

TEXTE

13/2019

Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittel- produktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung

Abschlussbericht

TEXTE 13/2019

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3716 31 330 0
UBA-FB 002759

Ökobilanzieller Vergleich der P- Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung

Abschlussbericht

von

Fabian Kraus, Malte Zamzow, Lea Conzelmann, Christian Remy, Anne
Kleyböcker, Wolfgang Seis, Ulf Miehe
Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Ludwig Hermann, Ralf Hermann
Proman Management GmbH

Christian Kabbe
ehemalig Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

unter Mitwirkung des Julius Kühn-Institut

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (KWB)
Cicerostraße 24
10709 Berlin

Abschlussdatum:

August 2018

Redaktion:

Fachgebiet III 2.5 Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung
Dr. Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2019

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung (Deutsch)

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Phorwärts“ wurde auf Basis aktuell erhobener Daten die konventionelle Phosphatdüngemittelherstellung (vom Abbau des Phosphaterzes in der Mine bis zur Anwendung auf dem Feld) mit ausgewählten Verfahren der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad ökobilanziell verglichen. Die verschiedenen Düngemittel wurden hinsichtlich ihrer Kontaminationen wie den Schwermetallen, den organischen Schadstoffen und den Pharmaka-Rückständen zusätzlich in einer vergleichenden Risikobewertung der Düngemittelanwendung für die Wirkungspfade Bodenorganismen, Grundwasser und im Hinblick auf die menschliche Gesundheit untersucht. Eine Kosten-schätzung der verschiedenen Produktionswege komplettiert den Vergleich der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion mit der Produktion von Recyclingdüngern aus der Kläranlage.

Die Ergebnisse der Studie zeigen, dass eine technische Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad unter bestimmten Bedingungen ökologisch und wirtschaftlich sinnvoll ist. Neben dem eigentlichen Phosphatrückgewinnungsverfahren sind in hohem Maße die lokalen Randbedingungen bezüglich der Ergebnisse der vergleichenden Bewertung entscheidend. Unter Berücksichtigung der kommenden gesetzlichen Randbedingungen der Dünge- und der Klärschlammverordnung wird in Zukunft voraussichtlich die Monoverbrennung als primäre Option für die Klärschlammentsorgung dienen und die Phosphatrückgewinnung vorwiegend aus der Klärschlammasche erfolgen. Da bei der Rückgewinnung aus der Klärschlammasche hohe Rückgewinnungsraten, die den Vorgaben der Klärschlammverordnung genügen, erzielt werden können, ist ab dem Kalenderjahr 2029 mit etwa 30.000 bis 40.000 Tonnen Phosphor pro Jahr in Form von Phosphatrezyklaten zu rechnen. Inwieweit und zu welchen Preisen diese Rezyklate durch den Markt angenommen werden, kann aus heutiger Sicht noch nicht abgeschätzt werden.

Abstract (English)

Within the research project „Phorwärts“, the ecological footprint of conventional phosphate fertiliser production and selected phosphate recovery technologies from wastewater has been assessed. The assessment is based on recently collected process and emission data and considers the whole value chain from phosphate ore mining or phosphate recovery to application of phosphate fertilisers. In addition, the fertilisers have been assessed by a comparative quantitative contaminant risk assessment for fertiliser application with regard to contaminants as heavy metals, organic pollutants and pharmaceutical residues. The corresponding exposure routes and endpoints are soil organisms, groundwater and human health. A cost estimation of different production routes for phosphate recovery completes the comparison between fossil mined and recovered phosphates.

Results indicate that technical phosphate recovery from wastewater path can be ecologically and economically reasonable. Beside technology choice, local boundary conditions of sewage treatment and sludge disposal are highly decisive for the assessment results. Considering the current (and upcoming) legislative framework in Germany (fertilizing ordinance (Düngeverordnung) and sludge ordinance (Klärschlammverordnung)), mono-incineration will be probably the primary sludge disposal option and phosphate recovery from mono-incineration ash will be the predominant route. Due to high recovery rates from ash, also prescribed within the sludge ordinance, approximately 30,000 to 40,000 t Phosphorus per annum will be available in form of Phosphate recycles from 2029 onwards. However it is currently unknown whether and at what price these recycles can be established in the market.

Inhaltsverzeichnis

Berichtskennblatt	2
Report Cover Sheet.....	3
Kurzbeschreibung (Deutsch)	4
Abstract (English).....	4
Abbildungsverzeichnis	8
Tabellenverzeichnis	15
Abkürzungsverzeichnis	19
Zusammenfassung (Deutsch)	23
Summary (English).....	37
1 Einleitung	49
2 Methodische Grundlagen der Bewertung	53
2.1 Ökobilanz	53
2.2 Kostenschätzung	54
2.3 Risikobewertung	54
3 Konventionelle P-Düngemittelproduktion	56
3.1 Schwefel- und Schwefelsäureherstellung.....	58
3.2 Phosphatgestein-Gewinnung und –Aufbereitung zu Rohphosphat	59
3.3 Phosphorsäureherstellung.....	62
3.4 Superphosphat- und PK-Düngerherstellung	64
3.5 Ammoniumphosphatherstellung.....	65
3.6 Herstellung von NP- und NPK-Düngern nach der Mixed Acid Route	66
3.7 Nitrophosphatrouten.....	67
3.8 Weitere Verfahrensoptionen entlang der Prozesskette.....	69
3.9 Zusammenfassung und Folgerungen für diese Studie.....	74
3.10 Vorangegangene Studien zu Sachbilanzen bzgl. der Düngemittelherstellung	76
4 P-Rückgewinnung aus dem kommunalem Abwasserpfad	79
4.1 Prinzipielle Ansatzpunkte, Module bzw. Verfahren	79
4.2 Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Wasserphase)	81
4.3 Nachgeschaltete Rückgewinnung aus der Festphase/Klärschlammmasche	90
4.4 Zusammenfassung	93
4.5 Vorangegangene Studien zur Bewertung der Phosphatrückgewinnung.....	94
5 Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller P-Dünger	97
5.1 Ziel und Untersuchungsrahmen	97
5.2 Eingangsdaten (Sachbilanz)	103

5.3	Ergebnisse (Wirkungsabschätzung)	115
5.4	Interpretation	129
6	Ökobilanz der P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser.....	135
6.1	Ziel und Untersuchungsrahmen	135
6.2	Eingangsdaten (Sachbilanz)	143
6.3	Ergebnisse (Wirkungsabschätzung)	153
6.4	Interpretation	177
7	Kostenschätzung.....	183
7.1	Methodik.....	183
7.2	Berechnung der Kostentypen	184
7.3	Ergebnisse und Diskussion.....	193
7.4	Interpretation	201
8	Vergleichende Risikobewertung.....	205
8.1	Gefahrenidentifikation	206
8.2	Gefahrenbeschreibung (Schadwirkung)	207
8.3	Expositionsabschätzung.....	211
8.4	Risikocharakterisierung.....	221
9	Folgenabschätzung der gesetzlichen Rahmenbedingungen	237
9.1	Düngeverordnung (DüV).....	237
9.2	Düngemittelverordnung (DüMV).....	237
9.3	Klärschlammverordnung (AbfKlärV)	237
9.4	Folgenabschätzung	245
10	Schlussfolgerungen und Ausblick	248
10.1	Konventionelle P-Dünger.....	248
10.2	Phosphatrezyklate aus dem Abwasserpfad	249
10.3	Handlungsfelder.....	253
11	Quellenverzeichnis.....	257
12	Anhang A: Allgemeiner Anhang zu den Ökobilanzen und der Kostenschätzung	273
12.1	Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller Düngemittel	273
12.2	Ökobilanz zur P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser	278
12.3	Weitere Sensitivitätsanalysen zur Kostenschätzung	284
13	Anhang B: Minen, Gipshalden und nicht bewertete Umwelt- und Gesundheitsfolgen.....	289
13.1	Phosphatminen auf der Halbinsel Kola.....	289
13.2	Phosphatmine in der EU	294
13.3	Minen im Nahen Osten.....	295

13.4	Minen im Maghreb	297
13.5	Umwelt- und Gesundheitsfolgen der Phosphatdüngerproduktion.....	300
13.6	Rekultivierung von Phosphatminen.....	308
13.7	Zusammenfassung	310
14	Anhang C: Sachbilanz der industriellen Produktion konventioneller Phosphatdünger	312
14.1	Schwefel- und Schwefelsäureherstellung.....	312
14.2	Gewinnung und Aufbereitung von Phosphaterz	314
14.3	Phosphorsäureherstellung.....	317
14.4	Stickstoffkomponenten: Ammoniak, Salpetersäure und Ammoniumnitrat.....	321
14.5	Herstellung von Superphosphat- und PK-Dünger.....	324
14.6	Herstellung von Ammoniumphosphat.....	327
14.7	Mixed Acid Route.....	329
14.8	Nitrophosphat Route	330
14.9	Weitergehende Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Düngern	335
15	Anhang D: Referenzsystem Klärschlammbehandlung und –Entsorgung	338
15.1	Phosphatfällung in der Abwasserbehandlung.....	338
15.2	Klärschlammendickung.....	338
15.3	Schlammfäulung, BHKW und Wärmemanagement	340
15.4	Klärschlammmentwässerung.....	342
15.5	Rückbelastung.....	343
15.6	Monoverbrennung des Klärschlammes und Ascheentsorgung.....	344
15.7	Mitverbrennung im Braunkohlekraftwerk.....	346
15.8	Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung	347
16	Anhang E: Risikobewertung.....	348
16.1	Mathematische Modellbeschreibung.....	348
16.2	Erstellung der Verteilungsfunktionen.....	351
16.3	Schadstoffkonzentration in Düngemitteln	352
16.4	Korrelations-Analyse.....	356
16.5	Weitere Modellannahmen	357
16.6	Ergebnisse	366

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 0-1:	Schematische Darstellung typischer Produktionsrouten für konventionelle P-Dünger	24
Abbildung 0-2:	Nettowert des nicht-erneuerbaren kumulierten Energieaufwandes der P-Rückgewinnungsverfahren im Vergleich mit dem der konventionellen P-Düngemittelproduktion in Abhängigkeit der Rückgewinnungsraten der Verfahren	29
Abbildung 0-3:	Cadmium-, Uran-, Zink- und Kupfereinträge durch Düngung und Deposition.....	33
Abbildung 0-4:	Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Phosphorgehalt im Klärschlamm und dem Glühverlust sowie den Auswirkungen auf den Phosphorgehalt in der Asche.....	34
Abbildung 2-1:	Prinzipieller Rahmen einer Ökobilanz in der Abwasserbehandlung	53
Abbildung 2-2:	Prinzipieller Rahmen einer Risikobewertung als Bestandteil eines Risikomanagementprozesses	55
Abbildung 3-1:	Schematische Darstellung typischer Produktionsrouten für konventionelle P-Dünger	57
Abbildung 3-2:	Prinzipielle Möglichkeiten der Schwefelsäureherstellung	59
Abbildung 3-3:	Schematische Darstellung einer möglichen Aufbereitung von sedimentären Phosphatgestein	60
Abbildung 3-4:	Schematische Darstellung einer möglichen Aufbereitung von magmatischem Phosphatgestein	61
Abbildung 3-5:	Schematische Darstellung der Phosphorsäureherstellung nach dem Dihydrat-Verfahren.....	63
Abbildung 3-6:	Schematische Darstellung der Phosphorsäureherstellung nach dem Hemihydrat-Verfahren.....	64
Abbildung 3-7:	Schematische Darstellung der Superphosphat und PK-Düngerherstellung	65
Abbildung 3-8:	Schematische Darstellung der Ammoniumphosphatherstellung.....	66
Abbildung 3-9:	Schematische Darstellung der NP- und NPK-Herstellung mittels Verwendung von Ammoniumphosphaten.....	67
Abbildung 3-10:	Schematische Darstellung der Düngemittelproduktion nach der „Nitrophosphatrouten“ mit variablen Nebenprodukten	68
Abbildung 3-11:	Schematische Darstellung der Cadmiumentfernung bei der Kalzinierung.....	71
Abbildung 3-12:	Schematische Darstellung der Phosphorsäure-Aufreinigung durch Solvent-Extraktion.....	72
Abbildung 3-13:	Kumulierte Gewinnungsraten bzw. Verluste entlang der Prozesskette.....	74
Abbildung 4-1:	Prinzipielle Ansatzpunkte für die Phosphatrückgewinnung	80
Abbildung 4-2:	Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung).....	82
Abbildung 4-3:	Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (Lysogest-Ansatz)	83
Abbildung 4-4:	Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS).....	84

Abbildung 4-5:	Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung).....	85
Abbildung 4-6:	Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip)	86
Abbildung 4-7:	Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept)	87
Abbildung 4-8:	Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm)	88
Abbildung 4-9:	Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren)	89
Abbildung 4-10:	Schematische Darstellung des EcoPhos (H_3PO_4)-Verfahrens	90
Abbildung 4-11:	Schematische Darstellung des TetraPhos-Verfahrens.....	91
Abbildung 4-12:	Schematische Darstellung des AshDec-Verfahrens.....	93
Abbildung 5-1:	Systemgrenzen der Ökobilanz für die konventionelle P-Düngemittelproduktion	98
Abbildung 5-2:	Lokalisierungen für unterschiedliche Produktionsprozesse bzw. der Anwendung.....	107
Abbildung 5-3:	Veranschaulichung der Transportwege, Schätzung nach Transportmitteln und wesentliche Herkunftsländer der Rohphosphate und Phosphatdünger für den deutschen Markt	109
Abbildung 5-4:	Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen für konventionelle P-Dünger	116
Abbildung 5-5:	Treibhausgaspotential für konventionelle P-Dünger	118
Abbildung 5-6:	Terrestrisches Versauerungspotential für konventionelle P-Dünger	119
Abbildung 5-7:	Süßwassereutrophierungspotential für konventionelle P-Dünger	120
Abbildung 5-8:	Meerwassereutrophierungspotential für konventionelle P-Dünger	120
Abbildung 5-9:	Humantoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger	121
Abbildung 5-10:	Verteilung des Humantoxizitätspotentials auf die Schwermetalle	122
Abbildung 5-11:	Nettoaufwendungen des nicht-erneuerbaren Energieaufwands für konventionelle P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure.....	123
Abbildung 5-12:	Nettoaufwendungen/-emissionen des Treibhausgaspotentials für konv. P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure	124
Abbildung 5-13:	Nettoaufwendungen/-emissionen des Humantoxizitätspotential für konv. P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure.....	125
Abbildung 5-14:	Normalisierter Anteil der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner und Jahr	126
Abbildung 5-15:	Nettoaufwendungen des nicht-erneuerbarer Energieaufwands für die Herstellung konventioneller P-Dünger in Abhängigkeit von der Schwefelquelle	127
Abbildung 5-16:	Nettoemissionen des terrestrischen Versauerungspotentials für konventionelle P-Dünger in Abhängigkeit von der Schwefelsäure.....	127
Abbildung 5-17:	Nettoemissionen des Süßwassereutrophierungspotentials für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden	128

Abbildung 5-18:	Nettoemissionen des Süßwasserökotoxizitätspotentials für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden	129
Abbildung 5-19:	Nettoemissionen des Potentials ionisierender Strahlung für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden	129
Abbildung 5-20:	Anteil von Düngemittelproduktion, -transport und -anwendung an der Gesamtwirkung der P-Dünger	130
Abbildung 6-1:	Vereinfachte Darstellung der Ströme von Wasser-, Stickstoff- und Phosphor in einer Großkläranlage mit CHEM-P und BIO-P	138
Abbildung 6-2:	Systemgrenzen der Ökobilanz zur P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad	139
Abbildung 6-3:	kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen für die P-Rückgewinnungsverfahren	155
Abbildung 6-4:	Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für das EcoPhos- und TetraPhos-Verfahren mit Gutschrift der technischen Phosphorsäure	157
Abbildung 6-5:	Gegenüberstellung des netto-KEA _{fossil&nuklear} und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm	158
Abbildung 6-6:	Gegenüberstellung des bereinigten netto-KEA _{fossil&nuklear} pro kg zurückgewonnenem P ₂ O ₅ und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm	159
Abbildung 6-7:	Treibhausgaspotential für die Rückgewinnungsverfahren	160
Abbildung 6-8:	Treibhausgaspotential für der EcoPhos- und TetraPhos-Verfahren mit einer Gutschrift der technischen Phosphorsäure	161
Abbildung 6-9:	Gegenüberstellung des bereinigten netto-GWP-Aufwands pro kg zurückgewonnenen P ₂ O ₅ und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm	161
Abbildung 6-10:	Terrestrisches Versauerungspotential für die Rückgewinnungsverfahren	162
Abbildung 6-11:	Süßwassereutrophierungspotential für die Rückgewinnungsverfahren	163
Abbildung 6-12:	Meerwassereutrophierungspotential für die Rückgewinnungsverfahren	164
Abbildung 6-13:	Humantoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren	165
Abbildung 6-14:	Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für die Fällung im Faulschlamm und im Zentrat bei verschiedenen Konzentrationen	166
Abbildung 6-15:	Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für die Asche-Verfahren bei verschiedenen Konzentrationen	167
Abbildung 6-16:	Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf den kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen	168
Abbildung 6-17:	Nettowert des kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwands unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung	170
Abbildung 6-18:	Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf das Treibhausgaspotential	171
Abbildung 6-19:	Nettowert des Treibhausgaspotentials unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung	171
Abbildung 6-20:	Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf das Humantoxizitätspotential	172

Abbildung 6-21:	Nettowert des Humantoxizitätspotentials unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung	173
Abbildung 6-22:	Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren	174
Abbildung 6-23:	Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren inkl. dem Umstellungsaufwand von der Mit- zur Monoverbrennung	175
Abbildung 6-24:	Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren inkl. des Umstellungsaufwands von der landwirtschaftlichen Verwertung zur Monoverbrennung	176
Abbildung 7-1:	Systemgrenze der integrierten P-Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm/ Schlammwasser	184
Abbildung 7-2:	Systemgrenze für nachgeschaltete P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammasche	184
Abbildung 7-3:	Investitionskosten (brutto) der P-Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm/ Schlammwasser	188
Abbildung 7-4:	Investitionskosten (brutto) der P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammasche.	189
Abbildung 7-5:	Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren mit einer Bezugsgröße von 1 Mio. EW	194
Abbildung 7-6:	Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren mit einer Bezugsgröße von 100.000 EW	194
Abbildung 7-7:	Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Ascheverfahren mit einer Bezugsgröße von 30.000 t Asche/a.	197
Abbildung 7-8:	Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Ascheverfahren mit einer Bezugsgröße von 15.000 t Asche/a.	197
Abbildung 7-9:	Brutto-Produktionskosten pro Tonne P_2O_5 der Faulschlamm-/ Schlammwasser- und Ascheverfahren	198
Abbildung 7-10:	Variation der P-Konzentrationen im Schlammwasser für die Fällung im Faulschlamm und Zentrat (ohne Rücklösung)	200
Abbildung 7-11:	Netto-Produktionskosten von P_2O_5 in Abhängigkeit des P-Gehalts in der Klärschlammasche	201
Abbildung 8-1:	Eintrags- und Austragspfade des Expositionsmodells	212
Abbildung 8-2:	Dichtefunktion einer Log-Normalverteilung (Bsp. Zink im Oberboden)	213
Abbildung 8-3:	Im Modell verwendete Verteilungen für Niederschlag (a) und organischen Kohlenstoffgehalt (b)	215
Abbildung 8-4:	Annahmen zum Schadstoffverhalten und Auswirkung auf die Interpretation des Ergebnisses der Risikobewertung	217
Abbildung 8-5:	Verwendete Monitoring Standorte für die atmosphärische Deposition	218
Abbildung 8-6:	Beispielhafte Ergebnisdarstellung: Inverse Wahrscheinlichkeits-Summenkurve über dem Risikoquotienten	222

Abbildung 8-7:	Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Mensch	224
Abbildung 8-8:	Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Bodenorganismen	225
Abbildung 8-9:	Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Bodenorganismen.	226
Abbildung 8-10:	Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{BO}$ Überschreitung bezüglich Zink.....	227
Abbildung 8-11:	Spearman-Korrelation zwischen den variablen Modelleingangsgrößen und dem Bodengehalt bzw. der Porenwasserkonzentration für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran und Zink.....	228
Abbildung 8-12:	Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{GW}$ Überschreitung bezüglich Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran und Zink	229
Abbildung 8-13:	Dynamik der Pharmazeutika-Gehalte im Boden	234
Abbildung 9-1:	Zusammenhang zwischen Phosphorgehalt im Klärschlamm und Glühverlust, sowie Auswirkungen auf Phosphorgehalt in der Asche.....	240
Abbildung 9-2:	Verhalten der Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm bzw. Zentrat hinsichtlich der Kriterien der AbfKlärV	241
Abbildung 9-3:	Schematische Darstellung der Vorgaben von Artikel 5 der Klärschlammverordnung	244
Abbildung 9-4:	Schematische Entwicklung der Entsorgungspreise	245
Abbildung 12-1:	Terrestrisches Ökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger	274
Abbildung 12-2:	Süßwasserökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger	275
Abbildung 12-3:	Meerwasserökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger	275
Abbildung 12-4:	Potential ionisierender Strahlung für konventionelle P-Dünger	276
Abbildung 12-5:	Feinstaubbildungspotential für konventionelle P-Dünger	277
Abbildung 12-6:	Potentieller Naturflächenverbrauch für konventionelle P-Dünger	277
Abbildung 12-7:	Terrestrisches Ökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren	280
Abbildung 12-8:	Süßwasserökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren	281
Abbildung 12-9:	Meerwasserökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren	281
Abbildung 12-10:	Potential der ionisierenden Strahlung für die Rückgewinnungsverfahren	282
Abbildung 12-11:	Feinstaubbildungspotential für die Rückgewinnungsverfahren.....	283
Abbildung 12-12:	Potentieller Naturflächenverbrauch für die Rückgewinnungsverfahren	283
Abbildung 12-13:	Sensitivitätsanalysen der Szenarien 1 und 2 für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren und die Bezugsgröße 1 Mio. EW	285
Abbildung 12-14:	Sensitivitätsanalysen der Szenarien 1 und 2 für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren und die Bezugsgröße 100.000 EW	286
Abbildung 12-15:	Sensitivitätsanalyse der Aschverfahren für die Bezugsgröße 30.000 t Asche pro Jahr.....	287
Abbildung 12-16:	Sensitivitätsanalyse der Aschverfahren für die Bezugsgröße 15.000 t Asche pro Jahr.....	288
Abbildung 13-1:	Satellitenaufnahme der Kovdor-Mine von Eurochem.....	290
Abbildung 13-2:	Apatitovy Cique Depot - Hauptabbaugebiet der Rasvumchorr Mine	291

Abbildung 13-3:	Zentrale Grube der Rasvumchorr Mine im Khibiny Depot	292
Abbildung 13-4:	Anlagen des Oleniy Ruchey Minenkomplexes von NWPC.....	293
Abbildung 13-5:	Überblick über die Siilinjärvi Minen und den Düngerproduktionskomplex	294
Abbildung 13-6:	Schlammteich für Flotationsschlämme, vor der Inbetriebnahme des Eindickers.....	295
Abbildung 13-7:	Phosphaterz-Extraktion und -Aufbereitung in der Zin Mine, Israel	296
Abbildung 13-8:	ICL Zin Mine, südliches Minenfeld nach der Rehabilitation	297
Abbildung 13-9:	Mine in Khouribga nach einer teilweisen Rekultivierung.....	298
Abbildung 13-10:	Gipshalde der seit 2010 beendeten Phosphorsäureproduktion von Fertiberia in Huelva	300
Abbildung 13-11:	Eluat der Phosphorgips-Halde in Huelva, Spanien	301
Abbildung 13-12:	Dammbruch in der Rotem Gipshalde vom 30.06.2017	304
Abbildung 13-13:	Luftaufnahme des im September 2016 entstandenen Kraters in einer Phosphorgipshalde in Florida	305
Abbildung 13-14:	Anzahl der Arbeitsunfälle bei YARA von 2002 bis 2016	307
Abbildung 13-15:	Arbeitsunfallbilanz von ICL im Zeitraum 2010 bis 2016	308
Abbildung 13-16:	Renaturierung der Minen bereits während des Betriebs.....	309
Abbildung 13-17:	Schema zur Renaturierung der marokkanischen Minen	309
Abbildung 14-1:	Entwicklung der spezifischen Lachgasemissionen bei der Salpetersäureherstellung in Deutschland (1990-2014)	322
Abbildung 14-2:	Vergleich der CO ₂ - und N ₂ O-Emissionen bei der Herstellung von Ammoniak bzw. Salpetersäure in für den deutschen P-Düngemittelmarkt wichtigen Ländern der Jahre 1990 und 2014	322
Abbildung 15-1:	Referenzsystem (Teil 1, Klärschlammbehandlung)	339
Abbildung 15-2:	Referenzsystem (Teil 2, Klärschlammentsorgung)	339
Abbildung 15-3:	Wärmebedarfskurve einer Kläranlage.....	341
Abbildung 15-4:	Abhängigkeit des Nettogewinns und –verlusts der elektrischen und thermischen Energie für die Monoverbrennung.....	344
Abbildung 15-5:	Abhängigkeit des Nettogewinns der elektrischen Energie für die Mitverbrennung.....	347
Abbildung 16-1:	Summenkurve der gefitteten Verteilungsfunktion für den Organikgehalt deutscher Ackerböden.....	358
Abbildung 16-2:	Herleitung der verwendeten PAK-Zusammensetzung und Anteile der PAK ₆	359
Abbildung 16-3:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Arsen	372
Abbildung 16-4:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Blei	373
Abbildung 16-5:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Cadmium.....	374
Abbildung 16-6:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Chrom	375
Abbildung 16-7:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Kupfer	376
Abbildung 16-8:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Nickel	377

Abbildung 16-9:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Quecksilber	378
Abbildung 16-10:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Uran	379
Abbildung 16-11:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Zink.....	380
Abbildung 16-12:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für PAK.....	381
Abbildung 16-13:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Benzo(a)pyren.....	382
Abbildung 16-14:	Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für PCDD/-F + dl-PCB	383
Abbildung 16-15:	Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für 17 α -Ethinylestradiol.....	384
Abbildung 16-16:	Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für 17 β -Estradiol	385
Abbildung 16-17:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Bezafibrat	386
Abbildung 16-18:	Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Carbamazepin	387
Abbildung 16-19:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Cefuroxim.....	388
Abbildung 16-20:	Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Ciprofloxacin	389
Abbildung 16-21:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Clarithromycin.....	390
Abbildung 16-22:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Diclofenac	390
Abbildung 16-23:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Levofloxacin	391
Abbildung 16-24:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Metoprolol	391
Abbildung 16-25:	Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Sulfamethoxazol	392

Tabellenverzeichnis

Tabelle 0-1:	In der Studie bewertete Phosphorrückgewinnungsverfahren	27
Tabelle 0-2:	Zusammenfassung der Bewertung und Marktpotentiale von P-Rezyklaten	35
Tabelle 3-1:	Verkauf von P-Düngern in Deutschland in t P ₂ O ₅ für das Düngjahr 2015/16 (gerundet)	75
Tabelle 3-2:	Importe von P-Düngern nach Deutschland in t P ₂ O ₅ für das Düngjahr 2015/16 (gerundet)	75
Tabelle 3-3:	Schätzung über Produkte und Verfahren für in Deutschland abgesetzte P-Dünger	76
Tabelle 4-1:	Betrachtete P-Rückgewinnungsverfahren für Faulschlamm oder Zentrat (Wasserphase)	94
Tabelle 4-2:	Betrachtete P-Rückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen (Festphase)	94
Tabelle 5-1:	Wirkungskategorien der Ökobilanz	100
Tabelle 5-2:	Normalisierungsfaktoren der Wirkungskategorien der Ökobilanz	101
Tabelle 5-3:	Datenqualität der Eingangsdaten für die Sachbilanz zur konventionellen P- Düngerproduktion	102
Tabelle 5-4:	Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von relevanten Rohmaterialien und Zwischenprodukten	105
Tabelle 5-5:	Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Super- und Ammoniumphosphaten, PK-Düngern sowie Ammoniumnitrat	105
Tabelle 5-6:	Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Komplexdüngern (Mixed Acid Route)	106
Tabelle 5-7:	Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Komplexdünger (Nitrophosphat Route)	106
Tabelle 5-8:	Prozesse mit Wärmebedarf und exotherme Prozesse in der Vorkette	108
Tabelle 5-9:	Schätzungen der Transportwege und Transportmittel für Rohphosphate	109
Tabelle 5-10:	Schätzungen der Transportwege mit LKW für Dünger	110
Tabelle 5-11:	Schematische Darstellung der Verteilung von Phosphat- und Metallfrachten zwischen Rohphosphat, Phosphorsäure und dem verschiedenen Düngemitteln	111
Tabelle 5-12:	Emissionen in die Luft durch Stickstoffdünger	112
Tabelle 5-13:	Verlagerungsfaktoren für Emissionen in das Wasser bei Stickstoff- und Phosphatdüngern bis zum Ort der Wirkung	113
Tabelle 5-14:	Berechnete Schwermetallkonzentrationen der Produkte aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz inkl. Spannen	113
Tabelle 5-15:	Berechnete Schwermetallkonzentrationen aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz– mit Decadmierung (Effekte nur auf As und Cd)	113
Tabelle 5-16:	Berechnete Schwermetallkonzentrationen aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz– mit Solvent-Extraktion	114
Tabelle 5-17:	Hintergrundprozesse für den Transport	115
Tabelle 5-18:	Umweltwirkung der verschiedenen P-Düngemittel je Wirkungskategorie	131

Tabelle 6-1:	Übersicht über die Funktion, Funktionelle Einheit und Berechnung aus der System- und Produktperspektive	136
Tabelle 6-2:	Zusammensetzung der Referenzflüsse	137
Tabelle 6-3:	Datenqualität der Eingangsdaten für das Referenzsystem und die Verfahren der P-Rückgewinnung	142
Tabelle 6-4:	Sachbilanz für die Phosphatrückgewinnung durch Fällung im Faulschlamm	145
Tabelle 6-5:	Sachbilanz für die Phosphatrückgewinnung durch Fällung im Zentrat	148
Tabelle 6-6:	Sachbilanz für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche	150
Tabelle 6-7:	Schwermetallkonzentrationen in Produkten (Mittelwerte)	152
Tabelle 6-8:	Verwendete Datensätze für die Hintergrundprozesse aus Ecoinvent 3.3	153
Tabelle 6-9:	Verwendete Datensätze für Gutschriften aus Ecoinvent 3.3	153
Tabelle 6-10:	Umweltwirkungen verschiedener P-Rückgewinnungsansätze aus kommunalem Abwasser je Wirkungskategorie	177
Tabelle 7-1:	Zusammenfassung der Aggregate und der dazugehörigen-r-Werte	187
Tabelle 7-2:	Spezifische Sachkosten (brutto) zum Berechnen der Betriebskosten	191
Tabelle 7-3:	Personalkosten und FTE der einzelnen Verfahren.	192
Tabelle 7-4:	Datenqualität der angenommenen Kosten und Quelle der Daten.	192
Tabelle 8-1:	Berücksichtigte Phosphatdünger und -rezyklate	206
Tabelle 8-2:	Auflistung der untersuchten Schadstoffe innerhalb der Risikobewertung	207
Tabelle 8-3:	PNEC der Schwermetalle und unpolaren organischen Schadstoffe	210
Tabelle 8-4:	PNEC der Pharmazeutika	211
Tabelle 8-5:	Median und 90. Perzentil der mobilen Hintergrundgehalte im Oberboden	214
Tabelle 8-6:	Mit Mittelwerten belegte substanzunabhängige Modelleingangsgrößen	215
Tabelle 8-7:	Spannweite, verwendete Verteilungsfunktion und Datenherkunft der standortbezogenen, substanz-unabhängigen, variablen Eingangsgrößen	216
Tabelle 8-8:	Schadstoffeinträge durch atmosphärische Deposition	218
Tabelle 8-9:	Durchschnittlicher jährlicher Schwermetalleintrag durch Düngemittel	219
Tabelle 8-10:	Durchschnittlicher jährlicher organischer Schadstoffeintrag durch Düngemittel	220
Tabelle 8-11:	Berechnete mittlere Austragsraten durch Versickerung, Austrag über die Pflanze, biologischen Abbau und Verflüchtigung	221
Tabelle 8-12:	Interpretation von Abbildung 8-7 bis Abbildung 8-9 zur probabilistischen Risikobewertung	224
Tabelle 9-1:	Klärschlammklassifizierung und –verwertungsmöglichkeiten (unabhängig der DüV) heute und ab 2029	244
Tabelle 12-1:	Prozesse mit Wärmebedarf und exotherme Prozesse in der Vorkette	273
Tabelle 12-2:	Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Fällung im Faulschlamm	278
Tabelle 12-3:	Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Fällung im Zentrat	279

Tabelle 12-4:	Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche	279
Tabelle 14-1:	Input-Output-Bilanz für die Schwefelsäureproduktion durch Schwefelverbrennung (Claus-Prozess).....	313
Tabelle 14-2:	Verschiede Schwefelquellen und Schätzung der Anteile des Schwefelsäure-Mixes, der für die in Deutschland abgesetzten Phosphatdünger relevant ist	314
Tabelle 14-3:	Input-Output Bilanz für die Gewinnung und Aufbereitung von Rohphosphat	316
Tabelle 14-4:	Zusammensetzung des Phosphorgipses pro kg produzierter H_3PO_4	319
Tabelle 14-5:	Input-Output-Bilanz für die Phosphorsäureherstellung.....	320
Tabelle 14-6:	Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Ammoniakherstellung („steam reforming“)	323
Tabelle 14-7:	Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Ammoniakherstellung („partial oxidation“)	323
Tabelle 14-8:	Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Salpetersäureherstellung	323
Tabelle 14-9:	Input-Output-Bilanz für die Ammoniumnitratherstellung	324
Tabelle 14-10:	Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Singlesuperphosphat	325
Tabelle 14-11:	Input-Output-Bilanz für die PK (0-12-20)-Herstellung aus Superphosphat-Slurry und Kaliumchlorid.....	326
Tabelle 14-12:	Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Triplesuperphosphat	327
Tabelle 14-13:	Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Monoammoniumphosphat	328
Tabelle 14-14:	Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Diammoniumphosphat.....	329
Tabelle 14-15:	Input-Output-Bilanz für die NP (20-20-0)-Herstellung aus Ammoniumphosphat und Ammoniumnitrat	330
Tabelle 14-16:	Input-Output-Bilanz für die NPK (15-15-15)-Herstellung aus Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid.....	330
Tabelle 14-17:	Input-Output-Bilanz für die NP (20-20-0)-Herstellung nach der Nitrophosphat Route	332
Tabelle 14-18:	Input-Output-Bilanz für die NPK (15-15-15)-Herstellung nach der Nitrophosphat Route	334
Tabelle 14-19:	Input-Output-Bilanz für die Rohphosphat-Kalzinierung/ Decadmierung.....	336
Tabelle 14-20:	Input-Output-Bilanz für die Herstellung technischer Phosphorsäure mittels Solvent-Extraktion	337
Tabelle 15-1:	Zentrage der Primär- und Überschussschlamm-Eindickung im Referenzsystem	338
Tabelle 15-2:	Zusammensetzung des der Faulung zugeführten Mischschlammes (Referenzsystem)	340
Tabelle 15-3:	Zusammensetzung des ausgefaulten Mischschlammes (Referenzsystem).....	342
Tabelle 15-4:	Parameter für die Entwässerung von gefaultem Mischschlamm der BIO-P; Referenzsystem und Sensitivitätsanalysen bzgl. o- PO_4 -Konzentration.....	342
Tabelle 15-5:	Zusammensetzung des entwässerten Klärschlammes (Referenzsystem).....	343

Tabelle 15-6:	Schwermetallgehalte des entwässerten Klärschlamm (Referenzsystem)	343
Tabelle 15-7:	Zusammensetzung der Rückbelastung (Zentrat der Entwässerung).....	344
Tabelle 15-8:	Zusammensetzung der Klärschlammasche (Referenzsystem)	345
Tabelle 15-9:	Schwermetallgehalte der Klärschlammasche (Referenzsystem).....	345
Tabelle 15-10:	Emissionen der Klärschlammdüngung in die Atmosphäre	347
Tabelle 15-11:	Emissionen der Klärschlammdüngung in die Hydrosphäre	347
Tabelle 16-1:	Beschreibung der für die Risikobewertung genutzten Verteilungen.	352
Tabelle 16-2:	Schadstoffgehalte in entwässertem Klärschlamm, Klärschlammasche und mit dem AshDec Verfahren behandelte Klärschlammasche.....	354
Tabelle 16-3:	Schadstoffgehalte in Struviten aus Schlamm bzw. aus dem Zentrat	355
Tabelle 16-4:	Schadstoffgehalte Dünger aus techn. P-Säure, Rohphosphat und konventionelle Düngern	356
Tabelle 16-5:	Verwendete maximale Schadstoffgehalte für die Korrelations-Analyse.....	357
Tabelle 16-6:	Organischer Kohlenstoffgehalt im Oberboden von sandigen Ackerböden Deutschlands	357
Tabelle 16-7:	Sorptionskoeffizienten der Schwermetalle	360
Tabelle 16-8:	Definition der im Modell verwendeten K_{OC} -Verteilungskoeffizienten	361
Tabelle 16-9:	Empirische und im Modell verwendete Biokonzentrationsfaktoren	364
Tabelle 16-10:	Empirische und im Modell verwendete biologische Halbwertszeiten	365
Tabelle 16-11:	Henry-Konstanten der Schadstoffe.	366
Tabelle 16-12:	Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Bodenorganismen.....	367
Tabelle 16-13:	90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Bodenorganismen.....	368
Tabelle 16-14:	Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Grundwasser.....	369
Tabelle 16-15:	90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Grundwasser.....	370
Tabelle 16-16:	Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Mensch	371
Tabelle 16-17:	90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Mensch	371

Abkürzungsverzeichnis

1,4-DCB-Eq	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalente (Maßeinheit für Toxizität)
AbfKlärV	Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (kurz: Klärschlammverordnung)
AFI	Accident Frequency Index; Unfallhäufigkeitsindex
AN	Ammoniumnitrat
AP	Ammoniumphosphate (MAP und DAP)
ASI	Accident Severity Index; Unfallschweregradindex
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BHKW	Blockheizkraftwerk
BIO-P, EBPR	erweiterter biologischer Phosphatelimination
BVT, BAT	Beste verfügbare Technik
CAPEX	Kapitalkosten
CF	Charakterisierungsfaktor
CHEM-P	chemische Phosphatelimination
CN	Calciumnitrat
CNTH	Calciumnitrat-Tetra-Hydrat
C_{org}/ OC	organische Kohlenstoffgehalt
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf; Summenparameter für organischen Kohlenstoff
DAP	Diammoniumphosphat
DCP	Dicalciumphosphat
DepV	Verordnung über Deponien und Langzeitlager (kurz: Deponieverordnung)
DHH, DA-HF	Di-hemihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration
DLD	Digestion-Lysis-Digestion; Kombinationsverfahren aus ÜS-Faulung, ÜS-Hydrolyse und MS-Faulung
DT50	biologische Halbwertszeit
DüMV	Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (kurz: Düngemittelverordnung)
DüV	Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (kurz: Düngeverordnung)
EBITDA	Earnings before interest, taxes, depreciation and amortization; Gewinn vor Zinsen, Steuern, Abschreibungen auf Sachanlagen und Abschreibungen auf immaterielle Vermögensgegenstände
EC	Effective Concentration; Effektive Konzentration mit Wirkung
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure

1,4-DCB-Eq	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalente (Maßeinheit für Toxizität)
EFSA	Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit
EIB	Europäische Investmentbank
EW	Einwohnerwert
FEP	Freshwater eutrophication potential; Süßwassereutrophierungspotential
FETP	Freshwater eco toxicity potential; Süßwasserökotoxizitätspotential
FS	Faulschlamm
FTE	Full time equivalence; Vollzeitäquivalente
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GLO	Global, EcoInvent-Datensatz
GWP	Global warming potential; Treibhausgaspotential
HDH-1	Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit einstufiger Filtration
HDH-2	Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration
HTP	Human toxicity potential; Humantoxizitätspotential
ICL	Israel Chemicals Ltd.; Israelisches Unternehmen
IR	Rate of work accidents; Rate der Arbeitsunfälle
IRP	Ionising radiation potential; Potential ionisierender Strahlung
K	Kalium
K₂O	Kali (als K ₂ O)
KAS	Kalkammonsalpeter (Calciumammoniumnitrat)
K_d	Verteilungskoeffizient zwischen Boden und Wasser
KEA, KEA_{fossil&nuklear}	nicht-erneuerbarer kumulierter Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen
KFAKR	Kapitalwiedergewinnungsfaktor
K_{oc}	Verteilungskoeffizient zwischen organischen Kohlenstoff und Wasser
K_{ow}	Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammasche
LAWA	Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Lethal Concentration; Letale (tödliche) Konzentration
LTI	Lost Time Incidents; Arbeitsunfälle mit Arbeitszeitausfall
LTIFR	Lost Time Injury Frequency Rate; Frequenzrate der Arbeitszeitausfall durch Arbeitsunfälle mit Verletzungen
MAP	Monoammoniumphosphat
MEP	Marine eutrophication potential; Meerwassereutrophierungspotential
METP	Marine eco toxicity potential; Meerwasserökotoxizitätspotential

1,4-DCB-Eq	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalente (Maßeinheit für Toxizität)
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MS	Mischschlamm
N	Stickstoff
NH₄-N	Ammoniumstickstoff (als N)
Nitro-P	Nitrophosphat
NLTP	Natural land transformation potential; Potentieller Naturflächenverbrauch
NOEC	No-Effect-Concentration; Konzentration ohne Effekt
NP	Stickstoff-Phosphat-Dünger
NPK	Stickstoff-Phosphat-Kali-Dünger
OCP	Office Chérifien des Phosphates; Marokkanisches Unternehmen
OPEX	Betriebskosten
oTR, GV	Organischer Trockenrückstand, Glühverlust
P	Phosphor
P₂O₅	Phosphat (als P ₂ O ₅)
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCDD/F + dl-PCB	Polychlorierte Dibenzodioxine, -furane und dioxinähnliche Polychlorierte Biphenyle
PEC	Predicted Environmental Concentration; Erwartete Umweltkonzentration
PK	Phosphat-Kali-Dünger
PMFP	Particulate matter formation potential; Feinstaubbildungspotential
PNEC	Predicted No Effect Concentration; Erwartete Konzentrationen ohne (negative) Wirkung
PO₄-P	Phosphatphosphor (als P)
POL	Polymer
POP	Persistent organic pollutants, Persistente organische Schadstoffe
P_{RQ≥1}	Wahrscheinlichkeit, mit der ein Risikoquotient von 1 überschritten wird
PS	Primärschlamm
Q₅₀	50. Perzentil (Median) aller berechneten Risikoquotienten
Q₉₀	90. Perzentil aller berechneten Risikoquotienten
REACH	Europäische Chemikalienverordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe
RER, ENTSO-E	EU, EcoInvent-Datensatz
RoW	Rest of World, EcoInvent-Datensatz
RQ	Risikoquotient
RTO	regenerative thermische Oxidation
S	Schwefel

1,4-DCB-Eq	1,4-Dichlorbenzol-Äquivalente (Maßeinheit für Toxizität)
SF	Sicherheitsfaktor
SI	Rate of lost workdays; Rate der verlorenen Arbeitstage
SNCR	Selective non-catalytic reduction; Selektive nicht-katalytische Reduktion
SP	Superphosphate (SSP und TSP)
SSP	Singlesuperphosphat
TAP	Terrestrial acidification potential; terrestrisches Versauerungspotential
TASi	Technische Anleitung Siedlungsabfall
TDI	Tolerable Daily Intake; tolerierbare tägliche Aufnahmemenge
TETP	Terrestrial eco toxicity potential; terrestrisches Ökotoxizitätspotential
TGD	Technical Guidance Document on Risk Assessment
TN	Gesamtstickstoff (als N)
TP	Gesamtphosphor (als P)
TR	Trockenrückstand
TRI	total recordable injuries; Insgesamt beschreibbare Verletzungen
TSP	Triplesuperphosphat
UBA	Umweltbundesamt
ÜS	Überschussschlamm
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VDLUFA	Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
WHO	Weltgesundheitsorganisation
WHO-TEQ	WHO-Toxizitätsäquivalente (als 2,3,7,8-TCDD-Äquivalente)
WS	Wirksubstanz

Zusammenfassung (Deutsch)

Hintergrund und Projektziele

Der Koalitionsvertrag der Bundesregierung aus dem Jahr 2013 und die Novellierung der Dünge- und der Klärschlammverordnung im Jahr 2017 haben eine „Klärschlammwende“ initiiert. Diese stellt die Abwasserwirtschaft vor neue Herausforderungen, denen nicht nur aktuell, sondern auch im Laufe des nächsten Jahrzehnts nachgegangen werden muss.

Die Novellierung der Düngeverordnung verursachte im Jahr 2017 eine deutliche Abnahme der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes, die sich voraussichtlich in diesem Jahr fortsetzen wird (EUWID, 2018a). In der Novellierung werden düngerechtliche Regelungen bezüglich des Nährstoffmanagements verschärft um die seit 1991 gültige EU-Nitratdirektive letztendlich umzusetzen. So ist beispielsweise die maximale Aufbringungsmenge auf durchschnittlich 170 kg N/(ha a) begrenzt und bezieht sich auf alle organischen Dünger (d. h. auch auf Klärschlamm) und nicht, wie bislang, nur auf Wirtschaftsdünger (UBA, 2014). Dadurch ist ein Konkurrenzkampf zwischen den organischen Düngern, also dem Wirtschaftsdünger, den Klärschlämmen und dem Kompost um die verfügbaren Flächen entstanden. Da Landwirte zunächst ihre eigenen Wirtschaftsdünger verwerten und der Klärschlamm als Dünger darüber hinaus eine geringere Mindestwirksamkeit des Stickstoffs entsprechend der Anlage 3 in der Düngeverordnung aufweist, nehmen immer mehr Landwirte von einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung Abstand (DüV, 2017). Die Düngeverordnung sieht keinerlei Übergangsfristen vor, wodurch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung schlagartig zurückgegangen ist. Aufgrund fehlender Verbrennungskapazitäten für die entwässerten Klärschlämme kommt es in einigen Regionen Deutschlands aktuell sogar zu einem Entsorgungsnotstand (EUWID, 2018b).

Entsprechend der Novellierung der Klärschlammverordnung aus dem Jahr 2017 wird nach einer 12- bzw. 15-jährigen Übergangsfrist für größere Kläranlagen (> 100.000 EW bzw. 50.000 EW) die Abgabe des Klärschlammes für eine landwirtschaftlichen Verwertung verboten und die Phosphorrückgewinnung in Abhängigkeit von den Phosphorkonzentrationen im Klärschlamm (z. B. > 20 g P/kg TR) vorgeschrieben. Hierbei werden für die Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm und der Klärschlammasche unterschiedliche Bedingungen in der Klärschlammverordnung vorgegeben.

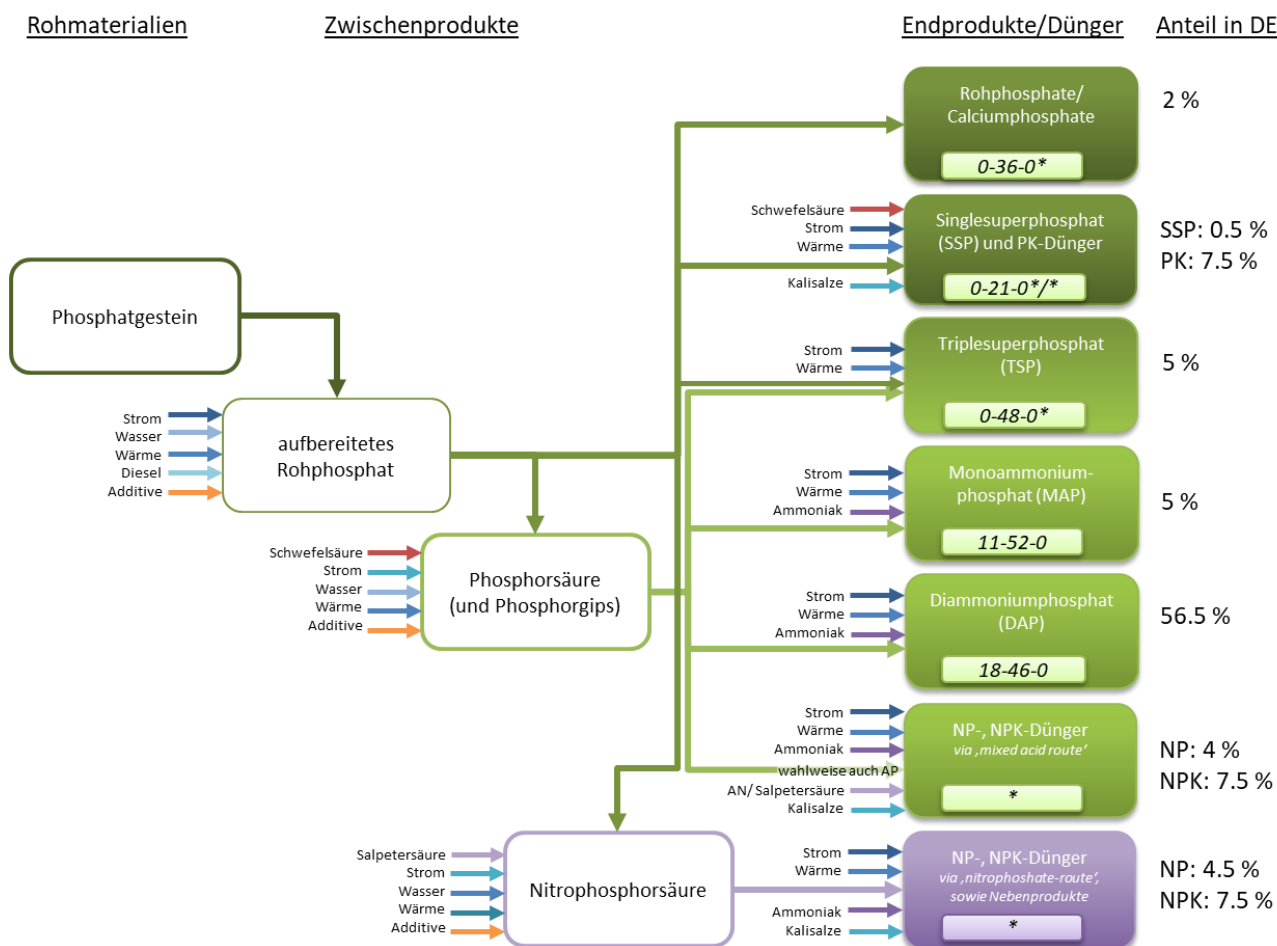
Ziel dieser Studie ist es zu untersuchen mit welchen Effekten, bei einer flächendeckende Umsetzung des Phosphorrecyclings aus dem Abwasserpfad, d. h. aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche aus Umwelt- und Ressourcenschutzsicht, aber auch hinsichtlich wirtschaftlicher Rahmenbedingungen zu rechnen ist. Hierzu soll eine vertiefte Betrachtung der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion und der Vergleich der Herstellung und Anwendung konventioneller Dünger mit den entsprechenden Phosphorrückgewinnungsverfahren und deren Anwendung dazu beitragen, die Auswirkungen auf die Umwelt abzuschätzen und einzuordnen.

Konventionelle P-Düngemittelherstellung

Die Erze zur Herstellung konventioneller Phosphatdüngemittel werden überwiegend im Tagebau abgebaut. Die Phosphatkonzentration in unbehandelten Erzen liegt i. d. R. zwischen 10 und 20 % P_2O_5 und wird durch mechanische Aufbereitungsschritte auf ca. 30 bis 40 % P_2O_5 erhöht, wodurch das sogenannte Rohphosphat entsteht (Watson et al., 2014). Die hier genannten Prozesse finden direkt in der Mine statt. In dieser Studie wurden die wichtigsten Herkunftsländer der Rohphosphate betrachtet. Für den deutschen Düngemittelmarkt sind Russland (ca. 50 %), Israel (ca. 29 %), der Senegal (ca. 14 %) und Marokko (ca. 7 %) relevant. Die russischen Rohphosphate sind magmatischen Ursprungs und weisen keine relevante Schwermetallgehalte auf (Sattouf, 2007). Die Vorkommen aus den Maghreb-Staaten, Westafrika und dem Nahen Osten sind sedimentären Ursprungs. Insbesondere die Vorkommen aus dem Senegal weisen sehr hohe Cadmiumgehalte auf, welche weit über dem Grenz-

wert der deutschen Düngemittelverordnung von 50 mg Cd/kg P_2O_5 liegen (BMEL, 2015; Sattouf, 2007). Im Anschluss wird das Rohphosphat zu einem Dünger weiterverarbeitet. Ein Überblick über die Prozessschritte und verschiedenen Produkte der konventionellen Düngemittelproduktion ist in Abbildung 0-1 zu finden. Das Rohphosphat kann direkt als Dünger wie z. B. im ökologischen Landbau eingesetzt werden oder mit Schwefelsäure zu Singlesuperphosphat (SSP) oder zu PK-Düngern weiterverarbeitet werden.

Abbildung 0-1: Schematische Darstellung typischer Produktionsrouten für konventionelle P-Dünger



Inkl. Nährstoffkonzentrationen in % N-P₂O₅-K₂O; * variable Nährstoffkonzentrationen; mit Angabe der geschätzten Anteile in Deutschland. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der Großteil der Rohphosphate wird unter Zugabe von Schwefelsäure zu Phosphorsäure und anschließend zu TSP-, MAP-, DAP- und NP- bzw. NPK-Düngern weiterverarbeitet. Hierbei entsteht Phosphorgips, der ein relevanter Abfallstrom ist. Für jede Tonne Phosphat im Produkt entstehen im Durchschnitt fünf Tonnen Phosphorgips, der z. Z. meistens auf Halden abgelagert wird. In den Verarbeitungszentren außerhalb der EU und in der Nähe einer Küste wird Phosphorgips auch direkt in die marinen Gewässer entsorgt (Hermann et al., 2014).

Alternativ kann das Rohphosphat mit Salpetersäure aufgeschlossen werden. Es entsteht eine Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure, die sogenannte Nitrophosphorsäure sowie Calciumnitrat (CN), welches auch unter Zugabe von Ammoniak zu Kalkammonsalpeter (KAS) weiterverarbeitet werden kann. Aus der Nitrophosphorsäure werden nach Zugabe verschiedener Additive wie Ammoniak und Kalisalzen NP- oder NPK-Dünger hergestellt.

Die Ammoniumphosphate (insb. DAP) sind bezogen auf den Marktanteil des mineralischen Gesamtposphats in der deutschen Landwirtschaft besonders relevant, denn sie machen über 60 % des verkauften Düngers in Deutschland aus (vgl. Abbildung 0-1).

Die Schwermetalle aus sedimentären Rohphosphaten verbleiben i. d. R. in den Phosphatdüngemitteln und gelangen durch die Düngemittelanwendung in der Landwirtschaft in die Ackerböden.

Ökobilanzielle Bewertung der konventionellen P-Düngemittelherstellung

Die Ökobilanz der konventionellen Düngemittelherstellung und -anwendung betrachtet den deutschen P-Düngermix und umfasst u. a.:

- ▶ Die Förderung des Phosphatgesteins aus den Minen,
- ▶ die Verarbeitung von Phosphatgestein über Rohphosphat zu verschiedenen marktüblichen Düngemitteln und die dazu gehörige Phosphorsäureproduktion und deren Folgeprodukte,
- ▶ ggf. eine Kalzinierung von Rohphosphat oder eine Solvent-Extraktion der Phosphorsäure zur Verminderung der Schwermetallgehalte,
- ▶ alternative Aufschlussverfahren wie die Nitrophosphatrouten,
- ▶ die verschiedenen, mit der Düngemittelanwendung verbundenen Emissionen in die Luft und ins Wasser sowie Schadstoffeinträge in den Boden durch die Produkte,
- ▶ relevante Transportwege nach Deutschland bis zu einem fiktiven Großhändler und
- ▶ alle relevanten Hintergrundprozesse (z. B. Produktion von Strom, Wärme, Chemikalien und fossilen Brennstoffen) für den Betrieb der Anlagen sowie die Infrastruktur für die Minen und Fabriken.

Als wichtige Ergebnisse der Ökobilanz kann festgehalten werden:

- ▶ Der kumulierte Energieaufwand nicht-erneuerbarer Ressourcen für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel variiert zwischen 12 und 32 MJ/kg P_2O_5 . Für den deutschen P-Düngermix liegt der Energieaufwand bei ca. 27 MJ/kg P_2O_5 .
- ▶ Die im Hinblick auf den deutschen Düngemittelmarkt relevanten Ammoniumphosphate (MAP und insb. DAP) weisen einen netto-Energieaufwand von ca. 30 MJ/kg P_2O_5 auf, welcher sich zu über 85 % aus der Phosphorsäure und somit zu über 50 % wiederum aus der Schwefelsäure ergibt. Damit trägt die Art der Gewinnung der verwendeten Schwefelsäure einen entscheidenden Teil zum Energiefußabdruck bei.
- ▶ Aus der Analyse der Mehrnährstoffdünger lässt sich folgende Faustformel hinsichtlich Stickstoff und der beiden Grundnährstoffe Phosphat und Kali ableiten: 1 kg N benötigt in etwa so viel Energie wie 2 kg P_2O_5 oder wie 6 kg K_2O .
- ▶ Die Wirkung im Hinblick auf den Humantoxizitätspotential-Indikator und die Düngemittelanwendung kann mit über 90 % dem Schwermetall Cadmium zugeordnet werden. Die anderen Schwermetalle sind in dieser Bewertung eher unbedeutend.
- ▶ Für eine Kalzinierung bzw. eine Solvent-Extraktion werden im Mittel in etwa 2 bis 3 MJ/kg P_2O_5 benötigt, was zu einer Steigerung des Energieverbrauchs um 10 % bei der P-Düngemittelproduktion führt. Während die Kalzinierung lediglich die Cadmium- und Arsengehalte verringert, überführt die Solvent-Extraktion i. d. R. sämtliche Schwermetalle in einen separaten Abfallstrom.

- Bei der Normalisierung der Ökobilanz zeigen die Wirkungskategorien „Süßwassereutrophierungs- und Humantoxizitätspotential“ vergleichsweise hohe normalisierte Werte. Diese resultieren aus den Phosphat- und Schwermetallemissionen bei der Düngemittelanwendung.

Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad

Im vergangen Jahrzehnt wurden viele verschiedene Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad entwickelt. Jedoch ist die Anzahl der Verfahren, die tatsächlich im Großmaßstab realisiert wurden oder wirtschaftlich eine Chance haben realisiert zu werden, bedeutend geringer. Die Auswahl der Verfahren orientiert sich in dieser Studie an (I) Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt wurden bzw. deren Umsetzung unmittelbar bevorsteht, (II) Verfahren, welche durch das Umweltbundesamt bzw. die Autoren dieser Studie als vielversprechend erachtet wurden bzw. (III) Verfahren, bei denen aufgrund langjährig betriebener Pilotanlagen eine gute Datenlage für die erforderlichen Hochrechnungen vorhanden war.

Da ca. 90 % der Phosphatfracht, bezogen auf den Zulauf zur Kläranlage, in den Klärschlamm „eliminiert“ werden, setzen die meisten Rückgewinnungsverfahren nach der Abwasserbehandlung im Roh- oder Faulschlamm bzw. in der Klärschlammasche nach einer Monoverbrennung an.

In dieser Studie werden vorwiegend zwei prinzipielle Ansatzpunkte betrachtet. Dazu gehört die innerhalb der Kläranlage **integrierte Phosphorrückgewinnung** aus dem Faulschlamm bzw. dem Entwässerungszentrat in Form von Fällungsprodukten wie z. B. Struvit und die **nachgeschaltete Phosphorrückgewinnung** aus der Klärschlammasche im Anschluss an eine Monoverbrennung.

Bei der integrierten Phosphorrückgewinnung innerhalb der Kläranlage ist zudem nach dem Ort der Fällung zu unterscheiden:

1. a) Fällung im Faulschlamm und
1. b) Fällung im Zentrat.

Tabelle 0-1 gibt einen Überblick der in der Studie bewerteten Phosphorrückgewinnungsverfahren.

Tabelle 0-1: In der Studie bewertete Phosphorrückgewinnungsverfahren

Ansatzpunkt	Bezeichnung/ Verfahren	Produkt	Entwicklungs-stand	Voraussetzung	Rück-gewinnungsrate
1. a) Fällung im Faulschlamm	ohne Rücklösung, z. B. AirPrex	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5-15 %
	Lysogest	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5-15 %
	mit Pondus-Hydrolyse im ÜS	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5-15 %
1. b) Fällung im Zentrat	ohne Rücklösung, z. B. Pearl, NuReSys, Phos-paq	Struvit	Großtechnik	BIO-P	5-25 %
	mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip	Struvit	Großtechnik	BIO-P	10-40 %
	mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept	Struvit	Pilot, Großtech-nik im Bau	BIO-P	15-35 %
	mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm	Struvit	Großtechnik	BIO-P	15-40 %
2. Klärschlamm- asche	Stuttgarter Verfahren	Struvit	Pilot	keine	bis zu 50 %
	EcoPhos H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	Pilot	Monoverbrennung	> 90 %
	TetraPhos	H ₃ PO ₄	Pilot, Großtech-nik im Bau	Monoverbrennung	> 80 %
	direkte Nutzung von Klärschlammaschen in der konventionellen Düngemittelindustrie	SP/PK	größtechnische Versuche	Monoverbrennung	≈ 100 % Limitiert möglich
	AshDec	AshDec-Produkt	Pilot	Monoverbrennung	> 90 %

Ökobilanzielle Bewertung der P-Rückgewinnung im Vergleich mit konventionellen P-Düngemitteln

Die Ökobilanz der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad umfasst u. a.:

- ▶ die separate Eindickung von Primär- und Überschussschlamm, die Schlammfäulung und die Biogasverwertung in einem BHKW, die Schlammentwässerung sowie die Behandlung von Schlammwässern aus der Eindickung und der Entwässerung in der Kläranlage,
- ▶ den Transport des entwässerten Klärschlammes zur Verbrennung sowie die Monoverbrennung,
- ▶ die Entsorgung der Restasche in einer Untertagedeponie,
- ▶ alle wesentlichen Hintergrundprozesse in Bezug auf den Betrieb wie z. B. den Bedarf von elektrischem Strom, Wärme, Chemikalien, Brennstoffen und anderen Additiven,
- ▶ die zusätzliche Infrastruktur durch die Implementierung eines Phosphorrückgewinnungsverfahrens (bestehende Infrastruktur der Klärschlamm Entsorgung wird nicht berücksichtigt),
- ▶ Gutschriften für produzierte Güter wie den elektrischen Strom (mittels BHKW oder Verbrennung), ggf. Gutschrift für die genutzte Abwärme, für zurückgewonnene Chemikalien sowie für (Stickstoff-) und Phosphordünger und
- ▶ den Transport des zurückgewonnenen Materials (à 200 km mit dem LKW).

Aufgrund der grundsätzlichen anderen Funktion einer Kläranlage im Vergleich zu einer Fabrik zur Herstellung von konventionellen Düngemitteln sind das System, die Systemgrenzen und die funktionelle Einheit andere. Eine Vergleichbarkeit der beiden Bilanzen über unterschiedliche funktionelle Einheiten ist nicht gegeben. Vielmehr ist der Vergleich zwischen der Herstellung konventioneller P-

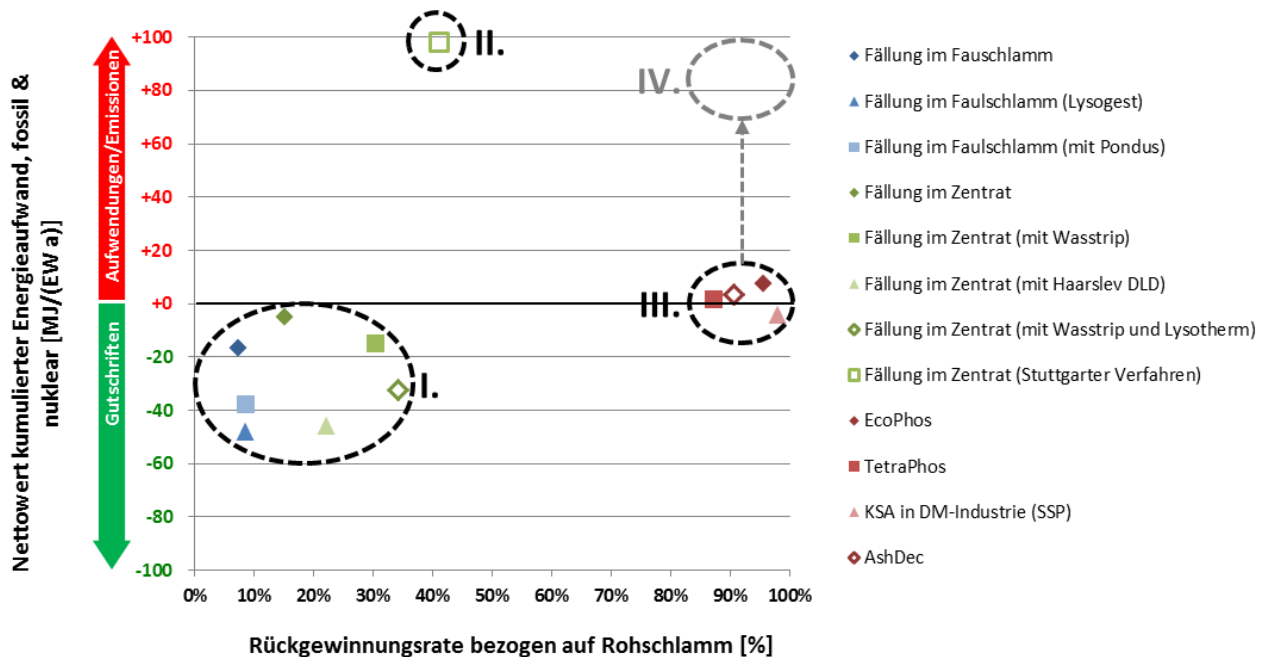
Düngemittel und der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad in dieser Ökobilanz enthalten, da Gutschriften für die rückgewonnenen Dünger berücksichtigt wurden.

Abbildung 0-2 zeigt den Nettowert des nicht-erneuerbaren kumulierten Energieaufwands der bewerteten P-Rückgewinnungsverfahren im Vergleich zu den Verfahren zur Herstellung der konventionellen P-Düngemittel (Ordinate bei +/- 0) unter Berücksichtigung der Rückgewinnungsraten der Verfahren. Die bereits großtechnisch umgesetzten Verfahren zur Rückgewinnung von Struvit (Abbildung 0-2 I.) mittels Fällung im Faulschlamm oder Zentrat weisen netto-Gutschriften (d. h. eine Verringerung des Energieaufwands gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion) auf. Sie sind allerdings auf Kläranlagen mit Bio-P begrenzt und erreichen je nach Ansatz moderate Rückgewinnungsraten zwischen derzeit 5 und 40 %. Sie halten die Vorgaben der Klärschlammverordnung i. d. R. nicht ein. Ausschlaggebend für die Energiebilanz sind verschiedene operative Vorteile, wie beispielsweise die Verbesserung des Entwässerungsergebnisses, die Verringerung der Rückbelastung, die Einsparung von Polymeren zur Entwässerung oder ein erhöhter Gasertrag bei der Kombination von Verfahren zur P-Rückgewinnung mit zusätzlichen vorgeschalteten Hydrolysen. Das Stuttgarter Verfahren (Abbildung 0-2 II.) ist auch für Kläranlagen mit chemischer Phosphorelimination geeignet und erreicht die Vorgaben der Klärschlammverordnung durch die gezielte Rücklösung von Phosphat aus dem Klärschlamm unter Zugabe von Chemikalien. Letztere verursachen jedoch einen entsprechend hohen kumulierten Energieaufwand.

Die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche (Abbildung 0-2 III.) weisen einen gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion in etwa neutralen Energieaufwand auf und erzielen durchgehend hohe Rückgewinnungsraten mit 80 % und mehr. Voraussetzung für ein solches Verfahren ist jedoch die Monoverbrennung des Klärschlammes.

Unter Berücksichtigung der Dünge- und der Klärschlammverordnung, aber auch hinsichtlich energiepolitischer Entwicklungen, wie dem perspektivischen Ausstieg aus der Braunkohle, stellt die Monoverbrennung für viele Kläranlagenbetreiber den einzigen langfristig gesicherten Entsorgungsweg dar. Der Umstellungsaufwand von der Mitverbrennung im Braunkohlekraftwerk zur Monoverbrennung ist in Abbildung 0-2 IV. angedeutet. Diese Umstellung ist im Hinblick auf die energetische Verwertung des Klärschlammes aufgrund der geringeren elektrischen Effizienz einer Monoverbrennung im Vergleich zu einem Braunkohlekraftwerk entsprechend hoch. Jedoch ist natürlich auch das gesamte Umweltentlastungspotential durch einen perspektivischen Braunkohleausstieg in diesem Kontext zu sehen.

Abbildung 0-2: Nettowert des nicht-erneuerbaren kumulierten Energieaufwandes der P-Rückgewinnungsverfahren im Vergleich mit dem der konventionellen P-Düngemittelproduktion in Abhängigkeit der Rückgewinnungsraten der Verfahren



+/- 0 auf der Ordinate kennzeichnet die konventionelle Düngemittelproduktion, da hier der Vergleich dargestellt ist. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Wichtige Ergebnisse dieser Ökobilanz und des Vergleichs mit den Verfahren zur Herstellung von konventionellen P-Düngemitteln sind:

- Verfahren mit einer Struvitfällung im Faulschlamm in Kläranlagen mit BIO-P erzielen im großtechnischen Maßstab Rückgewinnungsraten zwischen 5 und 20 % bezogen auf die Gesamtposphorfracht im Rohschlamm und zeichnen sich i. d. R. durch eine Vielzahl von operativen Vorteilen aus, welche auch die Ergebnisse der Ökobilanz positiv beeinflussen.
- Die Struvitfällung im Zentrat bei Kläranlagen mit BIO-P erzielt im großtechnischen Maßstab höhere Rückgewinnungsraten zwischen 5 und 35 % bezogen auf die Gesamtposphorfracht. Die operativen Vorteile sind im Gegensatz zur Struvitfällung im Faulschlamm i. d. R. geringer, nichtsdestotrotz weisen die Verfahren ebenfalls ein Umweltentlastungspotential auf.
- Die Rückgewinnungsraten sind stark abhängig von der ortho-Phosphatkonzentration in der Wasserphase des Faulschlammes bzw. im Zentrat, welche durch eine forcierte Rücklösung des in der Biomasse festgelegten Phosphats gesteigert werden kann.
- Wird Phosphor in der Kläranlage unter Zugabe von Fällmitteln chemisch eliminiert, ist dieser in der Feststoffphase des Klärschlammes gebunden. Unter Zugabe von starken Säuren lässt sich Phosphat in die Wasserphase überführen und zurückgewinnen. Bei diesem Verfahren wird jedoch das Verhältnis von Aufwand und Nutzen in Frage gestellt, da die benötigten Chemikalienmengen gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion aus Rohphosphat den Bedarf an vergleichbaren Chemikalien bei weitem übersteigen. Somit ergibt sich für diese Verfahren für viele Wirkungskategorien der Ökobilanz kein Umweltentlastungspotential, sondern viel mehr bis zu 10-fach höhere Aufwendungen im Vergleich zur konventionellen P-Düngemittelproduktion.
- Wird der entwässerte (und vorgetrocknete) Klärschlamm verbrannt, verbleibt das Phosphat in der Asche. In einer Monoverbrennungsasche (keine/kaum zusätzliche Brennstoffe) beträgt der

Phosphatgehalt rund 20 % P_2O_5 . Mit den nachgeschalteten Phosphatrückgewinnungsverfahren können i. d. R. über 80 % des Phosphats aus der Asche zurückgewonnen werden, wobei die Verfahren weitgehend neutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie zu bewerten sind.

- ▶ Wird der Klärschlamm in einer Mitverbrennung (z. B. in einem Kohlekraftwerk) thermisch verwertet, so wirkt sich das durch die anorganischen Komponenten der Kohle auf einen wesentlich geringeren Phosphatgehalt in der Asche aus. Eine Phosphorrückgewinnung erscheint dann unter Berücksichtigung der heute verfügbaren Technologien unter ökologischen Aspekten weniger vertretbar und ist gesetzlich auch nicht vorgesehen. Auch die „Mitverbrennung“ anderer aschereicher und phosphatarmer Materialien (u. a. Industrieschlämme, Stützfeuerung mit Kohle) in „Monoverbrennungsanlagen“ senkt den Phosphatgehalt der Asche und macht eine P-Rückgewinnung eher unwirtschaftlich.
- ▶ Eine Schwerpunktverlagerung bei der Klärschlamm Entsorgung von der Mitverbrennung im Kraftwerk oder der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zur Monoverbrennung kann hinsichtlich einiger Wirkungskategorien der Ökobilanz mit zusätzlichen potentiellen Aufwendungen sowie Emissionen und bezüglich anderer Wirkungskategorien mit potentiellen Umweltentlastungen verbunden sein. Entsprechende Handlungsfelder mit dem Ziel einer Umweltentlastung im Kontext der Klärschlammverwertung sind primär:
 - ▶ die Reduktion von Lachgasemissionen bei der Monoverbrennung und
 - ▶ eine deutliche Reduktion des Schwermetallgehalts (u. a. von bisher wenig beachteten Schwermetallen wie Kupfer oder Zink) bei den Rückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Rückgewinnungsraten, die Produkte, die energetischen Aufwendungen und das Umweltentlastungspotential je nach Ansatzpunkt, potentiellen operativen Effekten und Nebenprodukten sehr unterschiedlich zu bewerten sind. U. a. ist die vorhandene Infrastruktur (wie z. B. die Art der Phosphorelimination oder das Vorhandensein einer Monoverbrennung) entscheidend für eine umweltfreundliche Phosphorrückgewinnung.

Kostenschätzung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad

In der Kostenschätzung werden die bestehenden Marktpreise für das Phosphat in den konventionellen Düngemitteln und für das Phosphat in den Rezyklaten aus den alternativen Produktionsprozessen aus dem Abwasserpfad miteinander verglichen.

Die Ansätze unterscheiden sich im Hinblick auf die jeweiligen Kosten und Ersparnisse, tendenziell können für die **integrierten Phosphorrückgewinnungsverfahren** innerhalb der Kläranlagen folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- ▶ Die Rückgewinnung von Struvit in BIO-P-Kläranlagen (z. B. Airprex, Pearl) kann kostendeckend betrieben werden, wenn Kosteneinsparungen aufgrund von operativen Vorteilen wie z. B. der Verringerung der zu entsorgenden Klärschlammmenge und den damit einhergehenden geringeren Entsorgungskosten maßgeblich sind.
- ▶ Der Kapitaldienst (Investitionskosten) wirkt sich bei kleinen Anlagen mit 100.000 EW aufgrund der „Economy of Scale“ prozentual stärker aus (< 80 % der Kosten) als bei großen Anlagen mit 1 Mio. EW (< 50 % der Kosten).
- ▶ Das Stuttgarter Verfahren zeichnet sich durch hohe Chemikalienkosten und wenige operative Vorteile aus. Das Verfahren ist aus heutiger Sicht nicht über Produkterlöse finanzierbar.

- Eine Erhöhung der ortho-Phosphatkonzentration im Schlammwasser führt zu geringeren spezifischen Produktionskosten (EUR/t P_2O_5). Die ortho-Phosphatkonzentration im Schlammwasser ist kläranlagenspezifisch und kann durch eine zusätzliche Hydrolyse mit einer forcierten Rücklösung erhöht werden.
- Der Verkaufspreis von Struvit lässt sich derzeit nicht benennen, da es dafür keinen ausreichend repräsentativen Markt gibt.

Für die **nachgeschaltete Rückgewinnung** aus der Klärschlammasche können folgende Schlussfolgerungen zusammengefasst werden:

- Die Verfahren EcoPhos und TetraPhos zeichnen sich durch eine verfahrensinterne Rezirkulation von Chemikalien, valorisierbare Nebenprodukte, Ersparnisse durch eine reduzierte zu entsorgende Aschemenge und ein Hauptprodukt mit einem hohen Marktwert (technischen Phosphorsäure) aus.
- Das Verfahren AshDec hat vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten. Zudem kann es die Aschemenge deutlich reduzieren, sodass Kosten eingespart werden können. Allerdings sind die Produktqualität und mögliche Erlöse unsicher.
- Bei einer Anlage mit einer Kapazität von 30.000 t Asche/a machen die Chemikalien- und Energieverbräuche etwa 50 % der jährlichen Kosten aus. Damit sind diese Kosten ein großer Kostentreiber. Deshalb ist die Kreislaufführung und die Nutzung von recycelten Chemikalien und vorhandener Wärme ein wichtiger Schritt in die Richtung der Wirtschaftlichkeit.
- Aufgrund der „Economy of Scale“ sind auch bei den Ascheverfahren große Anlagen wirtschaftlicher, da die Kapitalkosten prozentual eine kleinere Rolle spielen. Bei einer Kapazitätsverdopplung von 15.000 auf 30.000 t Asche pro Jahr steigen die jährlichen Kosten nur um 60 bis 80 %, während sich die Produktmenge verdoppelt.
- Der Phosphorgehalt in der Asche ist entscheidend für die produktspezifischen Produktionskosten und somit für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Ist die P-Konzentration in der Asche < 60 g P/ kg Asche sind alle vorgestellten Verfahren tendenziell unwirtschaftlich. Bei einer P-Konzentration ab 90 g P/kg Asche können die Verfahren wirtschaftlich sein.

Risikobewertung von Schadstoffkontaminationen im Hinblick auf die Düngemittelanwendung

Zur Beurteilung der möglichen negativen Wirkung von Schadstoffeinträgen, welche durch die Düngemittelanwendungen von konventionellen P-Düngern und Rezyklaten in die Ackerböden gelangen, wurde eine probabilistische Risikobewertung im Hinblick auf die potentielle Gefährdung von Bodenorganismen, das Grundwasserökosystem und den Menschen durchgeführt. Untersucht wurde das Risiko, das durch Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, U und Zn), unpolare organische Schadstoffe, PCDD/F + dl – PCB, PAK sowie durch diverse Pharmazeutika verursacht wird.

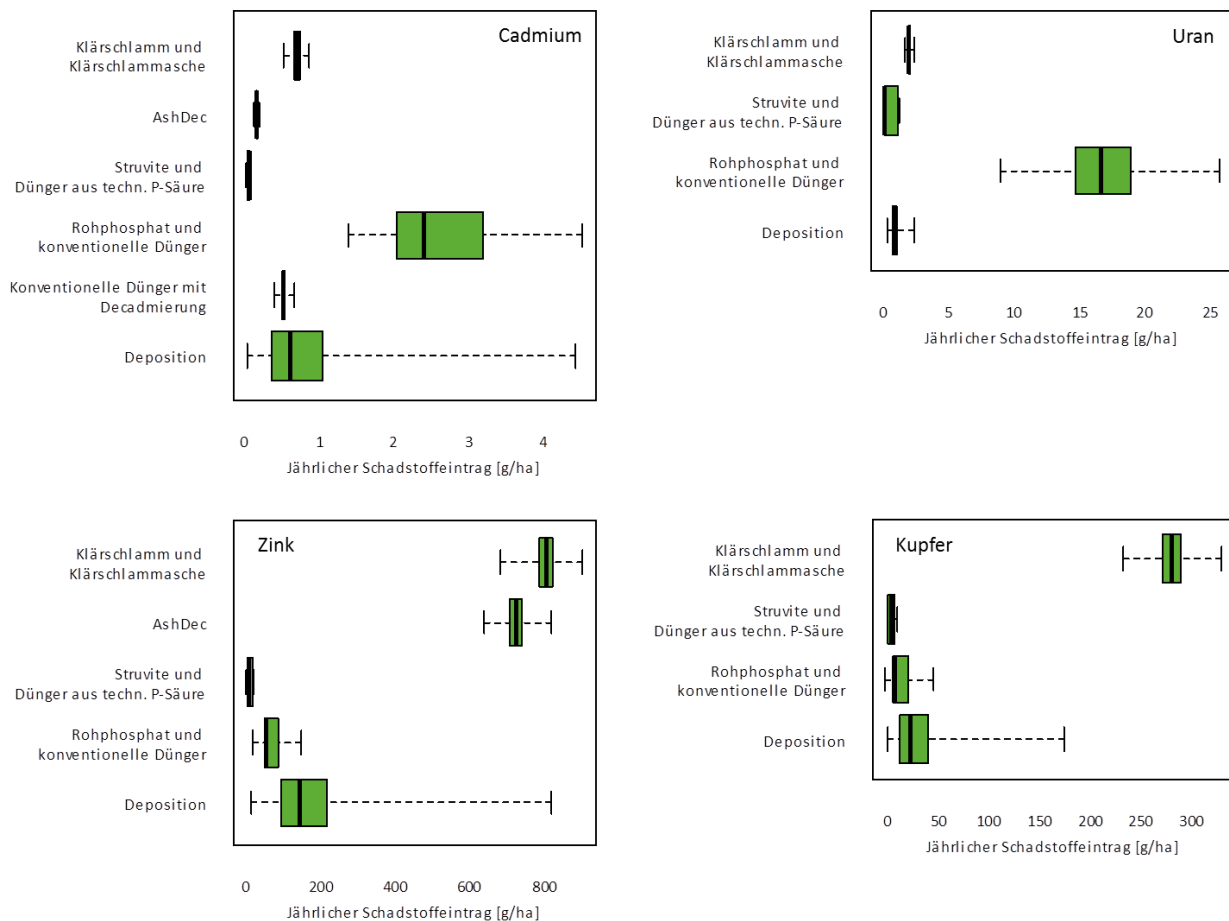
Das Risiko wurde durch den Vergleich einer berechneten Schadstoffkonzentration in der Umwelt nach 100 Jahren (PEC) mit einer toxikologischen Wirkungsschwelle (PNEC) als Risikoquotient (RQ) charakterisiert. Wesentliche Ergebnisse sind:

- Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran, Zink und 17 β -Estradiol wurden in der Risikobewertung als kritische Stoffe identifiziert. Für alle weiteren Schadstoffe ist ein inakzeptables Risiko sehr unwahrscheinlich, da sie unterhalb der jeweiligen Wirkungsschwelle liegen.
- Bei den oben erwähnten kritischen Stoffen kommt es zu einem signifikanten Risiko für das Schutzgut Grundwasser, welches als sensibelstes Schutzgut ausgemacht wurde. Das liegt unter anderem daran, dass sich die toxikologische Wirkungsschwelle auf die Grundwasserkonzentration bezieht und in dieser Studie mit der Porenwasserkonzentration verglichen wird.

Dadurch werden Verdünnungseffekte nicht berücksichtigt. Außerdem wird die Zeit, die das Porenwasser aus dem Oberboden bis zum Eintritt in das Grundwasser benötigt, vernachlässigt. Für verhältnismäßig gut abbaubare organische Schadstoffe wie das Hormon 17 β -Estradiol führt das zu einer Überschätzung des Risikos für das Schutzgut Grundwasser.

- ▶ Die erhöhten Schwermetallfrachten im Porenwasser werden jedoch das Grundwasser langfristig erreichen, da neben dem Boden und dem Sickerwasser keine anderen Senken existieren.
- ▶ Die hohen Einträge von Cadmium und Uran (Abbildung 0-3) über die Rohphosphate und die konventionellen Dünger tragen zu einer Erhöhung des Risikos bei. Das Risiko durch Cadmium wird bei der Anwendung dieser Dünger deutlich stärker erhöht als durch Uran, obwohl Uran in konventionellem P-Dünger und Rohphosphat mit sehr hohen Gehalten vorhanden ist. Das ist auf die vergleichsweise geringe Exposition (Wasserlöslichkeit) von Uran zurückzuführen, welche ausschlaggebend für den PEC ist. Die Anwendung von Düngern, welche decadmiert wurden, senkt das Risiko signifikant.
- ▶ Klärschlamm und Klärschlammasche führen aufgrund ihrer hohen Zink- und Kupfergehalte (Abbildung 0-3) zu einer Erhöhung der Wahrscheinlichkeit der PNEC-Überschreitung für das Schutzgut Grundwasser, obwohl beide Stoffe in geringen Konzentrationen auch als Mikronährstoffe dienen. Jedoch kann bei einer langfristigen intensiven Düngung mit Klärschlammasche auch eine Überschreitung des PNECs für Zink hinsichtlich des Schutzgutes „Bodenorganismen“ nicht ausgeschlossen werden.
- ▶ Blei und Nickel weisen erhöhte Gehalte in Klärschlamm und Klärschlammaschen auf. Bei Blei ist jedoch die Ausgangsbelastung und bei Nickel die Sorption in Abhängigkeit der Bodeneigenschaften deutlich relevanter als der Eintrag durch die Düngung.
- ▶ Der Schadstoffgehalt in Struvit sowie in dem Dünger „technische Phosphorsäure“ ist so gering, dass kein durch die Düngung begründetes signifikantes Risiko auftritt.

Abbildung 0-3: Cadmium-, Uran-, Zink- und Kupfereinträge durch Düngung und Deposition.

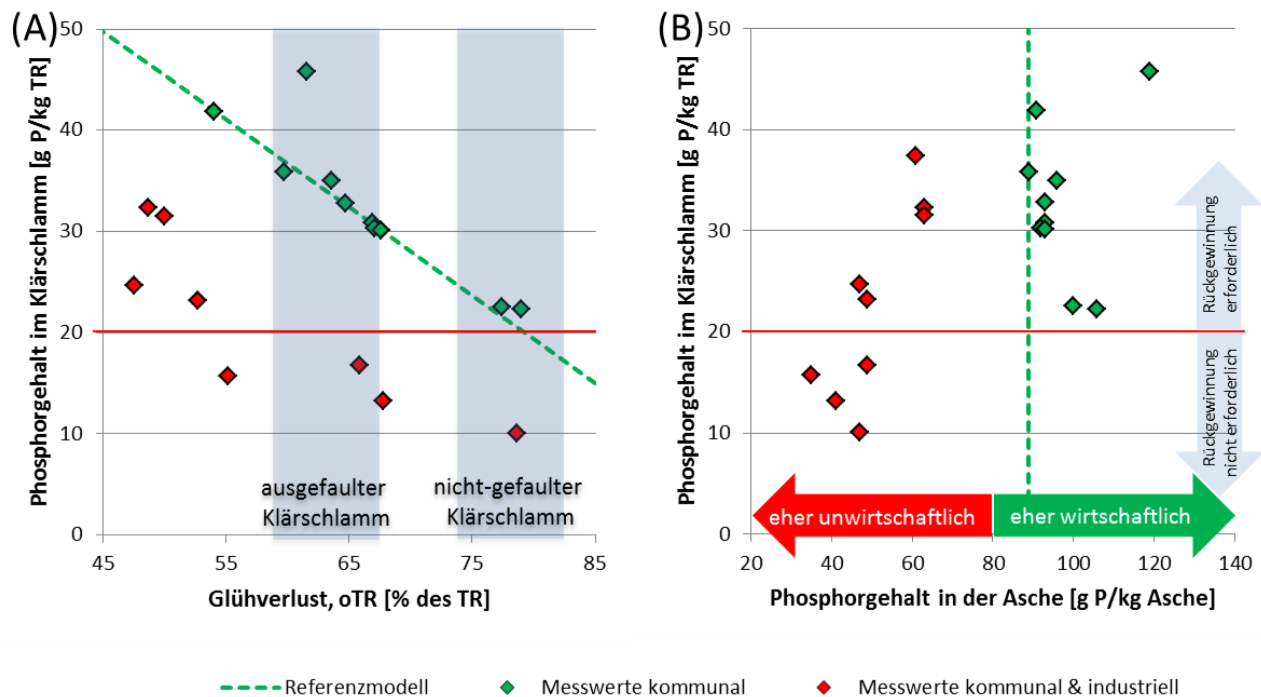


Erklärung der Box-plots: Gefüllte Rechtecke sind begrenzt durch das 25. und 75. Perzentil, die Whisker besitzen die maximal 5-fache Länge der Rechtecke, darüber hinaus sind keine Ausreißer abgebildet. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Folgenabschätzung der Klärschlammverordnung

Für die Folgenabschätzung der flächendeckenden Implementierung der Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserpfad wurde eine detaillierte Analyse des Artikels 5 der novellierten Klärschlammverordnung durchgeführt. Darin wurde der 20 g P/kg TR-Benchmark bzw. die Abreicherungsquote hinsichtlich des Phosphorgehalts von Klärschlamm um 50 % in Artikel 5 §3a festgelegt, welche nicht einer 50 %-igen Rückgewinnungsrate für Phosphor gleichgesetzt werden kann. Abbildung 0-4 A zeigt einen maßgeblichen Einfluss der Effizienz der Faulung auf den P-Gehalt, welche in der Klärschlammverordnung keine Berücksichtigung findet. Es ist denkbar, dass zukünftig in BIO-P-Kläranlagen mit einem Kombinationsverfahren aus einer Fällung, einer forcierten vorgeschalteten P-Rücklösung mittels einer Hydrolyse, die zudem zu einem verstärkten oTR-Abbau in der Faulung führt, 50 % der Phosphorfracht wirtschaftlich zurückgewonnen werden können. Dennoch können die Kriterien der Klärschlammverordnung bzgl. Artikel 5 §3a nicht eingehalten werden, wenn aufgrund des verstärkten oTR-Abbaus der P-Gehalt nicht unter 20 g P/kg TR bzw. nicht um 50 % gesenkt werden kann. In diesem Fall müsste der Klärschlamm nach der Verbrennung weiterhin einer P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche zugeführt werden, auch wenn eine P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche dann aufgrund der geringen P-Konzentration in der Asche unwirtschaftlich wäre. Ebenso zeigt Abbildung 0-4 B, dass die Pflicht zur P-Rückgewinnung aus der Asche (P-Gehalt im Klärschlamm > 20 gP/kg TR) nicht zwingend mit der Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnung (P-Gehalt in der Asche > 80 g P/kg Asche) korreliert.

Abbildung 0-4: Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Phosphorgehalt im Klärschlamm und dem Glühverlust sowie den Auswirkungen auf den Phosphorgehalt in der Asche



Messwerte aus (Krüger und Adam, 2014). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Auf Grundlage der Vorgaben der Klärschlammverordnung und dem Erstreben einer wirtschaftlichen P-Rückgewinnung aus Klärschlamm, kann davon ausgegangen werden, dass Phosphat zukünftig vorwiegend aus der Klärschlammmasche zurückgewonnen wird. Dies deckt sich mit aktuellen Entwicklungen und Planungen der deutschen Kläranlagenbetreiber. Da bei der Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche „hohe Rückgewinnungsraten“ vorgeschrieben werden und realistisch sind, werden signifikante Mengen an Phosphor (voraussichtlich ca. 30.000-40.000 t P/a) ab 2029 zurückgewonnen. Im Hinblick auf den Gesamtmarkt von ca. 120.000 t P/a in Deutschland ist es wünschenswert, dass entsprechend der rückgewonnenen P-Mengen sich die Importe an Düngemitteln reduzieren, sodass es zu keinem Überangebot kommt. Dies ist jedoch nicht garantiert. Nur wenn die Düngemittelindustrie P-Rezyklate in ihre Produktionsprozesse einspeisen wird, lassen sich die Importmengen reduzieren. Das wiederum erfordert P-Rezyklate in Form von Produkten, welche die Düngemittelindustrie benötigt, was folglich die Auswahl der Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche einschränkt. Nischenmärkte (u. a. Struvit, thermische Rezyklate) können sicherlich durch einzelne Kläranlagenbetreiber bzw. Ascheentsorger oder Dritte bedient werden, sind aber zu klein, um die Rezyklate von allen Anlagen abzunehmen.

Schlussfolgerungen

Die energetischen Aufwendungen nicht-erneuerbarer Energieressourcen liegen für die konventionelle P-Düngemittelproduktion bei etwa 27 MJ/kg P_2O_5 und das Treibhausgaspotential bei etwa 1,2 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 . Die Umweltwirkung des Stickstoffanteils in Mehrnährstoffdüngern ist bedeutend höher als die des Phosphatanteils. Hinsichtlich der Phosphatdünger wurden drei prioritäre Handlungsfelder für die Düngemittelindustrie identifiziert:

- Die Phosphatmissionen aus den Düngern bei der Düngemittelanwendung sollten vermindert werden, indem die Suffizienz bzw. Nutzungseffizienz der Dünger gesteigert wird. Heutzutage ist nahezu 100 % des Phosphats pflanzenverfügbar, jedoch werden nur 15 bis 40 % des ge-

düngten Phosphats aus dem mineralischen Dünger von Pflanzen aufgenommen (Fixen et al., 2014).

- Die Schwermetallgehalte (insb. Cadmiumgehalte) in den Düngern aus sedimentärem Rohphosphat und die korrespondierenden Einträge in die Ackerböden bei der Düngemittelanwendung sollten aus toxikologischer Sicht reduziert werden. Eine Reduzierung ist ökologisch zu rechtfertigen und wirtschaftlich zumutbar.
- Der Phosphorgips ist als das Problem der Produktionskette zu sehen, da mengenmäßig mehr Abfall als Produkt bereits bei der Produktion entsteht. Das Gipsmanagement und die Haldenachsorge sind in einigen Staaten problematisch und verursachen lokal begrenzte Umweltschäden insbesondere für das aquatische Ökosystem.

Bezüglich der Rückgewinnung gibt Tabelle 0-2 einen zusammenfassenden Überblick der Produkte.

Tabelle 0-2: Zusammenfassung der Bewertung und Marktpotentiale von P-Rezyklaten

	Fällungsprodukte (Struvit und andere Salze) aus Faulschlamm oder Zentrat*	Gängige Zwischenprodukte (H_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) aus Klärschlammasche	Klärschlammasche bzw. thermische Rezyklate
Ökologische Bewertung	Sehr positiv gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie aufgrund der operativen Vorteile (derzeitige Limitierung auf BIO-P)	In etwa aufwandsneutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie (Monoverbrennung erforderlich)	In etwa aufwandsneutral gegenüber der konventionellen P-Düngemittelindustrie (Monoverbrennung erforderlich)
Ausblick und weitere Entwicklungen	Verfahren mit 50 % P-Rückgewinnungsrate in der Entwicklung, großtechnische Umsetzung dieser Ansätze erforderlich	Großtechnische Umsetzung steht noch aus	Großtechnische Umsetzung steht noch aus
Produktqualität bzgl. Kontaminationen	Schwermetalle <u>und</u> organische Schadstoffe vernachlässigbar	Schwermetalle vernachlässigbar, organische Schadstoffe werden durch die Verbrennung vernichtet	Schwermetalle <u>nicht</u> vernachlässigbar, organische Schadstoffe werden in Verbrennung vernichtet
Marktpotentiale	Nischenmarkt, Kosten können durch operative Vorteile gerechtfertigt werden, Vermarktung kann eine zusätzliche Einnahme garantieren	Hauptmarkt, Einspeisung in konventionelle Produktionsprozesse möglich, Kosten sind über die Produktpreise oder die Abwasserabgabe zu decken	Nischenmarkt, Kosten sind über die Produktpreise oder die Abwasserabgabe zu decken; z. T. unklarer End-of-Waste Status

*ohne Stuttgarter Verfahren

Die Autoren kommen zu den folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Phosphorrückgewinnung ist im Gesamtkontext mit anderen neuen Aufgaben und Herausforderungen der Abwasserwirtschaft zu sehen und nicht isoliert zu betrachten.
- Die Rezyklat-Verwertung muss in der Debatte über die Verfahren u. ä. in den Vordergrund gerückt werden, da eine Rückgewinnung nach den Vorgaben der Klärschlammverordnung ohne eine tatsächliche Verwertung von Rezyklaten sinnlos ist.
- Im Hinblick auf die Rezyklatverwertung sollten rechtliche Barrieren abgebaut und für Düngemittel sollten EU-weite einheitliche (und strenge) Vorgaben für Düngemittel geschaffen werden.
- Die Schwermetallgehalte in der Klärschlammasche sind im Zuge einer P-Rückgewinnung deutlich zu reduzieren (tatsächliches Upcycling). Von einer Direktverwertung der Klärschlammasche im Ackerbau wird abgeraten.
- Die Einhaltung der derzeitigen Vorgaben der Klärschlammverordnung nach §3a ist für alle Verfahrenskombinationen mit thermischen Hydrolysen (hohe Abbaugrade in der Faulung) schwer zu realisieren. Für diese Verfahrenskombinationen wären die Vorgaben der Klärschlammverordnung mit einem Frachtkriterium anstelle eines Konzentrationskriteriums besser zu erreichen.

- ▶ Insbesondere bei neu zu bauenden Monoverbrennungsanlagen sind Maßnahmen zur Minderung der Lachgasemissionen durchzusetzen und bei der Planung und dem Bau zu berücksichtigen.
- ▶ Das System Dünger-Boden-Pflanze sollte besser verstanden werden, um die P-Suffizienz gezielt in der Praxis zu fördern, P-Verluste in das aquatische System zu vermeiden um damit den P-Kreislauf weiter zu schließen.

Summary (English)

Background and project goals

The coalition agreement of the federal government of Germany from 2013, the new Fertilising Ordinance (Düngeverordnung) and the Sludge Ordinance (Klärschlammverordnung) from 2017 led to a “sludge transition”. This confronts the wastewater sector today and in the upcoming decade with new, compulsory challenges.

Due to the amendment of the Fertilising Ordinance, agricultural sludge valorisation in Germany declined significantly since 2017. With this amendment, tighter requirements for nutrient management had been enforced in response to the high nitrate concentrations in German groundwater and non-compliance with the EU 1991 Nitrates Directive. Consequently, the maximum annual amount of organic nitrogen is limited to 170 kg N per hectare, regardless of being applied as manure or sewage sludge. Before sludge-borne N could be applied on top of the 170 kg N/ha limit (UBA, 2014). Consequently, the competition of organic fertilisers for available cropland is increasing. Farmers prefer spreading their own manure and digestates to sewage sludge. Furthermore sludge has a lower N-effectiveness than manure or digestates as described in (DüV, 2017). Consequently, more and more farmers are reluctant to continue to recycle sludge to arable land traditionally. Due to missing incineration capacities, disposing of sludge became tight in some regions of Germany (EUWID, 2017).

The amendment of the Sludge Ordinance (2017) prohibits agricultural sludge valorisation for large sewage treatment plants after a transition period of 12 years (>100,000 pe) and 15 years (>50,000 pe). Instead phosphate recovery becomes obligatory for these sewage treatment plants depending on the phosphate concentration in sludge (e.g. > 20 g P/kg DM). The Ordinance stipulates different targets for phosphate recovery from sludge and from mono-incineration sludge ash.

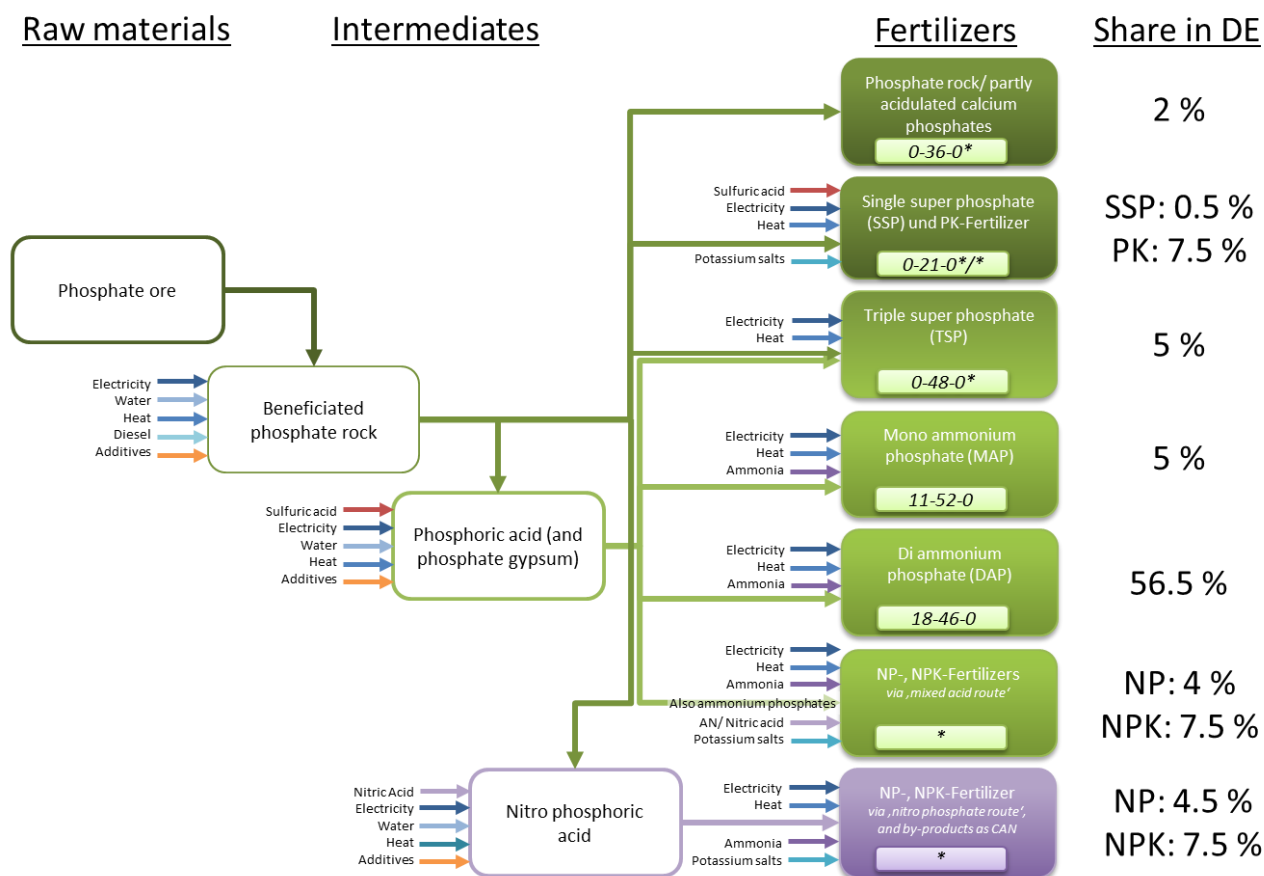
The aim of this study is to show to what extent the nationwide phosphate recovery and recycling from wastewater is feasible under ecologic and economic conditions. Therefore, a detailed analysis of conventional phosphate fertiliser production is necessary. Finally, a comparative assessment of the environmental footprint of production and application of conventional phosphate fertilisers and recovered phosphate fertilisers was performed.

Conventional phosphate fertiliser production

Ores for the production of conventional phosphate fertilisers are predominantly mined in open pit mines. Phosphate concentration of crude ores is normally between 10 and 20 % P_2O_5 . The phosphate content is increased by different mechanical beneficiations step to 30 - 40 % P_2O_5 yielding commercially available “phosphate rock” (Watson et al., 2014). Beneficiation processes are directly taking place after mining. Typical countries producing phosphate rock used in the German phosphate fertiliser market are Russia (about 50 %), Israel (about 29 %), Senegal (about 14 %) and Morocco (about 7 %). In this study the above mentioned countries were considered. The Russian phosphate rock is of igneous origin and characterised by negligible heavy metal contents (Sattouf, 2007). Phosphate rock from the Maghreb, Western Africa and the Middle East are of sedimentary origin. Especially rock from Senegal shows a very high cadmium content, much above the limit of the German Fertiliser Ordinance (BMEL, 2015; Sattouf, 2007).

After beneficiation, phosphate rock is further processed to fertilisers. Figure 0-1 gives an overview on process steps, different intermediates and fertilisers produced from phosphate ore. Phosphate rock can be directly used as fertiliser e. g. in organic farming or can be processed to single super phosphate (SSP) or PK-fertilisers using sulfuric acid to transfer phosphate into a more plant-available form.

Figure 0-1: schematic visualization of typical production chains for conventional phosphate fertilisers



Including nutrient concentrations in % N-P₂O₅-K₂O; * variable nutrient concentrations; including estimated share of products in German market. (Own Illustration, Berlin Centre of Competence for Water)

Most phosphoric acid is produced from phosphate rock and sulfuric acid, whereby phosphoric acid is used to produce TSP-, MAP-, DAP-, NP- and NPK-fertilisers. During rock digestion phosphogypsum as relevant waste stream is produced. Per ton of phosphate in the acid about five tons of phosphogypsum are produced in average. Phosphogypsum is stacked in piles and partly outside of the EU directly discharged to marine waters (Hermann et al., 2014).

Alternatively, phosphate rock can be digested with nitric acid. Thereby a mixture of nitric and phosphoric acid – so called nitro phosphoric acid – and calcium nitrate are produced. Calcium nitrate can be directly used as a fertiliser or can be further processed to calcium ammonium nitrate by addition of ammonia. NP- and NPK-fertilisers can be produced by addition of ammonia and potassium salts to the nitro phosphoric acid.

However, ammonium phosphate fertilisers (especially DAP) are the most relevant mineral phosphate fertilisers in German agriculture. Their share in the market is above 60 %.

Heavy metals originating from sedimentary phosphate rock normally remain in phosphate fertilisers. Thereby metals are transferred to agricultural soils during fertiliser application

Life-Cycle-Assessment of conventional phosphate fertiliser production

The scope of the Life-Cycle-Assessment of conventional phosphate fertiliser production and application in Germany is:

- mining and beneficiation of phosphate ore,

- ▶ production of phosphoric acid and different phosphate fertilisers from phosphate rock,
- ▶ eventual calcination of phosphate rock or solvent-extraction of phosphoric acid to reduce heavy metal contents,
- ▶ alternative phosphate rock digestion via nitro phosphate route,
- ▶ emissions to air and water via fertiliser application and pollutant input into agricultural soils via fertiliser application,
- ▶ relevant transportation routes to Germany to a virtual warehouse and
- ▶ all relevant background processes (including production of electricity, heat, chemicals and fossil fuels) for operation of fertiliser production plants and infrastructure for mining and plants.

Main results of the Life-Cycle-Assessment are:

- ▶ The none-renewable cumulative fossil energy demand for phosphate fertilisers in Germany is between 12 and 32 MJ/kg P_2O_5 . For an average German phosphate fertiliser mix, an energy demand of approximately 27 MJ/kg P_2O_5 was calculated.
- ▶ Ammonium phosphates, the phosphate fertilisers with the highest market share in Germany, have a net energy demand of 30 MJ/kg P_2O_5 . This energy demand is primarily originating from phosphoric acid production (85 %). Phosphoric acid's energy demand is primarily dependent on sulfuric acid, so finally more than 50 % of ammonium phosphates' energy demand is linked to sulfuric acid consumption in the value chain.
- ▶ Via analysing a balanced multi nutrient fertiliser rule of thumb for the energy consumption could be established for nitrogen, phosphate and potash: production of 1 kg N is energetically equivalent to the production of 2 kg P_2O_5 or to 6 kg K_2O
- ▶ The impact category human toxicity potential is only affected by fertiliser application and mainly (> 90 %) related to emissions of cadmium to soil.
- ▶ Removing cadmium (and potentially other heavy metals) via calcination or solvent-extraction needs additional energy (+ 2-3 MJ/kg P_2O_5). This is an increase in energy consumption by 10 %. Calcination reduces only cadmium and arsenic, whereby solvent-extraction reduces all heavy metals.
- ▶ Normalisation of Life-Cycle-Assessment reveals high scores in the impact categories freshwater eutrophication potential and human toxicity potential. This means that fertiliser application and related phosphate and heavy metal emissions into soil and the aquatic environment are of main concern.

Phosphate recovery from wastewater path

Within the last decade 50 or more approaches and processes for phosphate recovery from wastewater path have been developed. However, the number of processes implemented at full-scale or processes with an economic potential is limited. Since it is impossible to assess all processes, the authors of this study selected (I) processes with full-scale references or first full-scale commissioning within the next years, (II) promising processes or (III) processes with a good data-quality due to long term experience in process piloting.

Since 90 % of phosphate load in the sewage treatment plant influent is "eliminated" into sewage sludge, most recovery processes starting after wastewater treatment. Starting points for phosphate recovery are raw or digested sludge or sludge ash after mono-incineration.

Within this study two principle approaches are assessed:

1. within the sewage treatment plant **integrated phosphate recovery** from digested sludge or supernatant liquor precipitation processes, typically producing struvite and
2. **downstream phosphate recovery** from sludge ash after mono-incineration.

For the approach of integrated phosphate recovery processes within the sewage treatment plant, the starting point of (struvite) precipitation needs to be distinguished:

1. a) Precipitation in digested sludge and
1. b) Precipitation in supernatant liquor.

Table 0 -1 gives an overview on assessed phosphate recovery processes in this study.

Table 0 -1: Within this study assessed phosphate recovery processes

Starting point	Term/ Process	Product	Development status	Limitation	Recovery rate
1. a) Precipitation in digested sludge	without forced dissolution, e.g. AirPrex	Struvite	Full-scale	EBPR only	5-15 %
	Lysogest	Struvite	Full-scale	EBPR only	5-15 %
	with Pondus hydrolysis of excess sludge	Struvite	Full-scale	EBPR only	5-15 %
1. b) Precipitation in supernatant liquor	without forced dissolution, e. g. Pearl, NuReSys, Phospaq	Struvite	Full-scale	EBPR only	5-25 %
	with excess sludge pre-treatment via Wasstrip	Struvite	Full-scale	EBPR only	10-40 %
	with Haarslev hydrolysis in a DLD-Concept	Struvite	Piloting, Full-scale in construction	EBPR only	15-35 %
	with mixed sludge pre-treatment via Wasstrip and digested sludge hydrolysis via Lysotherm	Struvite	Full-scale	EBPR only	15-40 %
	Stuttgart process	Struvite	Piloting	None	up to 50 %
2. Sludge ash	EcoPhos H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	Piloting	Mono-incineration	> 90 %
	TetraPhos	H ₃ PO ₄	Piloting, Full-scale in construction	Mono-incineration	> 80 %
	Direct reuse of sewage sludge ash in conventional fertiliser industry	SP/PK	Large-scale campaigns	Mono-incineration	≈ 100 % Limited capacity
	AshDec	AshDec-Product	Piloting	Mono-incineration	> 90 %

EBPR = enhanced biological phosphorus removal

Life-Cycle-Assessment of phosphate recovery in comparison with phosphate fertiliser production

This Life-Cycle-Assessment for phosphate recovery from wastewater includes:

- ▶ separate thickening of primary and excess sludge, sludge digestion and biogas valorisation within a CHP, sludge dewatering and treatment of supernatant liquors from thickening and dewatering within the sewage treatment plant,
- ▶ transportation of dewatered sludge to an incineration site and mono-incineration
- ▶ disposal of ash in an underground-landfill,
- ▶ all relevant background processes for operations of sewage treatment plants, such as electricity, heat, chemical and polymer demand,

- ▶ additional infrastructure for a phosphate recovery plant (existing infrastructure for sludge treatment and disposal neglected),
- ▶ credits for produced goods such as electricity via CHP or incinerator, eventually credits for use of excess heat and credits for recovered chemicals and (nitrogen) and phosphate fertilizers and
- ▶ transportation of recovered fertilisers to a virtual warehouse (200 km by lorry).

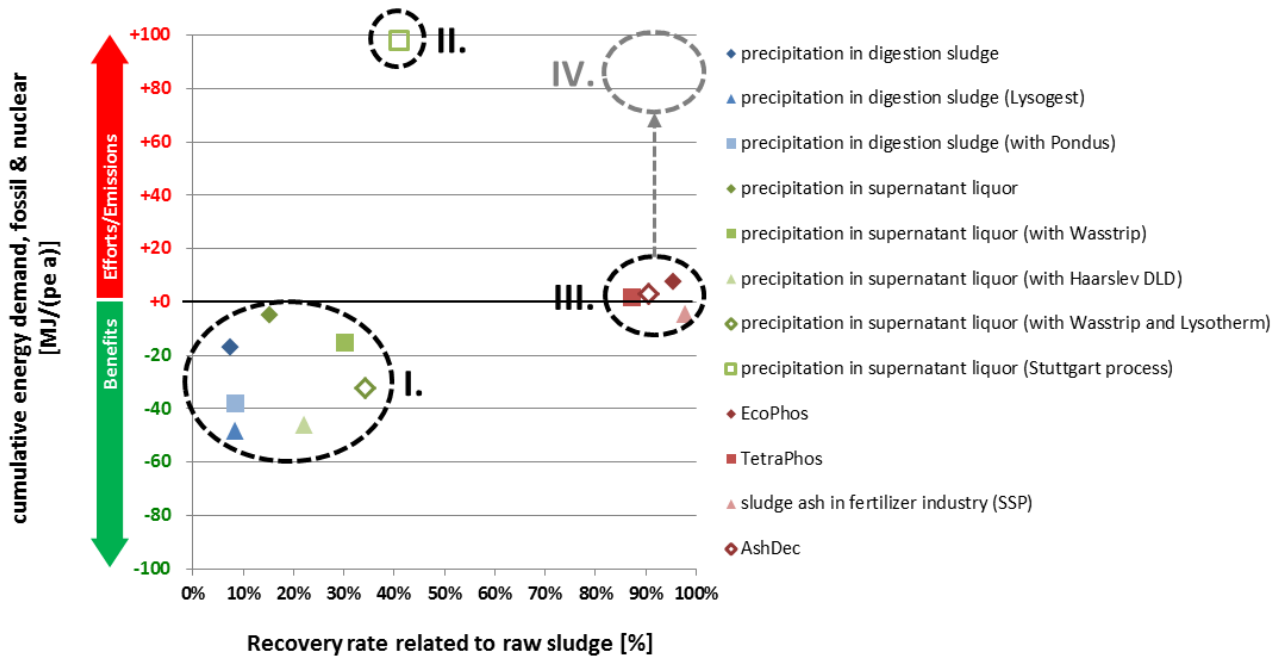
Sewage treatment has a fundamentally different function compared to phosphate ore mining and production of conventional phosphate fertilisers from ore. That's why the system, system boundaries, scope and functional units of this Life-Cycle-Assessment are quite different from the assessment of conventional phosphate fertilisers. A direct comparison of the results of both assessments is implausible due to different system functions and functional units. Instead a comparison between conventional and recycled phosphate fertiliser production and application is part of this Life-Cycle-Assessment, since recovered products (and their mass flows) are assigned with corresponding credits.

Figure 0 -2 shows the net-value for none-renewable cumulative energy demand of phosphate recovery processes in comparison to conventional phosphate fertiliser production (ordinate at +/- 0) considering also recovery rates of processes. All full-scale processes for recovery of struvite via precipitation in digested sludge or supernatant liquor (Figure 0 -2 I.) show net-credits meaning a reduction in energy demand compared to conventional phosphate fertiliser production. However, implementation of these processes is limited to EBPR plants and dependent on the individual approach they can achieve moderate recovery rates between 5 and 40 %. Considering the legislative framework in Germany, they are not yet capable to achieve the benchmarks mentioned in the legislation. The net-credits are a result of beneficial operational effects as the improved dewaterability, reduction of return load, polymer savings or enhanced gas yield for processes combining sludge hydrolysis and phosphate recovery. In contrast the Stuttgart process (Figure 0 -2 II.) can also be implemented in sewage treatment plants with chemical phosphate elimination and the benchmarks of sludge ordinance can be achieved due to phosphate solubilisation in sludge by addition of chemicals. However, this results in a high cumulative energy demand.

Processes for phosphate recovery from ash (Figure 0 -2 III.) have a more-or-less neutral energy demand compared to conventional phosphate fertiliser production. They achieve high recovery rates above 80 %. However, mono-incineration is required.

Considering the current regulative framework enacted by the Fertilising Ordinance and the Sludge Ordinance and developments in policy regarding energy transition and perspective phasing-out from lignite burning, mono-incineration remains the only sludge disposal option with long-term disposal security and stability. The transition costs regarding non-renewable energy demand from co-incineration within a lignite power plant towards mono-incineration is indicated in (Figure 0 -2 IV.). This effort for transition is, focusing on energetic valorisation of sludge, comparably high due to the moderate electric efficiency of the mono-incinerator compared to a power plant. However, phasing-out from lignite-burning will yield environmental benefits seen from a holistic perspective.

Figure 0 -2: Net-value of non-renewable cumulative energy demand of phosphate recovery processes in comparison with conventional phosphate fertiliser production and recovery rate of processes



+/- 0 on the ordinate shows conventional phosphate fertiliser production as benchmark, since comparison is shown. (Own Illustration, Berlin Centre of Competence for Water)

Further important aspects of this Life-Cycle-Assessment in comparison to conventional phosphate fertiliser productions are:

- Processes with struvite recovery from digested sludge in sewage treatment plants with EBPR yield recovery rates between 5 and 20 % compared to the total phosphorus load in raw sludge in full-scale plants. These processes are characterised by many operational benefits, which are mainly influencing positive Life-Cycle-Assessment results.
- Processes with struvite recovery from supernatant liquor in sewage treatment plants with EBPR achieve recovery rates between 5 and 35 % in relation to the total phosphorus load in raw sludge in full-scale plants.
- Recovery rates are strongly dependent on ortho-phosphate concentration in the water phase of digested sludge or supernatant liquor. This concentration can be increased via forced dissolution of bounded phosphate.
- If phosphate is eliminated by addition of chemical coagulants, phosphate is bounded to the solid phase of sludge. Phosphate can only be released to the water phase by addition of strong acids. This process requires high efforts compared to benefits, since the amount of acid needed exceeds the amount of acid used in conventional phosphate fertiliser production by far. Consequently processes like the Stuttgart process do not show environmental benefits in many impact categories of Life-Cycle-Assessment, since corresponding efforts are about 10-fold higher compared to conventional phosphate fertiliser production.
- When dewatered (and partly dried) sludge is incinerated, phosphate remains in ash. Mono-incineration ash (without or with minor addition of other fuels) has a phosphate concentration about 20 % P_2O_5 . By implementation of downstream phosphate recovery technologies more than 80 % of phosphate can be recovered from ash, whereby the assessed processes are more or less environmentally neutral compared to conventional phosphate fertiliser production.

- ▶ When sludge is co-incinerated and thermally valorised (e. g. in coal plants), phosphate concentrations in ash are reduced due to inorganic components in coal. Considering currently available recovery technologies, phosphate recovery from co-incineration ash seems unaffordable and not ecologically beneficial. Also “co-incineration” of other ash-rich and phosphate-poor materials (e. g. industrial sludge, or auxiliary firing with coal) in so-called “mono-incineration plants” consequently decreases the phosphate content in ash and makes phosphate recovery uneconomic.
- ▶ The transition in sludge disposal from co-incineration or agricultural sludge valorisation to mono-incineration can be associated with additional potential environmental efforts and emissions for some impact-categories of this Life-Cycle-Assessment. For other impact categories, the transition can be associated with potential environmental benefits. Primary target areas for pursuing environmental benefits in this context are:
 - ▶ The reduction of dinitrogen monoxide emissions in mono-incineration plants.
 - ▶ An explicit reduction of heavy metal contents (e. g. also of micro-nutrients copper and zinc) during the recovery from ash.

Finally, the assessment reveals different footprints, energy use, environmental benefits, recovery rates and products depending on process and approach. Thereby the existing infrastructure and operation per plant needs to be considered (availability of EBPR-process or mono-incineration), since it is decisive for an environmental friendly phosphate recovery.

Cost estimation of phosphate recovery from wastewater

Costs had been estimated for the production of recycled phosphates by different production routes. These costs had been compared with market prices for conventional phosphate fertilisers.

The principle approaches are decisive for cost profiles and potential savings. The conclusions regarding **phosphate recovery processes integrated** into sewage treatment plants are:

- ▶ Recovery of struvite in EBPR-plants (for example Airprea, Pearl) can be realized cost neutral, if cost savings due to operational benefits (especially reduction of dewatered sludge for disposal) justify the investments (short return-of-invest).
- ▶ CAPEX are more important for smaller sewage treatment plants (e. g. 100,000 pe) compared to larger sewage treatment plants (e. g. 1 Mio pe) due to “economy of scale”. CAPEX may contribute up to 80 % for a 100,000 pe-System, whereby only up to 50 % for a 1 Mio pe-System.
- ▶ The Stuttgart process consumes a lot of chemicals causing high operational costs and generates only minor operational benefits. The costs cannot be compensated by product sales.
- ▶ An increased ortho-phosphate concentration in the water phase reduces specific production costs (EUR/t P_2O_5). This concentration is dependent on sewage treatment plant and sludge characteristics and can be increased by additional pre-treatment steps.
- ▶ A sales-price for struvite cannot be estimated due to lack of demand and highly variable market prices.

The results for **downstream phosphate recovery** from mono-incineration ash are:

- ▶ The EcoPhos and the TetraPhos processes are characterized by process-internal recirculation of chemicals. They produce by-products with market potential and reduce the amount of ash to dispose. The main product – technical phosphoric acid – has a higher market value than conventional phosphate fertilisers per kg of P_2O_5 .

- ▶ The AshDec process is characterized by comparably low investment and operational costs. Furthermore, the quantity of secondary residues can be reduced to a minimum, thus disposal costs for ash can be saved. Nonetheless the income via product sales is uncertain.
- ▶ Energy and chemical costs are estimated to 50 % of total operations costs for large plants (30,000 t ash/a) and to 30 % of total operations costs for smaller plants (15,000 t ash/a). They are a highly relevant cost factor. Therefore internal recycling of chemicals and available heat (e. g. from mono-incinerator) are decisive steps towards economic viability.
- ▶ The economy of scale is also rather important, due to the specific CAPEX being reduced in large scale plants. Annual costs increase by 60 to 80 % when plant capacity is doubled (from 15,000 t ash/a to 30,000 t ash/a).
- ▶ Phosphate content in ash is also decisive for the economic feasibility of phosphate recovery from ash. Recovery seems unfeasible for ashes with phosphorus contents below 60 g P/kg ash based on the assumptions on which the study is based.

Quantitative contaminant risk assessment for fertiliser application

A probabilistic risk assessment was conducted to evaluate the impact of contaminants emitted to agricultural soils via fertiliser application of conventional and recycled phosphate fertilisers. The assessments considered potential risks for soil organisms, groundwater and human health. The scope for potential hazards include heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, U and Zn), persistent organic pollutants (PCDD/F + dl-PCB, PAH) and several pharmaceutical residues.

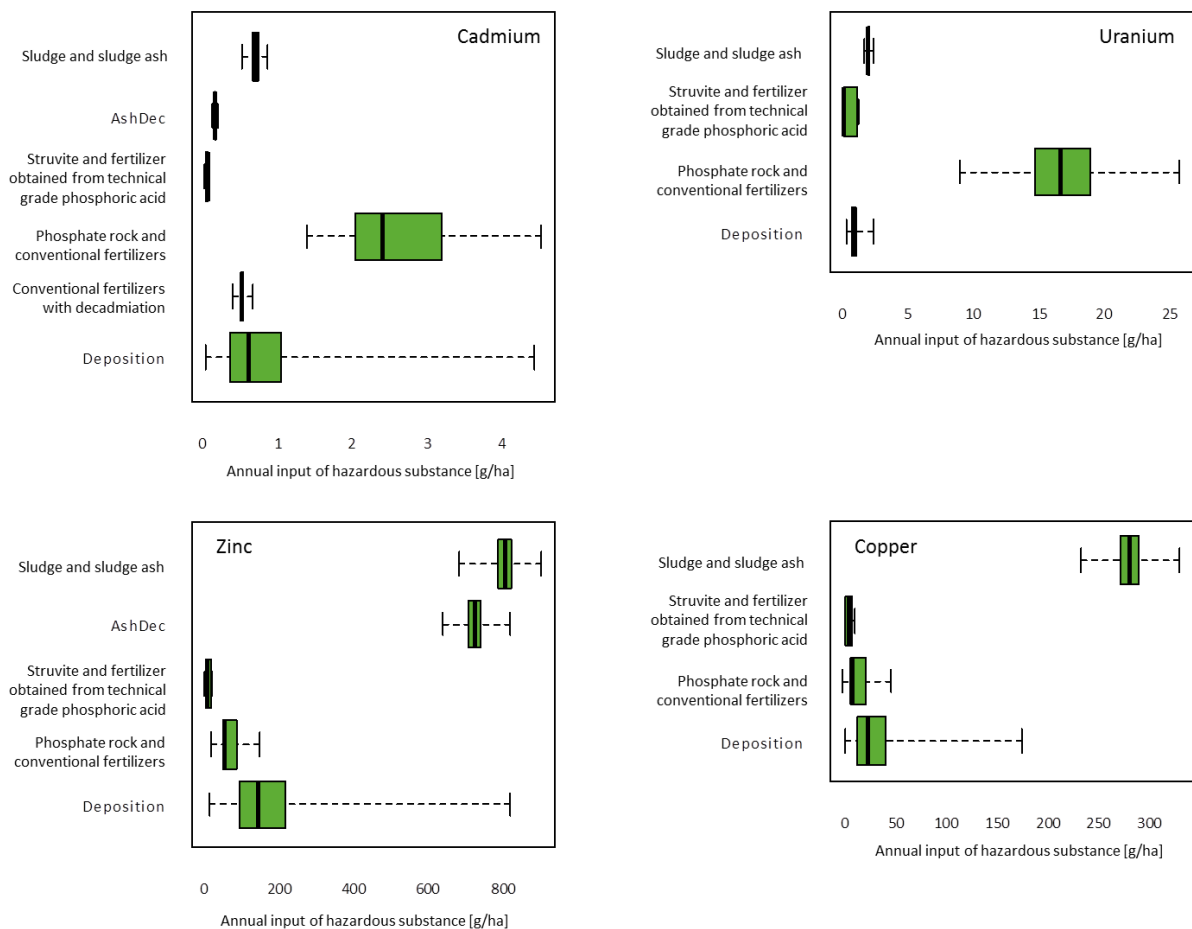
Risk had been calculated as risk quotient (RQ) considering the relation of predicted environmental concentration after 100 years of fertiliser application (PEC) and toxicological thresholds, so called predicted no-effect concentration (PNEC). The main results of this risk assessment are:

- ▶ Cadmium, copper, lead, nickel, uranium, zinc and 17 β -estradiol had been identified as potentially critical hazards. For all other potential hazards/ pollutants an unacceptable risk is very unlikely, as their environmental concentrations are far below their toxicological thresholds.
- ▶ For the potentially critical hazards unacceptable risks are only likely for the endpoint groundwater, which is more sensible than the other endpoints following our assessment. One reason for this result is that pore water concentration is offset by groundwater concentration in this study. Solution effects, as well as retardation (and in terms of organics also degradation) from pore water to groundwater are not considered.
- ▶ For well degradable substances as the hormone 17 β -estradiol, negligence of degradation leads to an overestimation of risk to groundwater. However, for heavy metals and their loads in pore water a long-term exposition to groundwater is likely, since no other sinks beside soil and leachate exist.
- ▶ Comparably high input loads had been assessed for cadmium and uranium (Figure 0-3) for application of phosphate rock and conventional phosphate fertilisers. These inputs consequently increase risk ratios. Risks from cadmium are significantly increasing compared to uranium although uranium contents in phosphate rock and conventional phosphate fertilisers are higher than cadmium contents. This results from a comparably low exposition (water solubility) of uranium compared to cadmium, which is decisive for the predicted environmental concentration. Application of conventional phosphate fertilisers from sedimentary rock with extra decadmiation step reduces risks significantly.
- ▶ Exceeding of the groundwater-PNEC for copper and zinc due to sludge or sludge ash application is likely. Although both elements are considered micro nutrients, the high loads in both

matrices (Figure 0-3) led to a significant increase in soil and pore water. For zinc, exceeding the soil organisms-PNEC also cannot be excluded.

- ▶ Also, the lead and nickel contents in sludge and sludge ash are comparable high to other fertilisers. However, for lead, the initial concentration in soil and for nickel the sorption in dependency from the soil characteristics is more relevant than the input via fertiliser, sludge or sludge ash application
- ▶ The contaminant contents of struvite and fertilisers obtained from technical grade phosphoric acid is negligible, so there is no significant contaminant risk caused by fertiliser application.

Figure 0-3: Cadmium-, uranium-, zinc- and copper-inputs via fertiliser application and deposition



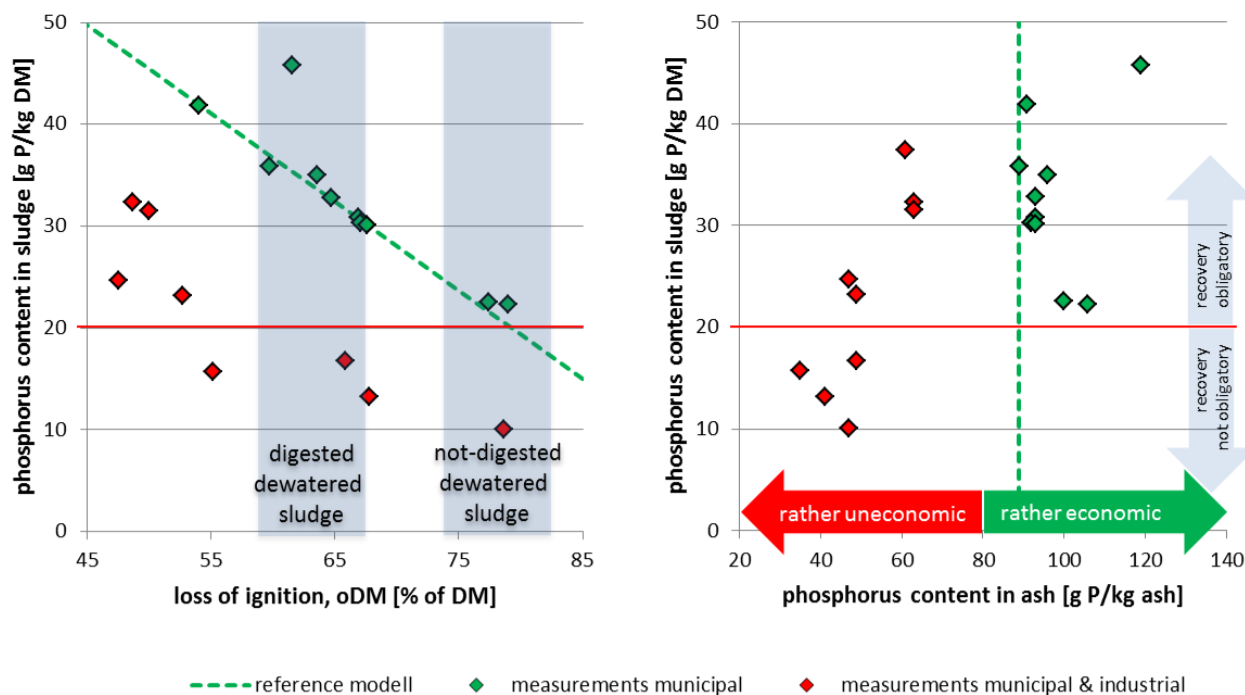
Explanation of the box-plots: filled rectangles are limited by the 25th and 75th percentile, the whiskers have the maximum 5-fold length of the rectangles, beyond that are no outliers shown. (Own Illustration, Berlin Centre of Competence for Water)

Impact assessment for the Sludge Ordinance (Klärschlammverordnung)

To assess potential consequences of a nationwide implementation of phosphate recovery from wastewater according to the legislative framework a detailed analysis of article 5 of the amendment of Sludge Ordinance was conducted. Article 5 §3a mentions a benchmark of 20 g P/kg DM. As an alternative criteria a depletion rate for the phosphorus content in sludge is mentioned, which cannot be achieved by a 50 % recovery rate related to phosphorus load instead of concentrations. Figure 0-4 A shows that the efficiency of digestion decisively affects the phosphorus content. Neither digestion as such, nor corresponding effects on phosphorus contents are considered in the sludge ordinance. Furthermore Figure 0-4 B shows that the legal criteria regarding phosphate recovery from ash are not linked to economic feasibility. E. g. it could be possible to recover more than 50 % of phosphate from

sludge/water with a combined struvite and energy recovery process. However, there is no guarantee to meet the criteria of the legislation even with a 50 % recovery rate. In that context phosphate recovery must still be performed after incineration from sludge ash, although the initial phosphorus concentration would be reduced and recovery from ash would be economically unfeasible.

Figure 0-4: visualization of correlation between phosphorus content in sludge and loss of ignition and results on phosphorus content in ash



According to (Krüger und Adam, 2014). (Own Illustration, Berlin Centre of Competence for Water)

Due to the described specifications set by the Sludge Ordinance and the request for economic phosphate recovery from sludge it can be assumed, that phosphate recovery will take place primarily from ash. This corresponds with current developments and plans of the sewage treatment sector. Therefore, high recovery rates, as required by law, are achievable. Consequently 30,000-40,000 t P/a will be recovered from 2029 onwards. This is a significant quantity related to the total phosphate fertiliser market in Germany (imports approximately 120,000 t P/a). However, it is not guaranteed that the import volume will be reduced to prevent a market surplus. Only if the conventional fertiliser industry will valorise recycled phosphates within their production processes, the import volume of phosphates may decline. Therefore, it is necessary to obtain recovered phosphates in form of products which the fertiliser industry can integrate to its processes. Consequently this limits the number of potential processes for phosphate recovery from ash. Struvite and thermally recycled products from ash can be marketed in niche-markets by sewage treatment plant operators, ash disposers or other companies. However, these niche-markets are too small to absorb recycled phosphates from all sewage treatment plant operators.

Conclusions

Use of non-renewable energy resources for conventional phosphate fertilisers is around 27 MJ/kg P_2O_5 , causing a global warming potential for conventional phosphate fertilisers of around 1,2 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 . The environmental impact of the nitrogen content by far exceeds the impact of the phosphate content in multi nutrient fertilisers. For phosphate fertilisers three top priority targets for action could be identified:

- Phosphate emissions from fertilisers during fertiliser application should be reduced by increasing sufficiency/ use efficiency of fertilisers. As a matter of fact, conventional phosphate fertilisers are highly plant available (up to 100 %), but only 15 to 40 % of phosphate applied on arable land is used by the plants (Fixen et al., 2014).
- Heavy metal contents (especially cadmium contents) in conventional phosphate fertilisers from sedimentary rock and corresponding inputs in agricultural soils during fertiliser application should be reduced. A technical reduction via decadmiation technologies is available, ecologically feasible and economically reasonable.
- Phosphogypsum is clearly identified as a main problem in the production chain, since production of phosphoric acid based fertilisers produce more waste than product from the beginning. Phosphogypsum management and stack maintenance is problematic in some states. Phosphogypsum stacks can cause local environmental pollution especially for the aquatic environment.

Regarding phosphate recovery Table 0-2 gives an overview on products.

Table 0-2: Summary on Assessments and market potentials of recycled phosphates

	Precipitates (struvite and other salts) from sludge and centrate*	popular intermediates (H_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) from sludge ash	Sludge ash and thermal recycled phosphates
Ecologic Assessment	Very positive compared to conventional phosphate fertiliser industry due to operational benefits (current limitation on EBPR plants)	Neutral regarding impacts compared to conventional phosphate fertiliser industry (mono-incineration required)	Neutral regarding impacts compared to conventional phosphate fertiliser industry (mono-incineration required)
Outlook and further development	Processes with 50 % P-recovery rate in development, full-scale implementation of these approaches pending and necessary	Full-scale implementation pending	Full-scale implementation pending
Product quality regarding contaminants	Heavy metals <u>and</u> organic pollutants negligible	Heavy metals negligible, organic pollutants destroyed via incineration	Heavy metals <u>relevant</u> , organic pollutants destroyed via incineration
Market potential	Niche market, costs can be justified via operational benefits, marketing can create additional income	Main market, implementation of products/ intermediates in conventional production processes possible, costs for recovery have to be financed via product sales or via sewage fees	Niche market, costs for recovery have to be financed via product sales or via sewage fees, partly end-of-waste status unknown

*without Stuttgart process

Finally, the authors therefore concluded:

- Phosphate recovery must be seen in the holistic context together with other tasks and challenges of the wastewater sector and not be considered isolated.
- Valorisation of recycled products must become a top priority, in contrast to the current technology focused debate, since recovery according to the German sludge ordinance without actual valorisation of recovered products is meaningless.
- Legal barriers to the valorisation of recycled products must be addressed there is a clear need for EU-wide consistent (and strict) requirements for fertilisers, as proposed by the draft Fertiliser Ordinance of the European Commission.
- Heavy metal contents in sludge ash must be removed as part of the phosphate recovery process (actual upcycling). Furthermore, a direct recycling of sludge ash in agriculture is not recommended.
- Compliance with the current requirements of the sewage sludge ordinance according to §3a is difficult to achieve for all process combinations with thermal hydrolyses (high degradation in

digestion). For these process combinations, the specifications of the sludge sludge regulation with a load criterion instead of a concentration criterion would be better achieved.

- ▶ Especially while planning and constructing new mono-incineration plants measures for dinitrogen monoxide mitigation should be considered and eventually enforced.
- ▶ The knowledge on the fertiliser-soil-plant system should be improved, and knowledge should be quickly implemented into practice to increase phosphorus sufficiency, avoid losses and further close the phosphorus cycle.

1 Einleitung

Die Relevanz von Phosphat für das Leben und dessen Endlichkeit wurde bereits 1959 durch Isaac Asimov in seinem Essay „Life’s bottleneck“ (Asimov, 1959) dargestellt. Durch menschliche Aktivitäten (wie Abbau und Gebrauch) wird Phosphat diffus in der Umwelt verteilt und der langfristige Zugang zu diesem lebensrelevanten Nährstoff erschwert.

Die derzeit weltweit verfügbaren Phosphatreserven werden aktuell vom U.S. Geological Survey auf 70 Milliarden Tonnen Phosphatgestein geschätzt (US GS, 2018). Die Weltressourcen (weitere Reserven, deren Abbau unter heutigen Gesichtspunkten nicht rentabel erscheint) werden auf mehr als 300 Milliarden Tonnen vorhergesagt. Bei einer gleichbleibenden weltweiten Minenproduktion von 263 Millionen Tonnen Phosphatgestein pro Jahr (US GS, 2018) ergibt sich eine statische Reichweite von etwa 300 Jahren für die verfügbaren Phosphatreserven, sowie von mehr als 1.000 Jahren für die Weltressourcen. Wobei die Phosphatreserven auf einige wenige Länder verteilt sind. In China, USA, Marokko und Russland findet 72 % des Gesamtabbaus statt (US GS, 2018).

Ein Teil des in Düngemittel verwendeten Phosphats gelangt über den Lebensmittelanbau und -konsum und weiter über menschliche Ausscheidungen in die Kläranlage und endet schließlich im Klärschlamm. Jahrzehntlang wurde der, bei der Abwasserbehandlung anfallende, Klärschlamm und das darin enthaltene Phosphat durch das Aufbringen in der Landwirtschaft dem Nährstoffkreislauf zurückgeführt. In Deutschland (und Teilen der EU) ist diese Form der Kreislaufwirtschaft aufgrund von gesellschaftlicher Bedenken und strengeren Grenzwerten in den letzten Jahrzehnten stark zurückgegangen (DESTATIS, 2017).

Bereits jetzt und auch perspektivisch wird Klärschlamm vorwiegend thermisch in einer Mono- oder Mitverbrennung entsorgt. Somit werden die Schadstoffe, allerdings auch die Nährstoffe aus dem Kreislauf entfernt. Um den Nährstoffkreislauf wieder herzustellen wurde in den letzten Jahren eine Vielzahl an Phosphatrückgewinnungsverfahren entwickelt. Da ca. 90 % der Phosphatfracht im Kläranlagenzufluss in den Klärschlamm „eliminiert“ werden, setzten die meisten Rückgewinnungsverfahren nach der Abwasserbehandlung im Roh- oder Faulschlamm bzw. in der Klärschlammasche nach einer Monoverbrennung an. Die Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm bzw. Klärschlammasche wird ab 2029 durch die Novellierung der AbfKlärV in Deutschland gesetzlich vorgeschrieben. Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 100.000 EW dürfen ab 2029 und Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 50.000 EW ab 2032 den Klärschlamm nicht mehr bodenbezogen ausbringen, sondern müssen den Phosphat technisch zurück gewinnen (AbfKlärV, 2017).

Die vorliegende Studie vergleicht ökologische und ökonomische Auswirkungen der Phosphor- bzw. Phosphatrückgewinnung im Hinblick auf die Vorgaben der AbfKlärV unter Berücksichtigung des Substitutionspotentials von konventionellen Phosphatdüngemitteln mittels verschiedener Bewertungsmethoden. Hierzu wurde eine vertiefte Betrachtung der Herstellung und Anwendung konventioneller Phosphatdüngemittel unter Berücksichtigung einer Vielzahl an Rohmaterialien (Rohöl, Erdgas, Phosphat- und Kaligestein) und Zwischenprodukten (Ammoniak, Salpetersäure, Schwefel, Schwefelsäure, Rohphosphat, Phosphorsäure, Kaliumchlorid) mittels in einer umfassenden Ökobilanz durchgeführt.

Für die Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad wurden in dieser Studie vorwiegend zwei prinzipielle Ansatzpunkte betrachtet:

- Die innerhalb der Kläranlage integrierte Phosphatrückgewinnung aus Faulschlamm bzw. Entwässerungszentrat in Form von Fällungsprodukten wie z. B. Struvit¹ und
- die nachgeschaltete Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche im Anschluss an eine Monoverbrennung.

Wie eingangs erwähnt wird die Phosphatrückgewinnung ab 2029/32 insbesondere für größere Kläranlagen verpflichtend. In der AbfKlärV wurden entsprechende Vorgaben für eine „ordnungsgemäße Phosphorrückgewinnung“ festgelegt. In der Praxis sind neben den Rückgewinnungsraten aber auch die Sachmittelverbräuche (z. B. Energie- und Chemikalienverbräuche und der Personalaufwand), die Investitionskosten, potentielle Nebeneffekte auf den Betrieb der Kläranlage, die letztliche Produktqualität des Phosphatrezykls und das Marktpotential bzw. die Verwertungsoptionen des Produkts entscheidend. Die o. g. konsumtiven Aspekte beeinflussen darüber hinaus den Ressourcenverbrauch und die Emission der einzelnen Technologie zur Phosphatrückgewinnung.

In dieser Studie wurden vielversprechende Phosphatrückgewinnungstechnologien ausgewählt und auf potenzielle Umweltwirkungen (mittels Ökobilanz) und Kosten (mittels Kostenschätzung) untersucht. Dabei wurde ein Schwerpunkt auf Verfahren gelegt, welche bereits heute großtechnisch umgesetzt werden, um Triebkräfte und Erfolgsfaktoren dieser Technologien herauszuarbeiten. Darüber hinaus wurden einige vielversprechende Technologien, welche bislang in größeren Demonstrationsanlagen getestet wurden, ebenfalls berücksichtigt. Somit konnten die Eingangsdaten der Bewertungen weitestgehend aus Anlagen im Großmaßstab erfasst werden, was die Aussagekraft der Studie stützt.

Zudem wurden die Produktqualitäten von konventionellen und rückgewonnenen Phosphatdüngern mittels einer probabilistischen Risikobewertung für die Düngemittelanwendung bewertet und potentielle Risiken von Inhaltsstoffen wie Schwermetallen (z. B. Cadmium, Uran) und organischen Schadstoffen (u. a. Pharmakarückstände) für Mensch und Umwelt quantifiziert.

Diese Studie stellt somit eine umfassende ökologische und ökonomische Bewertung der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion und -anwendung, sowie der Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad und der potentiellen Anwendung der Produkte dar. Vor Abschluss der Studie wurde eine intensive Eingangsdaten-, Methodik- und Ergebnisvalidierung mit verschiedenen Stakeholdern (Vertretern der Düngemittelindustrie, Kläranlagenbetreibern, Verfahrensanbietern von Phosphatrückgewinnungstechnologien und vereinzelt Wissenschaftlern) durchgeführt, sodass die Bewertung praxisnah erfolgt ist und auf einer hochwertigen Datengrundlage aufbaut. Die gute Datengrundlage ermöglicht nicht nur einen weitreichenden Vergleich verschiedener Phosphatdüngerproduktionswege, sondern vermittelt politischen Entscheidungsträgern, interessierten Kläranlagenbetreibern, potentiellen Investoren, Ingenieuren und anderen Interessenten einen detaillierten Überblick über den Themenkomplex „Phosphatdünger und -rückgewinnung“.

Ziel der Studie ist außerdem die ökonomischen und ökologischen Kosten und Einsparungen bezüglich der Phosphatrückgewinnung aus Betreibersichtweise darzustellen. Damit soll eine praxisnahe Entscheidungshilfe gegeben werden, um Entscheidungsträger der Abwasserverbände zu unterstützen.

In dieser Studie werden die folgenden Fragestellungen beantwortet:

- Woher stammen die derzeit in Deutschland eingesetzten konventionellen Phosphatdünger und wie werden sie hergestellt?

¹ Die konventionelle Düngemittelindustrie stellt u. a. Monoammoniumphosphat-Dünger her, welcher als MAP-Dünger abgekürzt wird. Gleichzeitig wird das Ammoniummagnesiumphosphat-Hexahydrat welches in Kläranlagen durch Fällung im Faulschlamm oder Zentrat gewonnen wird, im deutschen Sprachraum vereinzelt auch MAP genannt. Da beide Bezeichnungen für unterschiedliche Produkte in einem Bericht und auch generell kontraproduktiv sind, bezieht sich in dieser Studie MAP ausschließlich auf das Monoammoniumphosphat der Düngemittelindustrie und das Ammoniummagnesiumphosphat-Hexahydrat der Kläranlagen wird nach seinem Trivialnamen als Struvit bezeichnet.

- ▶ Welche globalen bzw. lokalen Umweltweltauswirkungen hat die konventionelle Phosphatdüngemittelproduktion und wie können diese minimiert werden?
- ▶ Welche vielversprechenden Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus dem Klärschlamm und der Klärschlammmasche existieren und welche sind bereits großtechnisch umgesetzt und warum?
- ▶ Welche Umweltauswirkungen sind der Herstellung von Phosphatprodukten aus dem Abwasserpfad zuzuschreiben?
- ▶ Was sind die Vorteile und ökologischen Optimierungsmöglichkeiten der einzelnen Prozesse und Technologien?
- ▶ Mit welchen Kosten ist bei der großtechnischen Umsetzung der Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammmasche zu rechnen?
- ▶ Wie sind die Risiken bezüglich der Düngung mit sekundärem Phosphat aus dem Abwasserpfad bzw. durch konventionellen Düngemiteleinsatz auf Basis von gemessenen Schadstoffkonzentrationen zu bewerten?
- ▶ Welche Verfahren sind geeignet, die Phosphatrückgewinnungsraten entsprechend den Vorgaben aus der AbfKlärV zu erreichen?
- ▶ Welche Unklarheiten bzw. welche Optionen ergeben sich für Kläranlagenbetreiber bzw. Klärschlammentsorger hinsichtlich der AbfKlärV?

Im Folgenden wird der Inhalt der einzelnen Kapitel der Studie kurz dargestellt:

- ▶ **Kapitel 2** gibt einen kurzen methodischen Überblick über die Grundlagen der Bewertungen mittels Ökobilanz, Kostenschätzung und Risikobewertung
- ▶ **Kapitel 3** stellt die Produktionsprozesse wesentlicher Zwischenprodukte und Phosphatdünger der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion dar. Es werden weitere Verfahrensoptionen entlang der Prozesskette bezüglich der Nebenprodukt(Gips)-Valorisierung und Schwermetallentfernung aufgezeigt. Abschließend werden die Marktanteile verschiedener Phosphatdünger diskutiert. Ergänzend gibt der zugehörige Anhang B (**Kapitel 13**) einen erweiterten Hintergrund zu Phosphatminen, Gipshalden, Unternehmen und nicht in der Ökobilanz quantifizierbaren Umweltfolgen.
- ▶ **Kapitel 4** gibt einen Kurzüberblick hinsichtlich der Ansatzpunkte zur Phosphatrückgewinnung. Anschließend werden die in den Folgekapiteln bewerteten P-Rückgewinnungsverfahren beschrieben und potentielle operative Nebeneffekte diskutiert.
- ▶ **Kapitel 5** dient der Ökobilanzierung konventioneller Phosphatdüngemittel und stellt somit eine globale Umweltbewertung für die konventionelle Phosphatdüngemittelproduktion und –anwendung dar. Die detaillierte Sachbilanz bezüglich der Produktion ist ergänzend im dazugehörigen Anhang C (**Kapitel 14**) dargestellt. Neben den aktuellen Verfahren, werden der zusätzliche Aufwand und Nutzen einer Cadmium-/Schwermetallentfernung mit der Methode der Ökobilanz quantifiziert. Weitere Ergebnisse und Hintergrunddaten sind zudem in Anhang A (**Kapitel 12**) enthalten.
- ▶ **Kapitel 6** dient der Ökobilanzierung der Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad und stellt somit eine globale Umweltbewertung für die Phosphatrückgewinnung und Anwendung entsprechender Rezyklate dar. Zudem sind die Ergebnisse von **Kapitel 5** in Form einer Düngersubstitution in die Bilanz eingegangen, sodass in diesem Kapitel ein Vergleich zwischen konventionellen und rückgewonnenen Phosphatdüngern ermöglicht wird. Das für die Bewertung verwendete Referenzmodell für die Klärschlammbehandlung und –entsorgung ist im Anhang D (**Kapitel 15**) dargestellt. Es wird zudem der Umstellungsaufwand hinsichtlich der Klär-

schlammmentsorgung vertiefend unter ökologischen Aspekten beleuchtet. Weitere Ergebnisse und Hintergrunddaten sind zudem in Anhang A (**Kapitel 12**) enthalten.

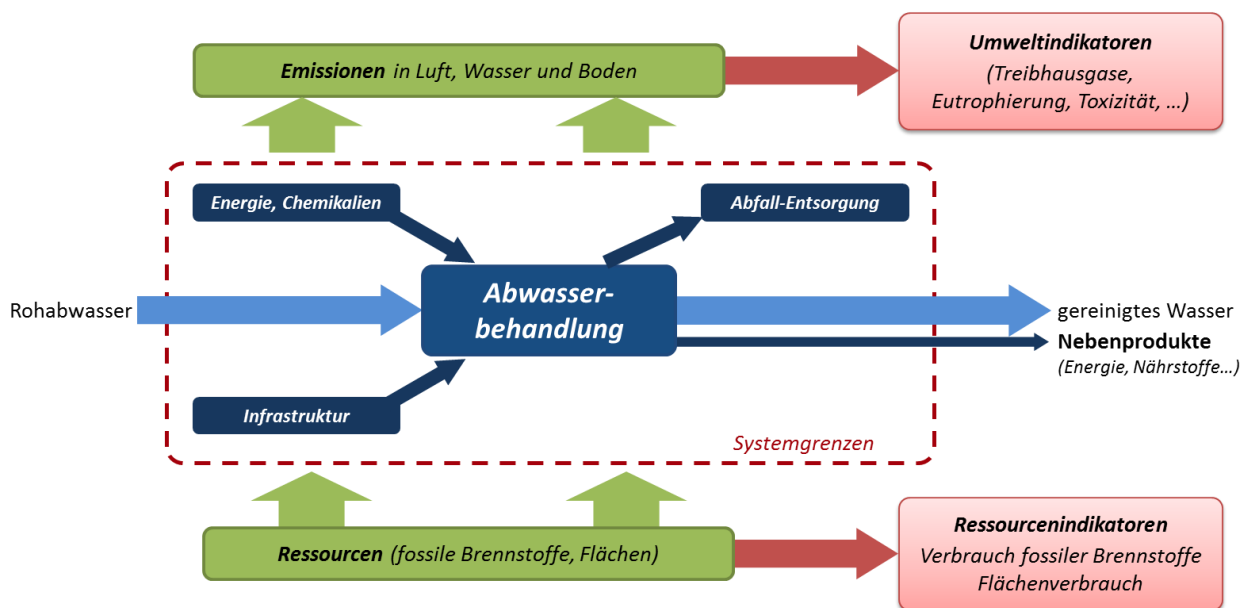
- ▶ **Kapitel 7** widmet sich der wirtschaftlichen Betrachtung der Phosphatrückgewinnung aus den Abwasserpfad mittels einer Kostenschätzung. Durch eine Reihe von Sensitivitätsanalysen werden wie auch in **Kapitel 6** einige relevante Aspekte hinsichtlich des Kostenprofils der Phosphatrückgewinnung beleuchtet. Weitere Sensitivitätsanalysen sind zudem in Anhang A (**Kapitel 12**) enthalten.
- ▶ **Kapitel 8** stellt die Ergebnisse einer vergleichenden Risikobewertung bzgl. der Düngemittelanwendung für verschiedener Kontaminationen (Schwermetalle, unpolare organische Schadstoffe und vereinzelte Pharmakarückstände) von rückgewonnenen und primären Phosphatdüngern im Hinblick auf die Schutzgüter Menschen, Bodenorganismen und Grundwasser da. Es wurde ein probabilistischer Ansatz gewählt, um Unsicherheiten und ggf. die Variabilität der Modellannahmen und Wahrscheinlichkeiten der kalkulierten Risikoquotienten darzustellen. Sämtliche Eingangsdaten, sowie das Modell sind in Anhang E (**Kapitel 16**) aufgeführt.
- ▶ **Kapitel 9** widmet sich den aktuellen legislativen Vorgaben in Deutschland, speziell der AbfKlärV von 2017 und benennt ihre Schwächen mit Blick auf praxistaugliche Verfahren. Zudem werden eine Einschätzung der Folgen der AbfKlärV bzgl. der deutschlandweiten Umsetzung der Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad abgegeben, sowie potentielle Folgen diskutiert.
- ▶ Abschließend fasst **Kapitel 10** die Schlussfolgerungen der Studie kurz zusammen. Für die Phosphatrückgewinnung werden neben den Ergebnissen, der Ausblick auf weitergehende Entwicklungen, sowie Marktpotentiale der einzelnen Rezyklatgruppen diskutiert. Abschließend ziehen die Autoren Schlussfolgerungen aus der Studie.

2 Methodische Grundlagen der Bewertung

2.1 Ökobilanz

Die Ökobilanz (engl. Life-Cycle Assessment) ist eine Methode zur Bewertung von (technischen) Prozessen und Systemen mit Fokus auf der Quantifizierung potentieller Umwelteffekte. Als eine der am weitesten verbreiteten Methoden der „Umweltbewertung“ findet sie in Forschung und Industrie, aber auch im Bereich der Abwasser- und Schlammbehandlung Anwendung. Im Hinblick auf den Lebenszyklus eines Produktes oder einer Dienstleistung werden potentielle Umwelteffekte für ein definiertes System basierend auf quantitativen Informationen über den Ressourcenverbrauch und die Emissionen aller relevanten Prozesse berücksichtigt. Dies schließt sowohl direkte Umwelteffekte des „Vordergrundsystems“ vor-Ort als auch indirekte Umwelteffekte in der Vorkette (z. B. Stromproduktion) und in der Folgekette (z. B. Abfallentsorgung) mit ein, welche dem System zugeordnet werden (Abbildung 2-1). In der Ökobilanz werden auf Basis von Stoffflussmodellen des Vordergrundsystems und Informationen aus Datenbanken für die Hintergrundprozesse alle relevanten Input- und Output-Flüsse entlang der Systemgrenzen aus der und in die Umwelt quantifiziert und aggregiert. Die erhaltene Sachbilanz wird mit definierten Umweltindikatoren, im Hinblick auf verschiedene Schutzgüter oder Umwelteffekte, evaluiert.

Abbildung 2-1: Prinzipieller Rahmen einer Ökobilanz in der Abwasserbehandlung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Erstellung der vergleichenden Ökobilanz erfolgt nach den Vorgaben der (ISO 14040, 2006) bzw. (ISO 14044, 2006). Die Ökobilanz gliedert sich in folgende Phasen:

1. Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens (u. a. der Funktion, der Systemgrenzen, der Szenarien)
2. Sachbilanz (Beschreibung der Daten für Vordergrund- und Hintergrundprozesse)
3. Wirkungsabschätzung (Berechnung von Umweltindikatoren und deren Normalisierung)
4. Auswertung (Diskussion und Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf die Limitierungen der Studie und die Berücksichtigung von Sensitivitäten)

Die Ökobilanz ist prinzipiell als iterativer Prozess zu verstehen, sodass die ursprüngliche Zielfestlegung, der Untersuchungsrahmen und die Folgeschritte im Verlauf des Erkenntnisprozesses geprüft und ggf. revidiert werden können.

2.2 Kostenschätzung

Die Kostenschätzung dient der ökonomischen Gegenüberstellung verschiedener Produktionsmöglichkeiten und stellt somit ebenso wie die Ökobilanz und die Risikobewertung eine Entscheidungs- bzw. Beurteilungshilfe da. Es handelt sich in dieser Studie nicht um eine Kostenbilanz (engl. Life-Cycle-Costing (LCC)) oder eine Kosten-Nutzen-Analyse (engl. Cost-Benefit-Analysis (CBA)). Es werden vielmehr bei den konventionellen Produktionsprozessen bestehende Marktpreise evaluiert und diese gegenüber alternativen Produktionsprozessen dargestellt um reale Marktchancen (und eine mögliche Wirtschaftlichkeit) für unterschiedliche Verfahren aufzuzeigen.

Die Kostenschätzung erfolgt im Wesentlichen nach den „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)“ nach (LAWA, 2005). Hierfür wird die Betreiberperspektive (z. B. die Perspektive eines Kläranlagenbetreibers) gewählt. Die gesamten Kosten werden als jährliche Kosten dargestellt, wobei jährliche laufende Kosten (Betriebskosten) und jährliche Kapitalkosten aggregiert werden. Die laufenden Kosten enthalten Schätzungen für Personal-, Sach- und Energiekosten wie auch entsprechende Kosten bzw. Ersparnisse durch Nebeneffekte (z. B. verringerte Entsorgungskosten). Die jährlichen Kapitalkosten berücksichtigen eine lineare Abschreibung der geschätzten Investitionskosten über die Zeit unter Berücksichtigung des Zinssatzes und der Lebensdauer der Anlage. Letztendlich werden die jährlichen Kosten auf die jährlich produzierte Menge an Produkten bezogen, um somit eine Grundlage für einen Vergleich zu den Marktpreisen der konventionellen Produktionsprozesse herzustellen. Der Wert von Nebenprodukten wird ebenfalls berücksichtigt.

2.3 Risikobewertung

Die Begriffe Risiko und Risikobewertung sind nicht einheitlich definiert. Allgemein wird das Risiko als die Unsicherheit einer Zielverfehlung beschrieben. In diesem Zusammenhang wird das Ziel zumeist positiv bzw. die Zielverfehlung negativ interpretiert. So kann das Ziel z. B. das Ausschließen nachteiliger Effekte auf Schutzgüter (Boden, Mensch, Grundwasser) durch den Einsatz von Chemikalien (oder Düngemitteln) sein. Im Bereich der Risikobewertung von Chemikalien wird Risiko als „[...] die Wahrscheinlichkeit eines nachteiligen Effektes für Mensch oder Umwelt [...]“ beschrieben, welcher als Ergebnis aus der Exposition einer Chemikalie hervorgeht“ (van Leeuwen und Vermeire, 2007 S. 2 Tabelle 1.1). Die Wahrscheinlichkeit der Zielverfehlung, wenn also ein nachteiliger Effekt eintritt, wird in der Risikobewertung im Idealfall quantitativ beschrieben.

Die klassische Versicherungsformel „Risiko = Wahrscheinlichkeit x Schadensausmaß“ findet in diesem Kontext keine Anwendung, da weder das Schadensausmaß noch die Wahrscheinlichkeit des Schadenseintrittes mit ausreichender Genauigkeit quantifiziert oder gar definiert werden können (Klöpffer, 2012).

Die quantitative Risikobewertung stellt den ersten – wissenschaftlichen objektiven Schritt – eines Risikomanagements dar (Abbildung 2-2).²

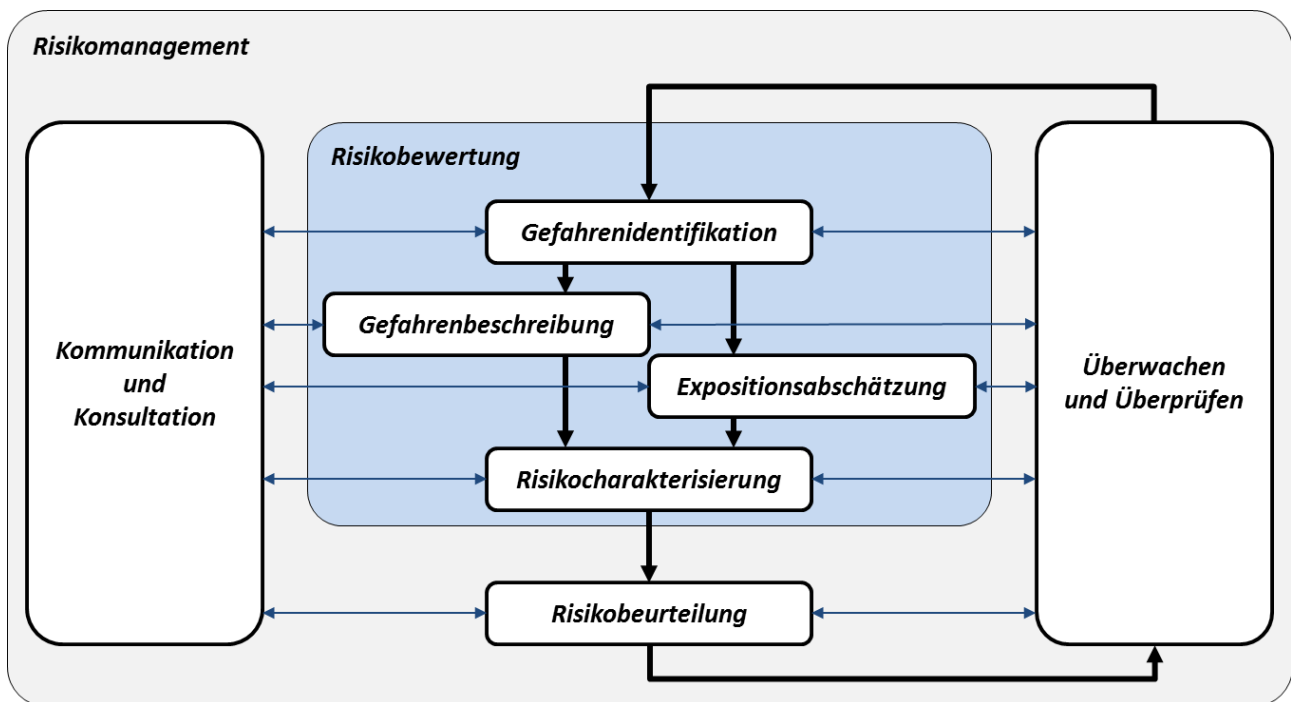
Die Risikobewertung gliedert sich in vier Phasen (IHCP, 2003a; van Leeuwen und Vermeire, 2007):

1. Gefahrenidentifikation (Festlegung von Ziel und Untersuchungsrahmen, Auswahl der Schadstoffe, der Wirkungspfade, der Produkte und der Schutzgüter)

² Die Begrifflichkeiten der Phasen von Risikobewertung und des –managements als auch der Begriff der Risikobewertung sind sowohl in der deutschen als auch in der englischen Sprache in diversen Normen und Richtlinien unterschiedlich.

2. Gefahrenbeschreibung (Festlegung von Benchmarks (PNEC, TDI, GFS) für jeden Schadstoff in Bezug auf jedes Schutzgut)
3. Expositionsabschätzung (Berechnung der Exposition (PEC) für jeden Schadstoff in Bezug auf jedes Schutzgut; Berücksichtigung von Sensitivitäten)
4. Risikocharakterisierung (Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Gefahrenbeschreibung und Expositionsabschätzung, Berechnung eines Risikoquotienten ($RQ = PEC/PNEC$) für jeden Schadstoff in Bezug auf jedes Schutzgut)

Abbildung 2-2: Prinzipieller Rahmen einer Risikobewertung als Bestandteil eines Risikomanagementprozesses



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der Risikoquotient stellt keinen absoluten Wert des Risikos da. Dieser bleibt unbekannt. Es kann lediglich davon ausgegangen werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Zielverfehlung (z. B. der Eintritt eines Schadens) sich mit steigendem Risikoquotienten erhöht. In der Regel wird ein erster Risikoquotient mit Worst-Case-Annahmen abgeschätzt und anschließend durch detaillierte Informationen verfeinert. Die Risikobewertung ist somit ebenso wie die Ökobilanz ein iterativer Prozess.

3 Konventionelle P-Düngemittelproduktion

Dieses Kapitel gibt einen prinzipiellen Überblick über die Prozesse der konventionellen P-Düngemittelproduktion sowie Teilprozesse der dazugehörigen Vorkette. Es ist anzumerken, dass insbesondere die Aufbereitungsprozesse in den Minen, die Produktionsverfahren von Phosphorsäure, sowie einzelne Produktionsprozesse in Düngemittelfabriken standortspezifisch sehr stark variieren. Diese Variationen werden, wenn möglich, in begrenztem Umfang berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung der für Deutschland relevanten Minen, Fabriken und Betreiber, inklusive der Abschätzung von Umwelt- und Gesundheitsfolgen, sowie eine Beurteilung von Renaturierungsmaßnahmen ist dem Kapitel 12 im Anhang zu entnehmen.

Abbildung 3-1 gibt einen Überblick hinsichtlich der Produktion konventioneller P-Düngemittel. Das in der Mine gewonnene unbehandelte P-Erz weist i. d. R. eine Konzentration von 5-25 % P_2O_5 auf. Durch mechanische Aufbereitungsschritte wird ein Rohphosphat-Konzentrat mit ca. 30-39 % P_2O_5 erzeugt (EFMA, 2000a; Sattouf, 2007; Watson et al., 2014). Dieses Konzentrat kann weiter zu Säure (i. d. R. Phosphorsäure) verarbeitet werden oder bei Bedarf für die weitere Produktionskette und den folgenden Transportwegen getrocknet werden.

In Deutschland (und Europa) werden importierte trockene Rohphosphate z. T. direkt als Dünger (z. B. im ökologischen Landbau) eingesetzt und z. T. zu Superphosphaten (SSP bzw. TSP) sowie über Superphosphat zu PK-Düngern weiterverarbeitet.

Massenmäßig bedeutender und damit wesentlich relevanter ist die Weiterverarbeitung von zumeist nassem Rohphosphat-Konzentrat zu Phosphorsäure. Diese erfolgt unter Zugabe von Schwefelsäure, wobei der relevante Abfallstrom Phosphorgips entsteht.

Problematik Phosphorgips

Schwefelsäure wird für die Produktion von beinahe allen Phosphatdüngern (außer bei der Nitrophosphatroute) in signifikanten Mengen benötigt und ist darüber hinaus eine der weltweit mengenmäßig relevantesten Erzeugnisse der chemischen Industrie. Über 50 % des globalen Schwefelsäurebedarfes wird für die Produktion von Phosphorsäure und Phosphatdüngern benötigt (Ober, 2002; US GS, 2005). Bei der Verarbeitung von Schwefelsäure und Rohphosphat entsteht Phosphorgips.

Mit der Entstehung von **Phosphorgips** ergibt sich ein erhebliches Entsorgungsproblem. Für jede Tonne P_2O_5 im Produkt entstehen im Durchschnitt 5-6 Tonnen Phosphorgips (Hermann et al., 2014). Allein durch die in der deutschen Landwirtschaft verwendeten Phosphatdünger entsteht so eine jährlich produzierte Gipsmenge von über einer Million Tonnen. Die zur Produktion von Phosphorsäure überwiegend angewandten Verfahren produzieren darüber hinaus einen Gips, der nicht weiterverwertet werden kann. Dies liegt im Wesentlichen an folgenden Punkten:

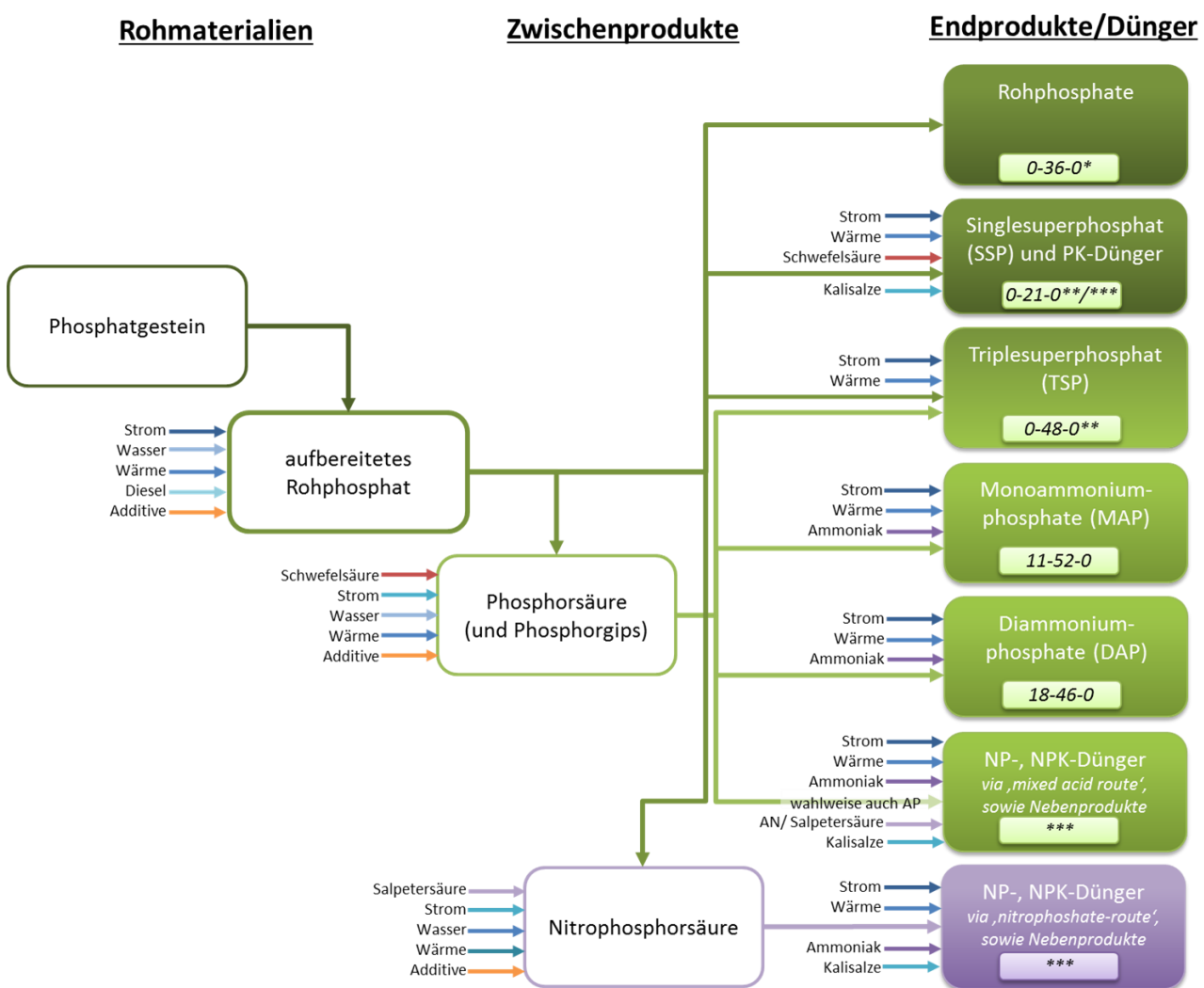
- ▶ Restsäuregehalt (pH 3) bzw. Phosphatgehalt des Gipses, welche die Verwendung in der Bauwirtschaft erschweren (geringes Aushärten), Säure- bzw. Phosphatgehalt sind von der Effizienz des Verfahrens abhängig.
- ▶ Fluorid im Gips, welches ausgasen kann.
- ▶ Schwermetallgehalte im Gips, diese sind bezogen auf die Trockenmasse i. d. R. jedoch geringer als in den Phosphatdüngern (Ausnahme ist zumeist Blei).
- ▶ Radioaktivität z. B. durch Radium.

Der Gips wird i. d. R. in Halden bzw. bei Produktionsstandorten in Küstennähe in marinen Gewässern entsorgt. Innerhalb der Europäischen Union ist die Entsorgung von Phosphorgips in jeglichen Gewässern untersagt. Bei Halden sind potentielle Risiken durch Sickerwasser für die Grundwasserkörper nicht auszuschließen. Neuere Halden innerhalb der Europäischen Union erfordern eine Basisabdeckung und eine Sickerwassererfassung und -behandlung. Für bestehende Halden gilt einerseits Bestandschutz, andererseits können hinsichtlich der Wirksamkeit von der Sickerwassererfassung und -behandlung keine generellen Aussagen getroffen werden, da es hierzu sehr divergierende Berichte gibt (siehe Anhang Kapitel 13.5.1).

Die Phosphorsäure wird meist konzentriert und zum Teil zur Produktion von TSP und unter Zugabe von Ammoniak und ggf. Kalisalzen zur Produktion von NP- und/oder NPK-Düngern genutzt. Hierbei sind die Ammoniumphosphate (insb. DAP) bezogen auf den Anteil am mineralischen Gesamtphosphat-einsatz in der deutschen Landwirtschaft besonders relevant. Wahlweise können auch fertige Dünger wie z. B. Ammoniumphosphate zur Produktion von Komplexdüngern (NP und NPK) weiterverarbeitet werden.

Alternativ kann das Rohphosphat mit Salpetersäure aufgeschlossen werden. Es entsteht eine Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure (die sog. Nitrophosphorsäure) sowie Calciumnitrat (CN), welches auch unter Zugabe von Ammoniak zu Kalkammonsalpeter (KAS) weiterverarbeitet werden kann. Aus der Nitrophosphorsäure werden nach Zugabe verschiedener Additive (Ammoniak, Kalisalze) NP- oder NPK-Dünger hergestellt. Dieses Verfahren wird in drei Anlagen in Europa angewandt.

Abbildung 3-1: Schematische Darstellung typischer Produktionsrouten für konventionelle P-Dünger



Inkl. Nährstoffkonzentrationen in % N-P₂O₅-K₂O; * gemittelte Werte für Rohphosphat; **Konzentration der Superphosphate variieren (SSP: 18-21 % P₂O₅; TSP: 45-48 % P₂O₅); ***Konzentrationen der Mehrnährstoffdünger (ohne MAP/DAP) können stark variieren; typische Konzentrationen für NP-Dünger (ohne MAP/DAP): 20-20-0; für NPK-Dünger 15-15-15; für PK-Dünger 0-12-20. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte anhand von repräsentativen Beispielen erläutert. Es ist anzumerken, dass die Prozesse von Mine zu Mine oder Fabrik zu Fabrik erheblich variieren können und die hier dargestellten Abläufe nicht zwingend den (globalen) Durchschnitt darstellen, jedoch wird eine Einschätzung abgegeben, inwieweit die Verfahren anteilig angewandt werden.

3.1 Schwefel- und Schwefelsäureherstellung

Prinzipiell ist heute das Doppelkontaktverfahren bei der Schwefelsäureherstellung dominant, welches wahlweise molekularen Schwefel oder Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid oxidiert, das dann in Schwefelsäure absorbiert wird.

Die Herstellung der Ausgangsprodukte (Schwefel oder Schwefeldioxid) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen (Abbildung 3-2), (Patyk und Reinhardt, 1997):

- ▶ Molekular Schwefel
 - ▶ Entschwefelung von Erdgas, Erdöl (ggf. in Zukunft auch aus Ölsanden oder Schiefergas) sowie thermisch-katalytische Umwandlung von Schwefelwasserstoff in Schwefel nach dem modifizierten Claus-Prozess.
 - ▶ Förderung nach dem Frasch-Verfahren (Schwefel-Fracking) sowie der Abbau schwefelhaltiger Erze im konventionellen Bergbau (heute kaum noch/nicht mehr relevant).
- ▶ Schwefeldioxid
 - ▶ Nebenprodukt beim Rösten von Pyrit und anderen sulfidischen Erzen (z. B. Kupfer, Blei oder Zink) bei der Produktion von Metalloxiden.
 - ▶ Thermisch-katalytische Spaltung von Abfallsäure sowie enthaltenen Sulfat-Salzen (heute kaum noch/nicht mehr relevant).

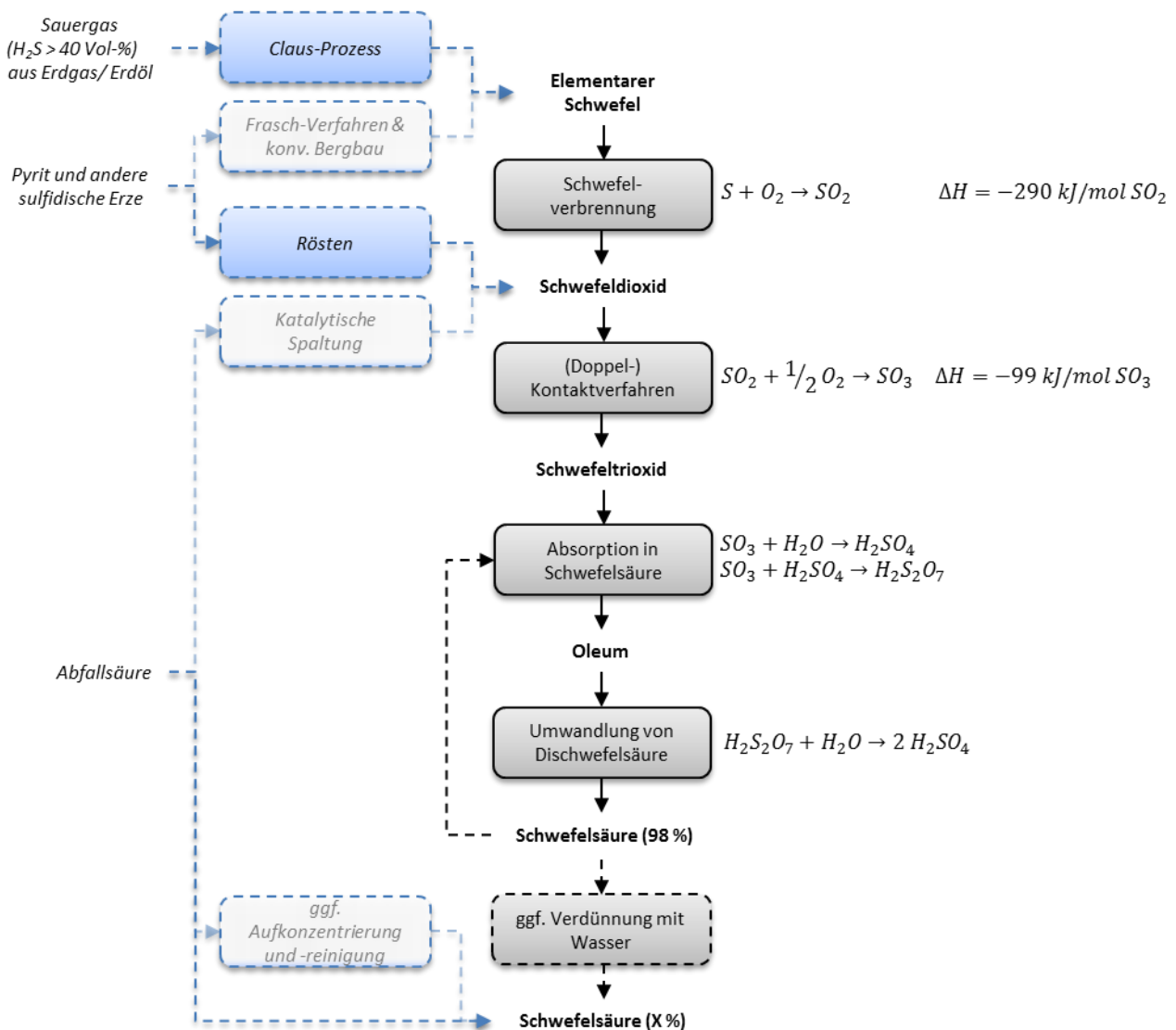
Daneben kann gering verunreinigte Abfallsäure auch direkt mittels Verdampfern konzentriert und gereinigt werden oder auch direkt verwendet werden.

Während in den 1980er- und 90er-Jahren noch ein bedeutender Teil des Schwefels mittels Frasch-Verfahren bzw. im konventionellen Bergbau gewonnen wurden (Patyk und Reinhardt, 1997), ist heute davon auszugehen, dass diese Gewinnungsprozesse kaum noch Anwendung finden. Über 90 % des Schwefels und der Schwefelsäure werden heute weltweit unter Anwendung des Claus-Prozesses bei der Entschwefelung von Erdgas und Erdöl produziert (Ober, 2002; TSI, 2016). Der Schwefelsäureanteil aus Röstabgasen sulfidischer Erze (wie z. B. Pyrit) wird weltweit auf 5-10 % geschätzt (Ober, 2002). Für die katalytische Spaltung von Abfallsäure bzw. die Aufbereitung von Abfallsäure liegen keine Daten vor. Der Anteil wird aber als relativ gering eingeschätzt, da (i) die katalytische Spaltung sehr energieintensiv ist und (ii) eine Vielzahl von Verwertungswegen für Abfall- bzw. Dünnsäure bestehen wie beispielsweise die Produktion von Grünsalz (Eisen(II)-sulfat), welches zur P-Elimination in den Kläranlagen benötigt wird. Relevante Mengen an Abfallsäure werden in der Düngemittelindustrie direkt wiederverwendet (Langeveld, 2018). Diese Abfallsäuren werden i. d. R. nicht aufgereinigt und ggf. auf 70 % aufkonzentriert.

Für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel wird angenommen, dass etwa 55 % der Schwefelsäure aus molekularem Schwefel aus der Erdöl- und Erdgasentschwefelung, etwa 20 % aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen hergestellt werden (DKL Engineering Inc, 2017). Zu etwa 25 % wird Abfallsäure wiederverwendet (Langeveld, 2018). (vgl. Anhang Kapitel 14.1)

Der molekulare Schwefel wird unter Sauerstoffüberschuss zu Schwefeldioxid verbrannt. Dieses wird im Kontaktturm mit vier oder fünf Horden weiter zu Schwefeltrioxid oxidiert. Das Schwefeltrioxid wird mit Schwefelsäure (welche aus dem Prozess recycelt wird) vermischt, wobei das sog. Oleum (eine Mischung aus Schwefelsäure und Dischwefelsäure) entsteht. Die Dischwefelsäure zerfällt anschließend beim Kontakt mit Wasser zu Schwefelsäure, die dann verdünnt werden kann. Die Oxidation des Schwefels zu Schwefeltrioxid ist stark exotherm und wird durch das Ausschleusen der Wärme und der jeweiligen Edukte (insb. Schwefeltrioxid) sowie einer Reihe weiterer Faktoren begünstigt (ESA, 2000).

Abbildung 3-2: Prinzipielle Möglichkeiten der Schwefelsäureherstellung



Hervorgehoben: heute prioritär angewendete Verfahren. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.2 Phosphatgestein-Gewinnung und –Aufbereitung zu Rohphosphat

Eine detaillierte Beschreibung der für Deutschland relevanten Minen ist dem Anhang in Kapitel 13.1 bis 13.4 zu entnehmen.

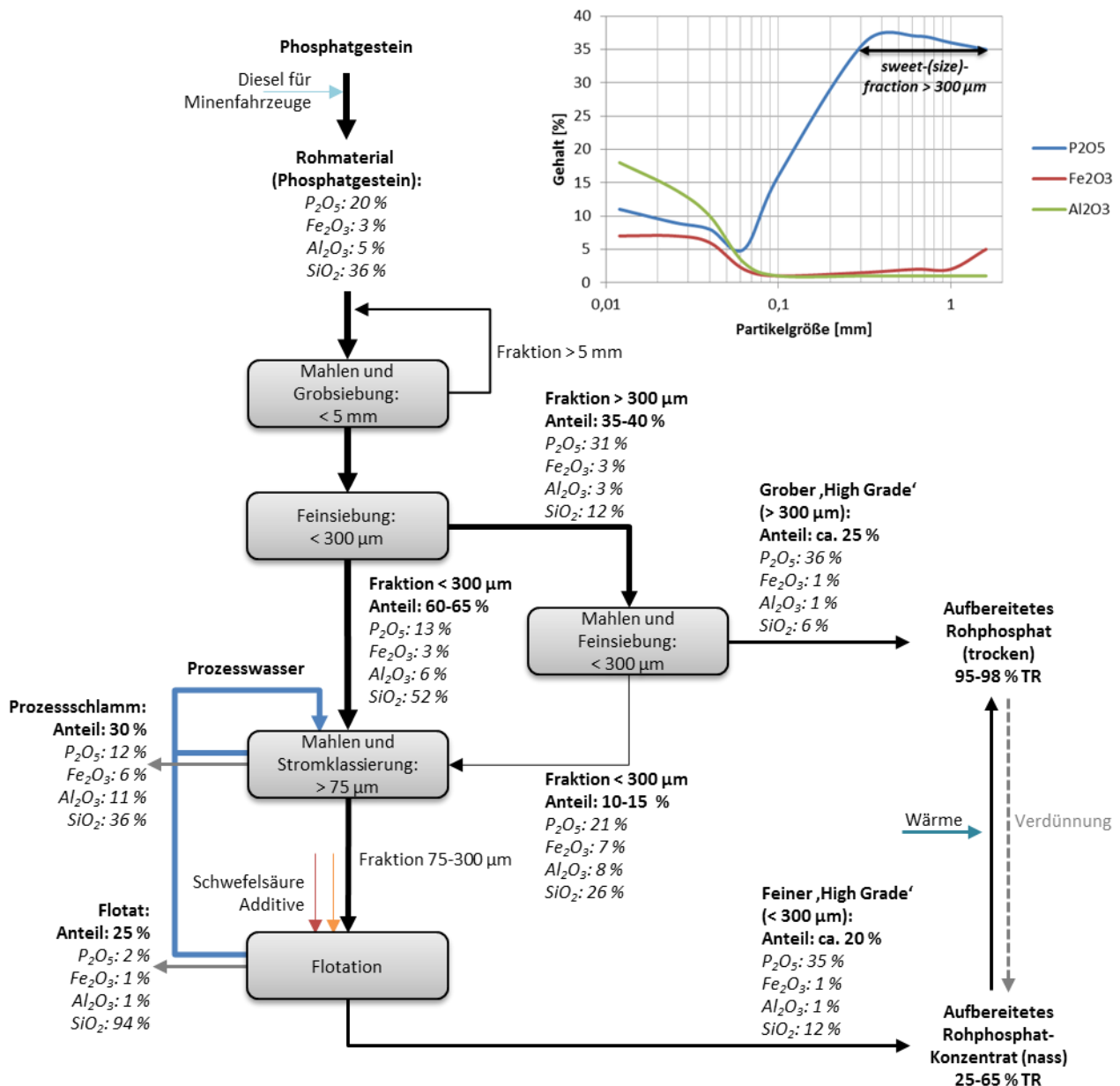
Sedimentäres Phosphaterz wird i. d. R. im offenen Tagebau abgegraben. Durch mechanische Aufbereitungsschritte wird die Phosphatkonzentration erhöht. Prinzipiell kommen die Prozesse der mechanischen Zerkleinerung, der trockenen bzw. nassen Siebklassierung, der Stromklassierung sowie Flotationsverfahren zum Einsatz.

Der Phosphatgehalt sowie der Gehalt von Störstoffen (z. B. Eisen- oder Aluminiumgehalt) sind über die Partikelgröße nicht konstant. Die Partikelgrößenklasse, bei der der Phosphatgehalt im Gestein besonders hoch (größer 30 % P_2O_5) und der Gehalt an Störstoffen gering ist, wird als „sweet-(size)-fraction“ bezeichnet (Abbildung 3-3). Das im Beispiel (Abbildung 3-3) durch Siebung gewonnene Rohphosphat ist relativ trocken (ca. 85 % TR) und eher grobkörnig („coarse rock“).

Da die Rückgewinnungsrate über die „sweet-(size)-fraction“ zum Teil sehr gering ist (ggf. unter 50 %) werden die Rückstände weiter (i. d. R. nass) aufbereitet, wobei mittels Hydrozyklonen und Flotationsverfahren Quarzbestandteile vom Phosphat getrennt werden. Hierbei entsteht das nasse Rohphos-

phat-Konzentrat (ca. 25-65 % TR), welches im Beispiel (Abbildung 3-3) eher feinkörnig ist („fine rock“).

Abbildung 3-3: Schematische Darstellung einer möglichen Aufbereitung von sedimentären Phosphatgestein



Beispiel für eine westafrikanischen Mine nach (Lisiansky et al., 2015) mit einer „sweet-size-fraction“ > 300 µm; Gehaltsangaben bezogen auf Trockenmasse (Prozesswasser vernachlässigt); Rückgewinnungsrate im Beispiel: ca. 80 %. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

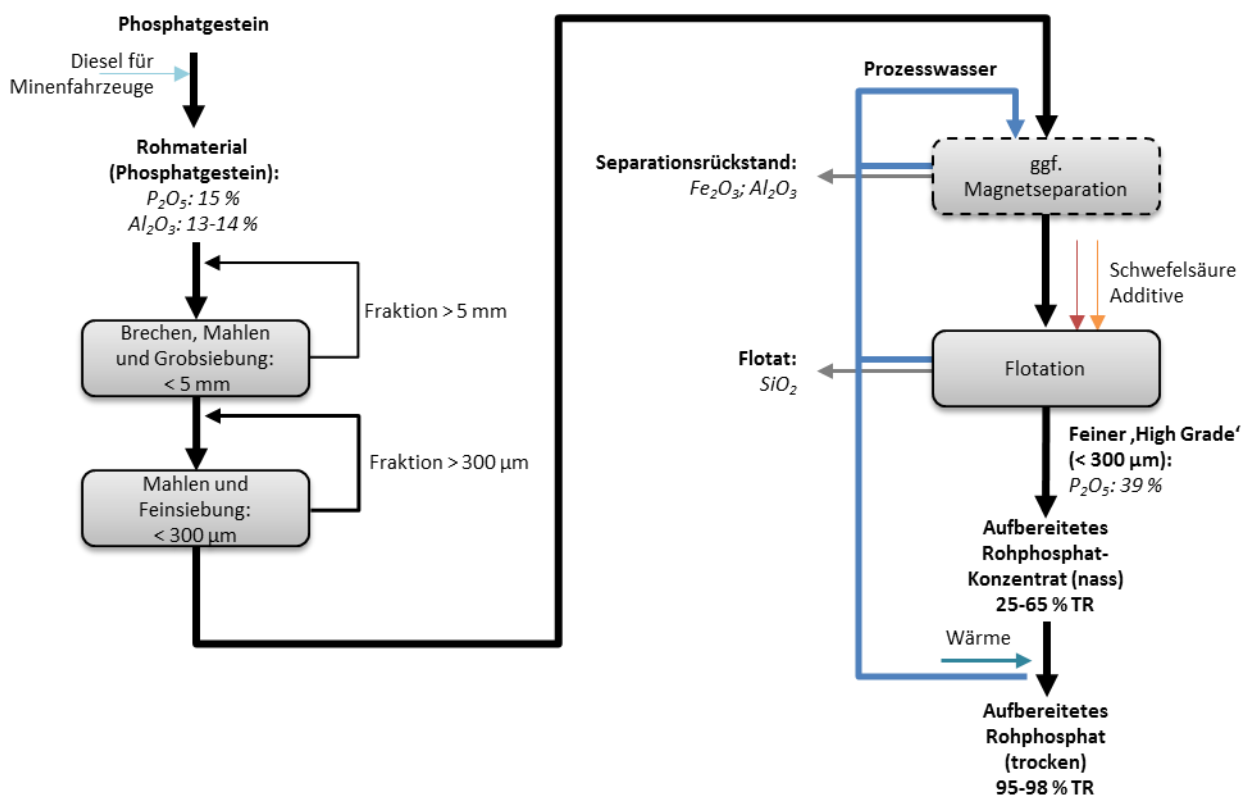
Der Prozess muss auf das jeweilige Phosphatgestein abgestimmt sein, da die „sweet-(size)-fraction“ von Mine zu Mine erheblich variiert (Lisiansky et al., 2015). Es ist hervorzuheben, dass die hier im Beispiel angenommen Kombination nicht universell auf andere Minen und Aufbereitungen übertragbar sind.

Die Trocknung des nassen Rohphosphatkonzentrats ist von der weiteren Wertschöpfungskette und den Transportwegen abhängig. Auch die Verdünnung von trockenem Rohphosphat in der nassen Fraktion zum Weitertransport in Pipelines ist Praxis. Vereinzelt kommt bei hohen Organik- und/oder Karbonat-Gehalten im Phosphatgestein im Anschluss an die Trocknung die Kalzinierung (Kalkbrennen) zum Einsatz, wobei Kohlendioxid ausgetrieben wird (siehe Kapitel 3.8). Das Produkt der Phosphaterz-

Aufbereitung – das Rohphosphat - besteht chemisch zumeist aus Fluorapatit ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$). Abbildung 3-3 zeigt beispielhaft die Aufbereitung von westafrikanischem sedimentärem Rohphosphat (Gewinnung im offenen Tagebau).

Die Gewinnung von Rohphosphat aus magmatischem Phosphatgestein ist u. U. wesentlich komplexer da das Gestein z. T. eine wesentlich geringe Konzentration aufweist (z. B. 5 % P_2O_5 in Finnland, 15 % P_2O_5 in Russland) und aus großer Tiefe (ca. 500 m) gefördert wird. In der Aufbereitung kommen ebenfalls die Verfahren der mechanischen Zerkleinerung, der Siebklassierung sowie der Flotation zum Einsatz. Im vorliegenden Beispiel (Abbildung 3-4; Kovdor Mine in Russland) kommt aufgrund höherer Gehalte an Störstoffe (Eisen- und Aluminiumoxiden) zusätzlich das Verfahren der nassen Magnetseparation zum Einsatz. Aluminium wird in dieser Verfahrensstufe abgetrennt, da die Oxide in einem Fällungskomplex mit Eisenoxiden vorliegen. Im Gegensatz zu sedimentärem Phosphatgestein gibt es keine „sweet-(size)-fraction“, d. h. es ist nicht möglich direkt durch Siebung ein Rohphosphat zu gewinnen. Die gesamte Fraktion wird nass behandelt und der Phosphatgehalt wird durch Abtrennung der Störstoffe und des Quarzsandes aufkonzentriert. In beiden Fällen (sedimentär und magmatisch) können die Prozesswasserkreisläufe nahezu vollständig geschlossen werden. Dies kann unterschiedliche Beweggründe haben. Im Maghreb-Raum bzw. im Nahen Osten ist dies aufgrund des Wasserstresses ein ökonomischer Faktor. Die finnische Mine verfügt aufgrund der hohen Umweltauflagen über eine mehrstufige Wasseraufbereitung. (Eurochem, 2016; YARA, 2016)

Abbildung 3-4: Schematische Darstellung einer möglichen Aufbereitung von magmatischem Phosphatgestein



Beispiel Kovdor-Mine, Russland. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.3 Phosphorsäureherstellung

Die Herstellung von Phosphorsäure aus aufbereitetem Rohphosphat(-Konzentrat) erfolgt grundlegend nach zwei nasschemischen Verfahrensprinzipien:

- ▶ das Dihydrat-Verfahren und
- ▶ das Hemihydrat-Verfahren.

Die Bezeichnungen „di“ (deutsch: zwei) und „hemi“ (deutsch: halb) beziehen sich dabei auf Hydratisierungsstufen des Calciumsulfats, welches bei der Reaktion von Rohphosphat mit Schwefelsäure und Wasser entsteht. Neben diesen beiden grundlegenden Verfahren gibt es auf diesen beiden basierend weiterentwickelte Mischverfahren und andere Aufschluss-Verfahren, welche jedoch alle nur in geringem Maße Anwendung finden (siehe Alternativen in Kapitel 3.8).

Daneben gibt es einige trockene (thermische) Verfahren zur Herstellung von technischer Phosphorsäure aus weißem Phosphor (P_4), welcher zu Di-Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) verbrannt und anschließend in Wasser absorbiert werden kann. Da diese Verfahren eher auf die Produktion von weißem Phosphor oder thermischer Phosphorsäure und damit auf eine Reihe von nicht-Düngemittel-relevanten Anwendungen zielen, wird auf diese Verfahren nicht weiter eingegangen.

Schätzungen zufolge wird über 96 % der weltweit hergestellten Phosphorsäure mittels nasschemischer Verfahren hergestellt (US EPA, 1996); dabei entfallen ca. 80 % auf das Dihydrat-Verfahren und etwas weniger als 20 % auf das Hemihydrat-Verfahren (Becker, 1989).

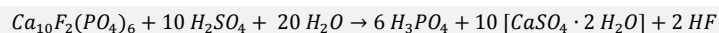
3.3.1 Dihydrat-Verfahren

Das Dihydrat-Verfahren besteht im Wesentlichen aus drei Reaktionsschritten (Abbildung 3-5):

- ▶ die Reaktion sowie Reife von Rohphosphat mit Schwefelsäure,
- ▶ die Filtration (Trennung von Phosphorsäure und Dihydrat (Gips)) und
- ▶ die Aufkonzentration der Phosphorsäure.

Bei der exothermen Reaktion von Rohphosphat und Schwefelsäure entsteht ein Nassschlamm, welcher durch den Einspritzkühler auf einem Temperaturniveau von 70-80 °C gehalten wird, um Dihydrat auszufällen (EFMA, 2000a). Die Entgasung des Nassschlammes dient vorwiegend der Prozessstabilität (Pumpfähigkeit des Nassschlammes). Die beim Verfahren entstehende schwache Phosphorsäure (ca. 40 % H_3PO_4) wird mittels Unterdruck-Filtration vom Dihydrat befreit und zum Teil zum Reaktionsbehälter zurückgeführt, um den Verbrauch an Schwefelsäure und die Entstehung von Dihydrat zu minimieren. (EC, 2007)

Formel 1

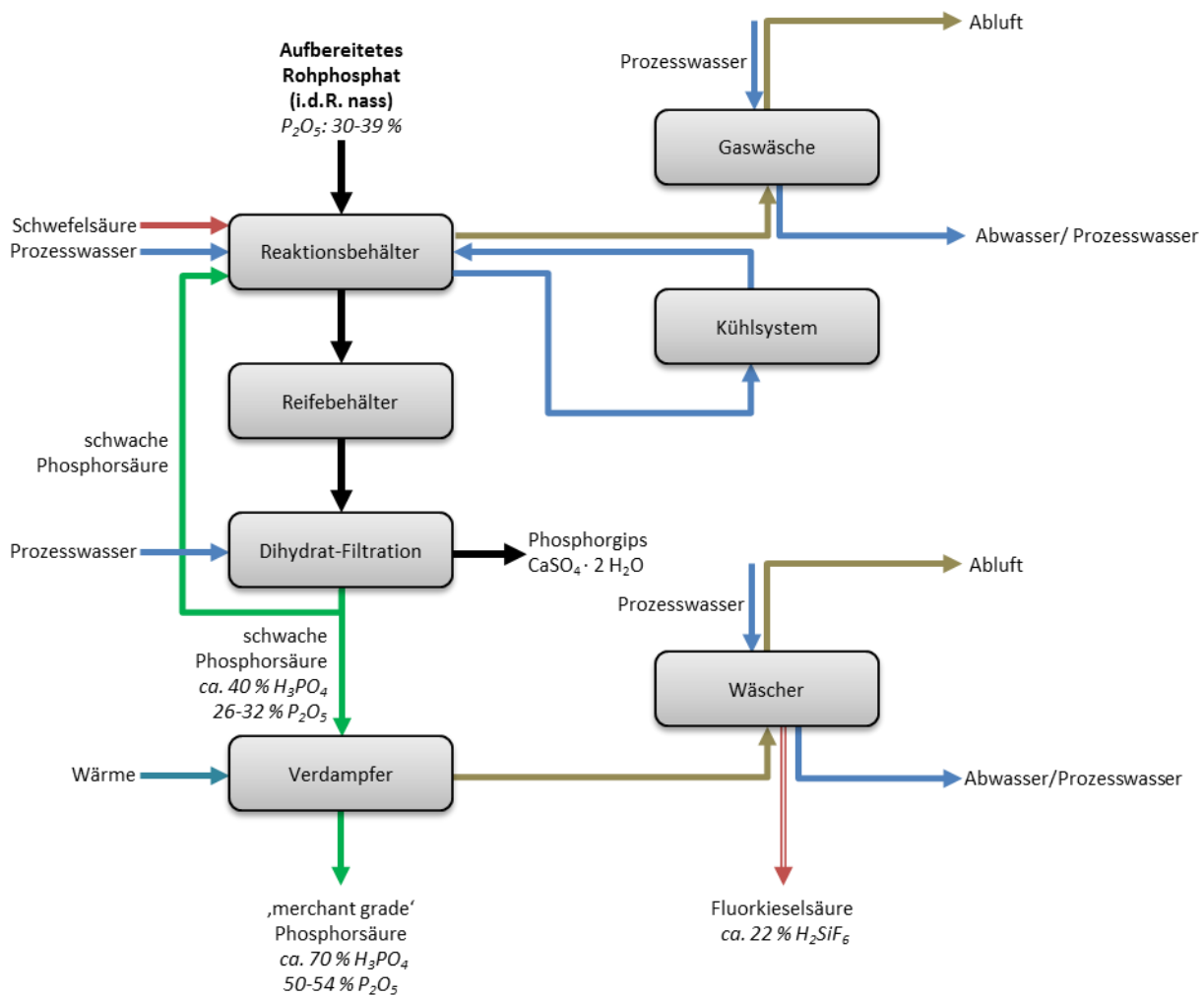


Die aus dem Zyklus ausgeschleuste Phosphorsäure wird i. d. R. mit Vakuumverdampfern aufkonzentriert. Hierbei entgast u. a. Flusssäure (HF), welche im anschließenden Wäscher als Nebenprodukt in Form von Fluorkieselsäure (H_2SiF_6) zurückgewonnen wird (Althaus et al., 2007).

Das Dihydrat-Verfahren ist durch Folgendes gekennzeichnet (EC, 2007):

- ▶ die Verarbeitung von nassen und trockenen Rohphosphaten unterschiedlicher Qualitäten, wobei grobkörniges Rohphosphat feingemahlen werden muss,
- ▶ einer hohen Betriebsstabilität (durch niedrige Temperaturen, einfaches Anfahren und Herunterfahren des Prozesses),
- ▶ einer energieintensiven Aufkonzentrierung der relativ schwachen Säure und
- ▶ einer Gewinnungsrate von ca. 94-96 % P_2O_5 mit einer Nebenkristallisation von Phosphat im Dihydrat (ca. 1 % H_3PO_4).

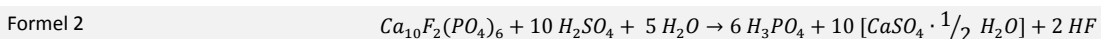
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Phosphorsäureherstellung nach dem Dihydrat-Verfahren



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.3.2 Hemihydrat-Verfahren

Im Gegensatz zum Dihydrat-Verfahren wird das Hemihydrat-Verfahren bei höheren Temperaturen (ca. 100 °C) betrieben, sodass Hemihydrat (Bassanit) kristallisiert (EFMA, 2000a). Das Verfahren erfordert prinzipiell geringere Wassergehalte als das Dihydrat-Verfahren, sodass i. d. R. trockenes Rohphosphat verwendet wird (Patyk und Reinhardt, 1997). Da Hemihydrat-Kristalle instabiler sind, kann es bereits vor der Abtrennung in der Filtrationsstufe zur Dihydrat-Bildung kommen, was aufgrund der geringen Prozesswasserzugabe des Verfahrens zu vermeiden ist. Daher wird die Säure erst im Reifebehälter direkt vor der Filtration zugegeben, während der Aufschluss im Reaktionsbehälter mit dem auf ca. 100°C temperiertem Nassschlamm erfolgt (Abbildung 3-6). Fluorbestandteile gasen im Gegensatz zum Dihydrat-Verfahren bereits vor der Filtration aus. Aufgrund der geringen Wassergehalte im Verfahren entsteht eine bereits höher konzentrierte Phosphorsäure (ca. 60 % H_3PO_4), welche über die Filtration vom Hemihydrat getrennt wird und ggf. weiter aufkonzentriert werden kann. (EC, 2007; EFMA, 2000a; UBA, 2007)

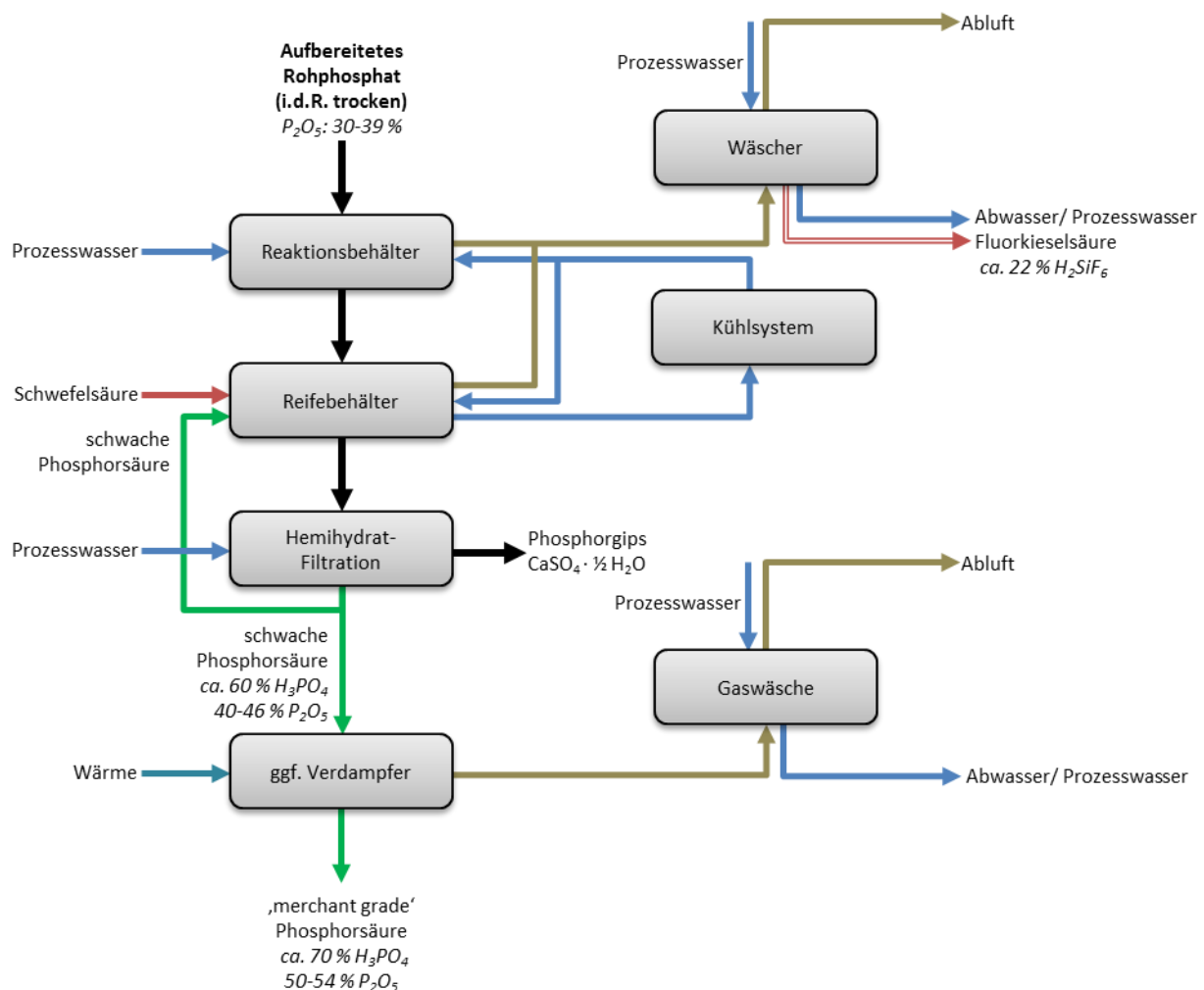


Das Hemihydrat-Verfahren charakterisiert sich durch die folgenden Eigenschaften (EC, 2007):

- Die Möglichkeit einer Verarbeitung trockener (grober) Rohphosphate unterschiedlicher Qualitäten, deshalb ist kein weiteres Mahlen notwendig,

- ▶ hohe Betriebsanforderungen (hohe Temperatur, spezielle Legierungen für Reaktoren, sowie Gefahr der Dihydratbildung vor der Filtration und Verhinderung der Fällung durch Zugabe von Scalinginhibitoren),
- ▶ eine relativ starke Säure reduziert oder verhindert die Möglichkeit einer nachfolgenden Aufkonzentrierung,
- ▶ eine höhere Reinheit der Säure im Gegensatz zum Dihydrat-Verfahren, da eine stärkere Einbindung von Sulfat, Aluminium und weiteren Störstoffen in das Hemihydrat stattfindet und
- ▶ eine Gewinnungsrate von ca. 90-94 % P_2O_5 mit einer Nebenkristallisation von Phosphat im Hemihydrat (ca. 1,5 % H_3PO_4), welches daher saurer ist als beim Dihydrat-Verfahren.

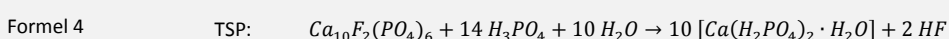
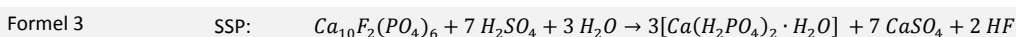
Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Phosphorsäureherstellung nach dem Hemihydrat-Verfahren



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

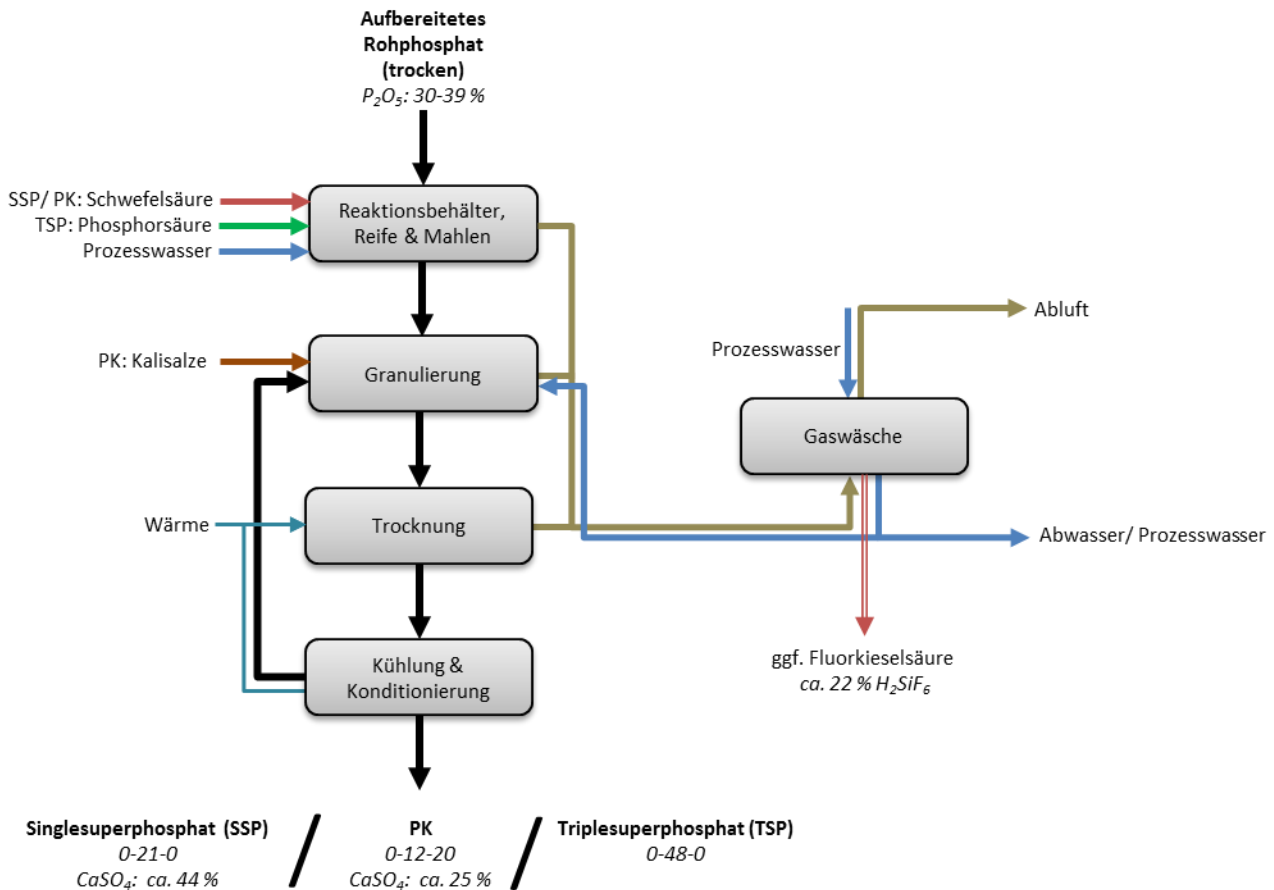
3.4 Superphosphat- und PK-Düngerherstellung

Die Herstellung von Superphosphaten erfolgt durch den Säureaufschluss von trockenem Rohphosphat, wobei aus dem wasserunlöslichen tertiären Phosphat (des Fluorapatits) ein wasserlösliches primäres Calciumphosphat hergestellt wird (Abbildung 3-7).



Die Reaktion beider Prozesse erfolgt relativ schnell und die Produkte Calciumdihydrogenphosphat-Monohydrat (und Gips bei SSP) verfestigen sich schnell. Beide Reaktionen sind exotherm, wobei die Wärme später zur Produkttrocknung verwendet werden kann. Die Produkte werden gemahlen und anschließend ggf. mit Waschwasser in gewünschter Körnung granuliert und anschließend getrocknet. Die Fluoride aus dem Apatit entweichen über die Abluft (EC, 2007): Zum Prozessschritt der Granulierung können zusätzlich Kalisalze zugegeben um einen PK-Dünger (auf SSP-Basis) herzustellen.

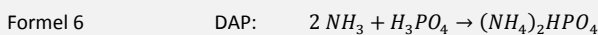
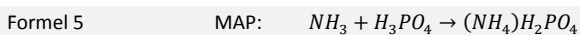
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung der Superphosphat und PK-Düngerherstellung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

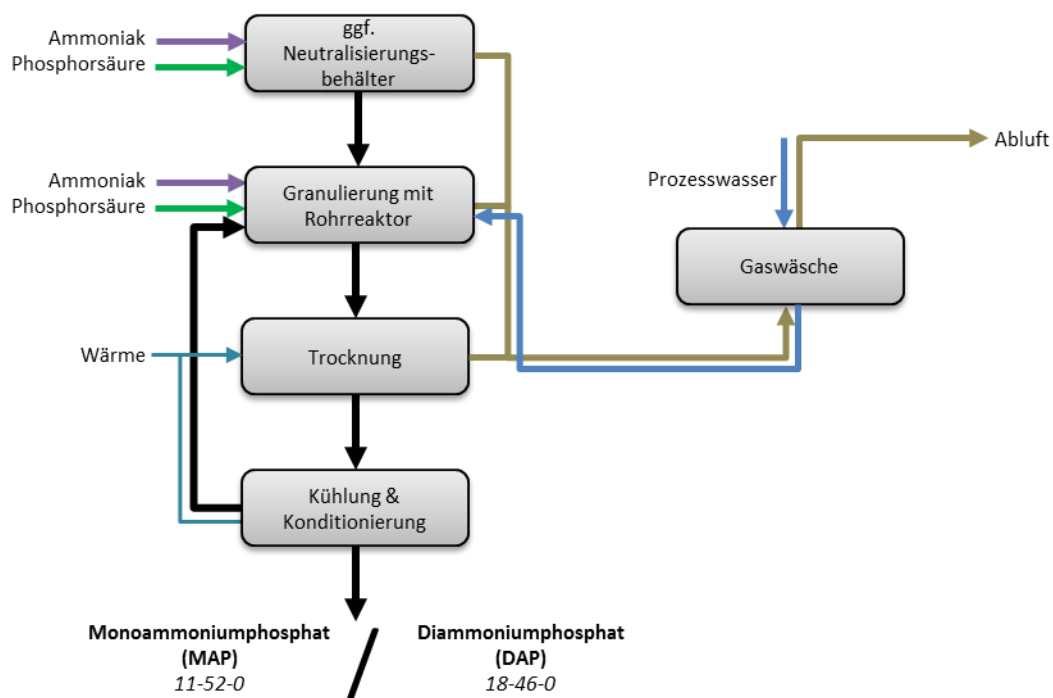
3.5 Ammoniumphosphatherstellung

Die Herstellung von Ammoniumphosphaten erfolgt durch die Neutralisation der Phosphorsäure mit Ammoniak, wobei je nach Mischverhältnis ein primäres Phosphat (das Monoammoniumphosphat (MAP)) oder ein sekundäres Phosphat (das Diammoniumphosphat (DAP)) entsteht.



Die Reaktion findet entweder in einem Neutralisierungsbehälter und/oder in einem Rohrreaktor statt. Das Ammoniumphosphat-Konzentrat wird anschließend granuliert, getrocknet und konditioniert (Tunks, 2010). Die Prozesswässer aus der Gaswäsche können vollständig in das Produkt überführt werden, sodass keinerlei Abwässer bei dem Prozess entstehen.

Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der Ammoniumphosphatherstellung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.6 Herstellung von NP- und NPK-Düngern nach der Mixed Acid Route

Die Herstellung von Mehrnährstoffdüngern erfolgt durch die Mischung verschiedener Säuren bzw. Basen. Im Bereich der phosphathaltigen Mehrnährstoffdünger wird bei der „mixed acid route“ der Phosphatgehalt zumeist über die Zugabe von Phosphorsäure gewährleistet. Wahlweise werden Basen und andere Säuren dem Prozess zugegeben. Im Folgenden werden zwei Prozesse genauer betrachtet:

- ▶ die NP- und NPK-Herstellung mittels Rohrreaktoren (Weiterverarbeitung von Phosphorsäure) und
- ▶ die NP- und NPK-Herstellung mittels Granulierungstrommel (Weiterverarbeitung von i. d. R. Ammoniumphosphaten).

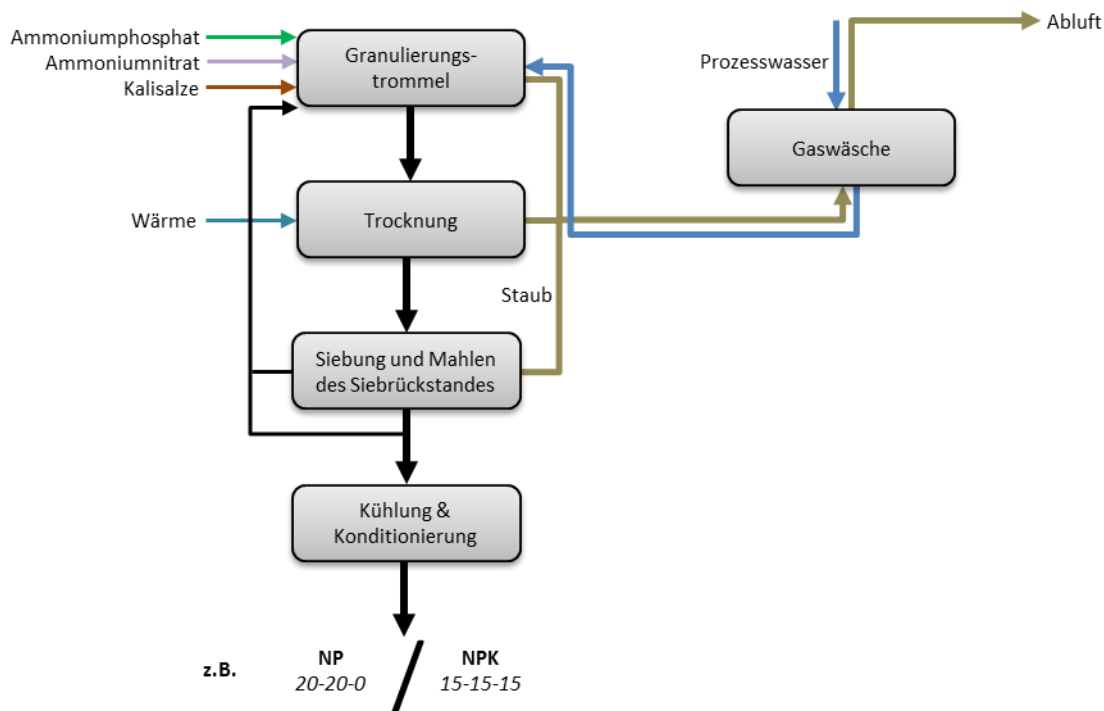
3.6.1 NP- und NPK-Herstellung mittels Rohrreaktor-Systemen

Prinzipiell werden verschiedene Säuren, Basen und Salze (nach Bedarf) in einem oder zwei in die Granulierung oder die Trocknung integrierten Rohrreaktor(en) neutralisiert. Das getrocknete Granulat wird gesiebt, wobei der Siebrückstand nach dem Mahlen mit einer Teilfraktion des Siebgutes zurück zur Granulierung geführt wird. Das verbleibende Siebgut wird gekühlt und konditioniert. (EFMA, 2000c)

3.6.2 NP- und NPK-Herstellung mittels Granulierungstrommel

Analog zur Herstellung in den Rohrreaktoren Prozess mit Rohrreaktor-Systemen werden verschiedene Säuren, Basen und Salze in einer Granulierungstrommel zusammengemischt. Im Gegensatz zu den Rohrreaktoren werden als Phosphatquelle Ammoniumphosphate zugegeben, welche durch Zugabe verschiedener Stickstoff- oder Kaliderivate zu NP- und NPK-Düngern weiterverarbeitet werden (faktisch ein physikalischer Blend). Im Fall der Erhöhung des Stickstoffgehalts von Ammoniumphosphaten wird im Englischen auch der Terminus „Ammoniation“ für den Prozess verwendet. Im Anschluss an die Granulierung wird das Produkt getrocknet. Die weitere Verarbeitung findet analog zur Mehrnährstoffdüngerherstellung in Rohrreaktoren statt. (EFMA, 2000c)

Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der NP- und NPK-Herstellung mittels Verwendung von Ammoniumphosphaten



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

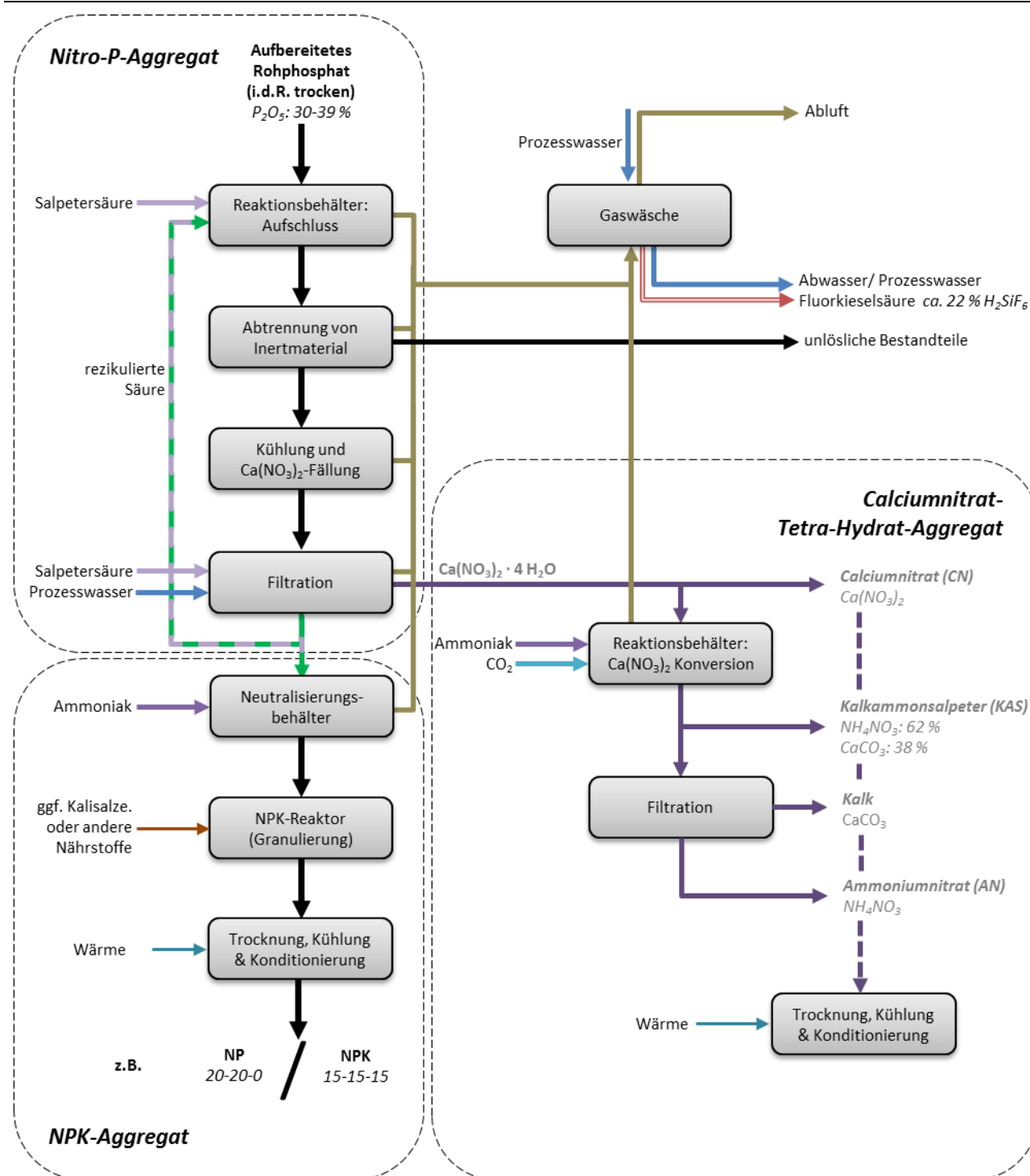
3.7 Nitrophosphatrouten

Die Nitrophosphatrouten wird auch als Odda-Prozess bezeichnet und ist ein integrierter Prozess der Rohphosphatverarbeitung und Düngerherstellung, wobei einerseits NP- und NPK-Dünger und andererseits verschiedene N- und Kalkdünger hergestellt werden. Im Gegensatz zu den klassischen Rohphosphataufschlüssen mit Schwefelsäure entstehen keine global relevanten Abfallmengen (wie z. B. der Phosphorgips). Der Prozess wird u. a. in Belgien, Norwegen und Österreich, also prinzipiell in Ländern mit hohen Umweltstandards, angewandt und ist aufgrund der Düngemittelimporte aus diesen Ländern nach Deutschland, auch für den deutschen Markt relevant (schätzungsweise 12 % des Gesamtphosphats in Deutschland). Der Prozess kann prinzipiell mit Rohphosphat-Konzentrat (nass) oder trockenem Rohphosphat betrieben werden. In der Praxis (innerhalb der EU) wird der Prozess aufgrund des vorangehenden Transportweges i. d. R. mit trockenem Rohphosphat betrieben.

Der Prozess kann in drei Aggregate unterteilt werden (Abbildung 3-10) (EFMA, 2000b):

1. das **Nitro-P-Aggregat**, welches dem Aufschluss des Rohphosphats dient, wobei Nitrophosphorsäure und Calciumnitrat-Tetra-Hydrat (CNTH) entstehen.
2. das **NPK-Aggregat**, in dem die Nitrophosphorsäure zu NP-/NPK-Düngern weiterverarbeitet wird und
3. das **Calciumnitrat-Tetra-Hydrat-(CNTH)-Aggregat**, in dem das CNTH wahlweise zu Calciumnitrat, Kalkammonsalpeter oder Kalk und Ammoniumnitrat weiterverarbeitet wird.

Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der Düngemittelproduktion nach der „Nitrophosphatrouten“ mit variablen Nebenprodukten

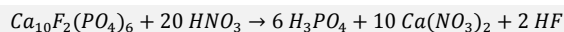


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.7.1 Nitro-P-Aggregat

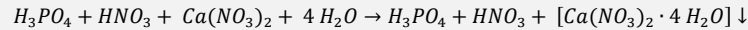
Der Aufschluss von Rohphosphat mit Salpetersäure (60 % HNO_3) ist exotherm, wobei auch Fluorwasserstoff und Stickoxide entstehen. Die Bildung der Stickoxide hängt von den reduktiven Bestandteilen des Rohphosphats ab und kann durch die Zugabe von Additiven reduziert werden. Die Temperatur des Prozesses wird auf 70 °C gehalten, um Korrosion zu vermeiden. (EFMA, 2000b)

Formel 7



Die Säure wird anschließend mittels Lamellenabscheidern, Hydrozyklonen oder Zentrifugen von den unlöslichen Bestandteilen (vorwiegend Sand und Eisenverbindungen) befreit. Anschließend wird die Säure auf 0° C gekühlt, sodass Calciumnitrat ausgefällt wird. Unter Zugabe von Wasser bildet sich Calciumnitrat-Tetra-Hydrat (CNTH), welches abfiltriert werden kann. (EFMA, 2000b)

Formel 8



Es entstehen die Nitrophosphorsäure (eine Mischung aus Salpeter- und Phosphorsäure) sowie CNTH. Teile der Säure werden prozessintern zum Aufschluss wiederverwendet. Nitrophosphorsäure besteht typischerweise zu ca. 33 % aus Wasser, zu ca. 32 % aus Phosphorsäure, zu ca. 27 % Salpetersäure und zu ca. 4 % aus Calcium (EFMA, 2000b).

3.7.2 NPK-Aggregat

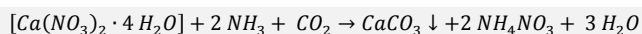
Die Weiterverarbeitung der Säure zu Düngern erfolgt analog zu den Verfahren der „mixed acid route“. Eine Produktion von „reinen“ Ammoniumphosphaten oder Superphosphaten oder PK-Düngern ist allerdings nicht möglich, da die Säure hohe Mengen an Nitrat-Stickstoff enthält. Zunächst wird die Säure mit Ammoniak neutralisiert. Anschließend werden wahlweise Kalisalze oder andere Nährstoffe (z. B. Schwefel) zugegeben, die Lösung wird getrocknet und die Fällungsprodukte konditioniert. (EFMA, 2000b)

3.7.3 CNTH-Aggregat

Für die Weiterverarbeitung des CNTH bestehen verschiedene Möglichkeiten (EFMA, 2000b):

- ▶ die direkte Weiterverarbeitung durch Trocknung und Konditionierung des Calciumnitrats und Verwendung als Dünger und
- ▶ die Umwandlung von CNTH mit einer Mischung aus Ammoniak und Kohlendioxid (Synthesegas aus dem Haber-Bosch-Prozess zur Ammoniakherstellung) zu N-armen Kalkammonsalpeter (KAS; 22 % N), bzw. anschließende Trennung von KAS in Kalk und Ammoniumnitrat (AN) und deren Weiterverarbeitung.

Formel 9



Bei letzterem Verfahren ist die direkte Verwendung des N-armen KAS möglich, da der garantierte Mindestgehalt von 22 % N erreicht wird. Jedoch werden des Öfteren auch Kalk und AN separiert und anschließend wieder in einem anderen Mischungsverhältnis zu KAS (27 % N) zusammengemischt oder der N-Gehalt des N-armen KAS wird durch Zugabe von AN erhöht. (EFMA, 2000b)

3.8 Weitere Verfahrensoptionen entlang der Prozesskette

Zu diesen in der Praxis großtechnisch vielfach angewendeten Verfahren werden im Wesentlichen zwei Optionen hinsichtlich einer Optimierung vermehrt diskutiert:

- ▶ eine höhere Effizienz bei der Phosphorsäureherstellung bei Aufschlüssen mit Schwefelsäure und demzufolge eine Verringerung des Säuregehaltes im Gips, was eine Verwertung des Gips als Baustoff ermöglicht und
- ▶ eine zusätzliche Schwermetallentfernung – speziell Cadmiumentfernung – entlang der Prozesskette (d. h. entweder bei der Rohphosphat-Aufbereitung oder bei der Phosphorsäureherstellung).

Im Folgenden werden verschiedene Verfahrensansätze kurz vorgestellt.

3.8.1 Mischverfahren aus Di- und Hemihydrat-Verfahren

Die Mischverfahren stellen Weiterentwicklungen aus den Di- und Hemihydrat-Verfahren da, wobei zunächst Hemihydrat hergestellt wird und dieses als Dihydrat gefällt wird bzw. umgekehrt. Zudem wird nach Anzahl der Filtrationen unterschieden (EFMA, 2000a) (EC, 2007):

- ▶ Beim **Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit einstufiger Filtration (HDH-1)** werden zunächst Hemihydrat-Bedingungen (wenig Wasser, 100 °C) gefahren; anschließend wird das Hemihydrat unter Zugabe von Wasser zu Dihydrat umkristallisiert (80 °C) und der Gips von der Phosphorsäure abfiltriert. Die Konzentration der Phosphorsäure ist mit über 40 % H_3PO_4 etwas höher als beim Dihydrat-Verfahren. Das Filtrat wird in den Aufschlussreaktor zurückgeführt.
- ▶ Beim **Hemi-dihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration (HDH-2)** werden ebenfalls zunächst Hemihydrat-Bedingungen (wenig Wasser, 100 °C) gefahren; anschließend wird Phosphorsäure mit einer Konzentration mit über 60 % H_3PO_4 (etwas höher als beim Hemihydrat-Verfahren) über den 1. Filter abfiltriert; das Hemihydrat wird anschließend unter Zugabe von Wasser zu Dihydrat umkristallisiert (80 °C) über den 2. Filter abfiltriert. Das Filtrat wird in den Aufschlussreaktor zurückgeführt.
- ▶ Beim **Di-hemihydrat Umkristallisationsverfahren mit zweistufiger Filtration (DHH)** werden zunächst Dihydrat-Bedingungen (80 °C) gefahren; anschließend wird Phosphorsäure mit einer Konzentration von etwa 50 % H_3PO_4 (deutlich höher als beim Dihydrat-Verfahren) über den 1. Filter abfiltriert. Das Dihydrat wird anschließend durch Erwärmung (Entzug von Wasser) zu Hemihydrat umkristallisiert (100 °C) und über den 2. Filter abfiltriert. Das Filtrat wird in den Aufschlussreaktor zurückgeführt.

Prinzipiell lassen sich alle Mischverfahren sowie weitergehende Entwicklungen durch folgende Eigenschaften charakterisieren (EC, 2007):

- ▶ hohe Betriebsanforderungen (Hemihydrat-Bedingungen, wenig Wasser, 100 °C),
- ▶ hohe Kapitalkosten durch Komplexität der Verfahren,
- ▶ höhere Gewinnungsraten von ca. 97-99 % P_2O_5 , gegenüber dem Dihydrat-Verfahren (94-96 %) oder dem Hemihydrat-Verfahren (90-94 %) und
- ▶ höhere Reinheit von Dihydrat- bzw. Hemihydrat; deutlich geringere Nebenkristallisation von Phosphat (weniger als 0,3 % H_3PO_4), was eine Vermarktung des Gipses als Baustoff ermöglicht.

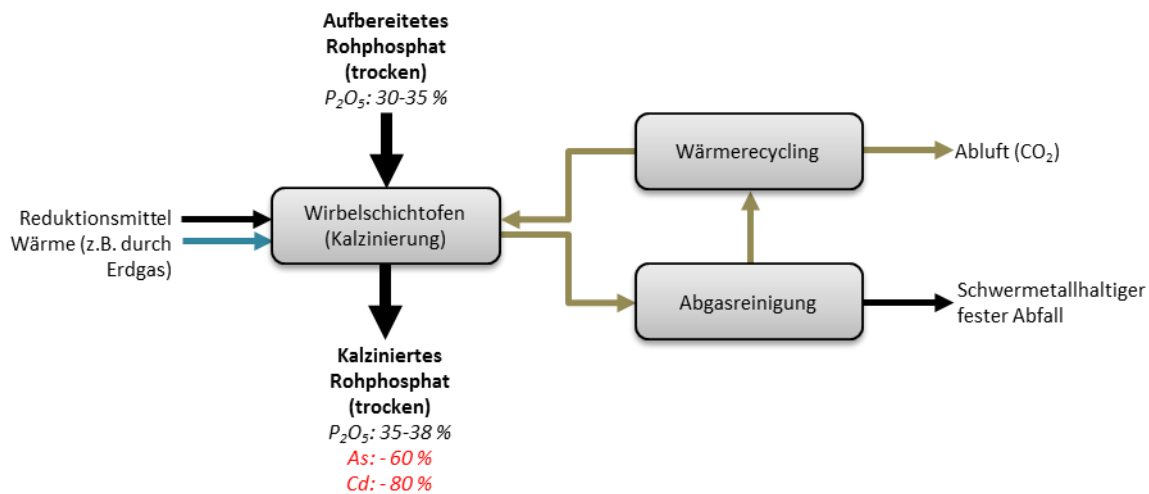
Tatsächlich ist eine Vermarktung des Gipses, selbst wenn diese technisch möglich ist, unwahrscheinlich, da die Produktionsmengen an Gips derzeit den Bedarf weit übersteigen und eine Verwertung zumeist ökonomisch unrentabel ist. Die etwas höheren Gewinnungsraten bezogen auf P_2O_5 rechtfertigen die höheren Kosten dieser Verfahren unter ökonomischen Gesichtspunkten derzeit nicht ausreichend, sodass diese kaum Anwendung finden.

3.8.2 Kalzinierung des Rohphosphats

Sofern sedimentäres Rohphosphat einen hohen Organik- und/oder Karbonat-Gehalt aufweist, kann das sog. Kalkbrennen (größer 800 °C) als weiterer Aufbereitungsschritt zum Einsatz kommen. Dabei wird neben Kohlendioxid auch Fluorid entfernt, was eine Abscheidung bei der Phosphorsäureherstellung z. T. überflüssig macht. Bei reduzierenden Bedingungen kommt es zudem zur teilweisen Austreibung von Cadmium und Arsen. Das mit Schwermetallen angereicherte Rauchgas wird in einer Rauchgasreinigung behandelt und die Schwermetalle werden abgeschieden. Das Verfahren der Schwermetallentfernung kann somit bei existierenden oder geplanten Kalzinierungsanlagen für Rohphosphat sehr kostengünstig integriert werden. Das Temperaturprofil des Prozesses liegt bei 850-1.000 °C. Der Prozess stellt somit eine Modifikation des für Klärschlammaschen entwickelten AshDec-Verfahrens

dar (Hermann und Orth, 2014) (Abbildung 3-11). Das Verfahren wird z. Z. nicht im großtechnischen Maßstab angewandt, da dies gesetzlich i. d. R. nicht erforderlich ist.

Abbildung 3-11: Schematische Darstellung der Cadmiumentfernung bei der Kalzinierung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Hinsichtlich möglicher Vorteile oder Einschränkungen durch die Kalzinierung für die Weiterverarbeitung können folgende Aussagen getroffen werden (Hermann und Orth, 2014):

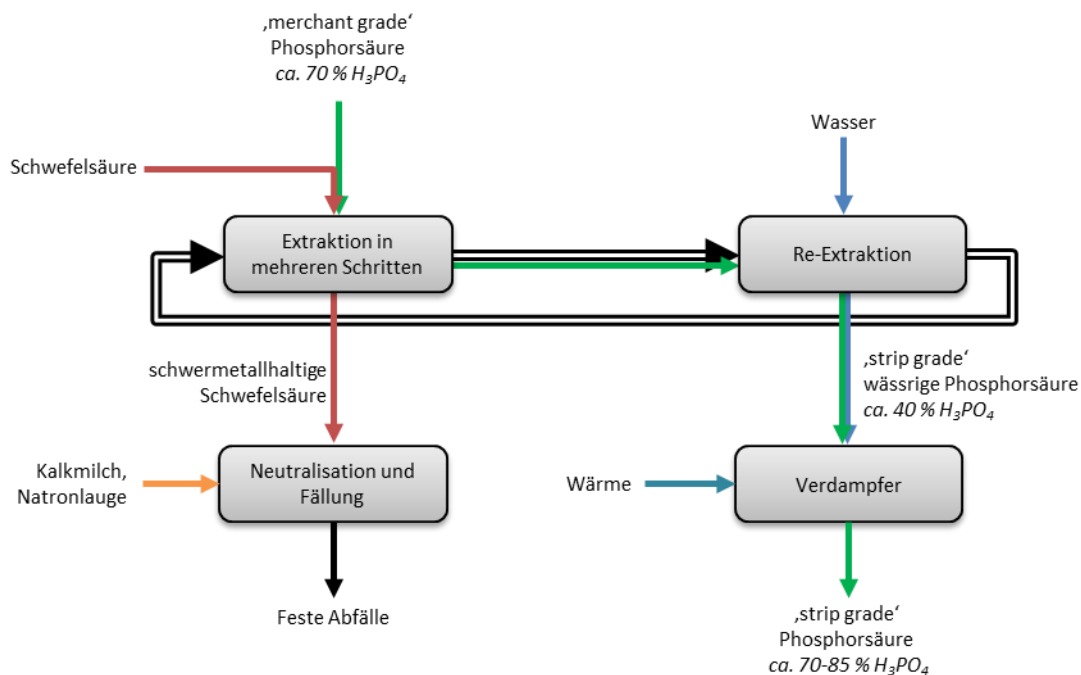
- ▶ Der P_2O_5 -Gehalt nimmt wegen des Austreibens der Karbonate und der Umsetzung der Organik in dem Ausmaß zu, wie Karbonate und Organik im Rohphosphat enthalten sind.
- ▶ Organische und karbonatische Verunreinigungen führen zu Komplikationen in der Verarbeitung, wie z. B. Schäumen, die nach der Kalzinierung nicht mehr auftreten.
- ▶ Die Partikelgröße bzw. Partikeloberfläche nimmt mit zunehmender Temperatur ab, was zu einer geringeren Reaktivität führen kann (nur relevant für die Verarbeitung mit H_2SO_4).

3.8.3 Aufreinigung der Phosphorsäure durch Solvent-Extraktion

Es gibt diverse Möglichkeiten der Phosphorsäure-Aufreinigung mittels Solvent-Extraktion. Das im folgenden Abschnitt beschriebene Verfahren zielt auf eine hohe Gewinnungsrate an technischer Phosphorsäure („technical/strip grade“) ab. Zunächst wird der Phosphorsäure (ca. 70 % H_3PO_4) Schwefelsäure zugegeben. Anschließend erfolgt die Extraktion der Phosphorsäure in einem organischen Lösemittel (z. B. iso-Propanol) in mehreren Schritten. Die Zugabe von Schwefelsäure beschleunigt den Stoffübergang der Phosphorsäure in die organische Phase, während die in der Säure enthaltenen Schwermetalle mit der Schwefelsäure in der wässrigen Phase bleiben. Die schwermetallhaltige Schwefelsäure wird anschließend unter Zugabe von Basen (Kalkmilch bzw. Natronlauge) neutralisiert und gefällt, wobei die Schwermetalle in das Fällungsprodukt (Gips und Natriumsulfat) eingebunden werden. Dieser schwermetallhaltige Abfall ist in einer Deponie zu entsorgen.

Die Phosphorsäure wird aus der organischen Phase mit Wasser zurück extrahiert, wobei dies ebenfalls aufgrund der geringen Dichteunterschiede der beiden Phasen in mehreren Schritten erfolgt. Die zurückgewonnene Säure ist schwermetallarm/-frei und wird als „strip grade“ Phosphorsäure bezeichnet. Durch die Re-Extraktion in Wasser ist die Phosphorsäure auf etwa 40 % H_3PO_4 verdünnt und muss abermals vor dem Gebrauch eingedampft werden.

Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Phosphorsäure-Aufreinigung durch Solvent-Extraktion



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.8.4 Weitere Verfahren

Während der Produktion oder im Anschluss an die Produktion von Phosphorsäure sind folgende Aufbereitungsschritte denkbar, diese werden jedoch im Hinblick auf den Einsatz als Düngemittel nicht (oder nur im Einzelfall) angewandt:

- **(Mit-)Fällung von Schwermetallen** (in den Gips) durch Zugabe von Sulfiden oder anderen Additiven bei der Phosphorsäureherstellung: Verschiedene Studien (Abdalbake und Shino, 2004) (Mousa et al., 2013) beschreiben die Möglichkeit der (Mit-)Fällung von Schwermetalle, der sogenannten Schwefelwasserstoffgruppe (u. a. auch As, Cu, Pb und Cd), welche schwerlösliche Sulfide bilden. In der Praxis ist dies jedoch nur bedingt anwendbar, da (I) je nach Metall unterschiedliche Fällungserträge bei verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Konzentration der Säure) vorliegen und (II) höhere Sulfid-Konzentrationen (der Größenordnung 10^{-3} kg/kg) erforderlich sind, um die Schwermetall-Konzentrationen (der Größenordnung 10^{-6} - 10^{-4}) entscheidend zu reduzieren, was dazu führt, dass die Säure mit Sulfiden (und ggf. anderen Kationen) angereichert wird (Abdalbake und Shino, 2004).
- **Andere Verfahren mit Solvent-Extraktion** zur Schwermetallentfernung/Aufreinigung bzw. auch Schwermetallanreicherung von Phosphorsäure mit organischen Lösemitteln im Anschluss an die Phosphorsäureherstellung: Im Bereich der Extraktionsverfahren gibt es vielfältige Verfahrensvarianten (siehe oben). Weit verbreitet ist die Aufreinigung zu technischer Phosphorsäure im Nebenstrom, wobei eine geringere Gewinnungsrate technischer Phosphorsäure erreicht wird. Dies erfordert weniger Stufen bei der Extraktion. Die schwermetalhaltige Rest-Phosphorsäure wird dem Hauptstrom, der „Düngemittelsäure“ zugegeben, d. h. die Schwermetalle werden in der Düngemittelsäure angereichert (auch Splitting-Prozess genannt) (Althaus et al., 2007; Kijkowska et al., 2002).
- Aufreinigung von Phosphorsäure mit **Kationenaustauschern** im Anschluss an die Phosphorsäureherstellung: Die Verfahren ähneln prinzipiell dem 2. Filtrations-/Kationenaustausch-Prozess des Salzsäureverfahrens, welcher auch bei der Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammaasche (nach dem EcoPhos-Phosphorsäureverfahrens) angedacht ist. In verschiede-

nen Kationenaustauschern werden Schwermetalle gebunden. Die Regeneration der Austauscher erfolgt über eine stärkere Säure (z. B. Salzsäure), wobei diese durch verschiedene Verfahren (z. B. Destillation oder Nanofiltration) im Prozess recycelt werden kann. Der verbleibende Metallchlorid-Rückstand wird eingedampft und als Abfall entsorgt. Auch Kombinationsverfahren mit reaktiver Extraktion und Kationenaustauschen werden zur Herstellung technischer Phosphorsäure angewandt. (Beltz et al., 1975; de Ruijter, 2015).

- **Salzsäure-Verfahren zur Herstellung technischer Phosphorsäure:** Das Salzsäure-Verfahren der Firma Ecophos dient der Herstellung von technischer Phosphorsäure und reinem Gips bzw. Calciumchlorid aus hoch- oder minderwertigen Rohphosphaten („high grade“ bzw. „low grade“) oder Klärschlammaschen. Analog zu den oben diskutierten Mischverfahren ist eine Verwertung des Gipses oder des Calciumchlorids prinzipiell möglich. Hervorzuheben ist die Herstellung technischer Säure (eine Phosphorsäure höherer Reinheit) aus sogar minderwertigeren Rohmaterialien. Das Verfahren erfolgt prinzipiell in 5 Schritten (de Ruijter, 2015):
 1. Aufschluss des Rohphosphats in Salzsäure (50 % HCl), wobei eine saure wässrige Lösung aus Calcium-, Hydrogenphosphat- und Chlorid-Ionen entsteht.
 2. Abtrennung von Verunreinigungen (Si, Fe, Al, Schwermetalle) mittels Kationenaustauschern bzw. Filtration.
 3. Fällung und Filtration des sekundären Calciumhydrogenphosphats (auch: Dicalciumphosphat (DCP)) durch Zugabe von Kalk (Trennung von Phosphat und Chlorid-Anionen) und Wasser
 4. Optional: Fällung und Filtration von Gips aus der Calciumchlorid-Lösung mit Schwefelsäure; Regeneration der Salzsäure (50 % HCl); alternativ entsteht Calciumchlorid als Nebenprodukt
 5. Fällung und Filtration von Gips aus dem DCP mit Schwefelsäure; Herstellung der Phosphorsäure; alternativ kann das DCP auch direkt für Futter- oder Düngemittel verwendet werden.

Das Salzsäure-Verfahren bzw. seine Abwandlung zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- eine hohe Gewinnungsrate: ca. 99 % P_2O_5 ,
 - eine hohe Reinheit der Phosphorsäure (technische, schwermetallarme Säure) durch Filtrationsstufe,
 - eine hohe Reinheit des Gipses (> 99 %) bzw. des Calciumchlorids, was eine Verwertung prinzipiell ermöglicht,
 - die Zugabe von Kalk erforderlich,
 - ein 60 % höherer Säureverbrauch durch Fällung aus dem Kalk stammendes gelöstes Calcium; entsprechend höhere Gipsproduktion beim Verfahren mit Salzsäure-Recycling, bzw. zusätzliche Gipsproduktion neben dem Calciumchlorid beim Verfahren ohne Salzsäure-Recycling und
 - ein weiterer Säureverbrauch (bzw. Aufreinigung) durch Regeneration des Kationenaustauschers nötig (nicht in der Abbildung dargestellt).
- **CleanMAP-Verfahren zur Herstellung eines sauberen MAP-Düngers aus schwacher Phosphorsäure:** Der CleanMAP-Prozess der schwedischen Firma EasyMining (Eigentümer Rangells) ermöglicht die Herstellung eines sauberen schwermetallarmen Monoammonium-

phosphatdüngers, wobei das zweifache Aufkonzentrieren der Phosphorsäure nach dem Dihydratfilter und der Solvent-Extraktion entfällt. Es fallen gegenüber der Referenzkette (Phosphorsäureproduktion mittels Dihydrat-Verfahren, Solvent-Extraktion der Phosphorsäure und Monoammoniumphosphatherstellung) keine weiteren zusätzlichen Aufwendungen an (Cohen, 2017).

3.9 Zusammenfassung und Folgerungen für diese Studie

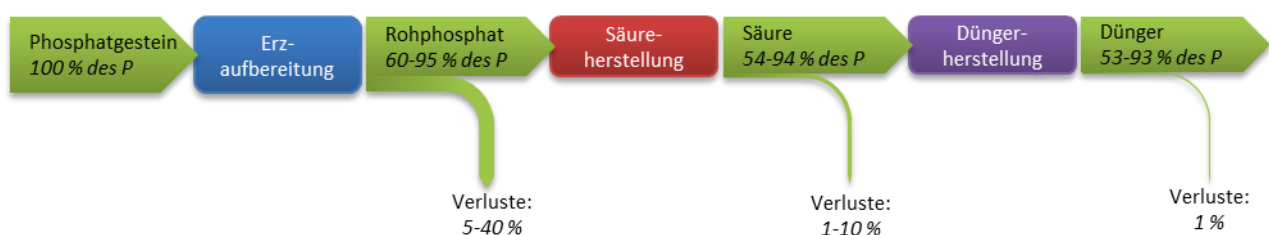
3.9.1 Prozesskette und Ertragseffizienz

Im Hinblick auf diese Studie lassen sich für die konventionelle P-Düngemittelproduktion folgende Punkte zusammenfassend feststellen:

- Im Anschluss an den Abbau von Phosphatgestein wird zur Gewinnung des Rohphosphats die mechanische Verfahrenstechnik angewandt, wobei die genaue Reihenfolge der Prozesse stark von der Qualität des Erzes abhängig ist. Bei sedimentären Phosphatgesteinen kann eine besonders P-reiche „sweet-(size-)fraction“ abgetrennt werden (Effizienz: 40-50 %); die Gewinnungsrate wird durch nasse Verfahren (Stromklassierung, Flotation) des Rückstandes erhöht (insgesamt 60-95 % Effizienz). Es stehen darüber hinaus thermische Verfahren zur Verfügung, um organische und karbonatische Verunreinigungen und z. T. Schwermetalle aus dem Rohphosphat zu entfernen, was den Phosphatgehalt im Konzentrat erhöht aber u. U. die Reaktivität gegenüber Schwefelsäure beeinträchtigt.
- Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Phosphorsäureherstellung. Die Ertragseffizienz liegt zwischen 90 und 99 %. Das dominante Dihydrat-Verfahren weist eine Effizienz von 94-96 % auf. Die Herstellung eines verwertbaren Gipses ist prinzipiell möglich, jedoch sind der Verwertung ökonomische Grenzen gesetzt. Die direkte Herstellung von technischer Phosphorsäure aus Rohphosphat ist (in o. g. Verfahren) mit höherem Säureverbrauch assoziiert. Daneben gibt es verschiedene nachgeschaltete Verfahren zur Herstellung technischer Phosphorsäure, welche im Bereich der Futtermittelindustrie Anwendung finden. Die Nitrophosphatrouten stellt als integriertes Verfahren der Säure- und Düngemittelproduktion ohne signifikante Abfallmengen (keine Gipsproduktion) aus ökologischer Sicht ein besonders interessantes Verfahren da.
- Im Bereich der Düngemittelherstellung aus Zwischenprodukten (Säuren, Rohphosphat) wurden verschiedene Produktionsmöglichkeiten und entsprechende Produkte aufgezeigt. Allgemein ist hier von hoher Effizienz (> 99 %) auszugehen. Weitergehende Alternativen wurden ebenso wie eine nachträgliche Schwermetallentfernung aus bereits verkaufsfertigen Düngemitteln nicht betrachtet, da das Potential als gering eingeschätzt wird (z. B. durch eventuelle negative Auswirkungen auf die Phosphatlöslichkeit bei nachgeschalteten Verfahren).

Werden die Gewinnungsraten bzw. Verluste entlang der Produktionskette kumuliert, so kann davon ausgegangen werden, dass etwa 70-75 % des Phosphats aus dem Phosphatgestein tatsächlich im Düngemittel landen, wobei die größten Verluste der Erzaufbereitung zuzuschreiben sind (Abbildung 3-13).

Abbildung 3-13: Kumulierte Gewinnungsraten bzw. Verluste entlang der Prozesskette



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

3.9.2 Verfahrensanteile im deutschen P-Düngemittelmarkt und der deutsche P-Durchschnittsdünger

Im Hinblick auf die in Deutschland verwendeten P-Düngemittel kann auf Basis der verfügbaren Daten (DESTATIS, 2016b; IVA, 2016) ein grober Überblick über den P-Düngemittelabsatz (Tabelle 3-1) und die P-Düngemittelimporte (Tabelle 3-2) aufgestellt werden

Tabelle 3-1: Verkauf von P-Düngern in Deutschland in t P₂O₅ für das Düngjahr 2015/16 (gerundet)

Dünger	Verkauf [t P ₂ O ₅ /a]
P-Dünger	21.900
Superphosphate	16.200
andere	5.700
NP-Dünger	200.800
NPK-Dünger	43.500
PK-Dünger	21.500
Gesamt	278.800

Daten nach (DESTATIS, 2016b; IVA, 2016): Verkauf durch Lieferung an Landwirtschaft

Tabelle 3-2: Importe von P-Düngern nach Deutschland in t P₂O₅ für das Düngjahr 2015/16 (gerundet)

Dünger	Importe* [t P ₂ O ₅ /a]	Anmerkung/ Herkunft
P-Dünger		
TSP	26.600	Vorwiegend aus den Niederlanden, Israel und Polen importiert und Produktion in Deutschland; teilweise Weiterverarbeitung zu NP bzw. PK-Düngern
andere	14.200	Rohphosphate vorwiegend aus Russland importiert; teilweise Weiterverarbeitung zu NP bzw. PK-Düngern
NP-Dünger		
MAP	14.400	Vorwiegend aus Belgien importiert
DAP	154.900	Vorwiegend aus Litauen importiert (ca. 50 %), weitere Importe vorwiegend aus Polen, Russland, Belgien und den Niederlanden
NP (20-20-0)	22.600	Vorwiegend aus Belgien und Österreich importiert, weitere Importe vorwiegend aus Polen, Russland und den Niederlanden sowie Produktion in Deutschland
NPK-Dünger	67.200	Vorwiegend aus Belgien, Österreich, Polen und den Niederlanden importiert
PK-Dünger	15.800	Vorwiegend aus den Niederlanden importiert, weitere Importe vorwiegend aus Polen sowie Produktion in Deutschland
Gesamt	315.700	

Importe aus (DESTATIS, 2016b) über Nährstoffgehalte und Menge der Ware geschätzt

Da Standorte und Verfahrensweisen einzelner europäischer Düngemittelhersteller bekannt sind (EC, 2007), können Produkt- und Verfahrensanteile für den Inlandabsatz in Deutschland für diese Studie abgeschätzt werden (Tabelle 3-3)³. Ebenso können so Rückschlüsse hinsichtlich der Transportwege und der Abfallentsorgung (Gips) für die jeweiligen Dünger und die jeweiligen Fabriken in verschiedenen Herkunftsländern miteinbezogen werden.

Zusammenfassend zeigen die Daten, dass die Anwendung von Ammoniumphosphaten (speziell DAP) mit über 60 % am Gesamtphosphatabsatz dominant. Der Marktanteil der Superphosphate ist vergleichsweise gering. Andere Mehrnährstoffdünger (ohne Ammoniumphosphate) machen etwa 30 %

³ Die Importe können mit ziemlicher Genauigkeit einzelnen Lieferanten zugeordnet werden und damit auch die Herkunftsmi-
nen der Rohphosphate.

des Absatzes am Gesamtphosphat aus. Der Anteil der Mehrnährstoffdünger, welche über die Nitrophosphatrouten hergestellt wurden, ist mit etwa 12 % relativ gering.

Hinsichtlich der nicht in der Zusammensetzung genauer definierten Mehrnährstoffdünger wurde vereinfachend für den NP-Dünger ein Nährstoffverhältnis von 20-20-0, für den NPK-Dünger ein Nährstoffverhältnis von 15-15-15 und für den PK-Dünger ein Nährstoffverhältnis von 0-12-20 angenommen. Für die Phosphorsäureherstellung kann angenommen werden, dass zu 80 % das Di- und zu 20 % das Hemihydrat-Verfahren Anwendung findet.

Tabelle 3-3: Schätzung über Produkte und Verfahren für in Deutschland abgesetzte P-Dünger

Dünger	Verfahren	Geschätzter Anteil am Gesamtphosphat in Deutschland
Rohphosphate (0-33-0)	Keines oder Teilaufschluss	2,0 %
SSP (0-21-0)	SP-Herstellung	0,5 %
TSP (0-48-0)	SP-Herstellung	5,0 %
MAP (11-52-0)	AP-Herstellung	5,0 %
DAP (18-46-0)	AP-Herstellung	56,5 %
NP (20-20-0)	„Mixed AcidRoute“ – mit AP	4,0 %
NP (20-20-0)	„Nitrophosphat Route“	4,5 %
NPK (15-15-15)	„Mixed Acid Route“ – mit AP	7,5 %
NPK (15-15-15)	„Nitrophosphat Route“	7,5 %
PK (0-12-20)	„Mixed Acid Route“ – mit SP	7,5 %

3.10 Vorangegangene Studien zu Sachbilanzen bzgl. der Düngemittelherstellung

Es gibt eine Reihe relevanter Vorarbeiten, die sich im Bereich der konventionellen Düngemittelindustrie vorwiegend auf Sachbilanz-Ebene bewegen. Ein prinzipielles Problem stellen die oft über Phosphatgehalte definierten Verbrauchs- bzw. Emissionsfaktoren dar, welche allerdings für die Düngemittelindustrie aufgrund einer relativ guten Vergleichbarkeit der Prozesse als zulässig erachtet werden. Einige wichtige Vorarbeiten in diesem Bereich werden im Folgenden kurz vorgestellt:

- Die Arbeit von (Patyk und Reinhardt, 1997) ist eine der ersten Arbeiten, in der eine umfassende Sachbilanz für diverse Düngemittel aufgestellt wurde. Die Datenlage stellt den Stand der frühen 1990er Jahre dar und ist aus heutiger Sicht insbesondere im Hinblick auf die Marktanteile verschiedener P-Dünger und die Produktionswege der Schwefelsäure überholt. Die Studie fokussiert primär auf Energie- (Strom, Dampf) und Chemikalienverbräuche, wobei im Unterschied zu den nachfolgenden Studien auch Schätzungen zu den Verbräuchen von Konditionierungsmitteln bei der Düngemittelproduktion berücksichtigt worden sind. Abschätzungen von Direktmissionen finden, wenn überhaupt, nur luftseitig statt (u. a. Staub, NH₃, N₂O, SO₂).
- Die Arbeit von (Davis und Haglund, 1999) stellt hinsichtlich der Sachbilanzen und der spezifischen Aufschlüsselung von Verbräuchen und Emissionen eine der besten Arbeiten dar. Die betrachteten Prozesse umfassen die Herstellung nahezu aller relevanten Düngemittelprodukte, sowie der entsprechenden Zwischenprodukte. Jedoch sind einige entscheidende Emissionsfaktoren und Verbräuche im Hinblick auf den heutigen Stand der Technik überholt. Im Hinblick auf die Nitro-P-Route wurde z. B. angenommen, dass Ammoniumphosphate und Ammoniumnitrate als separate Produkte produziert werden können, was nicht zutreffend ist. Die Bezeichnung Nitro-Ammoniumphosphat (8-52-0) (analog MAP oder DAP) wird hier gewählt, um den Bezug zur Nitro-P-Route deutlich zu machen, jedoch wird die zum Aufschluss notwendige Salpetersäure komplett auf das Produkt Ammoniumnitrat allokiert, sodass sich eine AP-Produktion alleinig aus Rohphosphat und aus Ammoniak in der Sachbilanz ableitet (kein Säureverbrauch). De facto kann nach der CNTH-Abtrennung die Nitrophosphorsäure nicht zur se-

paraten Produktion von Ammoniumnitraten und -phosphaten genutzt werden. Es entsteht ein geläufiger NP-Dünger (20-20-0), welcher chemisch eine Mischung aus AN und MAP/DAP darstellt, allerdings auch bei der Bilanzierung als ein Produkt behandelt werden muss.

- ▶ (EFMA, 2000a, b, c; ESA, 2000) liefern als BVT-Dokumente der Düngemittelindustrie detaillierte Prozessbeschreibungen und vereinzelte Chemikalien- und Emissionsfaktoren. Die Emissionen werden z. T. nicht quantifiziert. Im Bereich der P-Dünger sind lediglich die Komplexdünger (NPK) in ausreichender Weise dokumentiert worden, während die Produktion der Super- und Ammoniumphosphate nicht bzw. unzureichend beschrieben ist. Das BVT-Dokument der Europäischen Kommission bzw. dessen Teilübersetzung (EC, 2007) stellt ein z. T. weiterentwickeltes BVT-Dokument der Düngemittelindustrie da, wobei viele Passagen direkt übernommen wurden. Hervorzuheben sind hier Angaben zu Produktionsmengen und Anlagen innerhalb der EU, die Dokumentation von Energie- und Chemikalienverbräuchen verschiedener BVT-Prozesse sowie die Gegenüberstellung von Emissionsfaktoren verschiedener Anlagen. Eine Wirkungsabschätzung wurde nicht vorgenommen.
- ▶ (Wiesenberger, 2002; Wiesenberger und Kirchner, 2001) stellen als sehr gut strukturierte BVT-Dokumente aus Österreich insbesondere luftseitige (und z. T. wasserseitige) Direktmissionen in den Vordergrund, welche in den Düngemittelfabriken Österreichs ermittelt wurden. Eine Wirkungsabschätzung wurde ebenfalls nicht vorgenommen.
- ▶ Die Dokumentationen zu EcoInvent v2.0 (Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007) stellen eine sehr umfangreiche Metastudie zur Herleitung der Sachbilanzen für die Datenbank EcoInvent dar. Es werden detailliert Energie- und Chemikalienverbräuche, sowie Emissionen in die Atmosphäre, die Hydrosphäre und z. T. in die Pedosphäre aufgeschlüsselt.

Hinsichtlich der Rohphosphatproduktion wurden Daten von zwei Minen (in Florida und Marokko) zusammengestellt, welche leider beim Übertrag in die neueste Version EcoInvent v3.3 als globale Datensätze übernommen wurden, wobei teilweise Übertragungsfehler (insb. beim Verbrauch von Naturflächen) auftreten.

Im Bereich der Phosphorsäureproduktion wurde das Dihydrat-Verfahren (ebenfalls in Florida und Marokko) bilanziert. Hinsichtlich der Entsorgung des Gipses ist in Florida die offene oberflächliche Entsorgung in einer Halde gängige Praxis. Als Verlagerungsfaktoren von Gips und im Gips enthaltenen Schadstoffen wurden Emissionsfaktoren von 50 ppm für die akute bzw. 10 % für die langfristige Verlagerung in das Grundwasser im Vergleich zur Zusammensetzung des Gipses angenommen, wobei eine Sickerwassererfassung der Gipshalde von 99 % zu Grunde gelegt wurde. Die Entsorgung des Gipses in Marokko erfolgt im Atlantischen Ozean und wurde ebenso voll angerechnet. Beim Übertrag in EcoInvent v3.3 wurden langfristige Verlagerungen ins Grundwasser aus der Gipshalde vernachlässigt und die Zusammensetzung des Gipses angepasst. Eine Begründung oder ausreichende Dokumentation für diese Verfahrensweise ist nicht bekannt.

Auch die Bilanzierung anderer Zwischenprodukte (Schwefelsäure, Ammoniak, Salpetersäure) ist gut dokumentiert. Jedoch lassen sich hier ebenfalls Unstimmigkeiten finden, insbesondere bei der Berücksichtigung der Schwefelquellen zur Schwefelsäureproduktion. Die Bilanzierung von Ammoniak und Salpetersäure wurde im Detail in dieser Studie nicht geprüft, jedoch sind die prozessspezifischen Emissionsfaktoren insbesondere für Lachgasemissionen bei der Salpetersäureproduktion, welche in (Althaus et al., 2007) aus Daten von (Patyk und Reinhardt, 1997) geschätzt wurden, im Hinblick auf den heutigen BVT um mehr als den Faktor 10 zu hoch angenommen. Für Ammoniak und Salpetersäure wurden die wesentlichen Emissionsfaktoren und Wärmemengen innerhalb dieser Studie überarbeitet.

Im Bereich der Düngemittelproduktion werden Sachbilanzen zu Superphosphaten, Ammoniumphosphaten und „Ammoniumnitratphosphat (ANP)“ im wesentlichen auf Basis der Arbeit von (Davis und Haglund, 1999) erstellt. Hinsichtlich der Super- und Ammoniumphosphate stellt diese Arbeit eine sehr gute Grundlage dar. In Bezug auf ANP bzw. NP (20-20-0) gibt es eine ganze Reihe bedeutender Unstimmigkeiten. Dies betrifft u. a. die dokumentierten Nährstoffgehalte des Produkts, das Fehlen der Phosphorsäure bzw. der SP/AP-Quelle (im Falle der Herstellung via „Mixed Acid Route“ bzw. das Fehlen der Schwefelsäure bei der Produktion eines NP-Düngers mit integrierter Rohphosphatverarbeitung und das Fehlen der Salpetersäure (sowohl im Falle der Herstellung via „Mixed Acid Route“ als auch „Nitrophosphat Route“). Darüber hinaus ist die Zusammensetzung der Prozessabwässer (Metallemissionen) aus einer Studie von (Audley et al., 1997) für TSP für alle P-Dünger übernommen worden, was hinsichtlich der unterschiedlichen Produktionswege als problematisch erachtet wird.

Ein weiteres Problem befindet sich in der losgelösten Betrachtungsweise verschiedener Prozesse und ihrer Wärmebilanzen in EcoInvent. Prinzipiell wird Abwärme eines Prozesses nicht als Gutschrift angerechnet, da nicht klar ist, inwieweit diese valorisiert werden kann. Diese grundlegende Einschätzung teilen auch die Autoren dieser Studie. Jedoch sind im Bereich der Düngemittelindustrie i. d. R. wärmeproduzierende Prozesse (z. B. Schwefelsäureherstellung) oft mit wärmebenötigenden Prozessen (z. B. Phosphorsäureherstellung) räumlich verknüpft, da (I) die Transportkosten für Flüssigkeiten entfallen und (II) die Wärme vor Ort einer weiteren Nutzung zugeführt werden kann. Diesem Umstand wird in dieser Studie Rechnung getragen.

Nichtdestotrotz stellt die Dokumentationen zu EcoInvent 2.0 (Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007) eine der besten und umfangreichsten Zusammenstellungen im Hinblick auf die konventionelle Düngemittelproduktion dar, auf deren Schwächen bei bestimmten Produkten und Prozessen in dieser Studie verstärkt eingegangen wird.

Weitere Arbeiten behandeln vorwiegend einzelne Teilaspekte und haben einen weniger holistischen Ansatz. Hervorzuheben ist, dass keine der o. g. Arbeiten belastbare Daten hinsichtlich der Emissionen beim Düngemiteleinsatz bereitstellt. Hierfür wurden Annahmen in (Brentrup und Pallière, 2014; Skowrońska und Filipek, 2014) getroffen.

4 P-Rückgewinnung aus dem kommunalem Abwasserpfad

Im Rahmen mehrerer Förderinitiativen sowie aus der Praxis heraus wurden seit Mitte der 1990er Jahre schätzungsweise 50-100 teilweise sehr ähnliche Phosphatrückgewinnungsverfahren entwickelt. Die Zahl der praxisrelevanten Verfahren, welche tatsächlich im Großmaßstab realisiert wurden oder wirtschaftlich eine Chance haben, realisiert zu werden ist bedeutend geringer. Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über die prinzipiellen Ansatzpunkte verschiedener Verfahren und liefert eine Kurzbeschreibung der in der Ökobilanz und Kostenschätzung berücksichtigten Verfahren.

4.1 Prinzipielle Ansatzpunkte, Module bzw. Verfahren

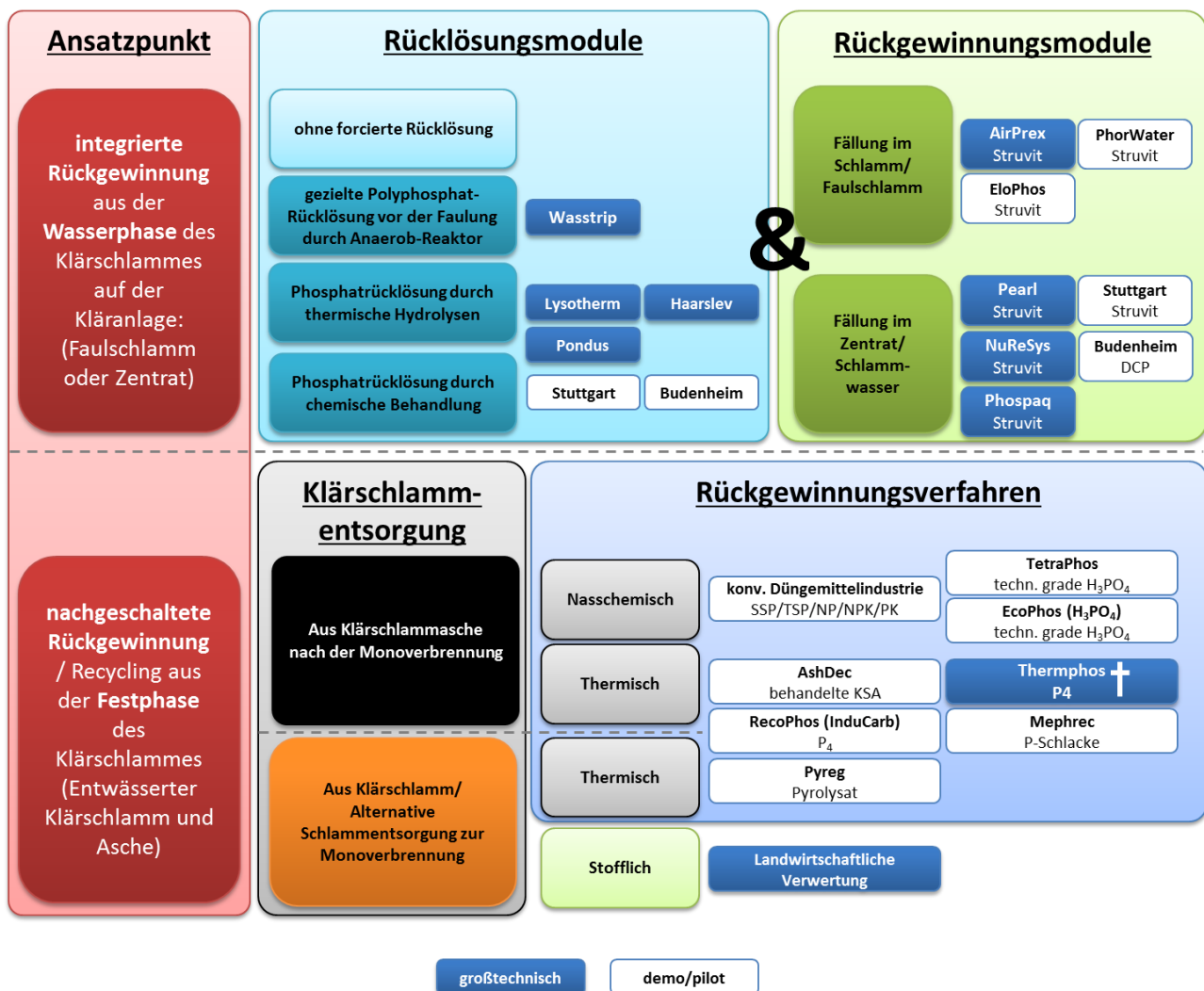
In modernen Kläranlagen wird das im Abwasser enthaltene Phosphat zu über 90 % in die Festphase des Klärschlammes überführt. Dazu werden entweder Fällmittel (Fe- oder Al-Salze) für eine chemische P-Elimination (CHEM-P) dosiert oder durch eine gezielte Prozessführung phosphatakkumulierende Mikroorganismen angereichert, die das Phosphat in ihren Zellen einlagern (erweiterte biologische P-Elimination (BIO-P)). Somit ist das Phosphat zunächst, entweder chemisch als Fe/Al-Salz oder eingelagert als Polyphosphat in Zellen, in der Festphase gebunden.

In der Schlammbehandlung kommt es durch den anaeroben Abbau der organischen Substanz des Klärschlammes im Faulturm und die dabei herrschenden Millieubedingungen zu einer Phosphatrücklösung in die Wasserphase des Klärschlammes. Die rückgelöste Phosphatfracht ist von (I) der Art der Phosphatelimination und (II) der Schlammbehandlung selbst abhängig. Diese Rücklösung ist prinzipiell höher, wenn Phosphat in der Abwasserreinigung über Bio-P gebunden wird und die Verfahrensführung der Schlammbehandlung eine Rücklösung begünstigt. Eine Rücklösung der biologisch gespeicherten Polyphosphate wird zum Beispiel durch anaerobe Bedingungen und die Verfügbarkeit an kurzkettigen organischen Säuren ausgelöst, z. B. in einem unbelüfteten Schlammstapelbehälter oder während der Schlammfäulung. Durch eine gezielte Verfahrensführung (u. a. Temperatur, pH-Wert) kann diese Phosphatrücklösung forciert werden.

Die Rückgewinnung von Phosphat findet direkt in der Wasserphase (des Faulschlammes) oder im anfallenden Zentrat nach der Klärschlammmentwässerung statt. Durch die Zugabe von Salzen (z. B. Mg- oder Ca-Salze) und ggf. durch eine pH-Wert-Anhebung wird die Löslichkeit bestimmter Mineralverbindungen überschritten, sodass diese ausfallen und abgetrennt werden können. Typische Verbindungen sind Struvit ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oder Calciumphosphate. Für eine effiziente Fällung sind höhere Phosphatkonzentrationen in der Wasserphase sinnvoll (i. d. R. $> 100\text{-}200 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$), welche von (I) der gelösten Phosphatfracht in der Wasserphase und (II) dem Gesamtvolumen an Wasser (und somit sehr stark durch den Eingangs-Wassergehalt in der Schlammbehandlung, d. h. vom Grad der Schlamm-Eindickung) abhängig sind.

Sowohl im Bereich der gezielten Phosphatrücklösung als für die Rückgewinnung aus der Wasserphase gibt es sowohl im Demonstrations- als auch im Großmaßstab eine Vielzahl verschiedener technischer Prozesse (Abbildung 4-1). Da diese einzelnen Prozessschritte modular kombiniert werden können, ist es nicht dienlich die vielfältigen Rückgewinnungsoptionen aus der Wasserphase (inklusive Rücklösung und Rückgewinnung) als starre „Verfahren“ zu klassifizieren. Vielmehr sind Module für die Rücklösung und die Rückgewinnung im Hinblick auf die lokalen Randbedingungen und Zielstellungen der jeweiligen Kläranlage spezifisch zu kombinieren.

Abbildung 4-1: Prinzipielle Ansatzpunkte für die Phosphatrückgewinnung



Behandlungsschritte (Module) für die Rücklösung und die Rückgewinnung aus der Wasserphase sowie Klärschlamm Entsorgung und Rückgewinnungsverfahren bzw. Recycling für die Festphase; Genannte Module/Verfahren/Anbieter stellen lediglich Beispiele dar; Bei Thermphos: Betrieb eingestellt. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Rückgewinnung des Phosphats aus der Festphase ist im Gegensatz zu den integrierten Verfahren für die Wasserphase auf Kläranlagen nachgeschaltet („end-of-pipe“), d. h. sie findet nach der Klärschlamm entwässerung und i. d. R. Monoverbrennung von Klärschlamm statt. Prinzipiell wurden für die Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammaschen der Monoverbrennung nasschemische und thermische Ansätze entwickelt. Daneben gibt es einige Verfahren, welche die Monoverbrennung von Klärschlamm nicht erfordern, sondern in einem thermischen Behandlungsschritt ein mehr oder weniger ausgereiftes Produkt herstellen und somit gleichzeitig eine alternative thermische Klärschlamm Entsorgung zur Mit- oder Monoverbrennung darstellen. Das einzige bis heute im großen Maßstab umgesetzte Phosphatrecycling aus der Festphase stellt die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung dar. Im Bereich der nachgeschalteten Rückgewinnung werden die verschiedenen Ansätze in einzelne „Verfahren“ klassifiziert, da die Kombination der Prozesse untereinander nicht möglich ist.

Im Folgenden werden die einzelnen Verfahren kurz vorgestellt, welche in der Ökobilanz und Kosten-schätzung bewertet werden. Die Auswahl der Verfahren orientiert sich in dieser Studie an (I) Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt wurden bzw. deren Umsetzung unmittelbar bevorsteht (im Jahr 2017 im Bau) - Praxisrelevanz -, (II) Verfahren, welche durch das Umweltbundesamt bzw. die Autoren dieser Studie als vielversprechend erachtet wurden bzw. (III) Verfahren, bei denen aufgrund langjährig betriebener Pilotanlagen eine gute Datenlage für Hochrechnungen vorhanden ist.

4.2 Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Wasserphase)

Als Folge der Phosphatrücklösung in der Faulung oder im Schlammstapelbehälter in Bio-P-Kläranlagen (mit weitgehendem Verzicht auf Fällmittel) sind vor bzw. nach der Faulung Konzentrationen von 100-400 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ in der Wasserphase zu beobachten. In der Faulung wird zudem in der Organik gebundener Stickstoff zu Ammonium ammonifiziert, sodass hohe Ammoniumkonzentrationen (800-1.200 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$) vorliegen. Bei Anwesenheit von gelöstem Magnesium bilden sich unter diesen Bedingungen im Faulturm und in nachfolgenden technischen Aggregaten Struvitkristalle, besonders wenn der pH-Wert ansteigt (z. B. durch das Austreiben von CO_2 in der Entwässerung). Diese unerwünschte Kristallbildung führt in vielen Bio-P-Kläranlagen zu massiven Inkrustationen in den Faulbehältern, den Rohren und den Entwässerungsaggregaten, was einen hohen Wartungsaufwand zur Folge hat. Um diese operativen Nachteile von Bio-P-Kläranlagen zu vermeiden, kann das Struvit gezielt in einem eigens dafür gebauten Reaktor unter Zugabe von Magnesiumsalzen (Magnesium ist in der Regel limitierend) und Anhebung des pH-Werts z. B. durch Belüftung ausgefällt und geerntet werden. Wahlweise kann auch gelöstes Phosphat mit Kalkmilch oder Calciumchlorid als Mono- oder Dicalciumphosphat gefällt werden. Dies bietet sich insbesondere bei geringeren pH-Werten und bei geringen Ammoniumkonzentrationen an.

4.2.1 Fällung im Faulschlamm

Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung)

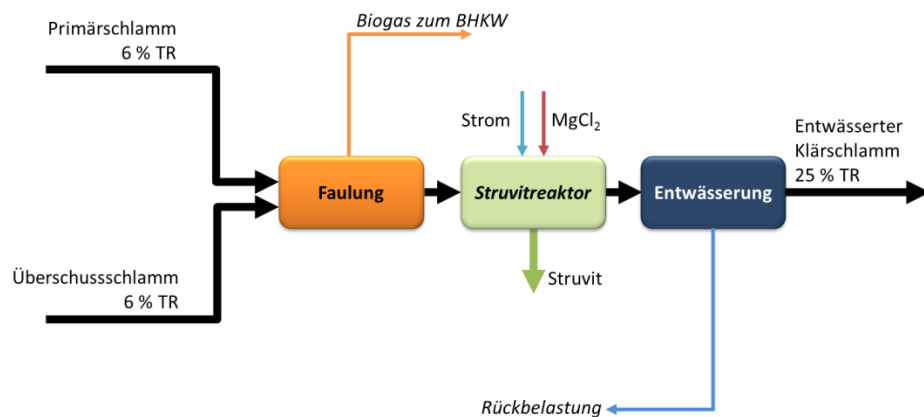
Der Faulschlamm beinhaltet i. d. R. bereits feine Struvitkristalle. Im Folgenden wird der pH-Wert weiter angehoben, um die Bildung von Struvitkristallen zu begünstigen. Beim AirPrex-Reaktor geschieht dies durch das Austreiben von CO_2 über das Einblasen von Luft, was auch die Durchmischung des Reaktors fördert. Da das Magnesium die Kristallbildung limitiert, wird eine externe Magnesiumquelle (i. d. R. MgCl_2 -Lösung) dosiert (Abbildung 4-2). Während der Aufenthaltszeit (ca. 6-8 h) des Faulschlammes im Reaktor werden größere Struvitkristalle gebildet, welche in den kegelförmigen Reaktorboden sedimentieren. Die sedimentierten Struvitkristalle werden in regelmäßigen Intervallen aus dem Reaktor abgezogen und anschließend gewaschen.

Die Fällungseffizienz des Verfahrens beträgt etwa 90-95 % des gelösten Phosphats, wobei das Magnesium im molaren Verhältnis überproportional zum Phosphat dosiert wird. Die Abscheiderate der Struvitkristalle aus dem Reaktor beträgt bei mehrstufigen Systemen etwa 50 %, woraus sich eine Rückgewinnungsrate von nahezu 50 % bezogen auf die gelöste Phosphatfracht im Klärschlamm ergibt (Ortwein, 2018). Die meisten großtechnischen Anlagen weisen eine Rückgewinnungsrate von etwa 35 % bezogen auf die gelöste Phosphatfracht auf. Die Rückgewinnungsrate bezogen auf den Kläranlagenzulauf bzw. das Phosphat im Klärschlamm ist somit primär von der insgesamt gelösten Phosphatfracht abhängig. I. d. R. ergeben sich bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm Rückgewinnungsraten von ca. 5-15 %.

Die Rückgewinnung von Struvit ist nicht ausschlaggebender Grund für die Implementierung dieses Verfahrens (ca. 10 großtechnische Anlagen weltweit). Vielmehr sind die folgenden operativen Vorteile ausschlaggebend für einen wirtschaftlichen Betrieb (Ewert und Kalauch, 2018):

- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit, dadurch geringere Schlammmenge zur Entsorgung und sinkende Entsorgungskosten,
- ▶ die Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung (hohe Kosten für Polymer),
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren und Entwässerungsaggregaten, Einsparung von Antiinkrustationsmittel und Reinigungs-/Wartungskosten und
- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von gelöstem Phosphat.

Abbildung 4-2: Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Fällung im Faulschlamm (Lysogest)

Das in der Kläranlage Lingen implementierte Verfahrenskonzept (Lysogest) besteht aus einer thermischen Überschussschlamm-Hydrolyse mit dem Lysotherm-Verfahren, der separaten Faulung von Primär- und Überschussschlamm, der Fällung von Struvit aus gefaultem Überschussschlamm und abschließend einer gemeinsamen Entwässerung von Primär- und Überschussschlamm (Abbildung 4-3).

Das Verfahren basiert – wie die nachfolgenden Ansätze – auf der Überlegung, dass (I) sich Überschussschlamm schlechter ausfaulen lässt und (II) dass der Großteil (ca. 80 %) der Phosphatfracht im Überschussschlamm enthalten ist. Durch eine thermische Hydrolyse wird der Überschussschlamm besser aufgeschlossen und in leichter abbaubare Substanzen überführt, was den Abbaugrad in der Faulung erhöht. In gleichem Maße werden in der Organik gebundener Stickstoff und Phosphat zusätzlich freigesetzt, sodass sich die Stickstoff- und Phosphatfrachten und -konzentrationen in der Wasserphase des Klärschlammes erhöhen.

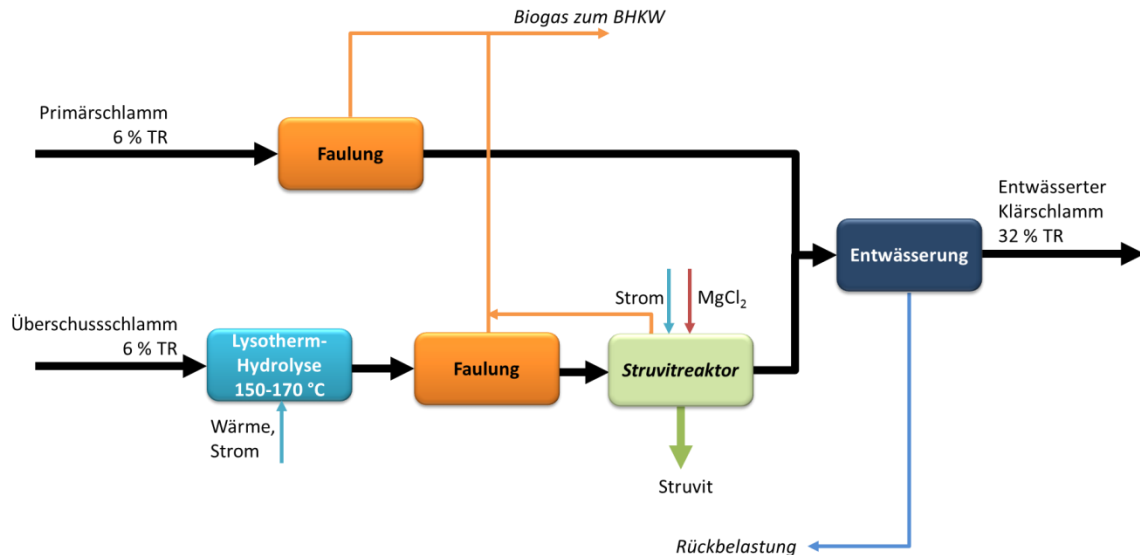
In Lingen bietet sich zusätzlich die Gelegenheit Primär- und Überschussschlamm separat zu faulen (zwei Faulbehälter vorhanden), sodass keine Verdünnung der Phosphatkonzentration mit gefaultem Primärschlamm erfolgt. Im Anschluss an die Überschussschlammfaulung erfolgt die Struvitfällung im Faulschlamm durch das EloPhos-Verfahren – ein an das AirPrex-Verfahren angelehnter Prozess, wobei die pH-Wert-Anhebung durch CO₂-Austreibung hier nicht durch Belüftung, sondern mittels Vakuumentgasung erfolgt. Die Abscheidung von Struvit erfolgt weitgehend analog zu den o. g. Prozessen. Beim Lysotherm-Verfahren handelt es sich um ein thermisches Desintegrationsverfahren (150-170°C), wobei der Überschussschlamm im Wärmetauscher erhitzt wird. Nach einem Wärmeentzug kann der auf 35-50 °C abgekühlte Überschussschlamm direkt in die Faulung gegeben werden, wodurch eine zusätzliche Wärmezufuhr in die Faulung vermieden wird. (Remy und Diercks, 2016)

Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich durch den kombinierten Ansatz von Hydrolyse und Struvitfällung ebenfalls Rückgewinnungsraten von ca. 5-15 %. Charakteristika dieser Verfahrenskombination sind:

- ▶ die Erhöhung des Abbaugrades des Überschussschlammes in der Faulung durch Aufschluss in der Hydrolyse, sowie Reduktion der zu entsorgenden Schlammmenge (Senkung der Entsorgungskosten, Erhöhung der Biogasproduktion),
- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit durch die Hydrolyse und die Struvitfällung,
- ▶ die Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung,
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren und

- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat und
- ▶ die Erhöhung der Rückbelastung mit Ammonium und CSB, sowie Bildung von nicht-abbaubarem CSB durch die Hydrolyse).

Abbildung 4-3: Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (Lysogest-Ansatz)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Umgang mit erhöhter Ammonium- bzw. CSB- Rückbelastung nach der Hydrolyse ⁴

Die Bildung von zusätzlichem leicht abbaubarem CSB in der Hydrolyse (dieser wird zu großen Teilen in der Faulung umgesetzt) stellt in der Abwasserbehandlung keine Probleme dar und kann im Hinblick auf den Betrieb der Kläranlage (Bio-P bzw. Denitrifikation) sogar dienlich sein.

Die Bildung von sehr schwer biologisch abbaubarem „refraktärem“ CSB steigt jedoch ebenso wie der Aufschlussgrad mit der Temperatur in der Hydrolyse an. Meist wird keine oder nur eine geringe Bildung von refraktärem CSB bis ca. 100-120 °C beobachtet sowie eine stark erhöhte Bildung von refraktärem CSB bei Temperaturen über 180 °C (Barber, 2016). Bei der Rückführung des Zentrats in den Zulauf der Kläranlage besteht die Gefahr, dass der refraktäre CSB in der Anlage nicht entfernt bzw. abgebaut wird und so die Ablaufqualität verschlechtert. Hier sind die Betriebsoptima der Hydrolyse auf die Randbedingungen der jeweiligen Kläranlage abzustimmen. Sofern der CSB-Ablaufwert der Kläranlage sich bereits nahe dem Überwachungswert befindet, ist eine Verfahrensführung zu vermeiden, welche die Bildung von refraktärem CSB begünstigt. Eine direkte negative Wirkung von refraktärem CSB im Gewässer auf z. B. eine erhöhte Sauerstoffzehrung scheint eher unwahrscheinlich und sollte mit den Behörden im Einzelfall diskutiert werden. Es sei auch angemerkt, dass refraktärer CSB in einer zukünftigen vierten Reinigungsstufe (z. B. Ozonierung, Aktivkohle) teilweise entfernt werden kann.

Die erhöhte Ammonium-Rückbelastung kann mit einer gezielten Zentratsbehandlung (z. B. über Deammonifikation), erheblich reduziert werden, wie sie bereits auf vielen Kläranlagen umgesetzt oder geplant ist. Mit Fokus auf die Nährstoffrückgewinnung und Kreislaufwirtschaft sollte jedoch verstärkt die Möglichkeit der Stickstoffrückgewinnung aus dem hochkonzentrierten Zentrats geprüft werden. Grundprinzip ist hier nach einer pH-Wert Erhöhung die Austreibung von Ammoniak, welcher anschließend in Säure aufgefangen und zu verschiedenen marktgängigen Ammonium-Düngern weiterverarbeitet werden kann. Auch eine Kombination mit Phosphatrückgewinnungsverfahren zur Produktion von DAP ist denkbar.

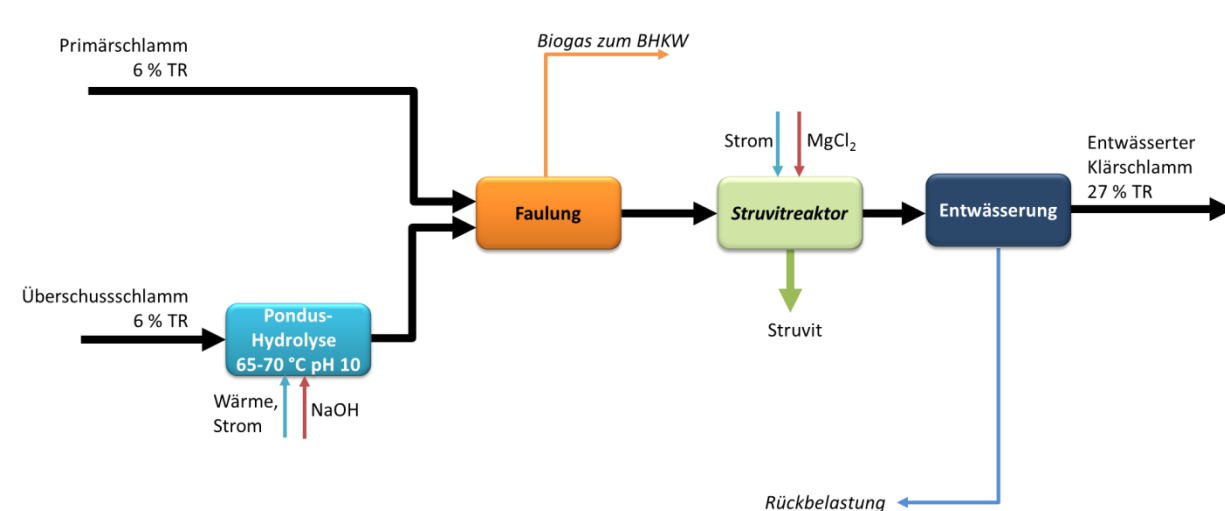
⁴ Gilt auch bzw. teilweise für nachfolgende Rückgewinnungskonzepte mit Hydrolysen

Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS):

Das in den Kläranlagen Uelzen und Wolfsburg implementierte Verfahren besteht aus der Überschussschlamm-Hydrolyse mit dem Pondus-Verfahren, der gemeinsamen Faulung von Primär- und Überschussschlamm sowie der Fällung von Struvit aus Faulschlamm (Abbildung 4-4).

Bei der Pondus-Hydrolyse handelt es sich um ein thermisch-alkalisches Desintegrationsverfahren, bei dem der Klärschlamm bei erhöhter Temperatur (65-70°C) und hohem pH-Wert (pH = 10) aufgeschlossen wird. Nach Zugabe von 1-2 kg NaOH/m³ wird der eingedickte Überschussschlamm in einem Kreislauf bestehend aus einem Wärmetauscher und einem Desintegrationsreaktor etwa 2h zirkuliert. Der alkalische Schlamm wird durch die im Aufschluss freiwerdenden organischen Säuren neutralisiert. Durch den Aufschluss werden in der Faulung höhere Abbaugrade erzielt, wodurch sich (I) die zu entsorgende Schlammmenge reduziert und (II) Nährstoffe in höherem Maße (auch direkt durch die Hydrolyse) zurückgelöst werden. Die an die Hydrolyse anschließende Faulung benötigt keine zusätzliche Wärmezufuhr, da das warme Hydrolysat den kalten Primärschlamm erwärmt. An die Faulung schließt die Struvitfällung im Faulschlamm (AirPrex) an, wobei im konkreten Fall Uelzen das Struvit nicht geerntet wird, sondern im Schlamm verbleibt.

Abbildung 4-4: Darstellung der Integration der Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich Rückgewinnungsraten ebenfalls von ca. 5-15 %. Charakteristika dieser Verfahrenskombination sind:

- ▶ die Erhöhung des Abbaugrades des Überschussschlammes in der Faulung durch einen Zellaufschluss in der Hydrolyse sowie Reduktion der zu entsorgenden Schlammmenge,
- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit durch die Hydrolyse und die Struvitfällung,
- ▶ die Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung,
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren,
- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat und
- ▶ die Erhöhung der Rückbelastung mit Ammonium und CSB (geringe/keine Bildung von refraktärem CSB durch die Hydrolyse bei geringer Temperatur).

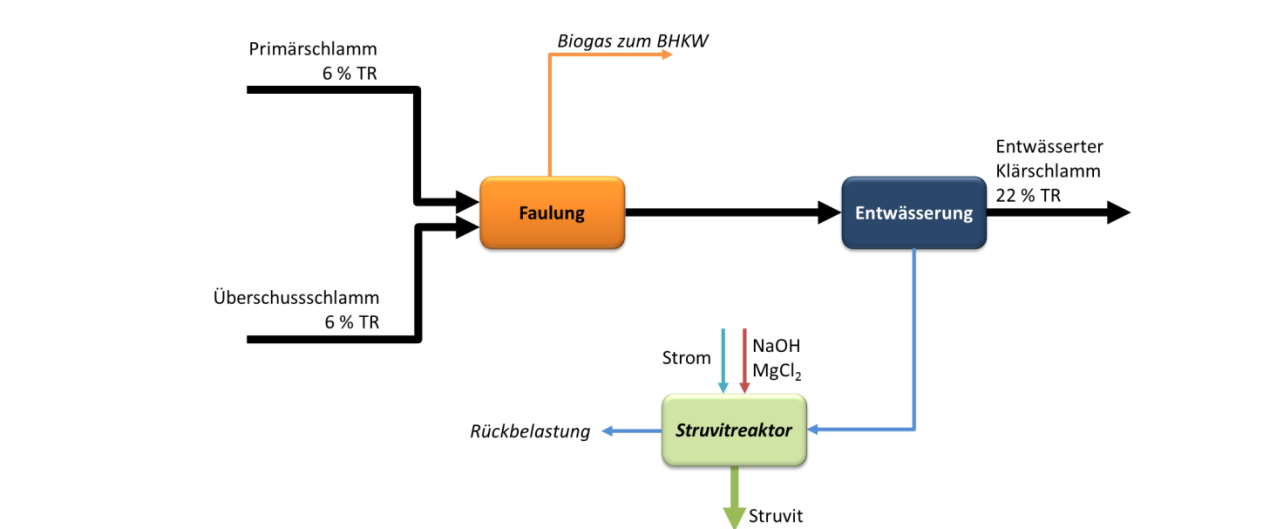
4.2.2 Fällung im Zentrat

Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung)

Neben der direkten Fällung im Faulschlamm kann Struvit im Zentrat der Entwässerung zurückgewonnen werden. Es wird ebenfalls Mg dosiert und der pH-Wert angehoben, das Reaktordesign und die strömungsmechanische Fahrweise sind jedoch (auch von Anbieter zu Anbieter) unterschiedlich. Die Aufenthaltszeit im Reaktor ist aufgrund der besseren Fließeigenschaften des Zentrats im Gegensatz zur Fällung im Faulschlamm jedoch geringer (ca. 0,5-1 h), sodass die Reaktoren bei gleicher Kapazität kleiner ausfallen. Ebenso kann die externe Magnesiumquelle nahezu molar zum Phosphat zu dosiert werden. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt i. d. R. über die Zugabe von geringen Mengen an Natronlauge.

Die Fällungseffizienz ist mit ca. 95 % des gelösten Phosphats leicht höher als bei der Fällung im Faulschlamm. Die Abscheidung des kristallisierten Produkts ist im relativ feststofffreien Zentrat einfacher und daher die Abscheiderate mit 90 % bedeutend höher, sodass sich eine Rückgewinnungsrate von ca. 85 % bezogen auf die gelöste Phosphatfracht ergibt. Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich Rückgewinnungsraten von ca. 5-25 %.

Abbildung 4-5: Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

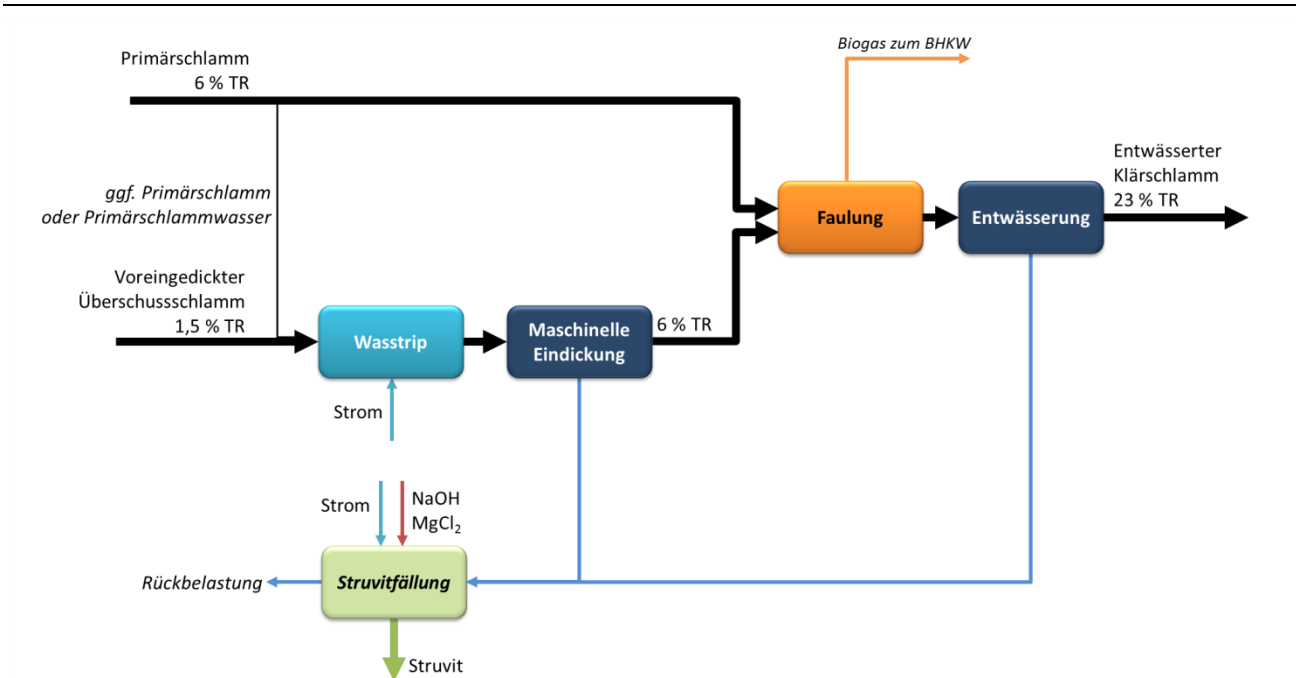
Bei der Integration der Struvitfällung im Zentrat sind i. d. R. auch operative Gründe ausschlaggebend (ca. 20-30 großtechnische Anlagen weltweit im Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung), wobei sich durch die Anordnung nach der Entwässerung weniger operative Vorteile erzielen lassen als bei der Struvitfällung im Faulschlamm. Positive Nebeneffekte sind:

- die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren und
- die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat.

Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip)

Eine Erweiterung der konventionellen Struvitfällung im Zentrat bietet die gezielte Polyphosphat-Rücklösung und die Abtrennung des Phosphats über ein Zentrat des Überschussschlammes vor der Faulung. Dieses Verfahren ist u. a. in Portland (sowie in weiteren Anlagen in Nordamerika) umgesetzt worden.

Abbildung 4-6: Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

I. d. R. ist für die Implementierung die Anschaffung eines weiteren Eindickers (in der Praxis meist ein statischer Eindicker) für die Überschussschlamm-Voreindickung auf etwa 1,5 % TR notwendig. Der Überschussschlamm wird zusammen mit etwa 20 % des Primärschlammes in einen Anaerob-Reaktor – den Wasstrip⁵-Reaktor – gegeben. Der Primärschlamm liefert leichtabbaubare Kohlenstoffverbindungen, welche die Polyphosphat akkumulierenden Bakterien benötigen, um das Polyphosphat in die gelöste Phase abzugeben. Somit wird die Polyphosphatabgabe analog zum Anaerobbecken einer Bio-P Kläranlage in diesem Anaerob-Reaktor in der Schlammlinie gezielt ausgelöst. Nach einer Aufenthaltszeit von 24 h wird der Überschussschlamm eingedickt, wobei ein phosphatreiches und leicht saures (durch Freisetzung organischer Säuren beim anaeroben Abbau der Organik) Zentrat entsteht. Dieses Zentrat wird mit dem ammoniumreichen Zentrat der finalen Entwässerung nach der Faulung vermischt und einer Struvitfällung zugeführt.

Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich Rückgewinnungsraten von ca. 10-40 %. Charakteristika dieser Verfahrenskombination sind:

- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit durch vorzeitige Phosphatausschleusung,
- ▶ die geringfügige Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung,
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren und
- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat.

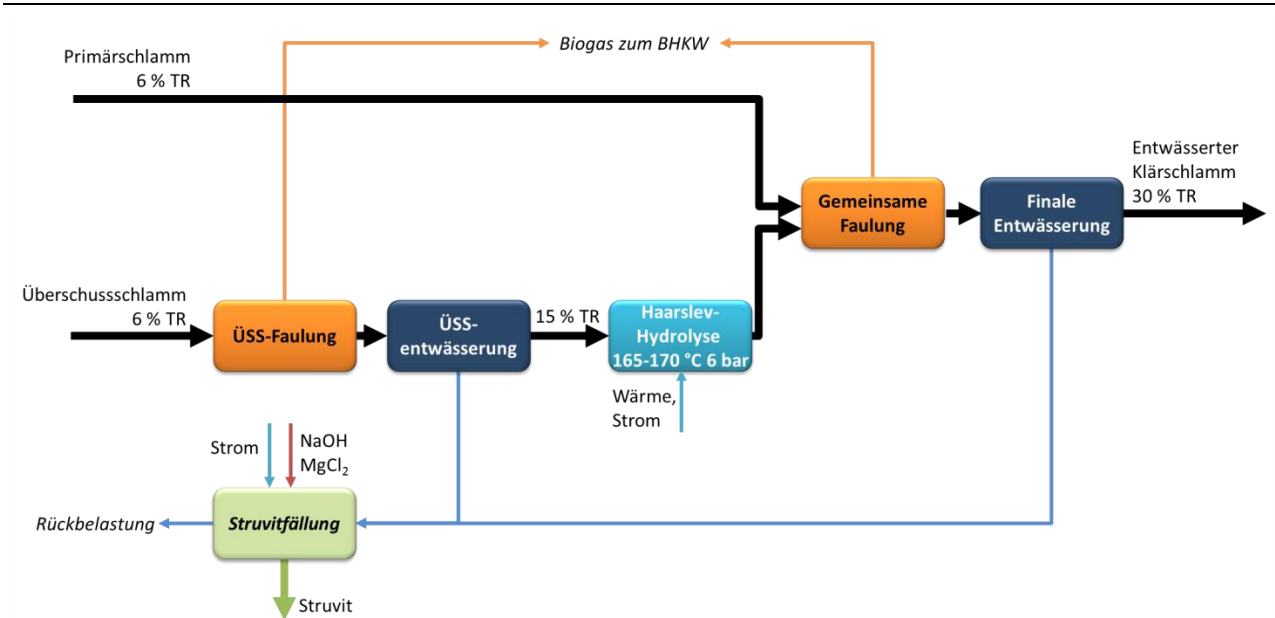
Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept)

Das in der Kläranlage Braunschweig im Bau befindliche Verfahrenskonzept beinhaltet zunächst die separate Faulung des Überschussschlammes, welcher anschließend auf einen TR von 15 % vorentwäs-

⁵ Wasstrip: "waste activated sludge stripping to remove internal phosphorus"

sert wird. Der Überschussschlamm wird mit einer Hydrolyse nach dem Haarslev-Verfahren hydrolysiert und anschließend mit dem Primärschlamm gemeinsam ausgefault und entwässert. Die Zentrats beider Entwässerungen werden gemeinsam einer Struvitfällung im Zentrat (hier: NuReSys-Verfahren) zugeführt.

Abbildung 4-7: Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Bei der Haarslev-Hydrolyse erfolgt die Wärmezufuhr über Dampf. Um die Dampfmenge und den dafür erforderlichen Bedarf an Hochtemperatur-Wärme möglichst gering zu halten, wird der Überschussschlamm i. d. R. vorentwässert. In Braunschweig bietet sich zusätzlich die Möglichkeit den Überschussschlamm vorher zu faulen (drei Faulbehälter), sodass Dampf- und Wärmebedarf weiter reduziert werden können. Der Überschussschlamm wird mit wiederverwendetem Dampf aus dem späteren Prozess vorerwärmt (Wärmerückgewinnung). Bei der anschließenden Erwärmung auf 165-170 °C, stellt sich ein Überdruck von etwa 6 bar ein. Die Aufschlusszeit beträgt etwa 30-60 min. Es erfolgt eine spontane Entspannung auf Normaldruck (Batch-Prozess). Der Dampf kann entweder durch die Hochtemperaturwärme des BHKW oder direkt über einen mit Faulgas betriebenen Dampferzeuger bereitgestellt werden. Das heiße Hydrolysat (90-100 °C) wird mit dem Primärschlamm zusammen in die gemeinsame Faulung gegeben. Die Faulung benötigt keine zusätzliche Wärmezufuhr, da das heiße Hydrolysat den kalten Primärschlamm auf mesophile Bedingungen erwärmt. Analog zu den vorangegangenen Verfahren werden in der Faulung höhere Abbaugrade erzielt, wodurch sich (I) die zu entsorgende Schlammmenge reduziert und (II) Nährstoffe in höherem Maße (auch direkt durch die Hydrolyse) zurückgelöst werden. Somit erhöht sich die Gewinnungsrate des Struvits im Zentrat.

Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich durch die zweistufige Faulung mit zwischengeschalteter Hydrolyse Rückgewinnungsraten von ca. 15-35 %. Charakteristika dieser Verfahrensweise sind:

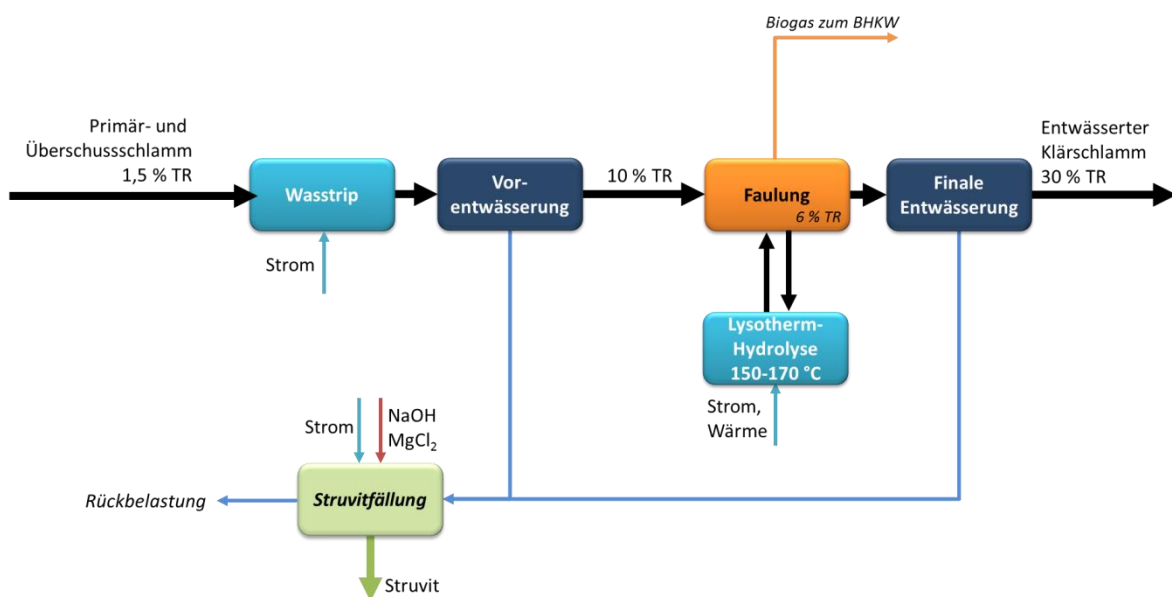
- ▶ die Erhöhung des Abbaugrades des Überschussschlammes in der Faulung durch Aufschluss in der Hydrolyse sowie Reduktion der zu entsorgenden Schlammmenge,
- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit durch die Hydrolyse,
- ▶ die Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung,
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren und

- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat und
- ▶ die Erhöhung der Rückbelastung der Kläranlage hinsichtlich Ammonium und CSB (Bildung von refraktärem CSB durch die thermische Hydrolyse).

Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm)

In der Kläranlage Amersfoort sind sowohl die gezielte Polyphosphat-Rücklösung (Wasstrip) als auch eine Verfahrensweise mit einer Hydrolyse (Lysotherm) umgesetzt worden, wobei die Integration in der Schlammbehandlung sich deutlich von den o.g. Ansätzen abhebt.

Abbildung 4-8: Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der Wasstrip-Reaktor wird sowohl mit Primär- als auch mit Überschussschlamm sowie mit weiteren externen Schlämmen aus Kläranlagen der Umgebung beschickt. Anschließend wird der Schlamm mit hohem Gehalt an rückgelöstem Phosphat auf 10 % TR vorentwässert. Der vorentwässerte Schlamm wird in den Faulturm eingeleitet, welcher mit einer Lysotherm-Hydrolyse im Nebenstrom verknüpft ist. Durch die Aufenthaltszeit und den Abbau ergibt sich in der Faulung sowie der Hydrolyse ein TR von 6 %. Bei der finalen Entwässerung entsteht ein ammoniumreiches Zentrat. Beide Zentrate werden vermischt und einer Struvitfällung zugeführt.

Bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Rohschlamm ergeben sich Rückgewinnungsraten von ca. 15-40 %. Charakteristika dieser Verfahrensweise sind:

- ▶ die Erhöhung des Abbaugrades des Überschussschlammes in der Faulung durch Aufschluss in der Hydrolyse sowie Reduktion der zu entsorgenden Schlammmenge,
- ▶ die Verbesserung der Entwässerbarkeit durch die Hydrolyse,
- ▶ die Verringerung des Polymerbedarfs zur Entwässerung,
- ▶ die Vermeidung ungewollter Kristallisationen in Rohren,
- ▶ die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch Ausschleusung von Phosphat und

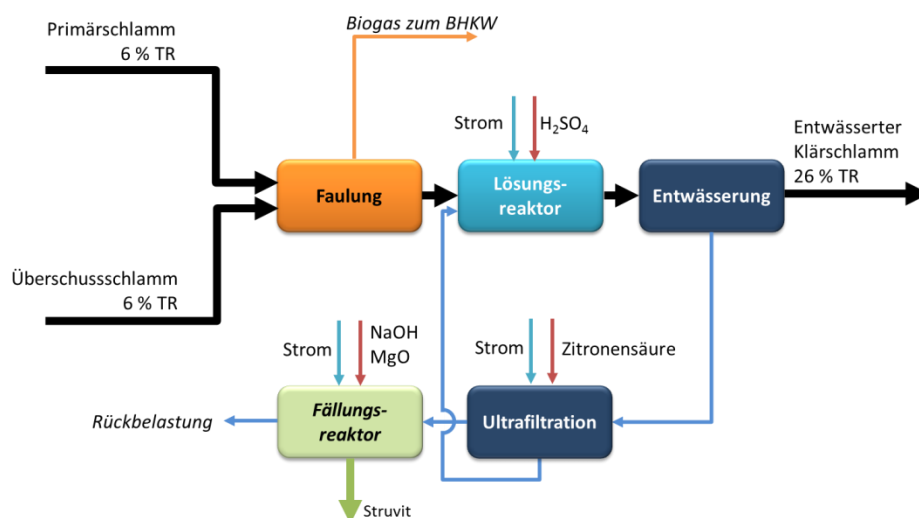
- die Erhöhung der Rückbelastung der Kläranlage mit Ammonium und CSB (Bildung von refraktärem CSB durch die thermische Hydrolyse).

Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren)

Das Stuttgarter Verfahren ist bislang nicht im Vollstrom großtechnisch umgesetzt worden und zielt ebenso auf die Rückgewinnung von Phosphat aus Bio-P-Kläranlagen oder Kläranlagen mit chemischer Phosphatelimination ab. Es besteht ebenfalls aus einer Lösungs- und einer Fällungsstufe, wobei hier andere Chemikalien eingesetzt werden. Das Verfahren wird seit einigen Jahren auf der Kläranlage Offenburg im Pilotmaßstab demonstriert.

Die Rücklösung von Phosphat, Eisen/Aluminium (und ggf. Schwermetallen) aus dem Faulschlamm erfolgt durch den sauren Aufschluss mit Schwefelsäure (Abbildung 4-9). Die Rücklöserate wird über den pH-Wert und somit die Menge an zugegebener Schwefelsäure gesteuert. Im Anschluss an die Entwässerung erfolgt eine Komplexierung der gelösten Metallionen mit Zitronensäure, damit diese nicht den Fällungsprozess stören oder in das Produkt mitgefällt werden. Über eine Ultrafiltration werden die Störstoffe abgetrennt und dem Schlamm im Lösungsreaktor wieder zugeführt. Im Filtrat erfolgt anschließend eine pH-Wert-Anhebung mit Natronlauge, sodass die notwendigen Bedingungen für die Struvitfällung eingestellt werden sowie die Fällung von Struvit durch die Zugabe einer externen Magnesiumquelle stattfindet.

Abbildung 4-9: Darstellung der Integration der Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Verfahren zielt auf eine Phosphatabreicherung des Klärschlammes von < 20 g P/kg TR ab. Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- Es sind höhere Rückgewinnungsraten (auch > 50 %) unabhängig von Art der Phosphatelimination erreichbar, sodass mit diesem Verfahren die Vorgaben der AbfKlärV sicher eingehalten können.
- Hinsichtlich der Entwässerung ist nicht geklärt, wie sich das Verfahren auf den Entwässerungsschritt auswirkt; durch das leichte Ansäuern könnten sich positive Effekte, aber durch die hohe Phosphatkonzentration auch negative Effekte ergeben.
- Die Rückverdünnung mit dem Rückstandswasser der Ultrafiltration erhöht zudem insgesamt die energetischen Aufwendungen bei der Entwässerung.

- Die weitere Verwertung von angesäuertem Schlamm (z. B. in der Verbrennung) ist u. U. kritisch.

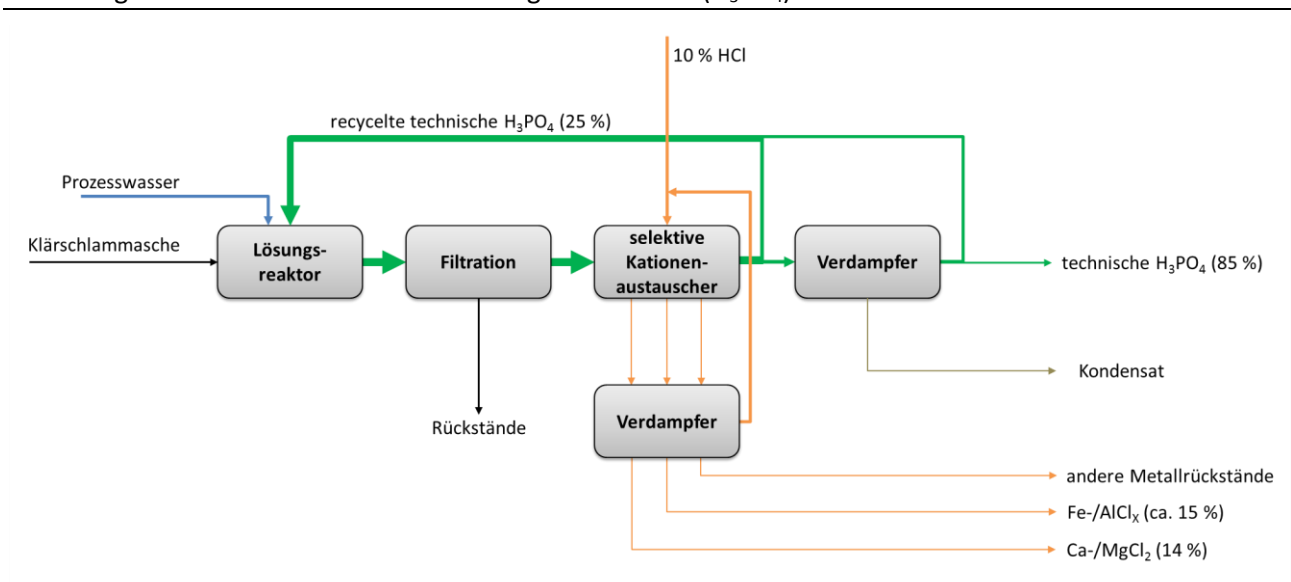
4.3 Nachgeschaltete Rückgewinnung aus der Festphase/Klärschlammasche

Die nachgeschaltete Rückgewinnung aus der Klärschlammasche erfordert i. d. R. die Monoverbrennung des Klärschlammes, wobei ein entscheidendes Kriterium für die Rentabilität der Implementierung von nachgeschalteten Rückgewinnungsverfahren der Phosphatgehalt der Asche ist. Dieser ist von einer Reihe von Einflussfaktoren auf der Kläranlage wie auch der weiteren Behandlung des Klärschlammes (z. B. Mischung von P-reichen mit P-armen Schlämmen) abhängig. Rein kommunale Klärschlammaschen bestehen vorwiegend aus Calcium und Silizium (ca. 10-15 %), sowie Eisen (ca. 5-15 %), Phosphor (ca. 6-12 %) und Aluminium (3-10 %). Weitere Matrixelemente (i. d. R. > 0,5 %) sind Schwefel, Magnesium, Kalium und Natrium (Krüger und Adam, 2014).

4.3.1 EcoPhos (H_3PO_4)-Verfahren

Beim EcoPhos (H_3PO_4)-Verfahren wird Klärschlammasche in technischer Phosphorsäure (ca. 25 %) aufgelöst (Abbildung 4-10). Das Verhältnis zwischen der Phosphatfracht in der Asche und der Phosphatfracht in der Säure beträgt etwa 1 zu 6. Nicht rücklösbare Rückstände (etwa 50 % der eingesetzten Asche) werden über einen Filter entfernt. Anschließend erfolgt die Aufreinigung der Phosphorsäure mit einer Reihe selektiver Ionenaustauscher, wobei Calcium, Magnesium, Eisen, Aluminium und andere Metallrückstände abgetrennt werden. Die Kationenaustauscher werden mit Salzsäure regeneriert. Die gewonnene technische Phosphorsäure wird z. T. prozessintern recycelt bzw. z. T. aufkonzentriert (ca. 85 %) und anschließend recycelt bzw. als Produktsäure gewonnen und verwertet. Die Chlorid-Lösungen der Ionenaustauscher sollen aufkonzentriert werden und vermarktet werden. Die aufkonzentrierte Fe-/AlCl_x-Lösung soll in der Kläranlage als Fällmittel eingesetzt werden. Die anderen Metallrückstände (MeCl_x-Lösungen) werden aufbereitet und entsorgt. Die im Verdampfer gewonnene Salzsäure wird ebenfalls recycelt um den Säureverbrauch bei der Regeneration der Kationenaustauscher gering zu halten.

Abbildung 4-10: Schematische Darstellung des EcoPhos (H_3PO_4)-Verfahrens



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Verfahren wurde bislang großtechnisch nicht umgesetzt. Eine Rückgewinnungsrate von 98 % bezogen auf die Gesamtposphatfracht in der Klärschlammasche ist angestrebt. Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

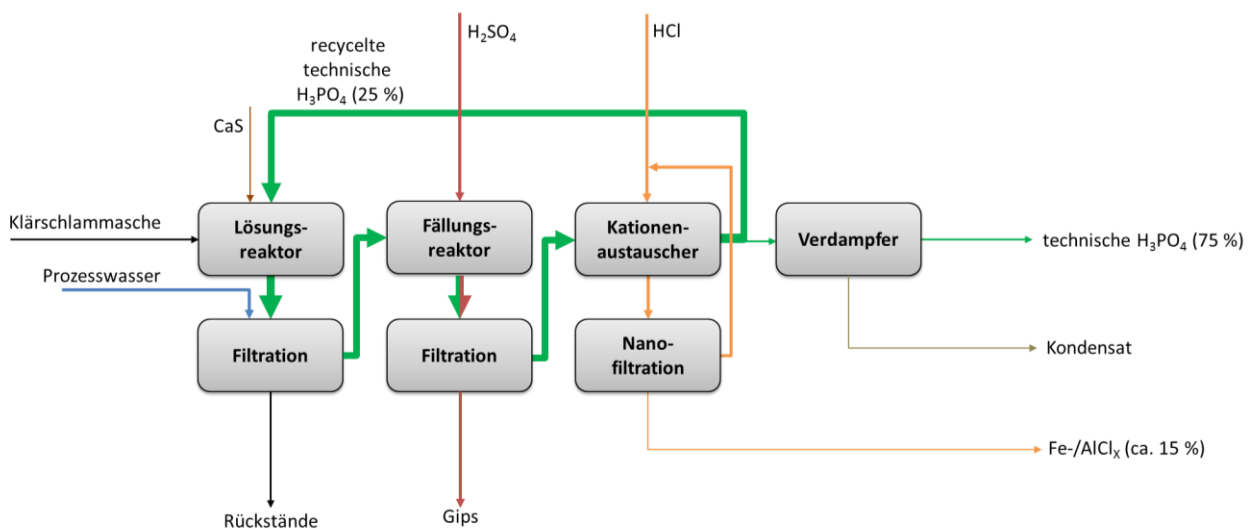
- Die Trocknung der Rückstände ermöglicht eine Reduzierung der zu entsorgenden Menge (Behandlung/ Entsorgung der Metallrückstände aus dem Ionenaustauscher unklar).
- Die Herstellung technischer Phosphorsäure mit einem höheren Marktwert als Düngemittelsäure oder Düngemittel.
- Die Herstellung verschiedener Chlorid-Lösungen mit dem Marktpotential für eine Verwertung; ggf. Substitution von Fällmitteln (Grünsalz).

4.3.2 TetraPhos-Verfahren

Beim TetraPhos-Verfahren wird ebenfalls Klärschlammasche (bzw. die Matrixelemente Ca, P, Fe, Al) in technischer Phosphorsäure (ca. 25 %) aufgelöst (Abbildung 4-11). Durch die Zugabe von einem sulfidischen Additiv werden die Schwermetalle in der Aschematrix gehalten und anschließend über eine Filtration abfiltriert. Die feuchten Rückstände entsprechen massenmäßig in etwa der eingesetzten Aschemenge. Anschließend wird Schwefelsäure der calciumhaltigen Phosphorsäure zugegeben und Gips ausgefällt, welcher ebenfalls über eine Filtration abgetrennt wird. Die eisen- und aluminiumhaltige Säure wird anschließend über Kationenaustauscher geführt. Die entstehende technische Phosphorsäure wird zum Großteil prozessintern recycelt bzw. z. T. aufkonzentriert und als Produktsäure gewonnen und verwertet. Die Regeneration der Kationenaustauscher erfolgt mit Salzsäure, wobei die Regenerat-Salzsäure mit Fe-/AlCl_x-Verunreinigungen über eine Nanofiltration gereinigt und prozessintern recycelt wird. Das Konzentrat der Nanofiltration ist eine konzentrierte Fe-/AlCl_x-Lösung, welche als Fällmittel auf der Kläranlage wiederverwendet werden kann.

Das Verfahren wurde ebenfalls bislang großtechnisch nicht umgesetzt, jedoch in Hamburg erfolgreich pilotiert. Die Firma Remondis als Verfahrensanbieter und der Betreiber Hamburg Wasser planen eine großtechnische Anlage, welche 2019/20 in Betrieb gehen soll. Die angestrebte Rückgewinnungsrate bezogen auf die Gesamtposphatfracht in der Klärschlammasche beträgt mindestens 80 % (ggf. höher).

Abbildung 4-11: Schematische Darstellung des TetraPhos-Verfahrens



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- die Reduzierung der zu entsorgenden Aschemenge,
- die Herstellung technischer Phosphorsäure mit höherem Marktwert als Düngemittelsäure oder Düngemittel,

- ▶ die Herstellung von technischem Gips mit möglicher Verwertung oder Entsorgung und
- ▶ die Herstellung von Eisen-/Aluminiumchlorid-Lösungen, welche Fällmittel (Grünsalz) substituieren können.

4.3.3 Direkte Nutzung von Klärschlammaschen in der Düngemittelindustrie

Die direkte Nutzung von Klärschlammaschen als Substitution für Rohphosphat in der konventionellen Düngemittelindustrie stellt eine Verwertungsmöglichkeit für Klärschlammasche dar, welche ohne größeren Aufwand (geringe Investitionskosten) implementiert werden kann. Allerdings sind dieser Möglichkeit durch die vorhandenen Kapazitäten der Düngemittelindustrie auch Grenzen gesetzt. Die in Deutschland Phosphaterz-verarbeitende Düngemittelindustrie beschränkt sich auf die Firma ICL Fertilizers mit einer Anlage in Ludwigshafen am Rhein. Hier werden jährlich etwa 100.000 t Rohphosphat (31 % P_2O_5 ; ca. 13.500 t P/a) zu Superphosphaten und z. T. weiter zu PK-Düngern verarbeitet. Der Prozess der Rohphosphat-Aufbereitung erfolgt hierbei mit Säure (Schwefel- bzw. Phosphorsäure) (vgl. Kapitel 3.4) und ist auf die Verarbeitung tertiärer Calciumphosphate (Eisen- und Aluminiumgehalte < 1 %) ausgelegt. Da bei gleichbleibender Prozessführung der technisch mögliche Maximalgehalt für Eisen und Aluminium im Rohmaterial (hypothetische Mischung aus Rohphosphat und Klärschlammaschen) bei 2 % liegt (Langeveld, 2015), können nur geringe Anteile an Rohphosphat für die Superphosphatherstellung durch Eisen- und Aluminiumreiche Klärschlammaschen substituiert werden. Konkret bedeutet das, dass maximal ca. 15.000 t Klärschlammasche/a (mit ca. 1.500 t P/a) als Substitut für Rohphosphat dienen könnten. Dies erfordert eine gute Mischung der Rohmaterialien vor der Prozessführung und darüber hinaus, dass nur Klärschlammaschen verwendet werden, welche verhältnismäßig hohe Phosphorgehalte (10-12 %) und verhältnismäßig geringe Eisen- und Aluminiumgehalte (ca. 5 %) aufweisen. Somit kommen bei diesen Mengen- und Qualitätskriterien nur die jährlichen Aschemengen von 1-2 Monoverbrennungsanlagen des heutigen Bestandes in Frage (Krüger und Adam, 2014).

Bezogen auf das Gesamtrückgewinnungspotential aus deutschen Klärschlämmen birgt diese Option die Möglichkeit, ca. 2 % des Phosphats aus dem gesamten Abwasserpfad zu recyceln und stellt ebenso wie die oben diskutierten Struvit-Verfahren mit ihrer heutigen Limitierung auf Bio-P-Kläranlagen nur einen relativ kleinen Recyclingpotential bezogen auf die Gesamtposphatfracht im Abwasserpfad dar. Nichtsdestotrotz sollte diese Option hinsichtlich einer kurz- bis mittelfristigen Möglichkeit zur Implementierung und aufgrund des geringen Investitionsbedarfs berücksichtigt werden.

Im näheren europäischen Ausland sind größere phosphatverarbeitende Düngemittelbetriebe in Police (PL), Lovosice (CZ), Linz (A), Antwerpen (BE) und Amsterdam (NL) ansässig, wobei deren Kapazitäten für eine mögliche Rohphosphat-Substitution ebenfalls aufgrund der hohen Eisen- und Aluminiumgehalte bzw. durch die eigenen Rückgewinnungsbestrebungen der jeweiligen Länder begrenzt sind.

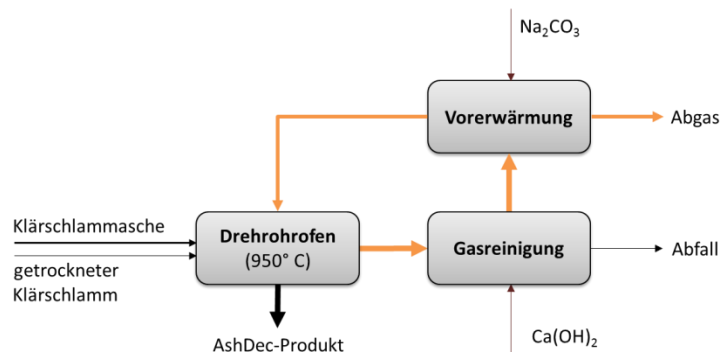
4.3.4 AshDec-Verfahren

Das AshDec-Verfahren ist ein thermochemisches Verfahren bei dem Klärschlammasche aus der Monoverbrennung in einem Drehrohrofen behandelt wird, wobei die Pflanzenverfügbarkeit der Asche erhöht und der Schwermetallgehalt der Asche verringert wird. Das Verfahren erfolgt analog zum bereits beschriebenen Kalzinierung inkl. Schwermetallentfernung für Rohphosphate (siehe Kapitel 3.8).

Die erwärmte Klärschlammasche wird mit Alkaliadditiven (wie z. B. Natriumcarbonat) und einem Reduktionsmittel (z. B. getrockneter Klärschlamm) vor dem Eintritt in den Drehrohrofen versetzt. Im Ofen wird die Mischung auf 900-1.000 °C über eine Retentionszeit von 20 Minuten erwärmt. Während des Prozesses werden die Phosphatphasen in der Asche in eine pflanzenverfügbare Form überführt, wobei flüchtige Schwermetalle (insb. As, Cd, Hg, Pb) durch die reduzierende Atmosphäre aus der Asche z. T. entfernt werden und über das Abgas abgeschieden werden. Das Abgas wird behandelt und die Schwermetalle werden in einer Flugasche abgeschieden. Das AshDec-Produkt ist eine pflanzenverfügbare und schwermetallärmere Klärschlammasche (wesentliche Matrix-Elemente ändern sich nur

geringfügig). Die Schwermetallgehalte sind allerdings sehr stark von dem Ausgangsmaterial (der Klärschlammasche) abhängig (siehe Abbildung 4-12). (Remy und Jossa, 2015)

Abbildung 4-12: Schematische Darstellung des AshDec-Verfahrens



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Verfahren zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- die Reduktion der entsorgenden Flugasche auf ca. 3 % des Ausgangsmaterials,
- die Herstellung eines in seiner Zusammensetzung und Reinheit des eher unspezifischen Düngers mit starker Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial (hoher Silikatgehalt) und
- die Integration des Verfahrens in neu zu bauende Monoverbrennungsanlagen machbar und sinnvoll (Vorwärmung der Asche entfällt, gemeinsame Rauchgasreinigung).

4.4 Zusammenfassung

Im Hinblick auf diese Studie lassen sich für die P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser folgende Punkte zusammenfassen:

- Phosphatrückgewinnungsanlagen, welche Struvit aus Bio-P-Kläranlagen zurückgewinnen, stellen derzeit den Stand der großtechnischen Umsetzung in Sachen Phosphatrückgewinnung dar (ca. 7 großtechnische Anlagen in Deutschland, ca. 25 in Europa, ca. 50 weltweit). Der Grund für ihre Implementierung liegt i. d. R. in operativen Vorteilen für den Kläranlagenbetreiber, die einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglichen. Das gewonnene Material fällt i. d. R. als Nebenprodukt des Prozesses (d. h. ohne zusätzliche Produktionskosten) an und kann (direkt) als Düngemittel verwertet werden. Die Rückgewinnungsraten bezogen auf die Gesamtphosphatfracht im Rohschlamm bewegen sich zwischen 5-25 % ohne forcierte Rücklösung und zwischen 5-40 % mit forcierter Rücklösung. Die Kombinationsverfahren mit erhöhter Biogasproduktion bzw. Stickstoffrückgewinnung sind als integrativer Ansatz für eine Kreislaufwirtschaft zu verstehen, wobei kein einseitiger Fokus auf die Phosphatrückgewinnung gelegt wurde, sondern vielmehr Verfahren zur Reduzierung der Betriebskosten und Erhöhung der Betriebsstabilität entwickelt wurden. Eine Weiterentwicklung dieser Verfahren zur Erreichung von Rückgewinnungsraten von 50 % gekoppelt mit operativen Vorteilen oder die Anwendbarkeit analoger Verfahren auf Kläranlagen mit chemischer Phosphatfällung wird von vielen Verfahrensanbietern bereits verfolgt.
- Nasschemische Phosphatrückgewinnungsverfahren im Schlamm (besonders für Kläranlagen mit chemischer Phosphatelimination) sind bislang nicht über den Stand von Pilotanlagen hinausgekommen. Konkrete wirtschaftlich tragbare Umsetzungen sind den Autoren derzeit nicht bekannt.

- Verfahren für die Phosphatrückgewinnung aus der Klärschlammasche sind ebenfalls bis zum jetzigen Zeitpunkt in Europa nicht umgesetzt worden⁶. Jedoch ist für 2018 die Inbetriebnahme einer großtechnischen Anlage mit dem EcoPhos-(HCl)-Verfahren in Dünkirchen (F) geplant, die ab 2019/20 auch für die Übernahme von Aschen ausgerüstet sein soll. Dort sollen neben Rohphosphat die Klärschlammaschen der beiden größten niederländischen Klärschlammmonoverbrennungsanlagen (SNB und HVC) verarbeitet werden. Für 2019/20 ist die Inbetriebnahme des großtechnischen TetraPhos-Verfahrens in Hamburg geplant.

Bei den in dieser Studie betrachteten Verfahren wurde der Schwerpunkt auf bereits großtechnisch existierende Ansätze ebenso wie großtechnisch in Bau bzw. in konkreter Planung befindliche Projekte gelegt, da deren Bewertung an realen Betriebserfahrungen erfolgen kann (Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2).

Abschließend sei darauf hingewiesen, dass es sich bislang bei allen Anlagen (mehr oder weniger), um standortspezifische Individuallösungen handelt. Somit ist eine Übertragbarkeit oder Generalisierung von einem Standort auf andere oder auf ein generisches Modell prinzipiell schwierig und mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet. Diese Unsicherheiten werden innerhalb der Sachbilanz detailliert diskutiert.

Tabelle 4-1: Betrachtete P-Rückgewinnungsverfahren für Faulschlamm oder Zentrat (Wasserphase)

Bezeichnung/ Verfahren	Produkt	Entwicklungsstand	Vorraussetzung
Fällung im Faulschlamm (ohne Rücklösung), z. B. AirPrex	Struvit	Großtechnik	BIO-P
Fällung im Faulschlamm (Lysogest)	Struvit	Großtechnik	BIO-P
Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS)	Struvit	Großtechnik	BIO-P
Fällung im Zentrat (ohne Rücklösung), z. B. Pearl, NuReSys, Phospaq	Struvit	Großtechnik	BIO-P
Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip)	Struvit	Großtechnik	BIO-P
Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept)	Struvit	Pilot, Großtechnik in Bau	BIO-P
Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm)	Struvit	Großtechnik	BIO-P
H₂SO₄-Verfahren (Stuttgarter Verfahren)	Struvit	Pilot	keine

Tabelle 4-2: Betrachtete P-Rückgewinnungsverfahren für Klärschlammaschen (Festphase)

Bezeichnung/Verfahren	Produkt	Entwicklungsstand	Vorraussetzung
EcoPhos H₃PO₄	H ₃ PO ₄	Pilot	Monoverbrennung
TetraPhos	H ₃ PO ₄	Pilot, Großtechnik in Bau	Monoverbrennung
Direkte Nutzung von Klärschlammaschen in der konventionellen Düngemittelindustrie	SP/PK	Großtechnische Versuche	Monoverbrennung
AshDec	AshDec-Produkt	Pilot	Monoverbrennung

4.5 Vorangegangene Studien zur Bewertung der Phosphatrückgewinnung

Im Bereich der Bewertung der Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad gibt es eine Reihe von Bewertungen, die sich allerdings vorwiegend auf der Ebene der Wirkungsabschätzung bewegen. An vielen Studien ist zu kritisieren, dass die Sachbilanzen (Eingangsdaten) bzw. entsprechende Sensitivitäten nicht sauber dokumentiert sind. Zudem sind die Ergebnisse vieler Bewertungen fragwürdig, was zum einen an dem methodischen Ansatz an sich und zum anderen an zu starken Vereinfachungen im Bereich der Schlammbehandlung bzw. -entsorgung oder einer mangelhaften Datenvalidierung liegen

⁶ mit Ausnahme des Thermphos-Verfahrens bis 2012

kann. Im Folgenden sind einige jüngere Studien im Hinblick auf die Umweltbewertung kurz vorgestellt:

- ▶ BMBF-Verbundprojekt PHOBE und UFOPLAN KoMa: Die Arbeiten (Reinhardt et al., 2014) bzw. (Fehrenbach et al., 2011) bewerten verschiedene Phosphatrückgewinnungsverfahren, welche vorwiegend im Forschungsvorhaben PHOBE entwickelt wurden. Neben gängigen Wirkungskategorien (z. B. Energieaufwand, Treibhausgaspotential) wurden ebenso bestimmte Sachbilanzergebnisse (z. B. Quecksilberemissionen in die Luft oder Produktkontaminationen wie Cadmium und Bleieinträge in Böden) gesondert herausgestellt. Etwaige Nebeneffekte der integrierten Phosphatrückgewinnung auf Kläranlagen wurden nicht berücksichtigt oder nicht dokumentiert. Im Bereich der Klärschlamm Entsorgung (Mit- oder Monoverbrennung) stellt die Studie wesentliche Zusammenhänge dar, jedoch werden auch diese nicht ausreichend mit Zahlen belegt. Der Vergleich gegenüber konventionellen Prozessen wurde auf Basis der Daten von (Patyk und Reinhardt, 1997) durchgeführt und ist somit auf Basis der 1990er Jahre. Zudem sind keine Aussagen im Hinblick auf die Datenvalidierung verschiedener Verfahren unterschiedlicher Maßstäbe (Labor- oder Großmaßstab) bzgl. der Vergleichbarkeit getroffen worden. Allgemein sind sowohl (Fehrenbach et al., 2011) und noch vielmehr (Reinhardt et al., 2014) zu kritisieren, da die Sachbilanzen unzureichend dokumentiert wurden. Zudem wurden relevante Datenquellen, z. B. die der Bewertung zu Grunde gelegte Datenbank (für z. B. Strommix oder Chemikalienherstellung) nicht genannt.
- ▶ Studie „Phosphatrückgewinnung aus Abwasser“ der TU Wien: In den Arbeiten (Egle et al., 2016; Egle et al., 2014) werden zahlreiche Verfahren betrachtet. Die Arbeit baut auf den Arbeiten von (Fehrenbach et al., 2011) und anderen Studien auf. Inwieweit Volumina, TR oder oTR – d. h. die wesentlichen Größen im Bereich der Schlammbehandlung oder -entsorgung – sowie etwaige Variationen werden nicht berücksichtigt ist unklar. Anhand der Ergebnisse ist zu bezweifeln, dass Nebeneffekte/Vorteile von integrierten Phosphatrückgewinnungsverfahren auf Kläranlagen berücksichtigt wurden. Als Datenbank wurden die GEMIS- bzw. ProBas-Datenbank verwendet, welche aufgrund der veralteten Datensätze (1990) erhebliche Mängel aufweisen. So wird beispielsweise für die Schwefelsäureherstellung aufgrund des exothermen Prozesses eine Energiegutschrift angesetzt, sodass ein erhöhter Verbrauch von Schwefelsäure zu einer besseren Energiebilanz führt. Im Hinblick auf die Datenvalidierung ist ebenfalls die Vergleichbarkeit von Verfahren mit verschiedenen Maßstäben (Labor- bzw. Großmaßstab) nicht gegeben. Die Bewertung der Produktqualitäten erfolgte über ein eigenes Konzept, wobei kritische Schwermetallkonzentrationen in Böden und die Dauer der Düngerapplikation bis zum Erreichen dieser kritischen Konzentrationen berücksichtigt wurden. In einer neueren Arbeit der Arbeitsgruppe (Amann et al., 2018) wurden wesentliche Punkte (u. a. die verwendete Datenbank) überarbeitet, sodass die Ergebnisse wesentlich plausibler sind.
- ▶ EU-FP 7 Projekt P-REX: Die Arbeiten im Projekt P-REX (Kraus und Seis, 2015; Nättorp und Remmen, 2015; Remy und Jossa, 2015) stellen hinsichtlich Datenqualität und Dokumentation die bislang besten verfügbaren Arbeiten im Hinblick auf die Bewertung der Phosphatrückgewinnung dar. Die Dokumentation der Ökobilanz von (Remy und Jossa, 2015) orientiert sich wesentlich stärker als die vorangegangenen Arbeiten an den Vorgaben der (ISO 14040, 2006) bzw. (ISO 14044, 2006). Das Referenzmodell und die Sachbilanzen sind übersichtlich dargestellt und die erhobenen Prozessdaten sind durch die direkte Einbindung von Technologieanbietern und -anwendern in einem zweijährigen Prozess validiert worden. Sensitivitätsanalysen wurden für relevante Unsicherheiten durchgeführt. Zudem wurden die Limitierungen der Studie klar benannt. Kleinere Schwächen zeigt die Studie im Hinblick auf die Bewertung von Metallemissionen, sowie im Hinblick auf den angenommenen Glühverlust und TR des Referenzmodells. Als Datenbank wurde die Datenbank EcoInvent v3.1 verwendet. Die umfassende Dokumentation der Ökobilanz in (Remy und Jossa, 2015) bietet eine gute Grundlage hinsicht-

lich der Annahmen und Ansätze, auf der diese Studie aufbaut. Die Bewertung der Kontaminationen erfolgte in dem Projekt zusätzlich durch eine Risikobewertung (Kraus und Seis, 2015) für den Düngemittelansatz nach den im Technical Guidance Document der Europäischen Union definierten Methoden (IHCP, 2003a). Hier sind Schwachstellen insbesondere im Hinblick auf die Unsicherheiten aufgrund einer zu geringen Anzahl an Messwerten bzw. in Bezug auf verschiedene Sensitivitätsanalysen (u. a. Niederschlagsmengen) zu sehen.

Mit Fokus auf die Kostenschätzung unterscheiden sich die o. g. Studien im Hinblick auf die Methodik nur begrenzt. Prinzipiell sollte jedoch insbesondere die Größe der Referenzsysteme zum Kostenvergleich mit Blick auf die Investitionskosten betrachtet werden. Die Kostenprofile sind neben diesem entscheidenden Punkt in erster Linie von der Auswahl der in die Bewertung einbezogenen Verfahren, der Plausibilität der Sachbilanzen und von der Berücksichtigung von Nebeneffekten abhängig. Als Referenzkriterium für die Wirtschaftlichkeit verweisen alle bekannten Studien auf Marktpreise für konventionelle Phosphatdünger.

5 Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller P-Dünger

5.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

Das Ziel dieser Ökobilanz liegt in der Bewertung ökologischer Folgen der Produktion und Anwendung konventioneller P-Düngemittel, wobei die gesamte Prozesskette vom Abbau des Phosphatgesteins bis zur Düngemittelanwendung inklusive der Folgen von Abfällen und Nebenprodukten entlang der Prozesskette holistisch bewertet wird. Weitere Ziele dieser Bilanz liegen in

- ▶ der Validierung und Aktualisierung der vorhandenen Datensätze der konventionellen P-Düngemittelproduktion und
- ▶ der Identifikation von Datenlücken.

Die Ökobilanz charakterisiert alle in der Prozesskette enthaltenen Teilprozesse hinsichtlich ihrer ökologischen Folgen in einer vergleichenden Form, wobei Nutzen und Aufwand sowie Optimierungspotentiale verschiedener Prozessketten und Produkte aufgezeigt werden. Im Hinblick auf den deutschen P-Düngemittelmarkt werden die potentiellen Umweltwirkungen für den deutschen P-Durchschnittsdünger aus den Einzelprodukten gemittelt (siehe Tabelle 3-3) und eine Anwendung in Deutschland angesetzt.

Die Zielgruppe dieser Bilanz sind zum einen politische Entscheidungsträger im Hinblick auf Zielsetzungen und Gesetzgebungen zum Themenkomplex Phosphatmanagement (z. B. Regelungen in der Dünge-, Düngemittel- und Klärschlammverordnung). Zum anderen stellt die Bilanz eine wichtige Wissensgrundlage für Wissenschaftler, beratende und planende Ingenieure, Technologie-Anbieter und Anlagenbetreiber dar, welche sich mit dem Thema Phosphatrückgewinnung auseinandersetzen. Zudem stellt das Kapitel eine Diskussionsgrundlage dar, um die fortlaufende Validierung von Prozessdaten zu ermöglichen und das heutige ökologische Profil der Düngemittelindustrie zu erfassen.

5.1.1 Funktion und Funktionelle Einheit

Die Funktion des Systems beinhaltet die Bereitstellung von konventionellen P-Düngemitteln für und deren Anwendung in der Landwirtschaft, inklusive aller Teilprozesse, ihrer Aufwendungen und Emissionen. Die Funktionelle Einheit dient der Vergleichbarkeit der Aufwendungen und Emissionen bei der Herstellung und Anwendung verschiedener P-Dünger. Die Funktionsäquivalenz wird über den Nährstoffgehalt hergestellt, d. h. die funktionelle Einheit ist „pro kg P_2O_5 im Produkt“. Bei Mehrnährstoffdüngern werden die anderen Nährstoffe (N, K_2O) entsprechend als Allokation gutgeschrieben (siehe Kapitel 5.1.3).

Als weitere Bezugseinheit wird in der Sachbilanz (siehe Anhang Kapitel 14) die Gesamtmasse des Produkts („pro kg Dünger“) gewählt, da spezifische Aufwendungen oder Emissionen (z. B. der Stromverbrauch für die Granulierung oder der Verbrauch an Konditionierungsmittel) nicht über den Nährstoffgehalt, sondern auf die Masse des produzierten Düngers bezogen werden. Diese Bezugseinheit besitzt aufgrund der unterschiedlichen Nährstoffgehalte von Düngern jedoch keine Funktionsäquivalenz und kann daher nicht für den direkten Vergleich von Produkten verwendet werden.

5.1.2 Systemgrenzen

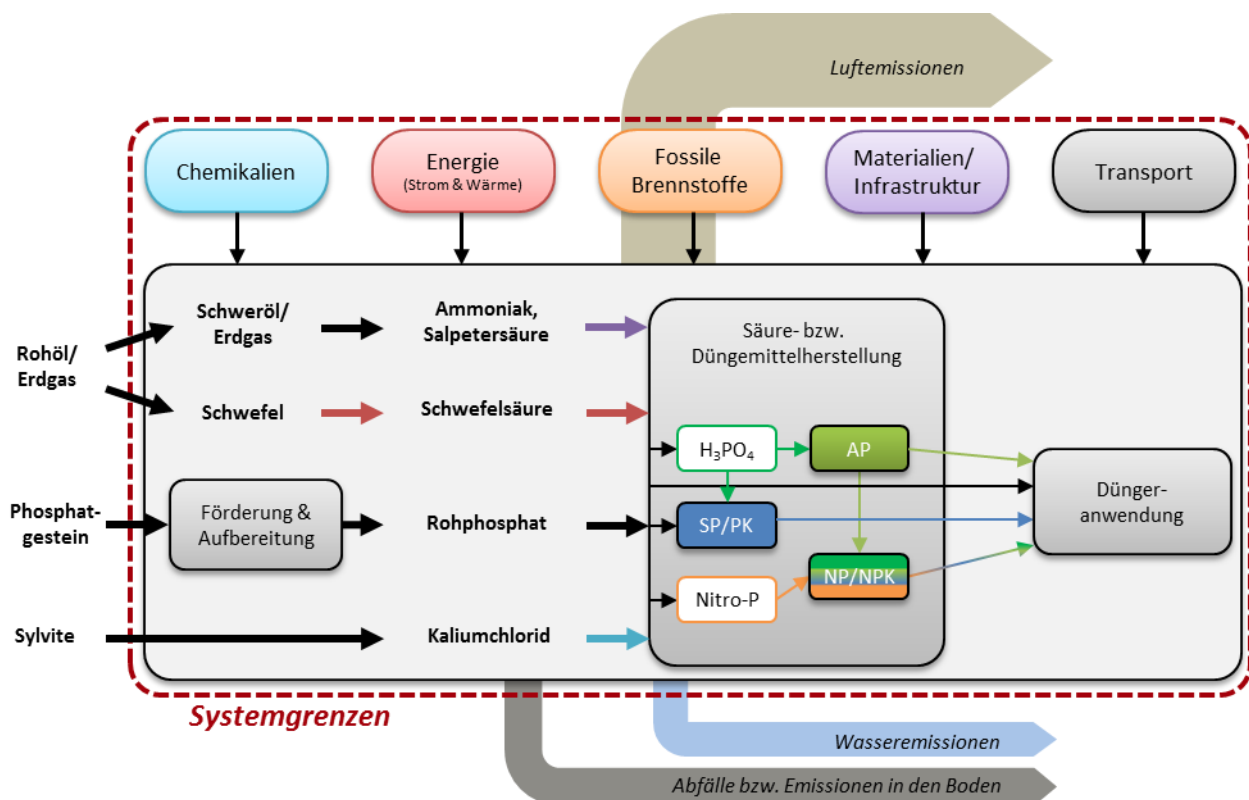
Innerhalb der Systemgrenzen befinden sich alle relevanten Teilprozesse im Hinblick auf die konventionelle P-Düngemittelproduktion. Dies schließt u. a. ein (Abbildung 5-1):

- ▶ die Förderung des Phosphatgesteins aus den Minen,
- ▶ die Aufbereitung des Phosphatgesteins zu Rohphosphat bzw. Rohphosphat-Konzentrat,
- ▶ ggf. Kalzinierung zur Austreibung von Organik, Karbonaten und Verminderung der Schwermetallgehalte,

- ▶ die Verarbeitung von Rohphosphat zu verschiedenen Produkten (Phosphorsäureproduktion und Folgeprodukte bzw. die direkte Verarbeitung zu Superphosphaten),
- ▶ ggf. Solvent-Extraktion der Phosphorsäure zur Verminderung der Schwermetallgehalte (Herstellung technischer (food-grade) Phosphorsäure),
- ▶ alternative Aufschlussverfahren wie die Nitrophosphatrouten im Hinblick auf die Vermeidung von Abfällen (nicht verwertbarem Gips),
- ▶ die Produktion marktüblicher Düngemittel inklusive Granulierung und Konditionierung,
- ▶ die mit der Düngemittelanwendung verschiedenen möglichen Emissionen in Luft und Wasser sowie Schadstoffeinträge in den Boden durch die Produkte (keine Betrachtung der Aufwendungen oder Emissionen bei der Düngemittelaufbringung, z. B. Traktor),
- ▶ relevante Transportwege nach Deutschland bis zu einem fiktiven Großhändler (weitere Lieferung zu den einzelnen Landwirten nicht berücksichtigt),
- ▶ alle relevanten Hintergrundprozesse für den Betrieb der Anlagen (z. B. Produktion von Strom, Wärme, Chemikalien und fossilen Brennstoffen) und
- ▶ die Infrastruktur für die Minen und Fabriken (vereinfachte Abschätzung).

In Bezug auf die Düngewirkung (Pflanzenverfügbarkeit der Nährstoffe in den Produkten) werden für die produzierten Dünger keine Unterschiede angenommen. Lediglich die direkte Düngung mit Rohphosphat weist eine geringere Düngewirkung (Römer, 2013) auf, welche allerdings nicht berücksichtigt wird (funktionelle Einheit ist auf den Gesamtgehalt an P_2O_5 bezogen).

Abbildung 5-1: Systemgrenzen der Ökobilanz für die konventionelle P-Düngemittelproduktion



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

5.1.3 Allokationsverfahren

Allokationsverfahren dienen der Vergleichbarkeit der Funktionen verschiedener Prozesse, wenn ein Prozess nicht nur ein, sondern mehrere Produkte gleichzeitig herstellt. Dabei werden die Aufwendungen eines Prozesses anteilig verschiedenen Produkten zugeordnet (allokiert). Allokationen sind beispielsweise für die Vergleichbarkeit von Ein-Nährstoff- und Mehr-Nährstoffdüngern obligatorisch. In dieser Ökobilanz werden Allokationen folgendermaßen berücksichtigt:

- ▶ Der gesamte Aufwand (oder Nutzen) der Düngemittelproduktion wird als „Bruttowert“ auf die funktionelle Einheit von 1 kg P_2O_5 bezogen.
- ▶ Der entsprechende Aufwand, der auf andere Teilprodukte oder Nährstoffäquivalente im Dünger entfällt, wird – sofern möglich – physikalisch den Nebenprodukten (z. B. Stickstoff, Kali oder ggf. Kalk) zugeordnet (eigentliche Allokation) und als Gutschrift dargestellt – im Sinne einer vermiedenen Umweltbelastung („Avoided Burden“).
- ▶ Der resultierende Nettowert (= Bruttowert minus Gutschrift von anderen Nährstoffen) entspricht dann dem „tatsächlichen“ Aufwand zur Herstellung von P-Düngern im Hinblick auf die funktionelle Einheit von 1 kg P_2O_5 .

Diese Darstellungsweise ermöglicht die Vergleichbarkeit zwischen Ein-Nährstoffdüngern (Rohphosphat und Superphosphaten) und Mehr-Nährstoffdüngern (Ammoniumphosphaten, NP-, NPK- und PK-Düngern) oder alternativ die Gutschrift von Nebenprodukten bzw. –effekten (KAS-Herstellung bei der Nitro-P-Route). Mit dieser Vorgehensweise wird zudem die gesamte umweltrelevante Wirkung eines Düngers besser dargestellt als bei einem direkten Allokationsverfahren. Insbesondere bei Gutschriften im Hinblick auf die Stickstoffanteile in den Düngemitteln wird die Form des vorliegenden Stickstoffs berücksichtigt, da die Herstellung der Hauptspezies – Ammonium/Ammoniak bzw. Nitrat/Salpetersäure – eine stark unterschiedliche Umweltrelevanz hinsichtlich Emissionen im Herstellungsprozess aufweist.

5.1.4 Betrachtete Prozesse und Produkte

Die betrachteten Produkte bzw. ihre Produktionsprozesse sind in Tabelle 3-3 dargestellt sowie in Kapitel 3 beschrieben. Darüber hinaus wird ein deutscher P-Durchschnittsdünger analog zu den Marktanteilen in Tabelle 3-3 abgeschätzt, wobei die Umweltwirkungen direkt proportional zu den Marktanteilen gewichtet werden.

Zwei weitere Varianten zur Abreicherung von Schwermetallen werden für ausgewählte Produkte und Prozesse in Tabelle 3-3 dargestellt:

- ▶ die Decadmierung von Rohphosphat durch Kalzinierung (vgl. Kapitel 3.8.2) und
- ▶ die Aufreinigung von Phosphorsäure durch Solvent-Extraktion (vgl. Kapitel 3.8.3).

5.1.5 Ausgewählte Wirkungskategorien

Die Wirkungskategorien bzw. entsprechende Umweltindikatoren wurden entsprechend ihrer Relevanz aus vergleichbaren Ökobilanzen ausgewählt. In dieser Studie werden im Wesentlichen die Indikatoren des Bewertungssystems ReCiPe (Goedkoop et al., 2009) aus Gründen der Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse zu anderen Arbeiten berücksichtigt (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Wirkungskategorien der Ökobilanz

Wirkungskategorie	Einheit	wesentliche Beiträge durch	Methode/Modell
Nicht-erneuerbarer kumulierter Energieaufwand aus fossilen und nuklearen Ressourcen (KEA)	MJ	Kohle, Erdgas, Rohöl, Uran	VDI 4600: (VDI, 2012)
Treibhausgaspotential 100a (GWP) , (IPCC, 2007)	kg CO ₂ -Eq	CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O	
Terrestrisches Versauerungspotential (TAP)	kg SO ₂ -Eq	SO ₂ , NO _x , NH ₃	
Feinstaubbildungspotential (PMFP)	kg PM ¹⁰ -Eq	Staub	
Potential ionisierender Strahlung (IPR)	kg ²³⁸ U-Eq	Radioaktivität	
Süßwassereutrophierungspotential (FEP)	kg P-Eq	Phosphat	
Meerwassereutrophierungspotential (MEP)	kg N-Eq	Stickstoff	
Humantoxizitätspotential (http)	kg 1,4-DCB-Eq	Schwermetalle	
Süßwasserökotoxizitätspotential (FETP)	kg 1,4-DCB-Eq	Schwermetalle	
Meerwasserökotoxizitätspotential (METP)	kg 1,4-DCB-Eq	Schwermetalle	
Terrestrisches Ökotoxizitätspotential (TETP)	kg 1,4-DCB-Eq	Schwermetalle	ReCiPe Midpoint: (Goedkoop et al., 2009)
Potentieller Naturflächenverbrauch (NLTP)	m ²	Flächenverbrauch	

Fette Schrift: ausführlich diskutierte Wirkungskategorien

Die Wirkungsindikatoren werden in dieser Studie auf der Ebene ihrer Umwelteffekte („midpoint level“) berichtet, da die Ebene der Schadeffekte („endpoint level“) wesentlich höhere Unsicherheiten aufweist, was der Transparenz und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nicht dienlich ist. Daher werden im Wesentlichen ReCiPe-Midpoint-Indikatoren (Goedkoop et al., 2009) ausgewählt. Hinsichtlich der möglichen Zeithorizonte der Bewertung wird die hierarchische Perspektive (H) ohne Langzeitemissionen nach mehr als 100 Jahren gewählt. Dieser Zeithorizont ist für eine strategische Betrachtung über mehrere Generationen ausreichend und gleichzeitig auf vorhersehbare Zeiträume im Sinne zukünftiger Entwicklungen beschränkt. Die Betrachtung möglicher Langzeitwirkungen durch Sickerwasser aus Phosphorgipshalden wird in einer gesonderten Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

Die Bewertung von toxikologischen Effekten erfolgt ebenfalls nach den ReCiPe-Indikatoren (Goedkoop et al., 2009), da das wissenschaftliche Konsens-Modell USEtox® (Rosenbaum et al., 2008) in Bezug auf Schadstoffeinträge in landwirtschaftliche Böden noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist. So sind sowohl die Wichtung verschiedener Schadstoffe als auch das gesamte Schadpotential, welches aus Schadstoffeinträgen in den Boden durch den USEtox® Indikator für die menschliche Gesundheit ermittelt wird, anzuzweifeln (Kraus et al., 2016).

Neben diesen ReCiPe-Indikatoren wird zusätzlich der nicht-erneuerbare Primärenergiebedarf aus fossilen und nuklearen Energieträgern berechnet, der spezifisch die Energieeffizienz und damit den Primärenergieverbrauch aufzeigt (VDI, 2012). Dieser Indikator bewertet vorwiegend den Verbrauch von Primärenergieträgern zur Produktion von Chemikalien und Energie auf Sachbilanzebene.

5.1.6 Normalisierung

Die Normalisierung dient der Gegenüberstellung der berechneten Ergebnisse in Bezug auf einwohnerspezifische Gesamtwirkungen in einem bestimmten Gebiet (hier: EU-27). Normalisierte Ergebnisse zeigen somit den individuellen Beitrag der konventionellen P-Düngemittelherstellung und –anwendung jeder Wirkungskategorie in Bezug auf die gesamtgesellschaftliche Umweltwirkung aller Aktivitäten. Somit können normalisierte Werte miteinander verglichen und der Beitrag der konventionellen P-Düngemittelindustrie in den einzelnen Wirkungskategorien bestimmt werden. Die einwohnerspezifischen Normalisierungsfaktoren beziehen sich auf die Staaten der EU-27, da separate Werte für Deutschland nicht verfügbar sind (Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Normalisierungsfaktoren der Wirkungskategorien der Ökobilanz

Wirkungskategorie	Einheit	Einwohner-spezifische Gesamtwirkung in der EU-27	Quelle
Nicht-erneuerbarer kumulierter Energieaufwand aus fossilen und nuklearen Ressourcen (KEA)	MJ/(EW a)	112.950	(Eurostat, 2016)
Treibhausgaspotential 100a (GWP) , (IPCC, 2007)	kg CO ₂ -Eq/(EW a)	11.215	(ReCiPe, 2015)
Terrestrisches Versauerungspotential (TAP)	kg SO ₂ -Eq/(EW a)	34,4	
Feinstaubbildungspotential (PMFP)	kg PM ¹⁰ -Eq/(EW a)	14,9	
Potential ionisierender Strahlung (IPR)	kg ²³⁸ U-Eq/(EW a)	6.260	
Süßwassereutrophierungspotential (FEP)	kg P-Eq/(EW a)	0,415	
Meerwassereutrophierungspotential (MEP)	kg N-Eq/(EW a)	10,1	
Humantoxizitätspotential (HTP)	kg 1,4-DCB-Eq/(EW a)	595	
Süßwasserökotoxizitätspotential (FETP)	kg 1,4-DCB-Eq/(EW a)	627	
Meerwasserökotoxizitätspotential (METP)	kg 1,4-DCB-Eq/(EW a)	8,73	
Terrestrisches Ökotoxizitätspotential (TETP)	kg 1,4-DCB-Eq/(EW a)	8,25	
Potentieller Naturflächenverbrauch (NLTP)	m ² /(EW a)	0,161	

Fette Schrift: ausführlich diskutierte Wirkungskategorien

Um einen Bezug zwischen der funktionellen Einheit („Wirkung/kg P₂O₅“) zur Normalisierung („Wirkung/(EW · a)“) herzustellen, wird das in der Landwirtschaft verbrauchte mineralische Gesamtphosphat (Tabelle 3-1) auf die Bevölkerungszahl Deutschlands bezogen. Es ergibt sich somit ein einwohnerspezifischer mineralischer Düngemittelphosphatverbrauch von 3,39 kg P₂O₅/(EW · a).

5.1.7 Datenqualität

Die Erhebung der Daten erfolgte anhand einer Literaturrecherche, Plausibilitätsanalysen und Abfragen einzelner spezifischer Daten direkt bei der Düngemittelherstellern oder Technologieanbietern. Ein prinzipielles Problem ergibt sich hinsichtlich der Effizienzen moderner Technologien, wie sie von Technologieanbietern angeboten werden und den real angewendeten Verfahren in der Düngemittelindustrie, die im z. T. aus dem 20. oder gar dem 19. Jahrhundert stammen. D. h. der heutige Stand der Technik entspricht oft nicht den tatsächlich angewendeten Verfahren. Daten von Technologieanbietern für neuartige Verfahren im Bereich Phosphorsäureproduktion sind zwar prinzipiell verfügbar, waren allerdings im Hinblick auf die Ökobilanz und die real angewendeten Prozesse nicht zwingend geeignet.

Die wesentlichen Energie- und Chemikalienverbräuche wurden geprüft und in Rücksprache mit Düngemittelherstellern validiert. Die Datenqualität wird für die Energieverbräuche als mittelmäßig bis hoch und für die Chemikalienverbräuche als hoch erachtet. Die Datenqualität bezüglich der Emissionen bei der Düngemittelherstellung wird mit Ausnahme der Treibhausgase und Ammoniak als gering eingestuft. Für Treibhausgase und Ammoniak wird die Datenqualität für die Produktion und die Anwendung als mittelmäßig erachtet. Gleiches gilt für die Schwermetallkonzentrationen im Dünger. Hierbei sei angemerkt, dass prinzipiell eine Vielzahl von Werten ermittelt wurde (hohe Datenqualität), welche in der Ökobilanz aus Gründen der Plausibilität nicht alle verwendet wurden (vgl. Kapitel 5.2.8). Die Vielzahl von Werten mit hoher Datenqualität findet in der Risikobewertung Verwendung (vgl. Kapitel 8). In Tabelle 5-3 ist eine Zusammenfassung der Datenqualität angegeben. Eine abschließende Diskussion der Datenqualität erfolgt in Kapitel 5.4.2.

Tabelle 5-3: Datenqualität der Eingangsdaten für die Sachbilanz zur konventionellen P-Düngerproduktion

Daten	Quellen	Datenqualität
Vordergrundsystem		
Chemikalienverbräuche (Schwefel, Schwefelsäure, Ammoniak, Salpetersäure, Rohphosphat, Phosphorsäure, ...)	(Althaus et al., 2007; Davis und Haglund, 1999; EC, 2007; EFMA, 2000a, b, c; Nemecek und Kägi, 2007; Patyk und Reinhardt, 1997; UBA, 2007) u.a. alle Plausibilitätsgeprüft und ggf. geändert	hoch
Energieverbräuche (elektrischer Strom, Wärme)	(Althaus et al., 2007; EC, 2007; EFMA, 2000a, b, c; Langeveld, 2018; Nemecek und Kägi, 2007; Schaaf, 2017; UBA, 2007) sowie thermodynamische Berechnungen	mittelmäßig/hoch
Konditionierungsmittel für Dünger	(Patyk und Reinhardt, 1997)	gering
Weitere Additive	(Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007)	gering
Infrastruktur	(Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007), sowie Plausibilitätsprüfung	gering
Flächenverbräuche	(Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007), sowie Plausibilitätsprüfung	gering
Emissionen bei der Produktion (außer Treibhausgase, Ammoniak, Schwefeldioxid)	(Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007), sowie Plausibilitätsprüfung	gering
Sickerwasserabschätzung Gipshalden	(Althaus et al., 2007), sowie Plausibilitätsprüfung, Verwendung von Daten nach (Sattouf, 2007)	mittelmäßig
Emissionen von Treibhausgasen, Ammoniak und Schwefeldioxid bei der Produktion	(Althaus et al., 2007; EC, 2007; EFMA, 2000a, b, c; Eionet, 2017; Nemecek und Kägi, 2007; UBA, 2007)	mittelmäßig
Emissionen von Treibhausgasen und Ammoniak bei der Düngemittelanwendung	(Brenttrup und Pallière, 2014; EEA, 2016)	mittelmäßig
Emissionen von N und P in die Wasserphase bei der Düngemittelanwendungen	(ReCiPe, 2012)	mittelmäßig
Schwermetallgehalte in Düngern	Berechnet aus Daten nach (Sattouf, 2007), (Kratz et al., 2016)	mittelmäßig/hoch
Transportdistanzen	Schätzung nach (DESTATIS, 2016b; IVA, 2016)	mittelmäßig
Hintergrundsystem		
Strommix	Europäischer Strommix nach (Frischknecht et al., 2005)	hoch
Wärme	Wärme aus Erdgas nach (Frischknecht et al., 2005)	hoch
Transport	(Frischknecht et al., 2005)	hoch
Weitere nicht detailliert betrachtete Chemikalien	(Frischknecht et al., 2005)	mittelmäßig

Da die Ökobilanz ein iterativer Prozess ist und eine Voranalyse vorgenommen wurde, wurde gezielt bei den im Hinblick auf die ausführlich betrachteten Wirkungskategorien relevanten Verbräuchen (primär Chemikalienverbräuche) eine hohe Datenqualität angestrebt (vgl. Kapitel 5.4.2). Dass sich die Ergebnisse durch eine Verbesserung der Datenqualität hinsichtlich Konditionierungsmittel, Infrastruktur, Flächenverbräuche oder weitergehenden Emissionen signifikant ändern, wird als unwahrscheinlich erachtet. Sensitivitätsanalysen wurden in diesem Kontext nicht durchgeführt, da die Anteile der genannten Größen in den Wirkungskategorien i. d. R. vernachlässigbar sind.

Erhebliche Unsicherheiten bestehen bei den Emissionen bei der Düngemittelanwendung (welche jedoch überwiegend N zugeordnet werden). Zudem sind Sickerwasserabschätzungen bzgl. der Gipshalden oder andere Umweltfolgeschäden durch Gipshalden (Unfälle) in Zukunft genauer zu evaluieren, wobei die Ökobilanz keine adäquate Bewertungsmethode für diese Art von Umweltschäden darstellt. Eine Risikobewertung wäre hier die geeignetere Bewertungsmethode.

5.1.8 Sensitivitätsanalysen

Sensitivitätsanalysen zeigen den Einfluss verschiedener Annahmen hinsichtlich des Definitionsrahmens oder der Eingangsdaten auf die Ergebnisse der Ökobilanz und damit auf die Robustheit und Plausibilität der Schlussfolgerungen. Aufgrund der Vielzahl zu Grunde gelegter Annahmen dieser Ökobilanz werden Sensitivitätsanalysen nur gezielt für spezifische Aspekte durchgeführt. Eine systemati-

sche Analyse von Unsicherheiten und Sensitivitäten aller Parameter (z. B. über eine Monte-Carlo-Analyse) wird innerhalb dieser Studie nicht durchgeführt.

Speziell werden folgende Sensitivitätsanalysen durchgeführt:

- ▶ **Schwefelquelle für Schwefelsäure:** aufgrund der Bedeutung der Schwefelsäure in der konventionellen P-Düngerproduktion ist deren Herkunft und die damit verbundenen Umweltwirkungen von hoher Relevanz. Für die Ökobilanz wird grundsätzlich eine Aufteilung der Schwefelsäureproduktion zu 55 % aus molekularem Schwefel aus Rohöl/Erdgas, zu 20 % aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen und zu 25 % die Wiederverwendung von Abfallsäure angenommen. Zusätzlich werden drei Sensitivitätsanalysen durchgeführt:
 - ▶ Schwefelsäure wird zu 100 % aus molekularem Schwefel aus Rohöl/Erdgas hergestellt,
 - ▶ Schwefelsäure wird zu 100 % aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen hergestellt,
 - ▶ Schwefelsäure wird zu 100 % durch die Wiederverwendung von Abfallsäure bereitgestellt.
- ▶ **Langzeitemissionen aus Gipshalden:** Obwohl Langzeitemissionen in dieser Ökobilanz nicht betrachtet werden, kann mittels dieser Sensitivitätsanalyse eine Abschätzung des Beitrags von Langzeitemissionen aus Gipshalden getroffen werden. Für die anfallenden Gipsabfälle der P-Düngerproduktion ist jedoch eine Langzeitdeponierung in offenen Halden wahrscheinlich, aus denen entsprechend über lange Zeiträume Emissionen möglich sind. Als Betrachtungszeitraum für Langzeitemissionen werden hier 60.000 Jahre angesetzt.

5.2 Eingangsdaten (Sachbilanz)

Dieses Kapitel dient der Zusammenstellung und Diskussion der Eingangsdaten für die Ökobilanz der konventionellen P-Düngemittelindustrie. Ebenso werden Hintergrundprozesse, Nebenprodukte und deren Anrechnung dargestellt.

5.2.1 Datensätze

Eine umfassende Zusammenstellung vorhandener Datensätze, eine detaillierte Plausibilitätsprüfung auf Sachbilanzebene sowie die für diese Studie berechneten Eingangsdaten und erhobenen Realdaten sind dem Anhang Kapitel 14 zu entnehmen. Einzelne Punkte sind im Folgenden übergreifend diskutiert.

5.2.2 Energie- und Chemikalienverbräuche

Eine Übersicht der relevanten Energie- und Chemikalienverbräuche ist in Tabelle 5-4 bis Tabelle 5-7 dargestellt. Neben dem eigentlichen Ausgangsmaterial Rohphosphat sind die beim Aufschluss benötigten Säuren wie Schwefel- oder Salpetersäure über die Produktion ihrer Ausgangsstoffe (molekularer Schwefel bzw. Ammoniak) mit der Förderung fossiler Energieträger (Erdgas- bzw. Rohöl) verknüpft.

Schwefelquellen und Schwefelsäure

Schwefelsäure aus molekularem Schwefel aus Rohöl/Erdgas:

Die erhobenen Energieverbräuche für die Produktion von molekularem Schwefel (Tabelle 5-4) beinhalten in der aktuellen Version der Datenbank Ecoinvent v3.3 einen Allokationsfaktor, bei dem 0,3 % der geförderten Erdgas- oder Rohölmengen direkt dem produzierten Schwefel angelastet werden. Um 1 t Schwefel zu produzieren, werden durchschnittlich 41.000 m³ Erdgas oder 180 t Rohöl gereinigt. Nach der Verteilung der weltweiten Schwefelproduktion (88 % aus Rohöl, 12 % aus Erdgas) werden entsprechend 0,3 % dieser Rohstoffe dem Molekularschwefel angelastet (vgl. Anhang Kapitel 14.1.1).

Damit erhöht sich auch die Umweltwirkung des daraus produzierten Schwefels im Vergleich zu älteren Datensätzen erheblich. Die älteren Datensätze haben Schwefel noch als reines „Abfallprodukt“ der fossilen Energieträger definiert und entsprechend keine Belastung angerechnet.

Schwefelsäure aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen:

Für Schwefelsäure aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen wurden die Umweltwirkungen der Datenbank Ecoinvent v3.3 für verschiedene Röstprozesse einbezogen (vgl. Anhang Kapitel 14.1.1).

Wiederverwendung von Abfallsäure:

Die Abfallsäure wurde mit einem „Nullfootprint“ angenommen, da diese Säure bereits in vorangegangenen Prozessen Verwendung fand. Bei der Abfallsäure handelt es sich um 20-90 %-ige H₂SO₄, welche zur Verwendung in der Düngemittelindustrie auf 70 %-ige H₂SO₄ gemischt wird (Langeveld, 2018). Eine Aufkonzentrierung oder Aufreinigung wird nicht angenommen.

In dieser Studie wird davon ausgegangen, dass Abfallsäure als 70 %-ige H₂SO₄ über eine Distanz von 200 km mit dem LKW zum Verarbeitungsort gebracht werden muss (vgl. Anhang Kapitel 14.1.1).

Auswirkungen auf die Wärmebilanz der Schwefelsäureproduktion:

Je nach Produktionsweise, weist die Schwefelsäureproduktion einen unterschiedlichen Wärmeüberschuss auf. Die Abwärme kann in nachfolgenden Prozessen genutzt werden:

- ▶ Bei der Schwefelsäureproduktion aus molekularem Schwefel ist der Wärmeüberschuss mit 2.500 MJ/t H₂SO₄ (100 %) aufgrund der exothermen Schwefeloxidation zu (i) Schwefeldioxid und (ii) Schwefeltrioxid am höchsten (vgl. Abbildung 3-2).
- ▶ Wird Schwefeldioxid aus Röstabgasen zur Schwefelsäureproduktion verwendet ist der Wärmeüberschuss aufgrund der ausbleibenden Schwefeloxidation zu Schwefeldioxid geringer (vgl. Abbildung 3-2). Der Wärmeüberschuss beträgt dann lediglich 640 MJ/ t H₂SO₄ (100 %).
- ▶ Die Wiederverwendung von Abfallsäure hat keinen Wärmeüberschuss, da sowohl die exotherme Schwefeloxidation zu (i) Schwefeldioxid und (ii) Schwefeltrioxid entfallen (vgl. Abbildung 3-2).

Die in Tabelle 5-4 dargestellten negativen Wärmemengen bei der Produktion von Ammoniak, Salpetersäure und Schwefelsäure stellen Netto-Wärmegewinne da, welche aufgrund der exothermen Prozesse aus chemischer Energie der Edukte entstehen. Für Schwefelsäure ist der Wärmegewinn für den angenommenen Schwefelsäuremix angenommen. Die Wärmemengen können bei einem Wärmebedarf nahgelegener Prozesse weitergenutzt werden. Die Herstellung von Phosphorsäure aus Rohphosphat und Schwefelsäure ist zwar ebenfalls ein exothermer Prozess, diese Abwärme kann netto jedoch nicht genutzt werden, da einerseits die Prozessbedingungen höhere Temperaturen (70-100 °C) erfordern und andererseits die Säure am Ende unter Wärmeverbrauch aufkonzentriert werden muss, sodass sich netto für diesen Prozess ein Wärmebedarf ergibt.

Tabelle 5-4: Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von relevanten Rohmaterialien und Zwischenprodukten

Energie-/ Chemikalienverbräuche pro t ¹	Claus-Schwefel ²	Roh-phosphat	NH ₃ ⁴	H ₂ SO ₄ ⁵	HNO ₃	H ₃ PO ₄ ⁶
Elektrischer Strom [kWh]	18	50	130	15	10	140
Wärme [MJ]	1.200	140	-3.700	-1.500	-3.900	3.600
Erdgas [m ³]	15	-	300	-	-	-
Rohöl [t]	0,5	-	3	-	-	-
Claus-Schwefel [t]	-	-	-	0,18	-	-
Schwefelsäure aus Röstabgasen (SO ₂) (100 %) [t]	-	-	-	0,20	-	-
Abfallsäure (100 %) [t]	-	-	-	0,25	-	-
Rohphosphat [t]	-	-	-	-	-	2,14
Ammoniak [t]	-	-	-	-	0,29	-
Schwefelsäure [t]	-	³	-	-	-	2,0

vgl. Anhang Kapitel 14.1 bis 14.4; ¹ Claus-Schwefel, molekular (100 %), Rohphosphat (36 % P₂O₅), Säuren und Basen auf 100 % gerechnet; ² Schwefel ist eines von mehreren Produkten aus der Rohöl- bzw. Erdgas-Raffinerie, Allokationsfaktor nach Auswertung der Energiebilanz einer Rohöl-Raffinerie für die Schwefelproduktion auf 0,3 % geschätzt; ³ Schwefelsäureverbrauch bei Flotation vernachlässigbar; ⁴ Annahme: 50 % Dampfreformierung und 50 % Partielle Oxidation; ⁵ hier H₂SO₄ als Mittel dargestellt; ⁶ Dihydrat-Verfahren

Tabelle 5-5 zeigt die Energie- und Chemikalienverbräuche für die wesentlichen „Basisdünger“ (Super- und Ammoniumphosphate sowie Ammoniumnitrat) und PK-Dünger aus Superphosphat-Slurry. Ebenso wie in Tabelle 5-4 wird bei der AN-Herstellung die Wärmeproduktion des exothermen Produktionsprozesses negativ ausgewiesen.

Tabelle 5-5: Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Super- und Ammoniumphosphaten, PK-Düngern sowie Ammoniumnitrat

Energie-/ Chemikalienverbräuche pro t ¹	SSP (0-21-0)	PK (0-12-20)	TSP (0-48-0)	MAP (11-52-0)	DAP (18-46-0)	AN (35-0-0)
Elektrischer Strom [kWh]	35	35	24	40	30	-
Wärme [MJ]	640	640	700	330	290	-840
Rohphosphat [t]	0,58	0,33	0,40	-	-	-
Ammoniak [t]	-	-	-	0,13	0,21	0,21
Schwefelsäure [t]	0,37	-	-	-	-	-
Phosphorsäure [t]	-	-	0,46	0,72	0,64	-
Salpetersäure [t]	-	-	-	-	-	0,79
KCl (0-0-60) [t]	-	0,33	-	-	-	-

¹ Rohphosphat (36 % P₂O₅), Säuren und Basen auf 100 % gerechnet

Die in Tabelle 5-6 dargestellten NP- und NPK-Dünger nach der Mixed Acid Route wurden als Mischungen von Ammoniumphosphaten und Ammoniumnitrat berechnet. Das Verfahren ähnelt somit prinzipiell eher dem in Kapitel 3.6 beschriebenen Prozess der Komplexdüngerherstellung mittels Granulierungstrommel („Ammoniation“). Für die eigentliche Mixed Acid Route (das Mischen verschiedener Säuren und Basen) kann davon ausgegangen werden, dass die Stromverbräuche etwas geringer sind als in Tabelle 5-6, da das Mahlen der Eingangsmaterialien entfällt. Im Falle der Verarbeitung von Ammoniumphosphat-Slurry sind die Stromverbräuche geringer. Zudem stellt die hier dargestellte Produktion von NP- und NPK-Düngern eine Vereinfachung dar, da bei der Konfektionierung der Komplexdünger häufig auch andere hier nicht betrachtete „Basisdünger“ wie z. B. Kaliumnitrat oder Diammoniumsulfat Verwendung finden. Da sich diese Studie nicht auf Stickstoff- oder Kalidünger fokussiert und diese Basisdünger daher nicht bilanziert wurden, sind entsprechende Vereinfachungen getroffen worden. Angenommen wird hier, dass neben gängigen P-Düngern lediglich Ammoniumnitrat bzw. Kaliumchlorid in die Produktion von Komplexdüngern miteinbezogen werden.

Tabelle 5-6: Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Komplexdüngern (Mixed Acid Route)

Energie-/ Chemikalienverbräuche pro t	NP (20-20-0)	NPK (15-15-15)
Elektrischer Strom [kWh]	200	200
Wärme [MJ]	200	200
AN (35-0-0) [t]	0,35	0,26
DAP (18-46-0) [t]	0,43	0,33
KCl (0-0-60) [t]	-	0,25

Angenommen als Mischungen aus AN, DAP und ggf. KCl

Tabelle 5-7 zeigt die Energie- und Chemikalienverbräuche für die Nitro-P-Route, wobei die Produktion des „Nebenproduktes“ KAS miteinbezogen wurde. Die produzierte KAS-Menge variiert bei einer konstanten Produktionsmenge von 1 t NP bzw. 1 t NPK mit dem Phosphorgehalt, d. h. mit dem Einsatz vom Rohphosphat bzw. dem Einsatz von zum Aufschluss des Rohphosphats benötigter Salpetersäure. Weitere Details sind zu allen o. g. Prozessen in dem Anhang Kapitel 14 zu entnehmen.

Tabelle 5-7: Energie- und Chemikalienverbräuche für die Herstellung von Komplexdünger (Nitrophosphat Route)

Energie-/ Chemikalienverbräuche pro t ¹	NP (20-20-0)	NPK (15-15-15)
KAS (27-0-0) [t]²	-2,0	-1,5
Elektrischer Strom [kWh]	150	150
Wärme [MJ]	200	200
Rohphosphat [t]	0,59	0,44
Ammoniak [t]	0,46	0,34
Salpetersäure [t]	1,64	1,23
Kohlendioxid [t] ³	0,39	0,29
AN (35-0-0) [t]	0,11	0,08
KCl (0-0-60) [t]	-	0,25

¹ Rohphosphat (36 % P₂O₅), Säuren und Basen auf 100 % gerechnet; ² „Nebenprodukt“ der Nitrophosphatroute; ³ Nebenprodukt im Haber-Bosch-Synthesegase, welches als Abfall anfällt, daher keine Aufwendungen angerechnet und reduzierte CO₂-Emissionen bei der Ammoniakherstellung berücksichtigt.

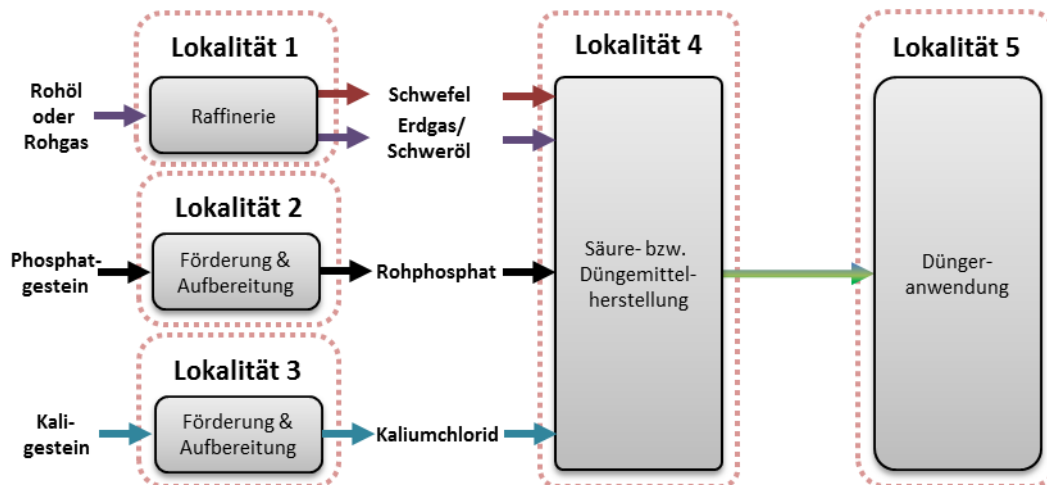
5.2.3 Lokalisationen von Produktionsprozessen

Die Wärmebilanzen der o. g. Prozesse zeigen auf, dass eine isolierte Betrachtung von Einzelprozessen hinsichtlich der Anrechnung bzw. des Verbrauchs von Wärme u. U. zu einem falschen Ergebnis führt. In der Praxis sind wärmeproduzierende und wärmeverbrauchende Prozesse häufig nebeneinander lokalisiert. Dies ist oft ein positiver Nebeneffekt bei der Errichtung von Produktionsanlagen, da häufig die Verkürzung von Transportwegen der einzelnen Zwischenprodukte im Vordergrund steht.

Prinzipiell ist davon auszugehen, dass der Transport von Feststoffen (z. B. Rohphosphat, Schwefel oder Dünger) dem Transport von Flüssigkeiten oder Gasen (Säuren oder Ammoniak) vorzuziehen ist. Nur flüssige bzw. gasförmige Rohmaterialien wie Erdöl bzw. Erdgas für die Ammoniakproduktion lassen sich über Gasnetze bzw. Pipelines über längere Strecken gut transportieren. Eine Analyse der Standorte von Phosphorsäurefabriken (EC, 2007; UBA, 2007) zeigt zudem, dass Schwefelsäurefabriken (DKL Engineering Inc, 2017; EC, 2007; UBA, 2007) oder Ammoniak- und Salpetersäurefabriken (EC, 2007; UBA, 2007) ebenso wie Düngemittelfabriken für die Weiterverarbeitung von Phosphorsäure (zu TSP oder AP) (EC, 2007; UBA, 2007) häufig an den gleichen Standorten – „Verbundstandorten“ – zu finden sind. Diese lokale Integration verringert die notwendigen Transportwege und ermöglicht eine interne Wärmenutzung und ist daher häufig in der großtechnischen Praxis anzutreffen.

Für diese Bilanz zeigt Abbildung 5-2 die Einteilung der einzelnen Produktionsprozesse in fünf Lokalitäten, innerhalb derer Transporte vernachlässigt werden bzw. Wärmerecycling zwischen Prozessen als gegeben angenommen wird. Innerhalb der Lokalität 4 wird zusätzlich zwischen der Phosphorsäureproduktion mit Schwefelsäure bzw. der Mixed Acid Route und der Nitro-P Route unterschieden, d. h. ein Wärmeaustausch zwischen beiden Routen ist ausgeschlossen. Bei der Mixed Acid Route findet das Zusammenmischen verschiedener „Basisdünger“ (AN, DAP und KCl) ebenfalls am Ort der Produktion (Lokalität 4) statt.

Abbildung 5-2: Lokalisierungen für unterschiedliche Produktionsprozesse bzw. der Anwendung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

5.2.4 Wärmemanagement

Hinsichtlich des Wärmemanagements ist insbesondere die integrierte Betrachtung innerhalb der Lokalität 4 (Abbildung 5-2) relevant. Tabelle 5-8 gibt einen Überblick über die Prozesse mit Wärmebedarf und die exothermen Prozesse aus der Vorkette, von denen eine Wärmenutzung möglich ist. Sollte der Wärmebedarf den jeweiligen Überschuss übersteigen, wird das verbleibende Wärmedefizit in der Bilanz durch Erdgas gedeckt.

Es zeigt sich, dass die Wärmeüberschüsse aus der Schwefelsäureproduktion (bei dem angenommenen Schwefelsäure-Mix) für die Herstellung von Phosphorsäure bzw. Superphosphaten und PK-Düngern nicht ausreichen. Sobald jedoch die Wärmeüberschüsse aus der Ammoniak-, Salpetersäure- und AN-Produktion der jeweiligen Vorketten einbezogen werden, resultiert ein Wärmeüberschuss. In der Praxis kann an einem Verbundstandort (Lokalität 4 (Abbildung 5-2)) überschüssige Wärme aus der Produktion von Stickstoff-Zwischenprodukten z. B. der Phosphorsäureproduktion zugeführt werden. D. h. die in Tabelle 5-8 getroffene Abschätzung stellt eine Worst-Case-Vereinfachung hinsichtlich des Wärmemanagements dar, bei der nur die jeweiligen Vorketten einbezogen werden. Eine vertiefende Betrachtung wird in dieser Studie nicht vorgenommen. Lediglich für die Sensitivitätsanalyse zur Schwefelsäureproduktion sind gesonderte Wärmebilanzen im Anhang Kapitel 12.1.1 zu finden.

Tabelle 5-8: Prozesse mit Wärmebedarf und exotherme Prozesse in der Vorkette

Prozesse mit Wärmebedarf	Wärmebedarf (brutto) [MJ/kg P ₂ O ₅] (negativ ausgewiesen)	Exotherme Prozesse in der Vorkette	netto-Wärmebedarf (negativ) bzw. -überschuss (positiv) unter Einbeziehung der Vorkette [MJ/kg P ₂ O ₅]
H ₃ PO ₄ (merchant grade)	- 4,91	H ₂ SO ₄	- 0,74
H ₃ PO ₄ (solvent grade)	- 9,93	H ₂ SO ₄	- 5,49
SSP (0-21-0)	- 3,20	H ₂ SO ₄	- 0,57
PK (0-12-20)	- 5,61	H ₂ SO ₄	- 2,98
TSP (0-48-0)	- 1,46	(H ₂ SO ₄)*	- 1,46
MAP (11-52-0)	- 0,63	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃	+ 0,30
DAP (18-46-0)	- 0,63	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃	+ 1,10
Mixed Acid NP (20-20-0)	- 1,00	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 7,53
Mixed Acid NPK (15-15-15)	- 1,33	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 7,17
Nitro P NP (20-20-0)	- 1,00	NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 28,54
Nitro P NPK (15-15-15)	- 1,33	NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 28,20

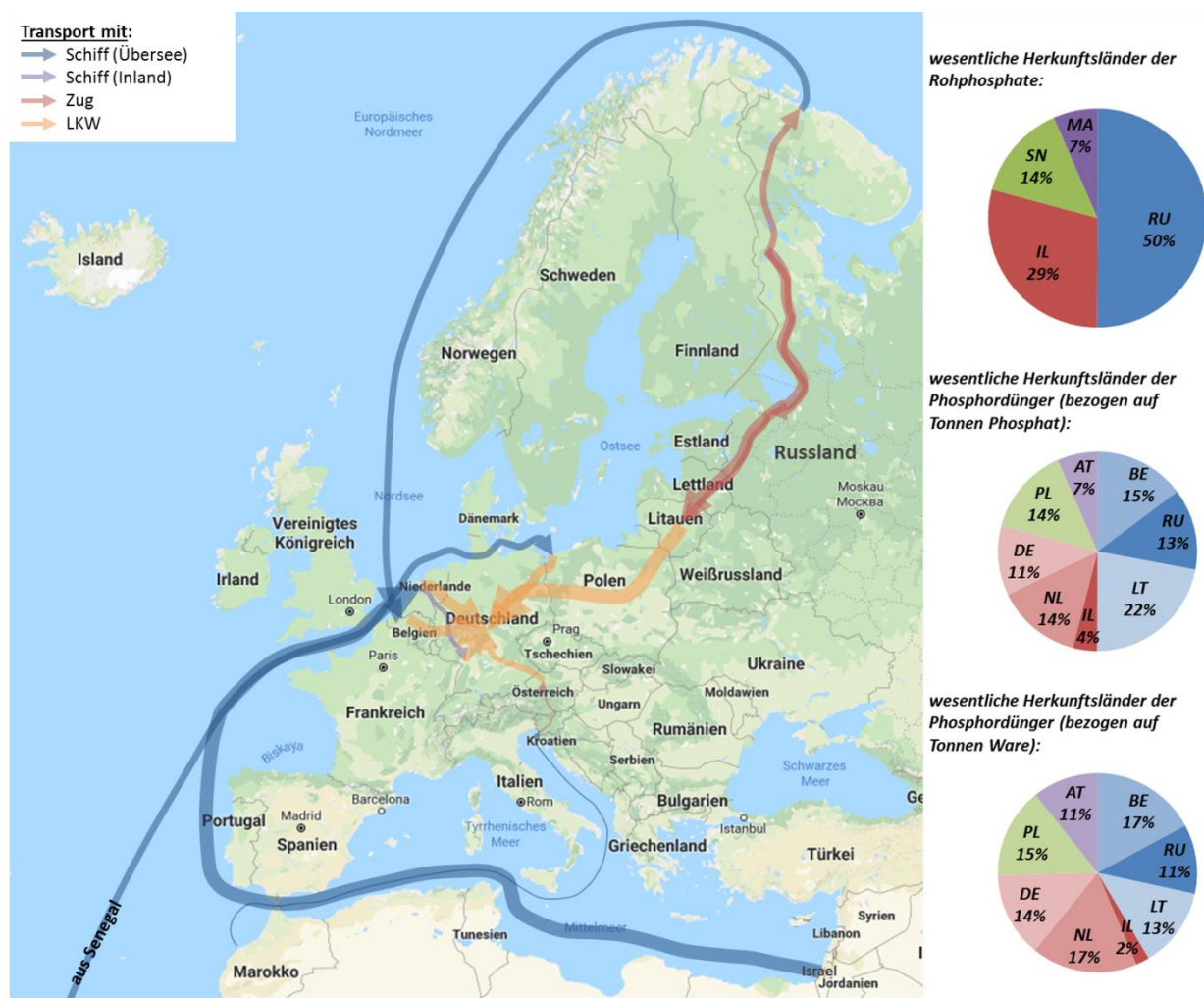
Sowie netto-Wärmebedarf bzw. -überschuss; *Abwärme aus der H₂SO₄-Produktion wird bereits vollständig in der H₃PO₄-Produktion der Vorkette genutzt

5.2.5 Transport

Die Abschätzung der Länge der Transportwege der Rohmaterialien Schwefel, Erdöl/Erdgas und Kaliumchlorid erfolgt vereinfacht über die Datensätze „Marktmix“ der Ecolnvent-Datenbank für entsprechende Rohmaterialien, in denen der Transport – wenn auch vereinfacht – bereits berücksichtigt ist. Hinsichtlich der für den deutschen Markt relevanten Transporte der Rohphosphate und Phosphatdüngemittel gibt Abbildung 5-3 einen groben Überblick. Vereinfachend werden für Deutschland die vier wesentlichen Herkunftsländer für Rohphosphate bzw. acht bedeutende Herkunftsländer für Phosphatdüngemittel berücksichtigt.

Es wird davon ausgegangen, dass die sedimentären Rohphosphate aus Israel, Marokko und dem Senegal mit Übersee-Schiffen zu ihren Verarbeitungsstellen gebracht werden. Eine Ausnahme bilden die Düngemittelfabriken in Ludwigshafen und Linz. Für Ludwigshafen wird ein Schiffftransport von Amsterdam bzw. Rotterdam über den Rhein angenommen. Die in Österreich verarbeiteten Rohphosphate werden vom Hafen Koper in Slowenien aus mit dem Zug weiter zum Verarbeitungsort transportiert. Auffällig ist für die in Deutschland abgesetzten Düngemittel, dass, mit der Ausnahme von direkten Düngerimporten aus Russland und Israel, die Produktion der Düngemittel wie auch der Aufschluss der Phosphaterze zum Großteil innerhalb der EU stattfindet (ca. 87 % der Ware bzw. 83 % des Phosphats).

Abbildung 5-3: Veranschaulichung der Transportwege, Schätzung nach Transportmitteln und wesentliche Herkunftsländer der Rohphosphate und Phosphatdünger für den deutschen Markt



(Schätzung) nach (DESTATIS, 2016b; IVA, 2016). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Tabelle 5-9 gibt eine Abschätzung über die Distanzen der Transportwege für Rohphosphate bis zum Verarbeitungsorten bzw. die Verteilung auf verschiedene Transportmittel sowie das Mittel nach Massenanteilen, das in dieser Studie für den Transport angesetzt wurde.

Tabelle 5-9: Schätzungen der Transportwege und Transportmittel für Rohphosphate

Strecke	Massenanteil (%) *	Schiff (Übersee) [km]	Schiff (Inland) [km]	Zug [km]
Russland (Mine)-Russland (DM-Produktion)	13			1000
Russland (Mine)-Litauen	22			2100
Russland (Mine)-Belgien	15	3500		750
Israel-Niederlande(- Deutschland)	29 (11)	7600	(900)	
Marokko-Österreich	7	4800		650
Senegal-Polen	14	6800		
gemittelt nach Massenanteilen		4000	100	700

* Mittelung nach Massenanteilen

Für den weiteren Transport fertiger Düngemittel vom Produktionsstandort nach Deutschland wird der Transport via LKW angenommen und die Distanz vereinfachend in die geographische Mitte Deutschlands (etwa Kirchheimer Dreieck) geschätzt. Die Schätzungen der Distanzen sowie die Mittelung nach Massenanteilen sind in Tabelle 5-10 zu finden.

Tabelle 5-10: Schätzungen der Transportwege mit LKW für Dünger

Strecke	Massenanteil (%) *	LKW [km]	Zug [km]
Russland-(Litauen)-Deutschland	11	1300	2100
Litauen-Deutschland	13	1300	
Niederlande-Deutschland	19	450	
Deutschland-Deutschland	14	200	
Belgien-Deutschland	17	450	
Österreich-Deutschland	11	600	
Polen-Deutschland	15	600	
gemittelt nach Massenanteilen		660	120

* Mittelung nach Massenanteilen

5.2.6 Emissionen bei der Düngemittelproduktion

Die spezifischen Emissionen in die Atmosphäre sind für jeden Prozess im Anhang in Kapitel 14 quantifiziert. Sie sind von den Inhaltsstoffen der eingesetzten Materialien abhängig. Sofern durch einen zusätzlichen Prozessschritt (z. B. die Rohphosphatkalzinierung) entsprechende materialabhängige Emissionen (z. B. Flourid oder Kohlendioxid) emittiert wurden, werden diese Emissionen nicht noch einmal bei den Folgeprozessen berücksichtigt.

Bzgl. der Staubemissionen wurde im Falle der Verarbeitung von Flüssigkeiten (Phosphorsäure) und Gasen (Ammoniak) geringere Staubemissionen angenommen als bei der Verarbeitung von Feststoffen (Rohphosphat). Sofern der Prozess das Mahlen von Düngern beinhaltet, werden höhere Emissionen angenommen. Die Annahmen und Werte wurden aus (Davis und Haglund, 1999) abgeleitet. Im Falle von Mehrnährstoffdüngern wird ein Teil der Emissionen auf Stickstoff bzw. Kalium allokiert, sodass die Gesamtstaubemissionen nicht über die funktionelle Einheit sondern auf die Menge des Düngemittels vergleichbar sind.

Prinzipiell wird hinsichtlich der Lokalisierung der Luftemissionen angenommen, dass diese nicht in urbanen Gebieten (wie z. B. bei Emissionen durch den Kraftfahrzeugverkehr) auftreten. Daher sind die Emissionen der Lokalisierungskategorie [air/non-urban air or from high stacks] von Ecoinvent zugeordnet.

Emissionen in die Hydrosphäre betreffen vorwiegend Schwermetalle, Phosphat, sowie z. T. Stickstoff, Sulfat oder Fluorid. Diese durch die Produktionsprozesse verursachten Emissionen (Abwässer) werden hinsichtlich der Lokalisierung der Emission der Kategorie Oberflächengewässer [water/surface water] zugeordnet, wobei für jeden Prozess eigene Emissionen abgeschätzt wurden (siehe Anhang Kapitel 14, insbesondere Kapitel 14.5). Abwässer der Düngemittelproduktion stammen vorwiegend aus den Gaswäschern und Kondensationsfallen in der Produktion. Die Emissionen wurden soweit möglich durch Literaturdaten bzw. proportional über die Staubemissionen abgeschätzt. Eine Ausnahme bildet die Phosphorsäureproduktion, da hier das Sickerwasser aus Gipshalden für das aquatische Ökosystem wesentlich relevanter eingestuft wird als eine mögliche Emission über Abwässer bei der Düngemittelproduktion (siehe Tabelle 5-11).

Zur Abschätzung der Emissionen von Phosphat und Schwermetallen wurde eine Massenbilanz für jeden Dünger aufgestellt, wobei die Emissionen während des Prozesses im Wesentlichen von der Prozessführung und der Qualität der Inputmaterialien abhängen (d. h. Rohphosphat-basierte Phosphatdünger wie SSP müssen zwangsläufig andere Emissionen verursachen als z. T. Phosphorsäure-basierte Dünger wie TSP). Für ausschließlich Phosphorsäure-basierte Dünger wie Ammoniumphosphate und deren Folgeprodukte wurden keine Emissionen angesetzt, da es i. d. R. keine Abwässer entstehen und die Prozesswässer der Gaswäscher als Prozesswässer in die Produktion zurückgeführt werden und somit keine Austrag an z. B. Schwermetallen stattfindet.

Zur Berechnung der Emissionen wurden die Schwermetallfrachten je kg Phosphat für Rohphosphate nach (Sattouf, 2007) über die prozentualen Anteile der Produktionsmengen je Herkunftsland (siehe Abbildung 5-3) abgeschätzt. Bei der Berücksichtigung entsprechender Transferfaktoren in den Gips (Althaus et al., 2007) bzw. in Abwässer (s.o.) lassen sich somit rechnerisch Schwermetallkonzentrationen in den produzierten Düngern berechnen. Diese errechneten Konzentrationen in Düngemitteln entsprechen nicht tatsächlichen Messungen. Im Rahmen der Ökobilanz und ihrer Indikatoren ist dies jedoch weniger relevant, da hier keine absoluten Grenzwerte bzw. Benchmarks zur Bewertung angesetzt werden. Dies geschieht in der Risikobewertung mit Messwerten für Schadstoffbelastungen der in Deutschland gehandelten P-Düngern (siehe Kapitel 8). Der Fokus der Ökobilanz liegt auf der relativen Verteilung der Schwermetalle zwischen unterschiedlichen Umweltkompartimenten (z. B. über Gipshalden in das Sickerwasser oder über den Dünger auf dem Ackerboden) und den daraus abgeleiteten Umweltwirkungen.

In Tabelle 5-11 ist die Verteilung der Phosphat- und Metallfrachten zwischen Rohphosphat, verschiedenen Phosphatdüngern, Phosphorsäure, Gips und Abwässer dargestellt. Tabelle 5-11 verdeutlicht, dass während der Düngemittelproduktion keine relevante Schwermetallabreicherung vom Rohphosphat zum Düngemittelprodukt stattfindet. Lediglich Blei, welches ohnehin verhältnismäßig geringe Konzentrationen im Rohphosphat aufweist, wird zu großen Teilen in den Gips eingebunden.

Tabelle 5-11: Schematische Darstellung der Verteilung von Phosphat- und Metallfrachten zwischen Rohphosphat, Phosphorsäure und dem verschiedenen Düngemitteln

Element	Rohphosphat	SSP-, PK-, Nitro-P NP-, Nitro-P NPK-Produktion		Phosphorsäure-, MAP-, DAP-, Mixed Acid NP-, Mixed Acid NPK-Produktion		TSP-Produktion		
		Produkt	Abwässer	H ₃ PO ₄	Gips	Produkt	Gips	Abwässer
P ₂ O ₅				95 %	5 %	≈ 97 %	≈ 3 %	
As				86 %	14 %	≈ 91 %	≈ 9 %	
Cd				80 %	20 %	≈ 87 %	≈ 13 %	
Cr				92 %	8 %	≈ 95 %	≈ 5 %	
Cu	100 %	≈ 100 %	≤ 0,2 %	94 %	6 %	≈ 96 %	≈ 4 %	≤ 0,2 %
Ni				62 %	38 %	≈ 76 %	≈ 24 %	
Pb				17 %	83 %	≈ 47 %	≈ 53 %	
U				82 %	18 %	≈ 88 %	≈ 12 %	
Zn				94 %	6 %	≈ 96 %	≈ 4 %	

Transferfaktoren nach (Althaus et al., 2007) sowie Schätzung

5.2.7 Flächenverbrauch beim Rohphosphat-Abbau und der Düngemittelproduktion

Abschätzungen hinsichtlich des Flächenverbrauches der Düngemittelproduktion wurden für die weniger relevanten Prozessschritte wie die Phosphatgestein-Aufbereitung oder Säure- bzw. Düngemittelproduktion über die Infrastruktur-Funktionen der Fabriken grob abgeschätzt (siehe Anhang Kapitel 14). Folgende relevantere Punkte werden in den Kapiteln 14.2 bzw. 14.3 genauer beleuchtet:

- der Flächenverbrauch durch die Minen und
- der Flächenverbrauch durch Gipshalden.

Diese beiden Aspekte wurden auch im Hinblick auf die methodische Erfassung des Flächenverbrauchs in der Wirkungsabschätzung der Ökobilanz über den Naturflächenverbrauchsindikator auf Plausibilität geprüft.

Ein Problem der Datensätze der EcoInvent-Datenbank (Althaus et al., 2007) ist in diesem Zusammenhang, dass nasse und trockene Rohphosphate ortspezifisch unterschieden werden. Im konkreten Fall wurde für Florida die Produktion von nassem Rohphosphat mit hohem Flächenverbrauch (Faktor für

Wald/Steppe) und für Marokko die Produktion von trockenem Rohphosphat mit geringem/keinem Flächenverbrauch (Faktor für Wüste) angenommen. Diese Datensätze wurden anschließend in EcoInvent (Althaus et al., 2007) als global übernommen. Für das in (Althaus et al., 2007) betrachtete Dihydrat-Verfahren wurde vorwiegend die Verarbeitung von nassem Rohphosphat angenommen, d. h. die hohen Flächenverbräuche wurden auch auf die Phosphorsäure bezogen. In der letztendlichen Betrachtung wurde somit allen Düngern, die aus trockenem Rohphosphat hergestellt werden (z. B. SSP), ein geringer/oder kein Flächenverbrauch und allen Düngern, die aus Phosphorsäure bestehen (z. B. MAP/DAP und z. T. TSP) ein erheblicher Flächenverbrauch bescheinigt. Um die genannten Fehler zu vermeiden, wurden für diese Studie modifizierte Datensätze erstellt und verwendet (siehe Anhang Kapitel 14.2 bzw. 14.3).

Für die Berechnung möglicher Flächenverbräuche wurden in dieser Studie Naturflächen (egal ob Wald/Steppe oder Wüste) prinzipiell gleich eingeordnet. Für die Renaturierung wurde bei den Minen eine Flächenrecyclingquote von 25 % angenommen (für Florida besteht nach (Althaus et al., 2007) die Absicht, 50 % der Fläche zu renaturieren). Dieser Flächenanteil wurde entsprechend gutgeschrieben⁷.

Hinsichtlich des Flächenverbrauches durch Halden ist anzunehmen, dass die Flächen so lange die Halden existieren, nicht wieder ihrem ursprünglichem Zustand zugeführt werden können. Jedoch wird angenommen, dass ein geringer Anteil durch extensive Maßnahmen rekultiviert wird. Entsprechende bewachsene Gipshalden sind z. B. in Police oder Gdansk (beide PL) zu finden. Dieses Flächenrecycling wurde geringfügig berücksichtigt (siehe Anhang Kapitel 14.3).

5.2.8 Emissionen bei der Düngemittelanwendung

Bei der Düngemittelanwendung sind Emissionen prinzipiell in nährstoffbezogene Emissionen in die Atmosphäre, die Hydrosphäre und Schwermetallemissionen in den Boden zu unterscheiden. Im Hinblick auf die Emissionen in die Atmosphäre und Hydrosphäre werden unabhängig von der Bodenart, der Temperatur, der Einarbeitung und dem pH-Wert des Bodens generische Emissionsfaktoren für Ammoniak, Lachgas, Kohlendioxid und Stickoxide nach (Brentrup und Pallière, 2014; EEA, 2016) angesetzt (Tabelle 5-12), welche sich nach dem Stickstoffdüngertyp z. T. unterscheiden.

Tabelle 5-12: Emissionen in die Luft durch Stickstoffdünger

Emissionen in die Luft	Einheit	MAP, DAP	NP, NPK (NH ₄ -N & NO ₃ -N)	KAS	AN
NH ₃	g/kg N im Produkt	51	30*	8	16
N ₂ O**	g/kg N im Produkt	14	13	11	13
CO ₂ **	g/kg N im Produkt	-	-	37	-
NO _x (als NO ₂)	g/kg N im Produkt			40	

* Nach (EEA, 2016) Tier 2-Methode: 67 g NH₃/kg N im Produkt; Korrigiert nach Nachfrage an Nicholas Hutchings (Autor von (EEA, 2016)) da Zusammensetzung in konkretem Fall bekannt ist;

** Nach (Brentrup und Pallière, 2014)

Für die Emissionen, die durch Auswaschung in das Gewässer gelangen, werden Faktoren nach (ReCiPe, 2012) angesetzt, welche die Stoffverlagerung bis zum Ort der Wirkung (Stickstoff: marine Gewässer; Phosphat: Oberflächengewässer) beschreiben (Tabelle 5-13).

⁷ Es sei bereits angemerkt, dass monetär unterschiedliche Aufwendungen für das Aufforstens eines Waldes oder die Wiederherstellung einer Wüstenfläche zu treffen sind.

Tabelle 5-13: Verlagerungsfaktoren für Emissionen in das Wasser bei Stickstoff- und Phosphatdüngern bis zum Ort der Wirkung

Emissionen in das Wasser	Einheit	Wert
TN (NH₄ und NO₃)	g N/kg N im Produkt	73
TP (o-PO₄)	g P ₂ O ₅ /kg P ₂ O ₅ im Produkt	53

Nach (ReCiPe, 2012)

Die Schwermetallgehalte der verschiedenen Phosphatdünger wurden mittels der Transferfaktoren (vgl. Kapitel 5.2.6 Tabelle 5-11) aus den Daten für Rohphosphate nach (Sattouf, 2007) abgeschätzt. Die Schwermetallgehalte eines generischen mittleren Rohphosphats für Deutschland wurden im Hinblick auf die Herkunftsländer (vgl. Abbildung 5-3) nach (Sattouf, 2007) berechnet. Im Hinblick auf eine Schwermetallverminderung entlang der Produktionskette sind drei Produktklassen zu unterscheiden. Die Verminderung von Schwermetallgehalten bei der Düngemittelproduktion ist vernachlässigbar (siehe Tabelle 5-11). Die drei Produktklassen sind (Tabelle 5-14):

- Produkte, welche direkt aus Rohphosphat hergestellt werden und bei deren Produktion kein Gips anfällt, in welchem Schwermetalle mitgefällt werden (Rohphosphat, SSP, PK, Nitro-P NP, Nitro-P NPK).
- TSP, welcher zu Teilen aus Rohphosphat und Phosphorsäure hergestellt wird.
- Produkte, welche ausschließlich aus Phosphorsäure hergestellt werden, sodass eine geringfügige Schwermetallentfernung durch die Einschlussfällung im Gips bei der Phosphorsäureproduktion gegeben ist (MAP, DAP, Mixed Acid NP, Mixed Acid NPK).

Tabelle 5-14: Berechnete Schwermetallkonzentrationen der Produkte aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz inkl. Spannen

Schwermetalle	Einheit	Rohphosphat, SSP, PK, Nitro-P NP, Nitro-P NPK		TSP		MAP, DAP, Mixed Acid NP, Mixed Acid NPK	
As	mg/kg P ₂ O ₅	9	2 – 45	9	2 – 42	8	2 – 40
Cd	mg/kg P ₂ O ₅	48	0 – 285	43	0 – 267	41	0 – 241
Cr	mg/kg P ₂ O ₅	200	1 – 1009	195	1 – 987	193	1 – 977
Cu	mg/kg P ₂ O ₅	88	31 – 167	87	31 – 163	87	31 – 163
Ni	mg/kg P ₂ O ₅	77	12 – 186	58	9 – 217	50	8 – 187
Pb	mg/kg P ₂ O ₅	13	7 – 31	6	3 – 13	2	1 – 5
Zn	mg/kg P ₂ O ₅	577	28 – 1476	572	28 – 1465	570	28 – 1461

Sofern eine Decadmierung mittels Kalzinierungsverfahren angestrebt wird (vgl. Kapitel 3.8), verringern sich die Arsen- und Cadmiumgehalte um 60 bzw. 90 % im Rohphosphat. Es ist zu beachten, dass dieses Verfahren lediglich für sedimentäre Rohphosphate notwendig ist, sodass eine entsprechende Schwermetallabreicherung nur für die Rohphosphate sedimentären Ursprungs berücksichtigt wurde (Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15: Berechnete Schwermetallkonzentrationen aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz– mit Decadmierung (Effekte nur auf As und Cd)

Schwermetalle	Einheit	Rohphosphat, SSP, PK, Nitro-P NP, Nitro-P NPK	TSP	MAP, DAP, Mixed Acid NP, Mixed Acid NPK
As	mg/kg P ₂ O ₅	4,6	4,3	4,1
Cd	mg/kg P ₂ O ₅	5,0	4,4	4,2

Berechnung für 50 % aller Rohphosphate (nur sedimentäre Rohphosphate)

Sofern eine Aufreinigung der Phosphorsäure mittels Solvent-Extraktion angestrebt wird (vgl. Kapitel 3.8), ergeben sich für die Phosphorsäure deutlich geringere Konzentrationen. Es wird dabei davon

ausgegangen, dass sich das massenmäßige Schwermetall-Phosphat-Verhältnis bei der Weiterverarbeitung zu Düngern nicht weiter ändert. Für TSP wird dieses Verfahren nicht betrachtet, da es nicht sinnvoll ist, einen Dünger aus gereinigter Phosphorsäure und relativ verunreinigtem Rohphosphat herzustellen.

Tabelle 5-16: Berechnete Schwermetallkonzentrationen aus „definiertem Rohphosphat“ für die Ökobilanz– mit Solvent-Extraktion

Schwermetalle	Einheit	MAP, DAP, Mixed Acid NP, Mixed Acid NPK
As	mg/kg P ₂ O ₅	1,7
Cd	mg/kg P ₂ O ₅	0,4
Cr	mg/kg P ₂ O ₅	38,2
Cu	mg/kg P ₂ O ₅	38,0
Ni	mg/kg P ₂ O ₅	8,1
Pb	mg/kg P ₂ O ₅	5,2
Zn	mg/kg P ₂ O ₅	23,8

Effekte nur auf Phosphorsäure-basierte Düngemittel aus sedimentärem Rohphosphat

5.2.9 Abschätzung zur Infrastruktur für die Fabriken

Die Abschätzung zur Infrastruktur für die Fabriken zur Herstellung von Säuren, Basen und Düngemitteln erfolgt über in EcoInvent hinterlegte Datensätze. In den bisherigen Datensätzen (Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007) für Phosphatdünger bzw. deren Ausgangsmaterialien kamen folgende Datensätze zum Einsatz:

- ▶ “market for mine infrastructure, phosphate rock [GLO]” für Rohphosphatherstellung
- ▶ “market for phosphoric acid factory, fertiliser grade [GLO]” für Phosphorsäureherstellung
- ▶ “market for chemical factory, organics [GLO]” für die Herstellung aller Dünger und anderer Chemikalien

Die Datensätze sind auf Basis einzelner Umfragen in die EcoInvent-Datenbank eingeflossen (Althaus et al., 2007; Nemecek und Kägi, 2007). Die Voranalyse der Datensätze zeigte, dass die drei Datensätze miteinander verglichen sehr unterschiedlich auswirken: So sind die Anteile der Infrastruktur am kumulierten Energieaufwand für die Rohphosphat- und die Phosphorsäureherstellung mit 0,1 % bis etwa 2 % z. T. sehr gering. Bei der Produktion von Schwefelsäure oder Phosphatdüngern ist der Anteil der Infrastruktur mit hingegen bis zu 10 % sehr hoch. Prinzipiell stellt sich für eine vereinfachte Abschätzung zur Infrastruktur die Frage, inwieweit Unterschiede in den drei Datensätzen überhaupt mit validen Daten belegt werden können. Für diese Studie wurde vereinfacht für alle Prozesse der Datensatz “market for chemical factory, organics [GLO]” angenommen um die gleiche Datengrundlage für alle Prozesse zu nutzen. Dieser stellt eine Infrastruktur mit einem weitgehendem Definitionsbereich dar, allerdings sind die Berechnungsfaktoren im Hinblick auf die Anlagenkapazitäten, die Lebensdauern und deren Anteil am kumulierten Energieaufwand im Vergleich zu den Aufwendungen für die Infrastruktur und den Betrieb von Anlagen im Bereich Chemikalien- und Düngemittelproduktion neu zu überdenken:

Der in EcoInvent angesetzte Berechnungsfaktor für die Infrastruktur liegt bei $2,6 \cdot 10^{-10}$ „Fabrikeinheiten“ pro kg hergestellter Schwefelsäure bzw. bei $4,0 \cdot 10^{-10}$ „Fabrikeinheiten“ pro kg hergestellten Dünger. Davon ausgehend entspricht die Gesamtkapazität und Lebensdauer einer „Fabrikeinheit“ dem Kehrwert der o. g. Charakterisierungsfaktoren, d. h. 2,50-3,85 Mt Produkt/Lebensdauer einer Fabrik. Bei gängigen Produktionskapazitäten von 80-300 t/h entspricht dies einer Lebensdauer von 1-5 Jahren. Jedoch sind für Anlagen dieser Art (bzw. für eine generelle Instandsetzung) deutlich höhere Zeiträume von eher 10-50 Jahren anzusetzen (Langeveld, 2017). Somit wird der Berechnungsfaktor für

alle Anlagen auf $4,0 \cdot 10^{-11}$ „Fabrikeinheiten“ pro kg hergestellter Chemikalie bzw. hergestelltem Dünger festgelegt, was bei einer mittleren Produktionskapazität von etwa 160 t/h einer Lebensdauer von etwa 35 Jahren pro Fabrik entspricht. Einige Bestandteile wie z. B. Elektronik und Steuerungstechnik sind wesentlich früher zu überholen, andere Bestandteile (Fundamente, Gebäude) halten jedoch bedeutend länger.

5.2.10 Hintergrundprozesse

Sämtliche Hintergrundprozesse für die Produktion sind in den Tabellen im Anhang in Kapitel 14 beschrieben. Als Strommix wurde der Prozess „market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]“ gewählt, welcher eine Mischung des Strommixes von 24 Ländern Kontinentaleuropas darstellt, da der Stromverbrauch in dieser Bilanz vereinfachend nicht nach einzelnen Ländern und deren Strommixen aufgeschlüsselt wird. Im Falle des Wärmebedarfs wurde der Prozess „market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]“ gewählt, welcher ebenfalls ein europäisches Mittel für die Wärmeerzeugung über Erdgas darstellt. Die verwendeten Transportprozesse sind nicht direkt in den Datensätzen (Anhang Kapitel 14) spezifiziert und daher gesondert in Tabelle 5-17 aufgeführt.

Tabelle 5-17: Hintergrundprozesse für den Transport

Transportprozess	Bezeichnung in EcolInvent v3.3
Schiff (Übersee)	transport, freight, sea, transoceanic ship [GLO]
Schiff (Inland)	transport, freight, inland waterways, barge [RER]
Zug	market group for transport, freight train [GLO]
LKW	market for transport, freight, lorry, unspecified [GLO]

5.3 Ergebnisse (Wirkungsabschätzung)

Dieses Kapitel dient der Darstellung und der Diskussion der Ergebnisse für die Ökobilanz der konventionellen P-Düngemittelindustrie. Alle Wirkungsindikatoren werden separat diskutiert, wobei die Ergebnisse pro funktionelle Einheit „pro kg P_2O_5 “ dargestellt werden. Neben dem Basisszenario (Kapitel 5.3.1) werden der Aufwand und der Nutzen einer zusätzlichen Cadmium- bzw. Schwermetallentfernung (Kapitel 5.3.2) diskutiert. Zudem werden die Ergebnisse mittels einer Normalisierung in einen weiteren Kontext gestellt (Kapitel 5.3.3), sowie Sensitivitäten in Hinblick auf Schwefelquellen und auf die Langzeitbewertung von Gipshalden (Kapitel 5.3.4) diskutiert.

5.3.1 Potenzielle Umweltauswirkungen der konventionellen P-Dünger (Grundzustand) und Beitragsanalyse

Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen ($KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$)

Der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel variiert von 12 bis 32 MJ/kg P_2O_5 (vgl. Abbildung 5-4). Für den deutschen P-Düngermix liegt dieser bei ca. 27 MJ/kg P_2O_5 .

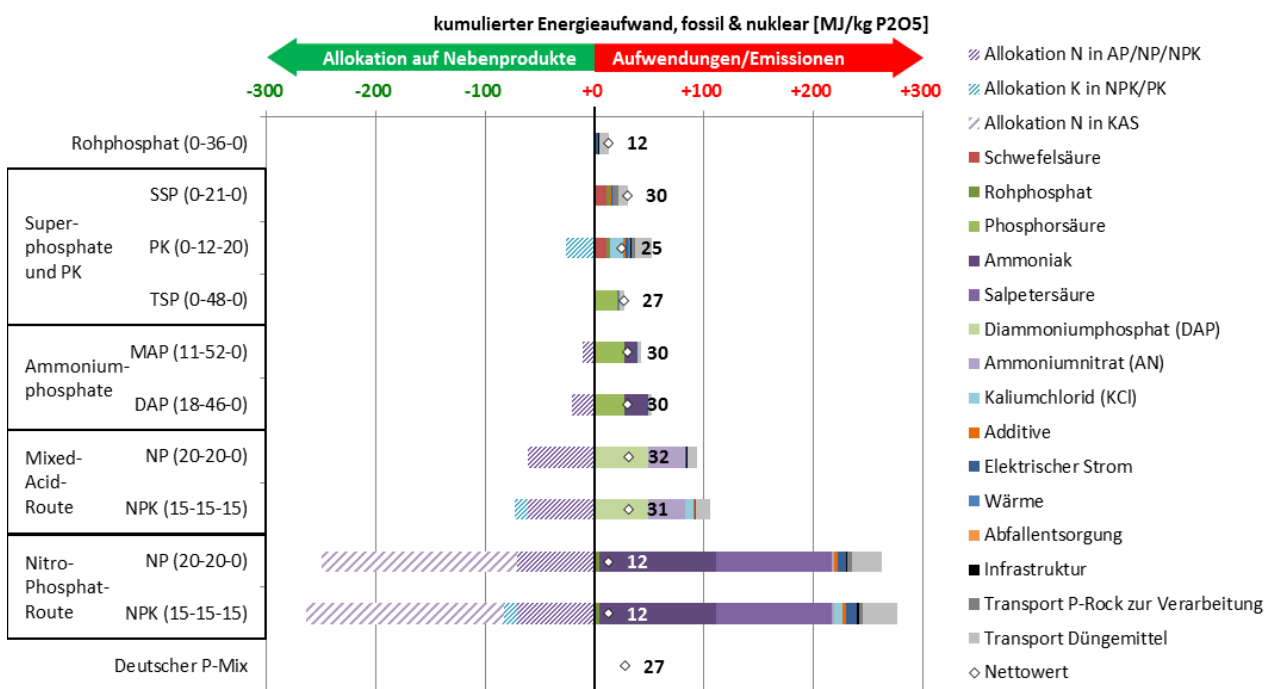
Der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ von Rohphosphat (ca. 12 MJ/kg P_2O_5), welches in der deutschen Landwirtschaft verwendet wird, ist zu über 75 % durch den Transport beeinflusst, wobei wie auch für alle anderen P-Dünger die letzten km mit dem LKW im Hinblick auf den Transport entscheidend sind. Die eigentliche Rohphosphatherstellung hat verhältnismäßig geringe Aufwendungen (< 3 MJ/kg P_2O_5), wobei über die Hälfte des $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ für den Bedarf an Elektrizität bei der Erzaufbereitung (Siebung, Brechung, und insb. Flotation) entstehen. Im Gesamtkontext sind diese Aufwendungen allerdings vernachlässigbar.

SSP weist einen $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ von ca. 30 MJ/kg P_2O_5 auf, wobei ebenfalls ein relevanter Anteil von ca. 40 % dem Transport (von Rohphosphat und SSP) zugeordnet wurde, was zum einen an den getroffenen Annahmen für die Transportdistanzen aller Dünger (vgl. Kapitel 5.2.5) und der geringen Phos-

phatkonzentration von SSP verglichen mit anderen Düngern liegt. Die Schwefelsäure hat mit über 30 % ebenfalls einen erheblichen Anteil am Energiefußabdruck von SSP. Daneben fallen bei SSP andere Verbräuche wie z. B. der Verbrauch an elektrischem Strom pro kg Dünger aufgrund der geringen Phosphatkonzentration überproportional stark ins Gewicht.

Der PK-Dünger auf SSP-Basis weist mit ca. 25 MJ/kg P_2O_5 netto einen etwas geringen Fußabdruck an fossiler und nuklearer Energie als SSP selbst auf. Der brutto-Fußabdruck ist wesentlich höher, jedoch wird ein Teil der Aufwendungen für den Transport auf Kali allokiert. In Bezug auf den Phosphatgehalt des PK-Düngers ist ebenso die Schwefelsäure für den Rohphosphataufschluss von hoher Relevanz.

Abbildung 5-4: Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

TSP (ca. 27 MJ/kg P_2O_5) ist stark durch den $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ der Phosphorsäure (ca. 22 MJ/kg P_2O_5) beeinflusst. Der KEA der Phosphorsäure selbst ist übermäßig (> 60 %) durch den $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ der Schwefelsäure bedingt. Der Anteil des Transports am Energiefußabdruck ist mit unter 20 % deutlich geringer, da TSP mit bis zu 48 % ein vergleichsweise hochkonzentrierter Dünger ist. Beim Vergleich der Superphosphate unter Vernachlässigung des Transports ergibt sich ein anderes Bild. In diesem Fall weist SSP mit ca. 21 MJ/kg P_2O_5 einen geringen $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ als TSP mit ca. 23 MJ/kg P_2O_5 , was mit dem geringeren Schwefelsäureverbrauch der SSP-Produktion gegenüber der Phosphorsäureproduktion zusammenhängt.

Die im Hinblick auf den deutschen Düngemittelmarkt relevanten Ammoniumphosphate (MAP und insb. DAP) weisen einen netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ von ca. 30 MJ/ P_2O_5 auf, welcher sich zu über 85 % aus der Phosphorsäure und somit zu über 50 % wiederum aus der Schwefelsäure ergibt. Neben der Phosphorsäure sind die energetischen Aufwendungen für die Ammoniakherstellung relevant, welche jedoch vollständig auf Stickstoff allokiert werden. Da beide Ammoniumphosphate ähnlich wie TSP sehr hohe Phosphatgehalte aufweisen, ist der Anteil, der auf den Transport pro Nährstoff anfällt, verhältnismäßig gering.

Die nach der Mixed Acid Route hergestellten NP- und NPK-Dünger weisen einen zu den Ammoniumphosphaten ähnlichen netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ von ca. 31-32 MJ/kg P_2O_5 auf. Der Transport hat aufgrund

des geringen P_2O_5 -Gehalts wiederum einen höheren Einfluss, welcher sich jedoch auch auf Stickstoff und ggf. Kali im Produkt verteilt. Der Fußabdruck des Phosphats lässt sich wiederum auf das Phosphat im DAP, d. h. auf die Phosphorsäure und somit auch auf die Schwefelsäure maßgeblich zurückführen.

Energiefußabdruck von N, P_2O_5 und K_2O

Aus der Analyse des NPK (15-15-15) lässt sich eine prägnante energetische Faustformel hinsichtlich Stickstoff und der beiden Grundnährstoffe Phosphat und Kali ableiten:

1 kg N benötigt in etwa soviele Energie wie 2 kg P_2O_5 oder wie 6 kg K_2O .

Unter Berücksichtigung der Mengen an konventionellen Stickstoff-, Phosphat- (und Kali-) Düngern, welche in der deutschen Landwirtschaft eingesetzt werden (IVA, 2016), kann der Stickstoffdüngemittelproduktion ein etwa **15-fach höherer** (primär) fossiler Energieverbrauch gegenüber der Phosphatdüngemittelproduktion attestiert werden.

Im Vergleich mit der Mixed Acid Route weisen NP- und NPK-Dünger der Nitro-P Route gleicher „grades“ eine deutlich reduzierten netto- $KEA_{fossil\&nuklear}$ von ca. 12 MJ/kg P_2O_5 auf, welcher im Wesentlichen dem von Rohphosphat gleicht. Von den brutto-Werten (vgl. Abbildung 5-4) ist die Nitro-P Route deutlich energieintensiver, jedoch wird neben dem NP- bzw. NPK-Dünger auch KAS hergestellt. Die zum Aufschluss verwendete Salpetersäure sowie der Ammoniak werden vollständig auf den Stickstoffanteil im NP/NPK und den Stickstoff im KAS allokiert. Somit ergibt sich netto pro Phosphat ein stark reduzierter $KEA_{fossil\&nuklear}$. Im Vergleich zur NP-/NPK-Herstellung nach der Mixed Acid Route stellt die Nitro-P Route auf den Phosphor bezogen somit eine energetisch günstigere Alternative dar, bei welcher zudem kein Phosphorgips produziert wird. Im Zuge einer holistischen Evaluation der beiden Routen müsste jedoch auch eine Ökobilanz bezüglich des Stickstoffs für den NP-/NPK-Dünger und für den KAS-Dünger gegenüber seiner „konventionelleren Produktion“ aus AN und $CaCO_3$ erfolgen.

Treibhausgaspotential (GWP)

Das GWP für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel variiert zwischen 0,8 und 1,3 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 (vgl. Abbildung 5-5).

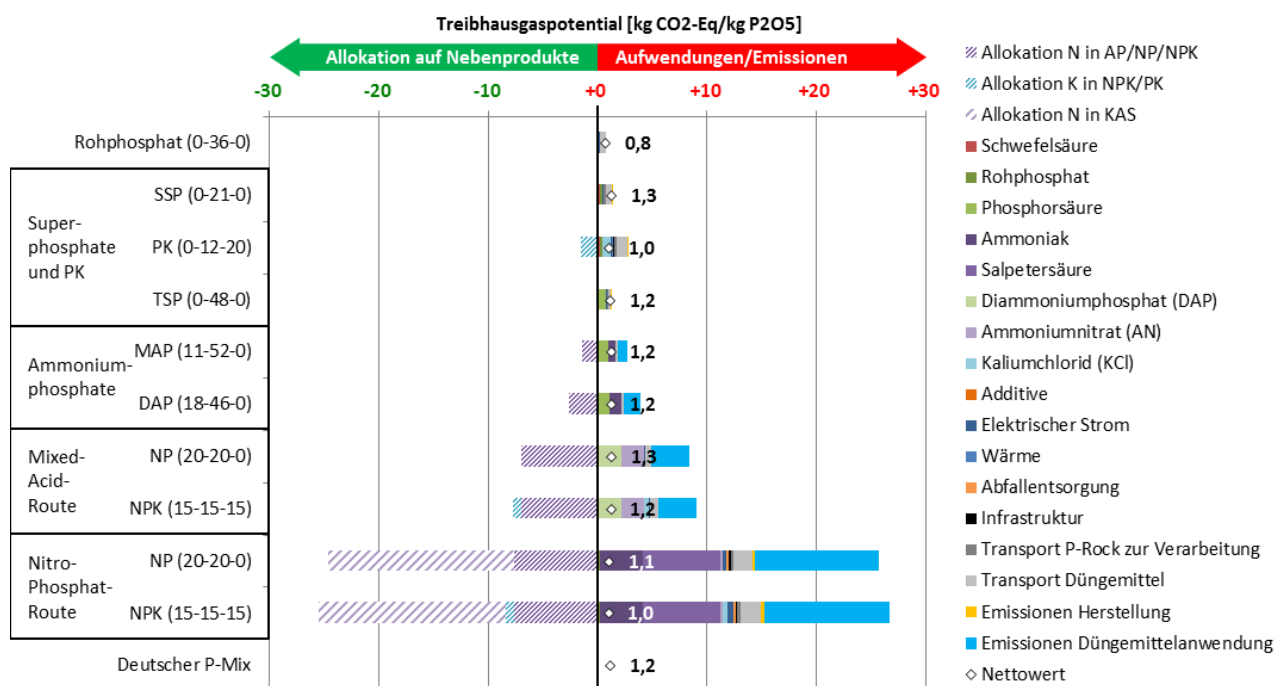
Das GWP des deutschen P-Düngermix liegt bei etwa 1,2 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 . Prinzipiell zeigt sich ein ähnliches Bild, wie für den $KEA_{fossil\&nuklear}$, wobei der Einfluss der Schwefelsäure in der Wirkungskategorie GWP deutlich geringer ist.

Das GWP von Rohphosphat und SSP bzw. PK ist wiederum stark durch den Transport (LKW) der Produkte beeinflusst. Der Einfluss der Schwefelsäure und des Rohphosphats bei SSP und PK liegt zusammen bei etwa 25-30 %. Im Falle von TSP ist der Anteil des Transportes aufgrund der hohen Nährstoffkonzentration deutlich geringer. Maßgeblich relevant ist hier die Phosphorsäure. Das netto-GWP liegt für die Superphosphate bei ca. 1,3 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 für SSP und bei ca. 1,2 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 für TSP. Ebenso wie beim $KEA_{fossil\&nuklear}$ weist SSP bei der Vernachlässigung des Transports mit ca. 0,8 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 ein geringes GWP auf als TSP mit ca. 0,9 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 .

Für die Ammoniumphosphate und NP-/NPK-Dünger, welche nach Mixed Acid Route hergestellt wurden, liegt das netto-GWP bei etwa 1,2-1,3 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 . Maßgeblich für den auf Phosphat allokierten Anteil ist die Phosphorsäure (bzw. Phosphat in DAP für NP-/NPK-Dünger). Daneben spielt die Ammoniakherstellung (CO_2 -Emissionen bei der H_2 -Gewinnung aus Erdgas/Rohöl) eine entscheidende Rolle im Hinblick auf den Gesamtfußabdruck der Dünger. So ist bei DAP bereits das GWP für die Herstellung von Ammoniak für DAP höher als das GWP für die Herstellung der Phosphorsäure für DAP, obwohl der Dünger nur 18 % N und 46 % P_2O_5 aufweist und zur DAP-Herstellung etwa die dreifache Menge an Phosphorsäure (100 %) im Vergleich zum Ammoniak benötigt wird. Darüber hinaus sind N_2O -Emissionen bei der Anwendung von Düngern, welche Stickstoff enthalten, relevant (bei DAP etwa 30 % des gesamten GWP der Düngemittelherstellung und -anwendung). Bei Düngern mit gleichen

Stickstoff- und Phosphatgehalten (NP-/NPK-Düngern nach der Mixed Acid Route) wird die Relevanz von N für die Wirkungskategorie GWP noch deutlicher.

Abbildung 5-5: Treibhausgaspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Klimafußabdruck von N, P₂O₅ und K₂O

Aus der Analyse des NPK (15-15-15) lässt sich eine wiederum (wenn auch eine vereinfachte) Faustformel hinsichtlich Stickstoff und der beiden Grundnährstoffe Phosphat und Kali für das Treibhausgaspotential ableiten:

1 kg N ist in etwa so klimarelevant wie 6 kg P₂O₅ oder wie 10 kg K₂O.

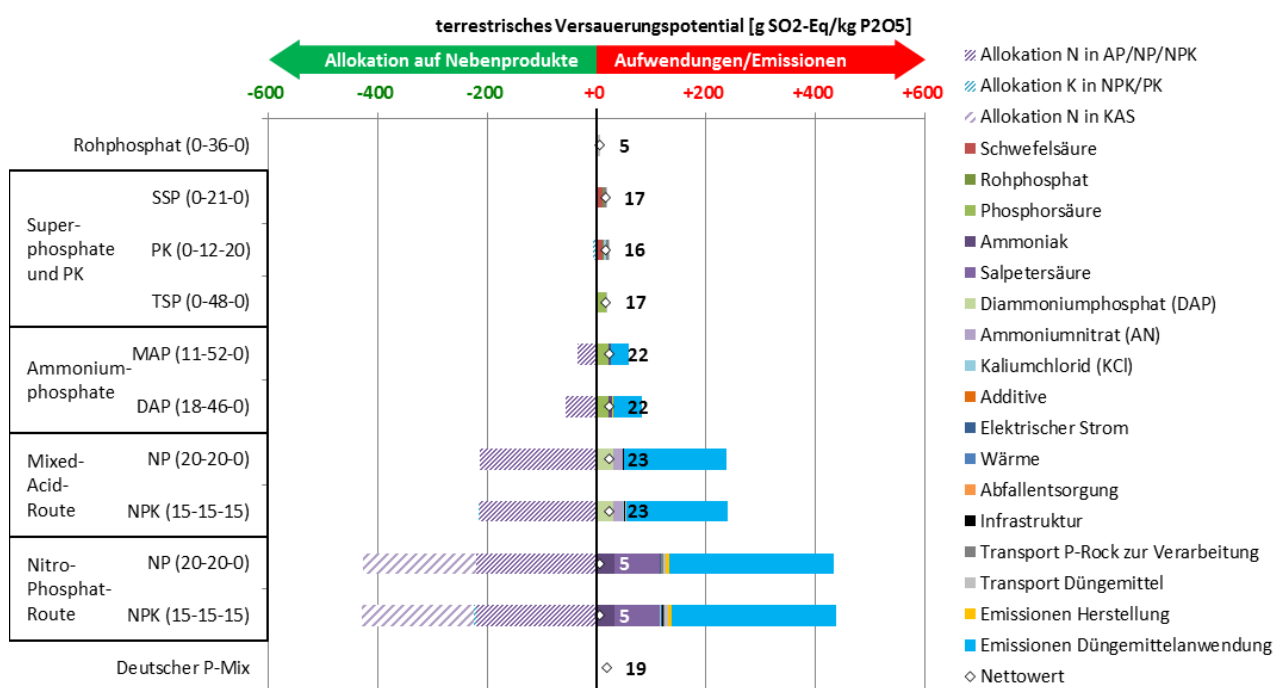
Dabei entstehen grob 50 % der CO₂-Eq bei der N-Düngerproduktion und etwa 50 % bei N-Düngeranwendung an. Unter Berücksichtigung der Mengen an konventionellen Stickstoff-, Phosphat- (und Kali-) Düngern, welche in der deutschen Landwirtschaft eingesetzt werden (IVA, 2016), kann der Stickstoffdüngemittelproduktion und -anwendung ein etwa **40-fach höherer** Treibhausgaseffekt gegenüber der Phosphatdüngemittelproduktion und -anwendung zugewiesen werden.

Die Nitro-P Route weist gegenüber der Mixed Acid Route mit etwa 1,0-1,1 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ ein leicht geringeres netto-GWP auf. Im Gegensatz zum KEA_{fossil&nuklear} ist der Unterschied deutlich geringer, da die Schwefelsäure an sich ein geringes GWP aufweist. Der brutto-Footprint pro kg P₂O₅ der Nitro-P Route ist wesentlich höher, wobei neben Stickstoff in NP/NPK auch die KAS-Herstellung berücksichtigt wurde, welche allesamt auf Stickstoff allokiert sind. Neben Ammoniakherstellung weist in Abbildung 5-5 die Salpetersäureherstellung ein relevantes GWP auf. Da die Salpetersäure selbst aus Ammoniak hergestellt wird, entfallen somit etwa 80 % des CO₂-Footprints der Salpetersäureherstellung auf die Ammoniakherstellung der Vorkette. Direktmissionen von N₂O bei der Salpetersäureherstellung konnten in der Vergangenheit aufgrund der SNCR-Technik entscheidend reduziert werden (vgl. Anhang Kapitel 14.4) und machen heute etwa nur noch 20 % des gesamten GWP der Salpetersäureherstellung aus.

Terrestrisches Versauerungspotential (TAP)

Das TAP liegt für konventionelle P-Dünger zwischen 5 und 23 g SO₂-Eq/kg P₂O₅; für den deutschen P-Düngermix bei etwa 19 g SO₂-Eq/kg P₂O₅ und kann im Wesentlichen auf zwei Stoffe zurückgeführt werden: Schwefeldioxid für die Phosphat-Komponenten der Dünger und Ammoniak für die Stickstoff-Komponenten der Dünger). Während das TAP von Rohphosphat noch maßgeblich durch den Transport beeinflusst ist, sind Schwefeldioxid-Emissionen bei der Schwefelsäureproduktion in der Vorkette für alle weiteren Dünger (außer Nitro-P) bestimmend. Das netto-TAP pro kg P₂O₅ hängt maßgeblich von dem Schwefelsäureeinsatz in der Vorkette pro kg P₂O₅ ab. Dieser ist für die Herstellung von Phosphorsäure höher als für die Herstellung von Superphosphaten.

Abbildung 5-6: Terrestrisches Versauerungspotential für konventionelle P-Dünger



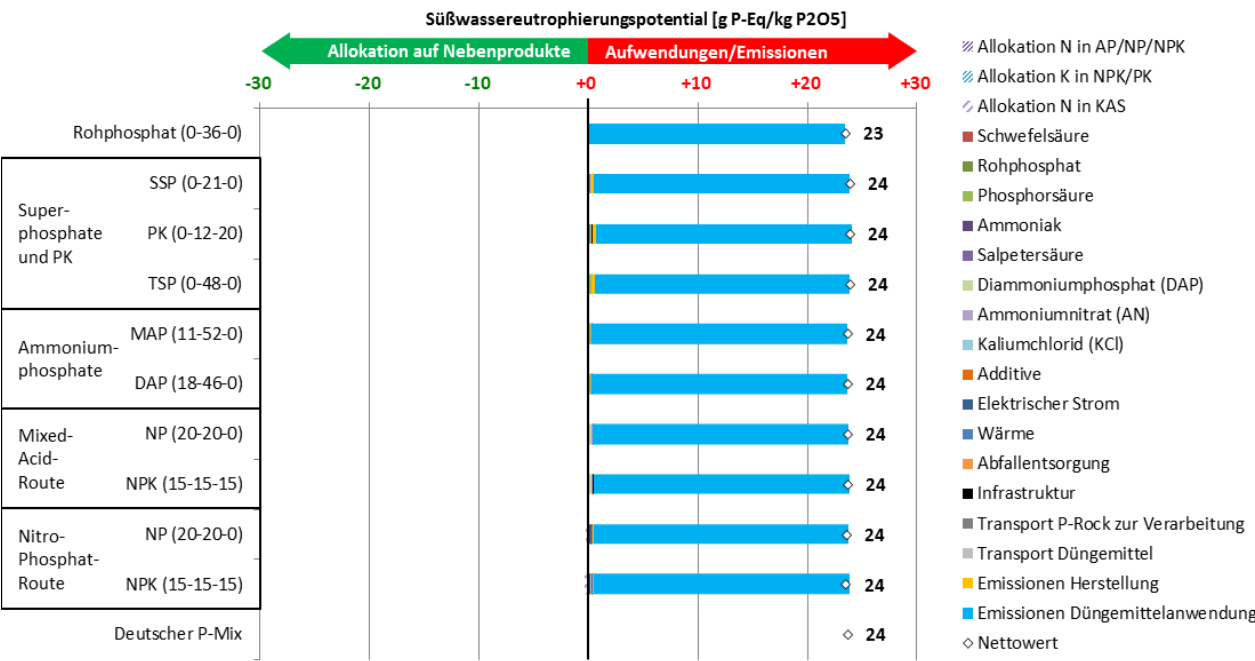
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

In Bezug auf die N-Komponenten in den Düngern sind die NH₃-Emissionen durch die bei der Ammoniak- bzw. Salpetersäureherstellung relevant. Die mit der Düngemittelanwendung verbundenen NH₃-Emissionen sind jedoch um ein vielfaches höher, wobei im Vergleich zu Harnstoff moderate NH₃-Emissionsfaktoren angesetzt wurden (EEA, 2016).

Süßwassereutrophierungspotential (FEP)

Das FEP (P-Emissionen in die Umwelt) liegt für alle P-Dünger bei etwa 24 g P-Eq/kg P₂O₅, welches nahezu ausschließlich durch die P-Düngemittelanwendung verursacht wird (vgl. Abbildung 5-7). Es wurde keine Differenzierung zwischen den verschiedenen P-Düngern vorgenommen.

Abbildung 5-7: Süßwassereutrophierungspotential für konventionelle P-Dünger

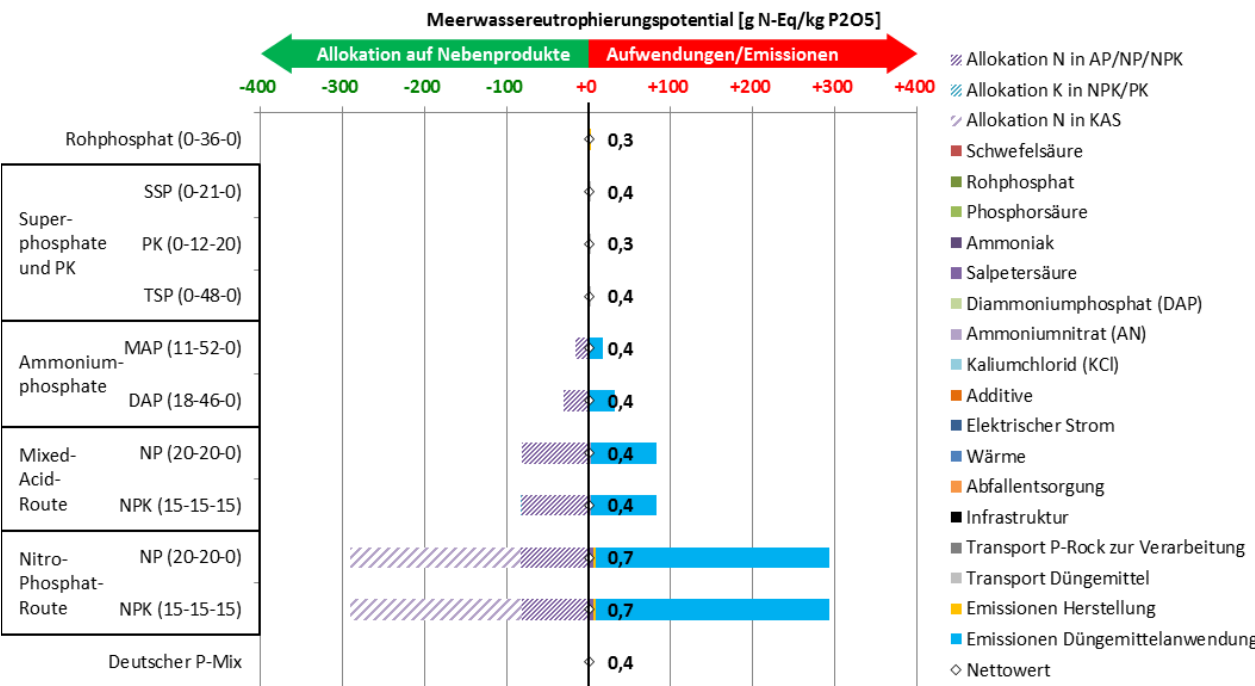


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Meerwassereutrophierungspotential (MEP)

Analog zum FEP ist das MEP (N-Emissionen in die Umwelt) ebenfalls maßgeblich durch die Düngemittelanwendung (hier der N-Komponenten in den Düngern) bestimmt. Im Mittel ergibt sich ein netto-MEP von etwa 0,4 g N-Eq/kg P₂O₅. Das den N-Komponenten zugeordnete MEP ist nahezu linear zur produzierten und angewendeten Menge an kg N je kg P₂O₅.

Abbildung 5-8: Meerwassereutrophierungspotential für konventionelle P-Dünger



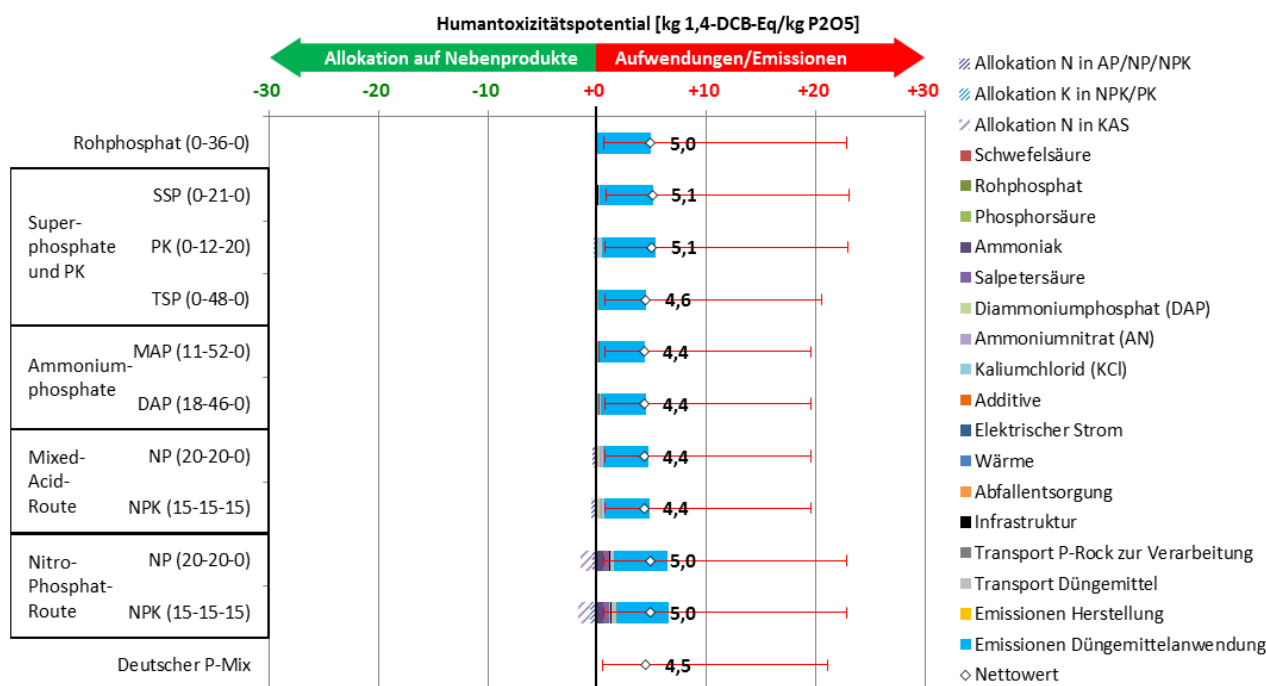
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Humantoxizitätspotential (HTP)

Analog zu den Eutrophierungspotentialen ist die Düngemittelanwendung auch im Hinblick auf die Bewertung des Humantoxizitätspotentials relevant. In der Ökobilanz wurden in diesem Kontext sieben Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)⁸ in den Düngern bewertet (vgl. Kapitel 5.2.8, Tabelle 5-14).

Das HTP liegt für die P-Dünger unter Berücksichtigung der angesetzten Schwermetallkonzentrationen (siehe Tabelle 5-14) bei 4,4-5,1 kg 1,4-DCB-Eq/kg P₂O₅ und bei 4,5 kg 1,4-DCB-Eq/kg P₂O₅ für den Deutschen P-Düngermix (vgl. Abbildung 5-9).

Abbildung 5-9: Humantoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

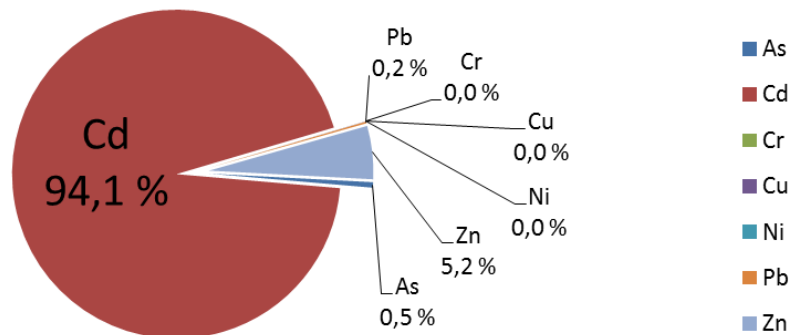
Die Wirkung im Hinblick auf den Humantoxizitätspotential-Indikator und die Düngemittelanwendung kann mit über 90 % dem Schwermetall Cadmium zugeordnet werden. Die anderen Schwermetalle sind in dieser Bewertung eher unbedeutend (siehe Abbildung 5-10).

Die in Abbildung 5-9 dargestellten Fehlerbalken zeigen die Sensitivität bezogen auf unterschiedliche Schwermetall- (speziell Cadmium-)gehalte in Abhängigkeit von der Rohphosphatqualität. Magmatische Rohphosphate (u. a. aus Russland) weisen vernachlässigbare Cadmiumgehalte und daher ein vernachlässigbares HTP auf. Die Cadmiumgehalte von sedimentären Rohphosphaten streuen weit, so sind Dünger auf Basis marokkanischer oder israelischer Rohphosphate etwa mittig bezogen auf den Fehlerbalken (Abbildung 5-9) einzuordnen. Dünger aus Rohphosphaten aus dem Senegal haben sehr hohe Cadmiumgehalte und bewirken somit ein HTP von etwa 20 kg 1,4-DCB-Eq/kg P₂O₅. Der hohe Anteil von Düngern aus magmatischen Rohphosphaten in Deutschland (ca. 50 % aus Russland) führt zu einem geringen gewichteten Mittelwert.

⁸ Hg wird in der Regel nicht bei konventionellen Düngern bestimmt, eine Bewertung von U ist mittels der Ökobilanz nicht möglich, siehe dazu vertiefend Kapitel 8

Es lassen sich zudem die Phosphorsäure-basierten Dünger (MAP, DAP, die Mixed Acid Route und z. T. TSP) von den Rohphosphat-basierten Düngern (SSP, PK, die Nitro-P Route und z. T. TSP) unterscheiden. Die Phosphorsäure-basierten Dünger weisen ein leicht geringeres Humantoxizitätspotential auf, da bei der Phosphorsäureproduktion Cadmium zu einem geringen Anteil in den Gips mitgefällt wird (vgl. Kapitel 5.2.6, Tabelle 5-11).

Abbildung 5-10: Verteilung des Humantoxizitätspotentials auf die Schwermetalle



Bei der Düngemittelanwendung von „definiertem Rohphosphat“ nach Tabelle 5-14. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Im Vergleich mit der Düngemittelanwendung spielen andere Quellen und Substanzen (wie z. B. Vanadium-Emissionen bei der Ammoniakherstellung) eine wesentlich geringere Rolle.

Weitere Wirkungsindikatoren

Weitere Wirkungsindikatoren (terrestrisches Ökotoxizitätspotential, Süßwasserökotoxizitätspotential, Meerwasserökotoxizitätspotential, Potential ionisierender Strahlung, Feinstaubbildungspotential und potentieller Naturflächenverbrauch) sind im Anhang Kapitel 12.1.2 dargestellt und diskutiert.

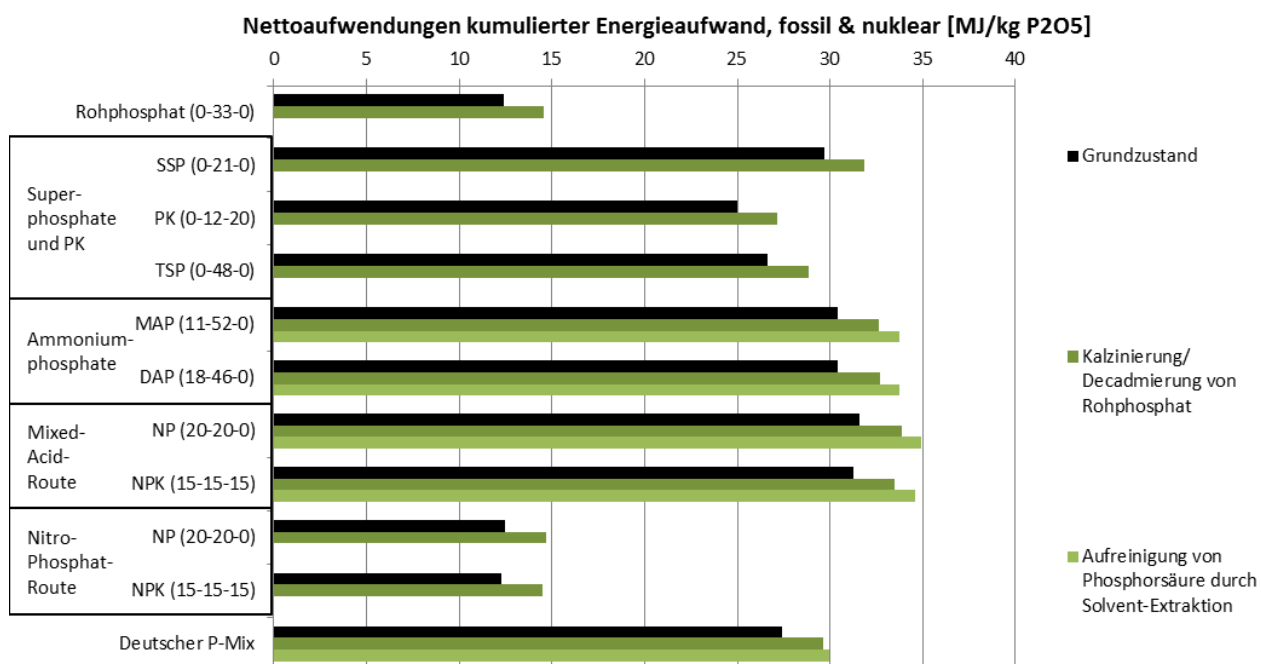
5.3.2 Varianten Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure

Im Folgenden werden Aufwendungen/Emissionen und Nutzen von zwei Verfahren zur Schwermetall- (speziell Cadmium-)entfernung aus Düngern diskutiert:

- die Decadmierung von sedimentärem Rohphosphat durch Kalzinierung (vgl. Kapitel 3.8.2)
- die Aufreinigung von Phosphorsäure aus sedimentärem Rohphosphat durch Solvent-Extraktion (vgl. Kapitel 3.8.3)

Zur Vereinfachung wird auf die Beitragsanalyse (vgl. Kapitel 5.3.1) verzichtet und lediglich die netto-Wirkung pro kg P_2O_5 dargestellt und diskutiert. Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 zeigen die netto-Wirkung für $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ bzw. das GWP für den Grundzustand (vgl. Kapitel 5.3.1) und die Varianten zur Schwermetallentfernung.

Abbildung 5-11: Nettoaufwendungen des nicht-erneuerbaren Energieaufwands für konventionelle P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure

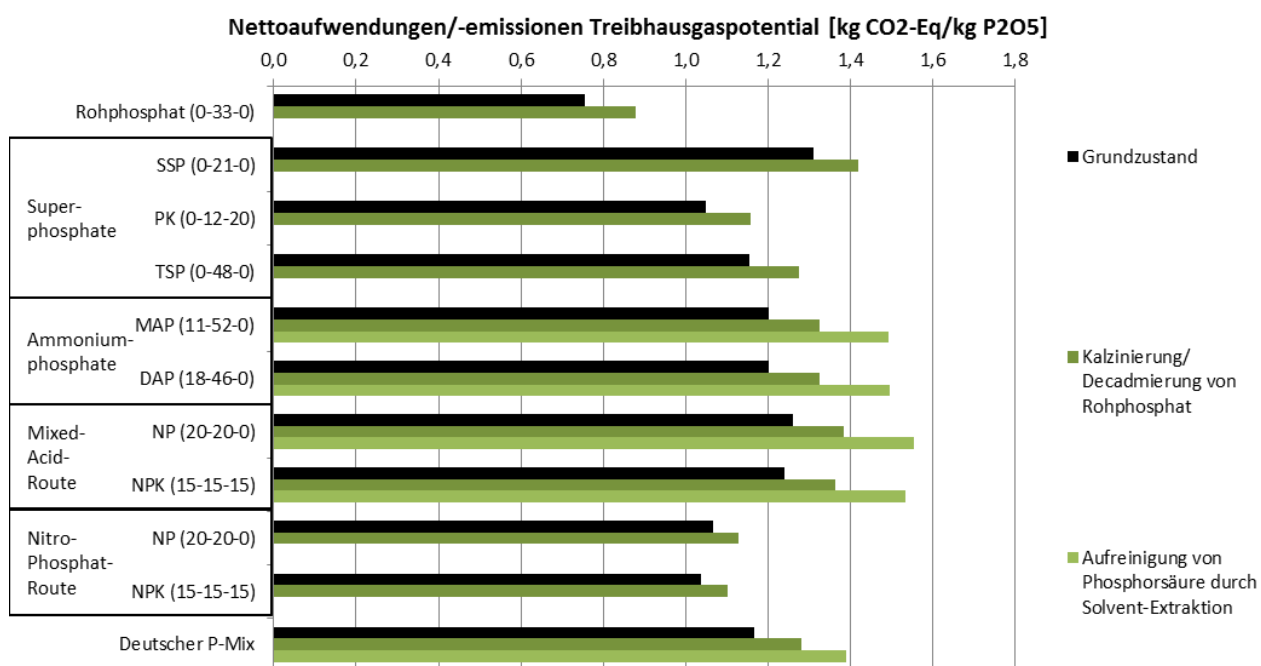


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Da die Solvent-Extraktion zur Aufreinigung von Phosphorsäure nur für ausschließlich Phosphorsäurebasierte P-Dünger sinnvoll ist, wurde diese nur für die Ammoniumphosphate und die Mixed Acid Route berechnet. Beide Verfahren wurden zudem nur für die 50 % des Rohphosphates bzw. der Phosphorsäure berechnet, da im deutschen P-Düngemittelmarkt nur 50 % der Rohphosphate sedimentären Ursprungs sind und entsprechende Kontaminationen an prioritären Schwermetallen aufweisen.

Im Mittel sind sich die Verfahren aus energetischer Sicht recht ähnlich: Es werden in etwa + 2-3 MJ/kg P₂O₅ für die Kalzinierung bzw. Solvent-Extraktion benötigt, was im Mittel eine Steigerung des Energieverbrauchs um etwa 10 % für die P-Düngemittelproduktion zur Folge hat. Im Hinblick auf das GWP unterscheiden sich die Verfahren: die Kalzinierung emittiert zusätzlich in etwa + 0,12 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ (Steigerung um ca. 14 %) und die Solvent-Extraktion mit etwa + 0,29 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ etwas mehr (Steigerung um ca. 24 %). Die Erhöhung des KEA bzw. GWP resultiert primär aus dem zusätzlichen Verbrauch an elektrischem Strom und Wärme. Daneben sind für die Solvent-Extraktion geringe Phosphatverluste im Hinblick auf die benötigte Menge an Primärmaterial relevant.

Abbildung 5-12: Nettoaufwendungen/-emissionen des Treibhausgaspotentials für konv. P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure

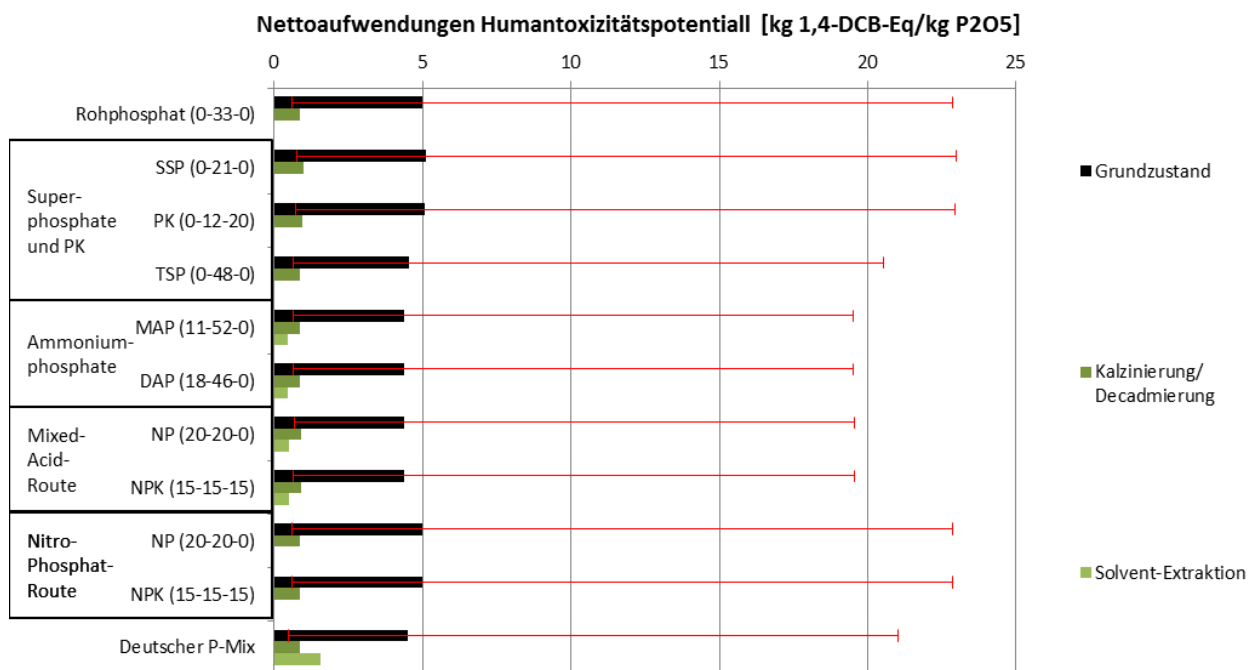


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 5-13 zeigt den korrespondierenden Nutzen von der Kalzinierung und der Solvent-Extraktion in der Wirkungskategorie Humantoxizitätspotential. Durch die Kalzinierung könnte eine Entlastung von etwa 3,0 bis 4,1 kg 1,4-DCB-Eq/kg P₂O₅ für die angesetzten Schwermetallkonzentrationen (vgl. Tabelle 5-14) entstehen, was einer Reduktion des Humantoxizitätspotentials von etwa 70 % entspricht. Die Solvent-Extraktion könnte das Humantoxizitätspotential der Ammoniumphosphate und Mixed Acid Route um etwa 3,9 kg 1,4-DCB-Eq/kg P₂O₅ reduzieren (ca. 85 % Reduktionsrate). Es ist anzumerken, dass diese Zahlen sich auf eine Mischrechnung von Düngern aus sedimentärem und magmatischem Rohphosphat beziehen, wobei lediglich sedimentäre Rohphosphate bzw. Phosphorsäure aus sedimentären Rohphosphaten aufgereinigt werden. Die Fehlerbalken in Abbildung 5-13 verdeutlichen die Variabilität in der Bewertung von Cadmiumgehalten im Rohphosphat. Magmatisches Rohphosphat wird in etwa so gering bewertet, wie die Mischrechnung nach einer Kalzinierung bzw. Solvent-Extraktion. Das Abreicherungspotential liegt bezogen auf sedimentäre Rohphosphate oder Dünger aus diesen bei etwa bzw. über 90 %.

Bezogen auf den deutschen P-Mix reduziert die Solvent-Extraktion nur die Phosphorsäure-basierten Dünger, sodass sich netto für den Mix eine geringere Abreicherung gegenüber der Kalzinierung ergibt, welche Cadmium in allen P-Düngern potentiell reduzieren könnte. Daneben sei angemerkt dass die Kalzinierung lediglich Cadmium- und Arsengehalte verringert, hingegen die Solvent-Extraktion i. d. R. sämtliche Schwermetallgehalte (auch die Urangehalte, welche in der Ökobilanz nicht berücksichtigt wurden) reduziert.

Abbildung 5-13: Nettoaufwendungen/-emissionen des Humantoxizitätspotential für konv. P-Dünger inkl. Decadmierung von Rohphosphat und Aufreinigung von Phosphorsäure



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

5.3.3 Normalisierung

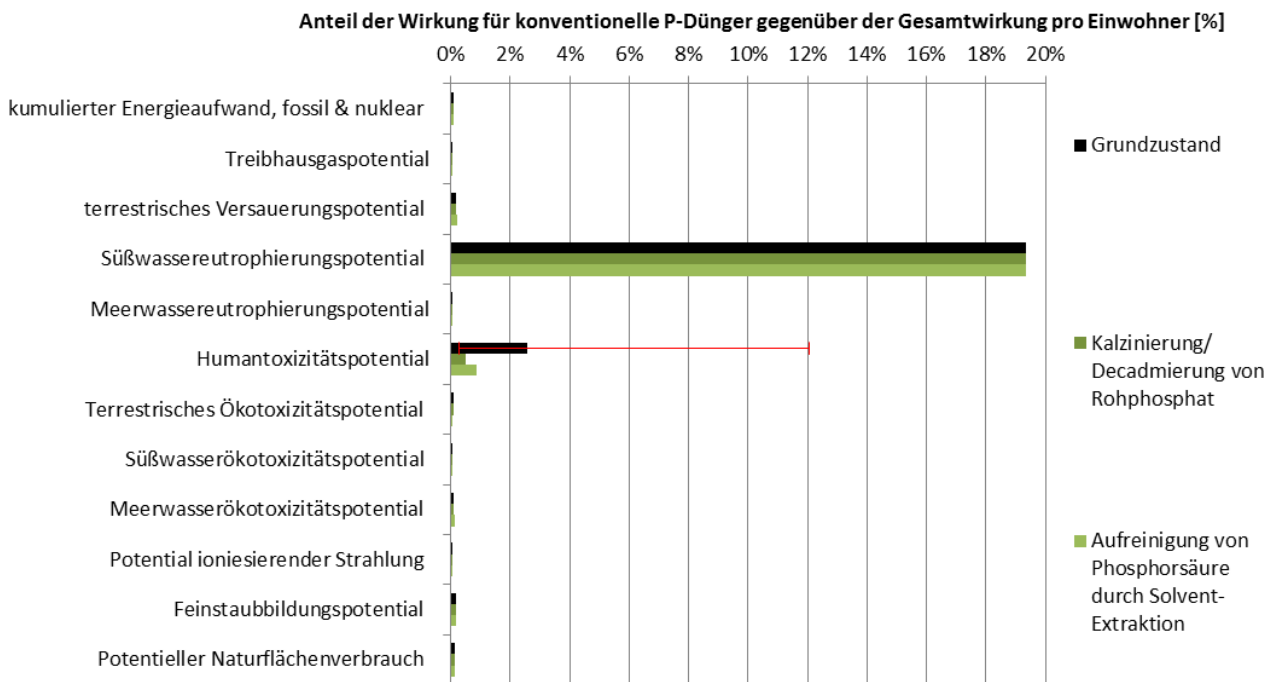
Die Normalisierung dient der Betrachtung der Ergebnisse im größeren Kontext und zugleich der Prüfung der Ergebnisse im Hinblick auf Ihre Plausibilität. Abbildung 5-14 zeigt die Normalisierung für den deutschen P-Düngemix. Der Anteil der Wirkung konventioneller P-Dünger gegenüber der Gesamtwirkung pro Einwohner liegt für nahezu alle Wirkungskategorien unter 0,2 %, für den kumulierten Energieaufwand und das Treibhausgaspotential sogar unter 0,1 %. Zwei Wirkungskategorien weisen hohe normalisierte Werte auf und werden daher gesondert diskutiert:

- ▶ das Süßwassereutrophierungspotential und
- ▶ das Humantoxizitätspotential.

Das Süßwassereutrophierungspotential, welches potentielle P-Emissionen in der Umwelt zeigt, ist natürlicherweise bei einem System welches die P-Düngemittelanwendung in der Landwirtschaft (= Umwelt) berücksichtigt relativ hoch. Der normalisierte Wert bei etwa 20 % erscheint für konventionelle P-Dünger plausibel. Weitere 60-70 % können durch P-Emissionen von Wirtschaftsdüngern bzw. Gärresten (van Dijk et al., 2016) und ca. 10-15 % durch Kläranlagenabläufe (Kraus et al., 2016) angenommen werden, welches neben der Anwendung von konventionellen P-Düngern vermutlich die wesentlichen P-Emittenten sind.

Das Humantoxizitätspotential weist für den Grundzustand einen normalisierten Wert von etwa 2,6 % im Mittel auf, was ebenfalls als plausibel erscheint. In Abhängigkeit von der Herkunft des Rohphosphats wurden normalisierte Werte von weniger als 0,5 % (magmatisch, Russland) und 12 % (sedimentär, Senegal) berechnet. Durch die Kalzinierung von sedimentärem Rohphosphat bzw. durch die Solvent-Extraktion der Phosphorsäure aus sedimentärem Rohphosphat kann das normalisierte Humantoxizitätspotential auf unter 1 % (analog zu Düngern aus magmatischem Rohphosphat) gesenkt werden, wobei die zusätzlichen Aufwendungen in Bezug auf den normalisierten $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ oder das GWP in der gesamtgesellschaftlichen Perspektive als vernachlässigbar erachtet werden.

Abbildung 5-14: Normalisierter Anteil der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner und Jahr



Auf Basis der Normalisierungsfaktoren (vgl. Kapitel 5.1.6) für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

5.3.4 Sensitivitätsanalysen

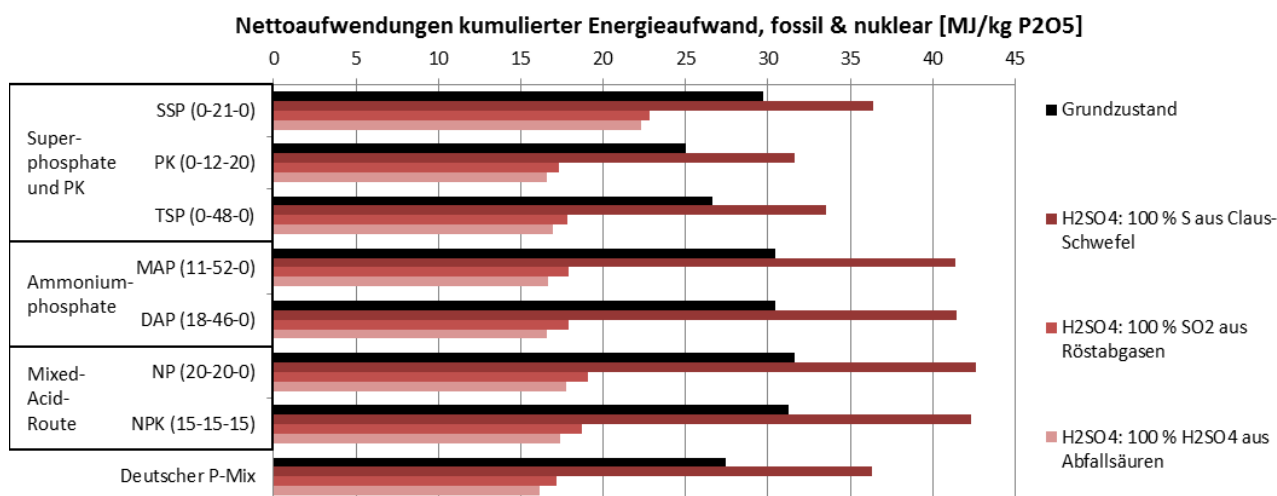
Schwefelquelle für Schwefelsäure

Für die Sensitivitätsanalyse zur Schwefelsäure werden exemplarisch zwei Wirkungskategorien diskutiert, bei denen die Herkunft der Schwefelsäure erheblichen Einfluss auf die netto-Wirkung des hergestellten P-Düngers hat:

- ▶ der kumulierte nicht-erneuerbare Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen welcher insbesondere für den Schwefel aus Rohöl bzw. Erdgas relevant ist und
- ▶ das terrestrische Versauerungspotential, welches die Wirkung von Schwefeldioxid-Emissionen beinhaltet, die bei der Schwefelsäureherstellung relevant.

Abbildung 5-15 zeigt die P-Dünger der „Schwefelsäureroute“, d. h. die Dünger, bei deren Herstellung (in der Vorkette), maßgeblich Schwefelsäure eingesetzt wird. Es wird deutlich, dass der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ dieser Dünger, wie auch der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ des gesamten deutschen P-Düngemixes stark von den Annahmen zum Ursprung der Schwefelsäure abhängt. Im Grundzustand (55 % H_2SO_4 aus molekularem Schwefel aus Rohöl/Erdgas, 20 % H_2SO_4 aus SO_2 aus Röstabgasen und 25 % H_2SO_4 aus Abfallsäure) hat die Schwefelsäureroute einen $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ von etwa 25-31 MJ/kg P_2O_5 . Wird ausschließlich H_2SO_4 aus Rohöl/Erdgas-Schwefel eingesetzt, erhöht sich der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ auf etwa 32-43 MJ/kg P_2O_5 (Steigerung um 22-36 % gegenüber dem Grundzustand). Wird hingegen H_2SO_4 aus SO_2 aus Röstabgasen oder Abfallsäure eingesetzt, verringert sich der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ auf etwa 17-23 MJ/kg P_2O_5 (Verringerung um 23-46 % gegenüber dem Grundzustand). Abbildung 5-15 zeigt insbesondere für die Phosphorsäure-basierten Dünger eine sehr starke Abhängigkeit, so liegen die Energieaufwendungen dieser Dünger zwischen 17 und 43 MJ/kg P_2O_5 , d. h. sie unterscheiden sich um mehr als den Faktor 2. Somit ist die Herkunft der Schwefelsäure energetisch wesentlich entscheidender in Bezug auf den netto-Energiefußabdruck der P-Dünger als eine mögliche Implementierung eines zusätzlichen Behandlungsschrittes zur Schwermetallentfernung von Rohphosphat oder Phosphorsäure (vgl. Kapitel 5.3.2).

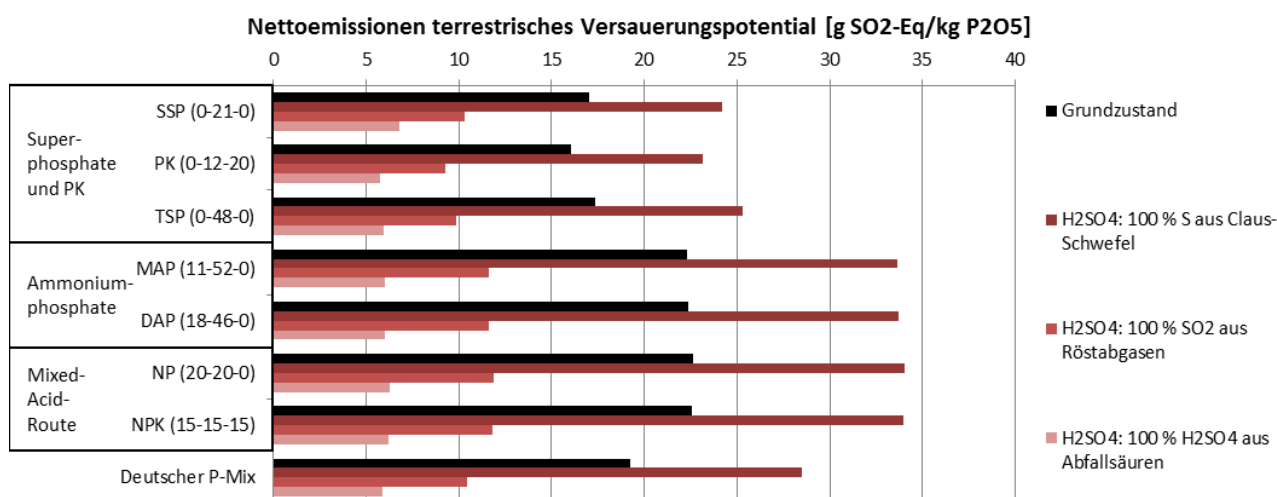
Abbildung 5-15: Nettoaufwendungen des nicht-erneuerbarer Energieaufwands für die Herstellung konventioneller P-Dünger in Abhängigkeit von der Schwefelquelle



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 5-16 zeigt zudem einen starken Einfluss der Schwefelsäure-Herkunft in Bezug auf den netto-TAP der P-Dünger. Die SO₂-Emissionen für die Schwefelsäureproduktion mittels S-Oxidation wurden mit (EC, 2007; ESA, 2000; UBA, 2007) abgeglichen und sind plausibel. Für die Schwefelsäureherstellung aus Röstabgasen konnte nicht geklärt werden inwieweit SO₂-Emissionen in der EcoInvent-Datenbank berücksichtigt wurden. Im Allgemeinen ist davon auszugehen, dass über die ökonomische Allokation des gesamten Röstprozesses nur ein Teil auf die Schwefelsäure angerechnet wurde. Die Abfallsäure weist aufgrund der konventionsgemäßen nicht betrachteten Vorkette den geringsten SO₂-Fußabdruck auf.

Abbildung 5-16: Nettoemissionen des terrestrischen Versauerungspotentials für konventionelle P-Dünger in Abhängigkeit von der Schwefelsäure



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

In Abhängigkeit von der verwendeten Schwefelsäure unterscheiden sich das netto-TAP z. T. um mehr als den Faktor 5: 6-7 g SO₂-Eq/kg P₂O₅ für Abfallsäure; 9-12 g SO₂-Eq für H₂SO₄ auf Basis von SO₂-Röstabgasen und 23-34 g SO₂-Eq/kg P₂O₅ für Schwefelsäure aus molekularem Schwefel mit einer Schwefeloxidation.

Zusammenfassend zeigt sich für beide Wirkungskategorien eine starke Abhängigkeit für den letztendlichen Fußabdruck der Dünger. Die Analyse zeigt eine klare Hierarchie der unterschiedlichen Schwefelsäurequellen, da H_2SO_4 aus SO_2 -Röstabgasen in den Wirkungskategorien einen höheren Fußabdruck aufweist als H_2SO_4 aus Rohöl/Erdgas-Schwefel. Mit Blick auf die hier diskutierten Wirkungskategorien ist die Wiederverwendung von Abfallsäure, gefolgt von der H_2SO_4 -Produktion aus SO_2 -Röstabgasen, der molekularen Schwefelverbrennung zur H_2SO_4 -Produktion vorzuziehen.

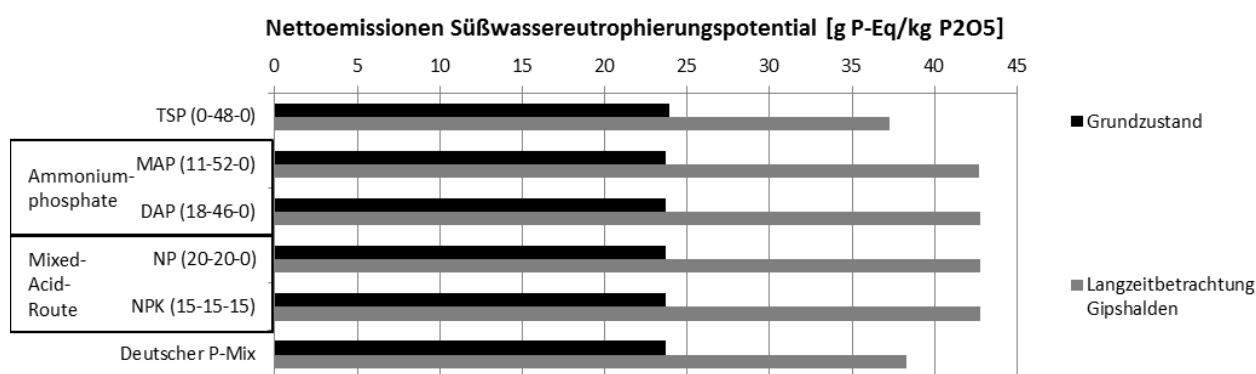
Langzeitemissionen aus Gipshalden

Die Thematik der Phosphorgipshalden wurde in Kapitel 3, sowie detailliert im Anhang Kapitel 13.5.1 vertieft diskutiert. Sofern der Phosphorgips nicht direkt in den marinen Gewässern entsorgt wird, stellt Phosphorgips ein sehr lokal begrenztes Umweltproblem da, was im Rahmen von globalen Wirkungsindikatoren (ohne Berücksichtigung von Langzeitfolgen) nicht relevant erscheint. Insofern ist die „globale“ Ökobilanz für die Evaluation der Umweltfolgeschäden „lokal“ begrenzter Gipshalden nicht sehr aussagekräftig.

Um dennoch im Rahmen der Ökobilanz eine Bewertung von Gipshalden zu ermöglichen, wurden im Rahmen dieser Sensitivitätsanalyse Langzeitemissionen (d. h. bis zu 60.000 Jahre) aus Gipshalden bewertet.

Abbildung 5-17 zeigt das netto-FEP für den Grundzustand mit einem Betrachtungszeitraum: 100 Jahre und mittels Langzeitbetrachtung der Gipshalden. Es zeigt sich, gestaffelt nach Anteil der Phosphorsäure an Phosphat im Produkt, d. h. in Abhängigkeit von der produzierten Menge Gips pro kg P_2O_5 im Produkt ein erhöhtes netto-Eutrophierungspotential. Dieses beträgt für TSP 37 g P-Eq/kg P_2O_5 und 43 g P-Eq/kg P_2O_5 für ausschließlich auf Phosphorsäure-basierten P-Dünger. Demgegenüber steht ein netto-FEP von 24 g P-Eq/kg P_2O_5 für die Düngemittelanwendung. Die Differenz ist den Langzeitemissionen von Phosphat im Gips zuzuschreiben, d. h. es werden bei der Produktion der P-Dünger zugehörige potentielle P-Emissionen aus dem Phosphorgips in der Zukunft erwartet.

Abbildung 5-17: Nettoemissionen des Süßwassereutrophierungspotentials für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden



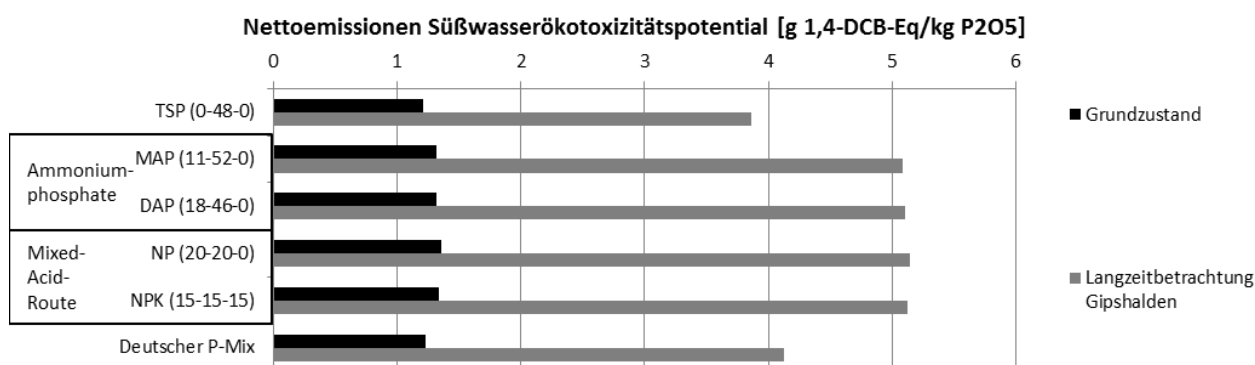
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Inwieweit diese Emissionen hinsichtlich einer tatsächlichen Eutrophierung von Gewässern relevant sind, kann nicht gesagt werden. Die Eutrophierung ist ein Schwellenwert-Effekt, welcher von vielen Faktoren abhängt. Neben den hydrologischen Eigenschaften des Gewässers ist auch die Menge an Gips, welche abgelagert wurde, sowie die lokale Niederschlagsbilanz und das Vorhandensein einer Sickerwassererfassung von hoher Relevanz. Tatsächlich werden bereits heute deutlich erhöhte P-Gehalte in den Gewässern nach kurzer Zeit (100-150 Jahren) in der Nähe von Gipshalden beobachtet (vgl. Anhang Kapitel 13.5.1).

Zusätzlich werden die Wirkungskategorien Süßwasserökotoxizitätspotential (FETP) und das Potential ionisierender Strahlung (IRP) diskutiert, deren Grundzustand mit einer Beitragsanalyse dem Anhang in Kapitel 12.1.2 dargestellt ist.

Abbildung 5-18 zeigt das netto-FETP für den Grundzustand mit einem Betrachtungszeitraum von 100 Jahren im Vergleich zur Langzeitbetrachtung mit 60.000 Jahren. Durch die Langzeitbetrachtung verdrei- bis vervierfachen sich die FETP-Nettoemission. Die Gipshalde ist dann für etwa 80 % der FETP-Wirkung verantwortlich, was insbesondere aus der Wirkung des Schwermetalls Nickel im Sickerwasser der Gipshalde resultiert.

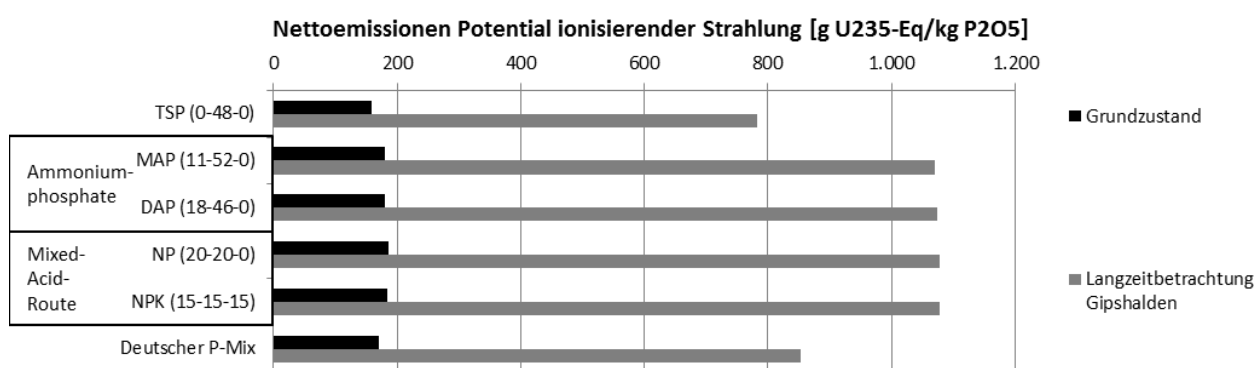
Abbildung 5-18: Nettoemissionen des Süßwasserökotoxizitätspotentials für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 5-19 zeigt das netto-IRP für den Grundzustand mit einem Betrachtungszeitraum von 100 Jahren im Vergleich zur Langzeitbetrachtung mit 60.000 Jahren. Durch die Langzeitbetrachtung vervier- bis versechsfachen sich die IRP-Nettoemissionen. Auch hier gehen 85 % der Gesamtwirkung der Gipshalde speziell auf die U238-Emissionen im Sickerwasser zurück.

Abbildung 5-19: Nettoemissionen des Potentials ionisierender Strahlung für konventionelle P-Dünger unter Berücksichtigung von Langzeitemissionen aus Phosphorgipshalden



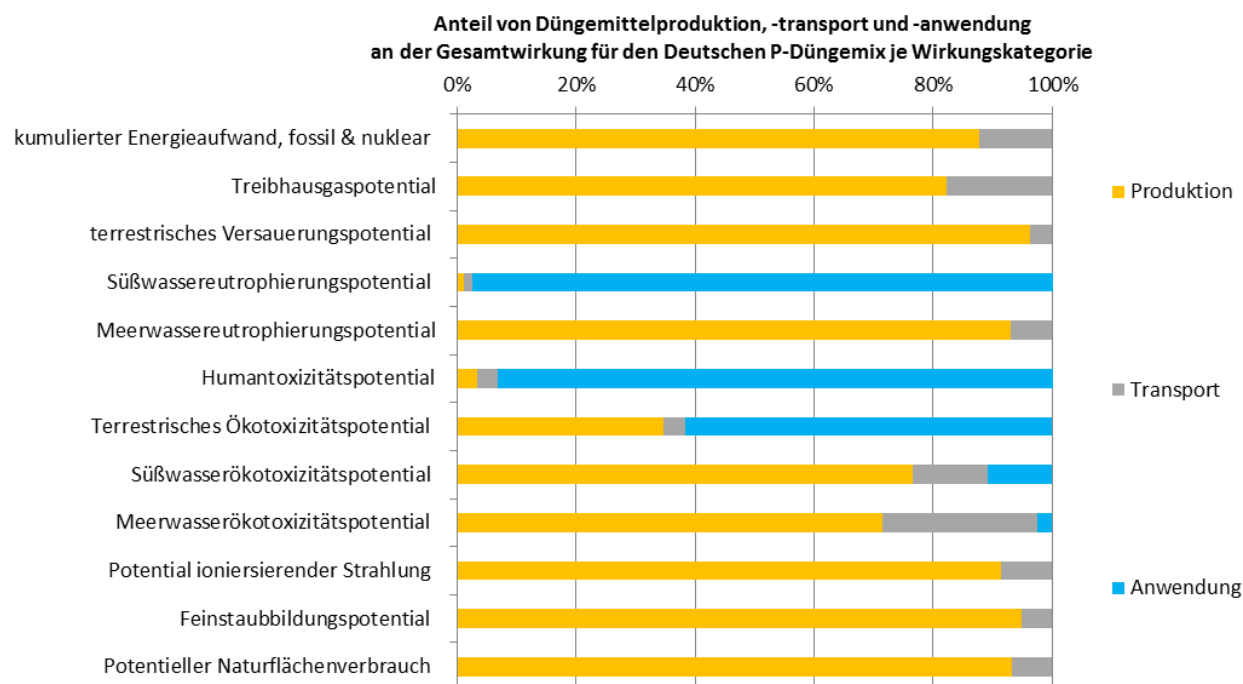
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

5.4 Interpretation

5.4.1 Umweltwirkung konventioneller P-Düngemittel

P-Düngemittelproduktion, -transport und -anwendung sind prinzipiell mit Umweltaufwendungen bzw. -emissionen verbunden, wobei je nach Wirkungskategorie insbesondere Produktion und Anwendung relevant im Hinblick auf die Gesamtwirkung sind (vgl. Abbildung 5-20).

Abbildung 5-20: Anteil von Düngemittelproduktion, -transport und -anwendung an der Gesamtwirkung der P-Dünger



Für den deutschen P-Düngemix je Wirkungskategorie (nur P_2O_5 -bezogene Wirkung). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Bezogen auf P_2O_5 ist für alle Wirkungskategorien mit Ausnahme des Süßwassereutrophierungspotentials, des Humantoxizitätspotentials und des terrestrischen Ökotoxizitätspotentials die Produktion maßgeblich für die Gesamtwirkung. Für die ausgenommenen Wirkungskategorien ist die Düngemittelanwendung entscheidend. Es sei angemerkt, dass insbesondere die N-Komponenten der Dünger für deren Gesamtwirkung sowohl hinsichtlich ihrer Produktion als auch hinsichtlich ihrer Anwendung relevant sind (vgl. u. a. Abbildung 5-5). Der Transport ist bei Düngemitteln mit geringerer Nährstoffkonzentration (wie z. B. SSP) anteilig deutlich relevanter als bei Düngemitteln mit hoher Nährstoffkonzentration (wie z. B. DAP). Tabelle 5-18 zeigt zusammenfassend die Aufwendungen bezogen auf das Phosphat für die verschiedenen P-Düngemittel und alle Wirkungskategorien.

Rohphosphat und die NP/NPK-Dünger der Nitrophosphatrouten sind im Hinblick auf viele der Wirkungskategorien, welche von der Produktion dominiert werden, bezogen auf das Phosphat günstiger als Düngemittel deren Herstellung unter Zugabe von Schwefelsäure hergestellt werden (z. B. KEA, TAP, FETP, METP, IRP, PMFP, NLTP). Hierbei ist anzumerken, dass den N-Komponenten ein meist etwas höherer Aufwand zukommt als beispielsweise bei der Mixed Acid Route.

Hinsichtlich des Süßwassereutrophierungspotentials haben alle Dünger definitionsgemäß die gleiche Wirkung (siehe Kapitel 5.2.8). Bezüglich des Humantoxizitätspotentials weisen die Dünger prinzipiell ähnliche Wirkungen (bzw. Schwermetallgehalte) auf. Eine an die Rohphosphatherstellung aus sedimentärem Erzen angeschlossene Decadmierung mittels Kalzinierung bzw. an die Phosphorsäureproduktion angeschlossene Aufreinigung mittels Solvent-Extraktion reduziert das Humantoxizitätspotential um etwa 70 % bei gleichzeitiger Steigerung des kumulierten Energieaufwandes um etwa 10 % bzw. des Treibhausgaspotentials um etwa 14-24 %. Diese wird allerdings nicht praktiziert, da die Dünger die Grenzwerte der entsprechend gültigen Düngemittelverordnung (im Herstellungs- bzw. Zertifizierungsland) einhalten.

Die Herkunft der Schwefelsäure bzw. des Schwefels ist maßgeblich für den Energie- und SO_2 -Fußabdruck der P-Düngemittel, welche mittels Zugabe von Schwefelsäure oder aus Phosphorsäure

hergestellt werden. Je nach Herkunft der Schwefelsäure schwanken Energie- und SO₂-Fußabdruck um ca. ± 40 % gegenüber dem angegebenen Wert in Tabelle 5-18.

Tabelle 5-18: Umweltwirkung der verschiedenen P-Düngemittel je Wirkungskategorie

Wirkungskategorie		KEA	GWP	TAP	FEP	MEP	HTP	TETP	FETP	METP	IRP	PMFP	NLTP
Einheit	je kg P ₂ O ₅	MJ	kg CO ₂ -Eq	g SO ₂ -Eq	g P-Eq	g N-Eq	kg 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g U235-Eq	g PM10-Eq	cm ²
Rohphosphat (0-36-0)		12	0,8	5	23	0,3	5,0	2,5	0,8	1,8	97	3,4	7,8
Superphosphate und PK	SSP (0-21-0)	30	1,3	17	24	0,4	5,1	2,7	1,4	3,6	165	8,4	11,1
	PK (0-12-20)	25	1,0	16	24	0,3	5,1	2,6	1,2	2,8	144	6,7	10,2
	TSP (0-48-0)	27	1,2	17	24	0,4	4,6	2,5	1,2	2,7	158	7,5	11,4
Ammoniumphosphate	MAP (11-52-0)	30	1,2	22	24	0,4	4,4	2,5	1,3	2,8	180	8,0	12,6
	DAP (18-46-0)	30	1,2	22	24	0,4	4,4	2,5	1,3	3,0	180	8,0	12,6
Mixed Acid Route	NP (20-20-0)	32	1,3	23	24	0,4	4,4	2,5	1,4	3,0	185	8,8	12,8
	NPK (15-15-15)	31	1,2	23	24	0,4	4,4	2,5	1,3	2,9	184	8,7	12,7
Nitrophosphatroute	NP (20-20-0)	12	1,1	5	24	0,7	5,0	2,5	0,8	1,7	137	4,0	7,7
	NPK (15-15-15)	12	1,0	5	24	0,7	5,0	2,5	0,8	1,6	136	4,0	7,6
Deutscher P-Mix		27	1,2	19	24	0,4	4,5	2,5	1,2	2,7	170	7,4	11,7

Gesamtwirkung für Produktion, Transport und Anwendung

Die Betrachtung von Langzeitemissionen von Gipshalden beeinflusst maßgeblich die Umweltwirkung in den Wirkungskategorien Süßwassereutrophierungspotential, Süßwasserökotoxizitätspotential und Potential ionisierender Strahlung, was durch potentielle Emissionen von Phosphat, Schwermetallen und radioaktiven Elementen aus Gipshalden in der Zukunft zurückzuführen ist.

Trotz der Variation an Produkten und Prozessen weisen die P-Dünger gewisse Gemeinsamkeiten auf. Drei übergreifende Punkte werden im Folgenden genauer beleuchtet:

- **Suffizienz in der Düngemittelanwendung:** die Normalisierung zeigt einen hohen Anteil der P-Düngemittelanwendung mit Blick auf das Süßwassereutrophierungspotential (vgl. Abbildung 5-14 und Abbildung 5-20). Konventionelle P-Dünger weisen eine Nutzungseffizienz von 15-40 % auf (Fixen et al., 2014), d. h. dass 60-85 % des industriellen hergestellten P₂O₅ in Düngern nicht von der Nutzpflanze aufgenommen werden, sondern primär im Boden akkumuliert und perspektivisch u. a. in Gewässer eingetragen werden kann. Eine Folge ist, dass die Düngemengen und -empfehlungen verglichen mit dem tatsächlichen Phosphatbedarf der Pflanzen zu hoch sind und dass somit der Verbrauch der begrenzten Ressource Phosphor nicht effizient bzw. suffizient ist und bei hohen Düngemengen auch höhere Schwermetallfrachten in den Boden eingetragen werden. Zunehmend werden jedoch verstärkt „Slow-Release-“, „Controlled-Release-“ oder „Demand-Release-Fertilizer“ entwickelt und eingesetzt, da die Wasserlöslichkeit von Phosphat nicht mehr als alleiniges Kriterium hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit/Wirksamkeit eines P-Düngers gesehen wird, sondern auch verstärkt andere Löslichkeiten, wie z. B. die Neutral-Ammonium-Citrat-Löslichkeit in Betracht gezogen werden.
- **Schwermetallbelastung von P-Düngemitteln:** Obwohl die hohe Schwermetall- und insbesondere die hohe Cadmiumbelastung von P-Düngemitteln aus sedimentären Rohphosphaten allgemein bekannt ist (Kratz et al., 2016) gibt es kaum Bestrebungen diese zu reduzieren. Die Normalisierung (vgl. Abbildung 5-14) zeigt einen nicht-vernachlässigbaren Anteil bzgl. des Humantoxizitätspotentials. Das Humantoxizitätspotential bzw. der Cadmiumgehalt der P-

Düngemittel aus sedimentären Ursprung kann mit relativ geringen Aufwendungen (10 %iger Steigerung des Energieaufwandes bei der Düngemittelproduktion) durch erprobte und verfügbare Verfahren entscheidend reduziert werden (Aufwand und Nutzen sind gegeneinander abzuwägen). Es sind Verfahren anzustreben, bei denen die Schwermetalle nicht in den Phosphorgips gefällt werden, sondern von Dünger und Gips separat entsorgt werden können.

- **Säureeinsatz und Nebenprodukte:** Die Phosphorsäureproduktion ist massenmäßig in erster Linie eine Gipsproduktion (4 t Gips pro t Phosphorsäure (100 %)). Es stellt sich die Frage, inwieweit eine solche Wertschöpfungskette, bei der bereits bei der Produktion mehr nicht-verwertbarer Abfall als Produkt hergestellt wird, im 21. Jahrhundert überhaupt zeitgemäß ist. Es gibt Verfahren, welche eine hohe Effizienz und somit auch einen sehr geringen Restsäuregehalt im Gips aufweisen. Diese Verfahren sind Stand-der-Technik und ermöglichen eine Verwertung des Gipses z. B. in der Land- oder Bauwirtschaft (vgl. Kapitel 3.8.1, z. B. HDH-1, HDH-2, DHH, Salzsäure-Verfahren). Sie werden jedoch nicht bzw. nur vereinzelt in die Düngemittelindustrie angewendet. Ebenso sind Verfahren, welche andere Nebenprodukte als Gips herstellen wie z. B. Calciumchlorid oder Calciumnitrat nur vereinzelt großtechnisch in Betrieb. Unter ökologischen Gesichtspunkten sollte bei der Herstellung von Phosphorsäure nicht per se die billigste Säure (Schwefelsäure) verwenden werden, sondern die Säure, welche ein Nebenprodukt mit dem höheren Marktwert produziert. Im Falle der Produktion von phosphat- und nitrathaltigen NP/NPK-Düngern ist der Rohphosphat-Aufschluss mit Salpetersäure (Nitrophosphatroute) und die simultane Produktion und Weiterverarbeitung von Calciumnitrat eine nachhaltigere Lösung gegenüber dem gängigen Schwefelsäure-Aufschluss. Sofern Phosphorsäure hergestellt wird, bietet der Rohphosphat-Aufschluss mit Salz- oder Schwefelsäure, die Möglichkeit verwertbare Nebenprodukte wie Calciumchlorid oder Gips nach einer guten Filtration herzustellen und diese stofflich zu verwerten. Eine Ablagerung auf Halden (Gips) oder eine Verklappung im Meer (Gips oder Calciumchlorid) ist im Hinblick auf den schonenden Umgang mit Ressourcen nicht zeitgemäß. Sofern eine Ablagerung auf Gipshalden praktiziert wird, sind Basisabdichtungen mit einer Sickerwassererfassung (sowie ggf. P-Rückgewinnung aus den Sickerwässern) zu empfehlen und sollten auch bei bestehenden Gipshalden, sofern dies möglich ist, nachgerüstet werden.

5.4.2 Limitierungen der Studie

Die Ausführung und die Aussagekraft einer Ökobilanz sind aufgrund der Systemdefinition, der Datenverfügbarkeit und der für die Praktikabilität notwendigen Vereinfachungen prinzipiell Limitierungen unterworfen. Die Ökobilanz versucht basierend auf einer globalen Perspektive Umweltwirkungen, Ressourcenverbrauch und Emissionen einem System zuzuordnen, welches lokale, standortspezifische oder zeitlich begrenzte/unbegrenzte Folgen hat und aggregiert diese linear. Folglich sind lokal begrenzte, zeitlich unbegrenzte Folgen, wie z. B. die Langzeitemissionen Gipshalden in einer globalen Umweltbewertung unterrepräsentiert.

Die Wirkungsabschätzung zeigt ausschließlich potentielle Umweltwirkungen auf, d. h. es ist nicht gesagt, dass ein tatsächlicher Effekt durch eine spezifische Emissionen eintreten wird. Unabhängig von den prinzipiellen Limitierungen einer Ökobilanz sind im Folgenden spezifische Limitierungen aufgeführt, welche im Hinblick auf die Interpretation und Rückschlüsse aus dieser Ökobilanz als wesentlich erachtet werden.

- **Variationen bei den Prozessen in den Minen und den Fabriken:** Wie bereits in Kapitel 3 mehrfach angesprochen variieren die Prozesse von Mine zu Mine und von Fabrik zu Fabrik. Die Rohphosphatherstellung (Phosphatgestein-Aufbereitung) ist auf das jeweilige Gestein abgestimmt und die hier vorgenommene Generalisierung für eine gemischte Aufbereitung für sedimentäres und magmatisches Rohphosphat stellt eine starke Vereinfachung dar. Ebenso sind die Phosphorsäureherstellung bzw. die Düngemittelproduktion speziell auf bestimmte

Rohphosphate ausgerichtet und die Prozessführungen können stark von den hier dargestellten Verfahrensweisen abweichen.

- ▶ **Energie und Chemikalienverbräuche:** Die Energie- und Chemikalienverbräuche sind sehr Prozess- und Rohphosphat-spezifisch. So sind Produktausbeuten (z. B. an Phosphorsäure) mit dem Phosphatgehalt im Rohphosphat verknüpft. Somit sind auch die produktbezogenen Energie- und Chemikalienverbräuche davon abhängig. Die hier getroffenen Annahmen stellen lediglich Richtwerte dar, welche aus der Literatur übernommen, auf Plausibilität geprüft wurden und stark in Bezug auf Technik und Rohmaterial variieren.
- ▶ **Wärmemanagement:** Bezüglich des Wärmemanagements wurden Verbundstandorte angenommen bei denen die Wärme von Prozessen mit Wärmeüberschuss in Prozessen mit Wärmedefizit genutzt wird. Dies ist nicht immer und überall gegeben. Ebenso wurden Wärmeverluste nicht berücksichtigt. Nichtsdestotrotz erscheint das integrierte Wärmemanagement an Verbundstandorten der Praxis gerechter zu werden als andere Annahmen wie aus EcoInvent (keine Wärmevalorisierung aus exothermen Prozessen und Wärme aus fossilen Quellen (Erdgas o. ä.) für endotherme Prozesse).
- ▶ **Transport:** die Transportentfernungen wurden geschätzt und für alle Dünger gleich angenommen. Dadurch ist der Umweltfußabdruck bei Düngern mit geringen Nährstoffkonzentrationen bezogen auf das kg P_2O_5 höher als bei Düngern mit hohen Nährstoffkonzentrationen. Konkret trifft dies insbesondere beim SSP, welches z. T. in Deutschland (Ludwigshafen) produziert wird und auf Dünger aus anderen Ländern mit hohen Transportentfernungen zu. Ebenso ist diskutabel, inwieweit der angenommene LKW-Transport innerhalb Deutschlands für den Durchschnitt repräsentativ ist und ob dieser nicht prinzipiell zu hoch angenommen wurde.
- ▶ **Emissionen bei der Düngemittelanwendung:** luftseitige Emissionen bei der Düngemittelanwendung sind – wenn auch stickstoffbedingt – stark von den lokalen Gegebenheiten wie der Bodenart, dem pH-Wert oder der Temperatur abhängig. Die verwendeten Faktoren stellen Richtwerte dar, welche durch die European Environmental Agency (EEA) und Fertilizers Europe publiziert wurden (Brentrup und Pallière, 2014; EEA, 2016). Den Faktoren wird eine hohe Variabilität beigemessen, auf die in dieser Studie nicht weiter eingegangen wurde. Für die Emissionen von Stickstoff bzw. Phosphat in die Wasserphase wurden Faktoren aus ReCiPe (ReCiPe, 2012) verwendet. Diese beschreiben den nach ReCiPe kalkulierten Transfer in das jeweils hinsichtlich der Eutrophierung relevante Ökosystem (für P: Süßwasser; für N: Meerwasser). Auch diese Faktoren stellen eine starke Vereinfachung dar und sind in der Praxis von einer Vielzahl von lokalen Gegebenheiten abhängig.
- ▶ **Schwermetallgehalte der P-Dünger:** Die Schwermetallgehalte von Rohphosphat und P-Düngern variieren stark in Abhängigkeit des Phosphatgesteins. Insbesondere die Schwermetallgehalte sedimentärer Phosphatgesteine variieren stark. Dieser Varianz wurde in der Ökobilanz (speziell für den Indikator: Humantoxizitätspotential) Rechnung getragen. Zusätzliche Sensitivitäten wurden nicht durchgeführt. Die Schwermetallgehalte und die potentiellen Wirkungen durch Einträge der Schwermetallfrachten in die Ackerböden werden gesondert in der Risikobewertung (vgl. Kapitel 8) diskutiert.
- ▶ **Weitere Annahmen mit geringer Datenqualität:** In Kapitel 5.1.7 in der Tabelle 5-3 wurde diversen Input-Parametern eine geringe Datenqualität beigemessen. Auf eine Plausibilitätsprüfung dieser Parameter wurde weitestgehend verzichtet, da diese Parameter das Ergebnis nicht entscheidend beeinflussen.
- ▶ **Nutzungseffizienz bzw. Pflanzenverfügbarkeit:** die funktionelle Einheit „kg gesamt- P_2O_5 “ wurde gewählt, obwohl es in Bezug auf den suffizienten Nährstoffeinsatz und den nachhaltigen Umgang mit begrenzten Ressourcen besser wäre, als funktionelle Einheit „pflanzenwirk-

sames P_2O_5 “ zu verwenden. Jedoch wurde in dieser Studie nicht darauf eingegangen, da eine solche Betrachtung ebenfalls von einer Reihe standortspezifischer Faktoren abhängig ist. „Pflanzenwirksames P_2O_5 “ unterscheidet sich zudem von einer reinen Betrachtung der Pflanzenverfügbarkeit, da für alle in dieser Bilanz betrachteten Dünger (mit Ausnahme von Rohphosphat) von einer hohen Pflanzenverfügbarkeit aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit ausgegangen werden kann.

6 Ökobilanz der P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser

6.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

Das Ziel dieser Ökobilanz liegt in der Bewertung ökologischer Folgen der Rückgewinnung und Anwendung von P-Düngemitteln aus kommunalem Abwasser, wobei Nebeneffekte durch die Implementierung von Rückgewinnungsverfahren auf den Betrieb der Kläranlage als auch die Infrastruktur zur Klärschlammverbrennung holistisch bewertet werden. Die Ökobilanz charakterisiert alle in der Prozesskette enthaltenen Teilprozesse hinsichtlich ihrer ökologischen Folgen in einer vergleichenden Form, wobei Nutzen und Aufwand sowie die Optimierungspotentiale verschiedener Technologien und ihrer Produkte aufgezeigt werden.

Die Zielgruppe dieser Bilanz besteht vornehmlich aus politischen Entscheidungsträgern, die sich mit den Zielen und der Gesetzgebung zum Themenkomplex Phosphormanagement (z. B. Regelungen in der Dünge-, Düngemittel- und Klärschlammverordnung) auseinandersetzen. Neben diesen stellt die Bilanz eine wichtige Wissensgrundlage für Wissenschaftler, beratende und planende Ingenieure, Technologie-Anbieter und Anlagenbetreiber dar, welche sich mit dem Thema Phosphatrückgewinnung auseinandersetzen. Zudem stellt das Kapitel eine Diskussionsgrundlage dar, um die fortlaufende Validierung von Rückgewinnungstechnologien zu ermöglichen und weitere Optimierungspotentiale im Bereich Klärschlammbehandlung und -entsorgung aufzuzeigen.

6.1.1 Funktion und Funktionelle Einheit

Die Funktion des betrachteten Systems beinhaltet die Behandlung und Entsorgung von Primär- und Überschussschlamm in einer typischen Großkläranlage in Deutschland. Als Klärschlammentsorgungsweg wird dem System eine für Deutschland typische Monoverbrennung zugeordnet. Darüber hinaus werden als Varianten auch eine Monoverbrennung mit Maßnahmen zur Verminderung von Lachgasemissionen, die Mitverbrennung in Braunkohlekraftwerken sowie die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung betrachtet. Die Phosphatrückgewinnung stellt lediglich eine sekundäre Funktion des Systems dar, da die Schlammbehandlung in einer Kläranlage primär der Entsorgung von anfallenden Rückständen der Abwasserreinigung dient und somit nicht die primäre Funktion einer Düngereproduktion besitzt. Basierend auf diesen primären und sekundären Funktionen können zwei funktionelle Einheiten abgeleitet werden:

- ▶ Der primären Funktion folgend werden alle zusätzlichen Auswirkungen einer Phosphatrückgewinnungstechnologie (d. h. die Unterschiede zwischen einem Referenzzustand ohne Phosphatrückgewinnung und einem Szenario mit Phosphatrückgewinnung) der Funktion der Klärschlammbehandlung und -entsorgung zugeordnet. Die funktionelle Einheit dieser „**System-Perspektive**“, welche eine Funktionsäquivalenz zwischen den verschiedenen Szenarien herstellt, ist demzufolge der „Betrieb der Klärschlammbehandlung und -entsorgung pro EW und Jahr“.
- ▶ Der sekundären Funktion folgend werden alle zusätzlichen Auswirkungen im Hinblick auf die Menge an zurückgewonnenem Phosphatdünger bewertet, d. h. die funktionelle Einheit dieser „**Produkt-Perspektive**“ ist „pro kg P_2O_5 im Produkt“ (vgl. Kapitel 5.1.1). Diese Perspektive wird aufgrund ihrer eingeschränkten Aussagekraft nur vereinzelt dargestellt. Die sekundäre Funktion bezieht sich somit auf die eigentliche Intention der Studie, die den Vergleich zwischen der P-Rückgewinnung aus dem Abwasser mit der konventionellen P-Düngemittelproduktion zum Ziel setzt.

Systemischer Nutzen und Einbeziehung der Rückgewinnungsrate bei der Produktperspektive

Aus der Produktperspektive ergeben sich spezifische Probleme, wenn sich im Primärsystem ein Nutzen ergibt und dieser über die Rückgewinnungsrate dem Produkt gutgeschrieben wird. Zur Verdeutlichung der Problematik wird ein Beispiel gegeben:

Zwei Verfahren werden mit dem gleichen Nutzen und mit einer Gutschrift von 100 MJ/System z. B. für eine geringere Schlammproduktion (aber ohne Gutschrift für das zurückgewonnene P_2O_5) bewertet. Die Verfahren weisen jedoch unterschiedliche Produktmengen (Rückgewinnungsraten) von 50 kg P_2O_5 /System und 10 kg P_2O_5 /System auf. Rechnerisch ergibt sich dadurch für das Verfahren mit der geringeren Rückgewinnungsrate eine höhere Gutschrift von 10 MJ/kg P_2O_5 gegenüber dem Verfahren mit der höheren Rückgewinnungsrate mit einer Gutschrift von 2 MJ/kg P_2O_5 . D. h. je geringer die Rückgewinnungsrate bei gleichem systemischem Nutzen ist, desto höher ist die Gutschrift pro kg zurückgewonnenem P_2O_5 .

Der Nutzen ist i. d. R. jedoch nicht an die Rückgewinnungsrate geknüpft, sondern an die primäre Funktion d. h. an die Schlammbehandlung und -entsorgung wie z. B. durch eine verbesserte Entwässerbarkeit. In der Praxis ist das Verfahren ebenso durch diesen Nutzen begründet, d. h. das zurückgewonnene P_2O_5 ist ein Nebenprodukt des Verfahrens und wird somit in der Produktperspektive weder mit einem Nutzen noch mit einem Aufwand belegt.

Die „System-Perspektive“ dient dem Vergleich verschiedener Technologien zur Phosphatrückgewinnung und deren Auswirkungen entlang der Systemkette „Eindickung-Faulung-Entwässerung-Entsorgung“. Sie zeigt somit die ökologischen Auswirkungen der P-Rückgewinnung für den Betrieb der Schlammbehandlung einer Kläranlage. Im Gegensatz dazu zeigt die „Produkt-Perspektive“ die Auswirkungen, die der Produktion eines zurückgewonnen Produktes zugeordnet werden. Beide Perspektiven sind im Hinblick auf die weitergehende Diskussion zu den Strategien zur Phosphatrückgewinnung aus Abwasser bzw. Klärschlamm dienlich, wobei die „System-Perspektive“ prinzipiell unkritischer und zu bevorzugen ist.

Tabelle 6-1: Übersicht über die Funktion, Funktionelle Einheit und Berechnung aus der System- und Produktperspektive

Perspektive	System-Perspektive	Produkt-Perspektive
Funktion	Primärfunktion: Schlammbehandlung und -entsorgung	Sekundärfunktion: Phosphatrückgewinnung
Funktionelle Einheit	Wirkung pro EW und pro Jahr	Wirkung pro kg zurückgewonnenem P_2O_5
Berechnung	Differenz eines Systems mit Rückgewinnung inkl. Gutschrift für das zurückgewonnene P_2O_5 zu dem Referenzsystem bezogen auf die Anzahl der EW und das Jahr	Differenz (per Definition größer gleich Null) eines Systems mit Rückgewinnung ohne Gutschrift für zurückgewonnenes P_2O_5 zu dem Referenzsystem bezogen auf die Menge an zurückgewonnenem kg P_2O_5

6.1.2 Referenzflüsse

Die Referenzflüsse sind definiert als jährlich anfallender roher Primär- und Überschussschlamm aus der Abwasserbehandlung einer Großkläranlage für 1 Mio EW. Die Schlamm-mengen und -qualitäten sind aus ähnlichen ökobilanziellen Studien (Krüger und Adam, 2014; Lengemann, 2017; Siemers, 2016) abgeleitet und geschätzt worden, welche eine durchschnittliche (eher nord⁹-)deutsche Großkläranlage repräsentieren.

Da die Art der Phosphatelimination, die chemisch mit Fällungssalzen (CHEM-P) oder durch erweiterte biologische Phosphatelimination (BIO-P) stattfinden kann, einen maßgeblichen Einfluss auf die Schlammzusammensetzung und damit auf die Verfahren der P-Rückgewinnung hat, werden beide Fäl-

⁹ mit vergleichsweise hohen Konzentrationen an CSB, TN und TP im Zulauf, was prinzipiell eher gute Randbedingungen für eine Nährstoffrückgewinnung sind (vgl. Budewig, S., 2014. DWA-Arbeitsgruppe BIZ-1.1 "Kläranlagen-Nachbarschaft": 26. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen - Phosphor im Visier. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 11/2014.)

le getrennt betrachtet. Vereinfachend wird für diese Studie angenommen, dass beide Varianten der Phosphatelimination zur Produktion der gleichen Überschussschlammmenge führen, jedoch wird dem höheren Glühverlust (oTR) des BIO-P Schlammes durch eine höhere oTR-Fracht Rechnung getragen. Zudem wird für den Überschussschlamm des CHEM-P Schlammes eine höhere Fe-Fracht wegen der Dosierung mit Eisensalzen angesetzt (Tabelle 6-2).

Tabelle 6-2: Zusammensetzung der Referenzflüsse

Parameter	Einheit	Fracht			Einheit	Konzentration		
		Primär-schlamm	Überschuss-schlamm BIO-P	Überschuss-schlamm CHEM-P		Primär-schlamm	Überschuss-schlamm BIO-P	Überschuss-schlamm CHEM-P
Volumenstrom	m³/a	481.452	1.434.646	1.434.646	-	-	-	-
TR	t/a	14.444	14.346	14.346	% TR	3,0	1,0	1,0
oTR (GV)	t/a	11.578	11.124	10.449	% des TR	80,9	77,6	72,9
CSB	t/a	16.355	15.585	14.641	g/kg TR	1.132	1.079	1.014
TN	t/a	438	1.342	1.342	g/kg TR	30	93	93
TP ¹⁰	t/a	117	523	460	g/kg TR	8	36	32
Ca	t/a	435	224	225	g/kg TR	30	16	16
Mg	t/a	50	50	50	g/kg TR	3	3	3
Fe	t/a	143	143	812	g/kg TR	10	10	56
Al	t/a	157	157	157	g/kg TR	11	11	11
Si	t/a	471	157	157	g/kg TR	33	11	11

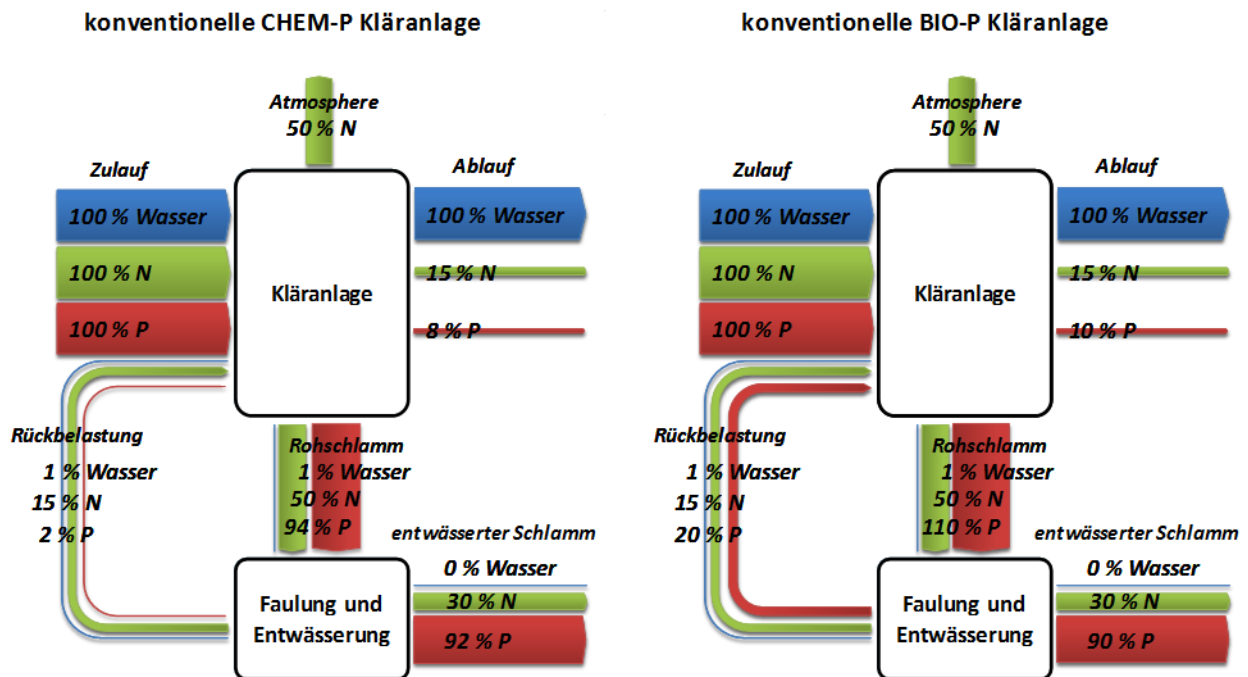
Unterschiede farblich hervorgehoben; Anfallende Klärschlämme einer Großkläranlage für 1 Mio. Einwohnerwerte.

Der Primärschlamm wird mit einem Trockenrückstand (TR) von 3 % und einem Glühverlust (GV) von etwa 81 % des TR angenommen und der Überschussschlamm mit einem TR von 1 %. Der oTR (=GV) beider Überschussschlämme ist geringer angenommen als der des Primärschlammes.

Hinsichtlich der Nährstoffe, werden für den Überschussschlamm deutlich höhere Frachten im Gegensatz zum Primärschlamm angesetzt. Im Falle von Phosphat wird davon ausgegangen, dass bei der BIO-P-Elimination durch eine erhöhte Freisetzung von Phosphat in der Faulung eine wesentlich höhere Rückbelastung (bis zu 20 % des Kläranlagenzulaufs) dazu führt, dass bei der Einhaltung des Ablaufwertes eine höhere Fracht innerhalb der Kläranlage zirkuliert und somit im Modell dem Rohschlamm eine höhere Phosphatfracht zu Grunde gelegt werden muss (Abbildung 6-1). Die Gehalte der Matrixelemente (Ca, Mg, Fe, Al und Si) sowie der Phosphatgehalt sind auf Basis des Messdatenprogrammes deutscher Klärschlammaschen (Krüger und Adam, 2014) berechnet worden, sodass nach der Eindickung, der Faulung, der Entwässerung und der Monoverbrennung im Modell eine entsprechende Monoverbrennungsasche mit der Zusammensetzung einer deutschen Durchschnittsasche entsteht. Die Schwermetallströme wurden im Modell bis zur Entwässerung nicht betrachtet (siehe hierzu Anhang Kapitel 15.4).

¹⁰ Phosphorfracht bei ÜS der BIO-P höher, da höherer Eliminationsgrad bei höherer Rückbelastung erforderlich ist. Durch Implementierung einer Nebenstromelimination (Struvitverfahren) wird die Fracht auf das Niveau des ÜS einer CHEM-P Kläranlage heruntersetzt (Änderung des Referenzflusses).

Abbildung 6-1: Vereinfachte Darstellung der Ströme von Wasser-, Stickstoff- und Phosphor in einer Großkläranlage mit CHEM-P und BIO-P



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

6.1.3 Systemgrenzen

Innerhalb der Systemgrenzen befinden sich alle relevanten Teilprozesse im Hinblick auf die Schlammbehandlung und -entsorgung in einer Großkläranlage in Deutschland. Dies schließt folgende Prozesse ein (Abbildung 6-2):

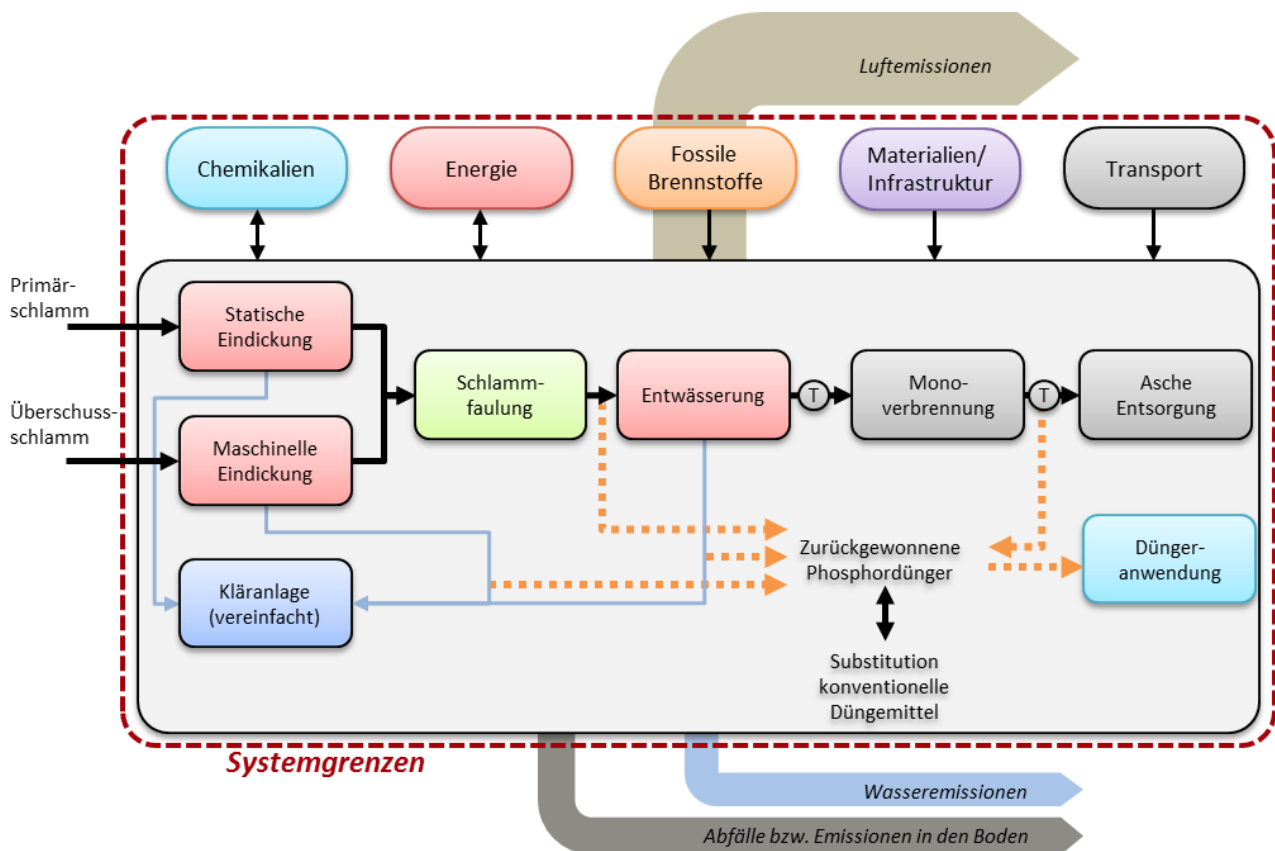
- ▶ separate Eindickung von Primär- und Überschussschlamm,
- ▶ Schlammfaulung und Biogasverwertung in einem BHKW,
- ▶ Schlammmentwässerung,
- ▶ Rückführung von Schlammwässern aus der Eindickung und der Entwässerung in die Kläranlage (Rückbelastung) wird mittels eines vereinfachten Kläranlagenmodells zur Abschätzung des Bedarfs an elektrischem Strom für die Behandlung berücksichtigt,
- ▶ Transport des entwässerten Klärschlammes zur Verbrennung,
- ▶ Monoverbrennung,
- ▶ Entsorgung der Asche in einer Untertagedeponie,
- ▶ alle wesentlichen Hintergrundprozesse in Bezug auf den Betrieb wie z. B. den Bedarf von elektrischem Strom, Wärme, Chemikalien, Brennstoffen und anderen Additiven,
- ▶ zusätzliche Infrastruktur durch die Implementierung eines Phosphatrückgewinnungsverfahrens (bestehende Infrastruktur der Klärschlammmentsorgung wird nicht berücksichtigt),
- ▶ Gutschriften für produzierte Güter wie den elektrischen Strom (im BHKW oder in der Verbrennung), ggf. Gutschrift für die genutzte Abwärme, für zurückgewonnene Chemikalien sowie für (Stickstoff- und) Phosphatdünger im Fall der Rückgewinnung (z. B. im Struvit),
- ▶ Transport des zurückgewonnenen Materials (à 200 km mit dem LKW) und

- Verwertung des zurückgewonnenen Materials in der Landwirtschaft (hinsichtlich möglicher Emissionen durch die Produkte; keine Betrachtung der Aufwendungen für oder der Emissionen bei der Düngemittelaufbringung).

Eine Gutschrift des zurückgewonnenen Phosphats wird lediglich im Falle der „System-Perspektive“ berücksichtigt, da in der „Produkt-Perspektive“ ohnehin ohne die Gutschrift eine Funktionsäquivalenz über die Funktionelle Einheit „pro kg P_2O_5 “ hergestellt wird.

In Bezug auf die Düngewirkung also der Pflanzenverfügbarkeit der Produkte werden für die zurückgewonnenen Dünger keine Unterschiede angenommen. Lediglich die direkte Düngung mit Klärschlämmen und Klärschlammmaschen weist eine geringere Düngewirkung auf, welche entsprechend berücksichtigt wird.

Abbildung 6-2: Systemgrenzen der Ökobilanz zur P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad



T: Transport. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

6.1.4 Allokationsverfahren

Prinzipiell sind für die „System-Perspektive“ keinerlei Allokationen notwendig, d. h. alle zusätzlichen Aufwendungen bzw. Ersparnisse durch die Implementierung eines P-Rückgewinnungsverfahrens werden dem System mit der Funktionellen Einheit „Betrieb der Klärschlammbehandlung und -entsorgung pro EW und pro Jahr“ zugeordnet.

Im Falle der „Produkt-Perspektive“ ist der Verzicht auf eine Allokation diskutabel. So gibt es bei der integrierten Phosphatrückgewinnung auf einer Kläranlage oder bei der Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche Aufwendungen, welche eindeutig der P-Rückgewinnung und damit konsequent dem Produkt zuzuordnen sind. Beispiele hierfür sind der Bau und der Betrieb von Fällungsreaktoren für Struvit und von Prozesseinheiten zur Rücklösung von Phosphat (z. B. Wasstrip oder Stuttgarter Verfahren) oder die Aufbereitungsverfahren für Aschen zu Düngemittel, Phosphorsäure oder ähnlichem.

Andere Elemente der Verfahren sind von ihrer Primärfunktion nicht direkt der Phosphatrückgewinnung zuzuordnen. Beispiele hierfür sind der Bau und Betrieb von Hydrolysereaktoren und ähnlichen Prozesseinheiten, welche als Primärziel die Abfallvermeidung also die Reduktion der Klärschlammmenge verbunden mit einer erhöhten Biogaserzeugung verfolgen. Als Folgeeffekt kann die erhöhte Rückbelastung mit Nährstoffen (N und P) gesehen werden, welche an sich nicht angestrebt wird. In Kombination mit den Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung aus der Rückbelastung kann der an sich negative Folgeeffekt im Hinblick auf höhere Rückgewinnungsraten auch ein Sekundärziel einer Hydrolyse sein.

Ein anderes Beispiel als Voraussetzung für eine Rückgewinnungsstrategie, welche nicht von ihrer Primärfunktion der Phosphatrückgewinnung zuzuordnen ist, ist der Bau und Betrieb einer Monoverbrennung, falls sie nicht schon vorhanden ist, um die Phosphatrückgewinnung aus Asche zu ermöglichen. Die Monoverbrennung ist auf die Primärfunktion bezogen der Schlammentsorgung zuzuordnen, lediglich als Sekundärfunktion kann ihr die Herstellung einer für die Phosphatrückgewinnung geeigneten P-reichen Asche zugeschrieben werden.

Letztlich werden für die „Produkt-Perspektive“ folgende Allokationen getroffen (siehe auch Produkt-Perspektive Kapitel 6.1.1). Sofern das System (ohne Gutschrift für zurückgewonnenes P_2O_5 , sowie ohne Transport des zurückgewonnenen Materials) einen Nettonutzen aufweist, wird dieser dem System und nicht dem Produkt zugeordnet, da das Produkt ein Nebenprodukt des Verfahrens darstellt und sich das Verfahren selbst über die operativen Vorteile ökologisch (und ggf. auch wirtschaftlich) rechnet. Lediglich der Transport des zurückgewonnenen Materials wird auf das Produkt allokiert.

6.1.5 Betrachtete Prozesse und Produkte

Die betrachteten Produkte bzw. ihre Produktionsprozesse sind in Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 dargestellt sowie in Kapitel 4.2 und 4.3 beschrieben. Diese Prozesse bilden mit dem Referenzsystem die Basisvarianten der Ökobilanz.

Zudem werden weitere Varianten in Bezug auf die Annahmen im Referenzsystem berücksichtigt:

- ▶ **Veränderung der ortho-Phosphat-Konzentrationen im Faulschlamm bzw. Schlammwaser:** die gelöste ortho-Phosphat-Konzentration ist bei Verfahren ohne gezielte Rücklösung (nur Fällung im Faulschlamm oder im Zentrat) entscheidend im Hinblick auf die Rückgewinnungsrate. Die vorgegebene ortho-Phosphat-Konzentration der Bio-P-Variante im Modell (250 mg $PO_4\text{-P/L}$) wird im Zuge einer Sensitivitätsanalyse variiert (100 bzw. 400 mg $PO_4\text{-P/L}$). Zudem werden bei der Struvitfällung im Faulschlamm auch nachfolgende Effekte auf die Entwässerbarkeit bzw. den Polymerbedarf im Zuge der Analyse variiert (siehe Anhang Kapitel 15.4).
- ▶ **Phosphorkonzentration in der Klärschlammasche:** die Phosphorkonzentration der Klärschlammasche bewegt sich in Deutschland zwischen 20 und 120 g P/kg Asche (bei Monoverbrennungen von ausschließlich kommunalem Klärschlamm zwischen 80 und 120 g P/kg Asche. % P) (Krüger und Adam, 2014). Dies wirkt sich im Hinblick auf die Phosphatrückgewinnung aus der Klärschlammasche entscheidend auf die zurückgewinnbaren Produktmengen (z. B. kg $H_3PO_4/(t \text{ Asche})$) aus. Diese P-Konzentration in der Asche (9 % P im Referenzszenario) wird im Zuge einer Sensitivitätsanalyse variiert (6 % und 12 % P).

Im Hinblick auf den ökobilanziellen Vergleich und die Abschätzung der Folgen für die deutschlandweite Umsetzung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad (siehe Kapitel 6.3.3) werden weitere Varianten bezüglich der Schlammentsorgung analysiert:

- ▶ **Technik der Monoverbrennung in Bezug auf die Minderung der Lachgasemissionen:** Das Basisszenario umfasst eine Monoverbrennung mit stationärer Wirbelschicht und einer Verbrennungstemperatur um 850 °C, bei der erhöhte Lachgasemissionen entstehen (Stand-der-Technik in Deutschland). Die Sensitivitätsanalyse zeigt Möglichkeiten auf, durch höhere Tem-

peraturprofile im Ofenkopf oder einer Nachbrennkammer ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) die Lachgasemissionen der Monoverbrennung deutlich zu reduzieren. Dies ist technisch möglich, aber wird derzeit nicht durch den Gesetzgeber gefordert. In der Schweiz werden Maßnahmen zur Lachgasminimierung bereits in einigen Anlagen umgesetzt (Schaaf, 2017).

- **Alternative Schlamm Entsorgungswege wie die Mitverbrennung und landwirtschaftliche Klärschlammverwertung:** Entsprechend der Systemdefinition wird im Modell eine bestehende Monoverbrennungsanlage berücksichtigt und damit ist eine Rückgewinnung von Phosphor aus der Klärschlammasche prinzipiell möglich. Die Mehrzahl der in Deutschland anfallenden Klärschlämme (ca. 75 %) wird im Jahr 2017 jedoch nicht monoverbrannt. Die Notwendigkeit neuer Monoverbrennungsanlagen besteht im Hinblick auf die Entsorgungssicherheit (Six und Lehrmann, 2016) bzw. ist im Hinblick auf eine mögliche Phosphatrückgewinnung aus Asche erforderlich. Diese Sensitivitätsanalyse zeigt in der „System-Perspektive“ den Gesamtaufwand für die Phosphatrückgewinnung aus der Klärschlammasche für eine Kläranlage, welche derzeit den Klärschlamm in der Mitverbrennung oder der Landwirtschaft entsorgt bzw. verwertet.

6.1.6 Ausgewählte Wirkungskategorien

Es werden dieselben, in Kapitel 5.1.5 beschriebenen, Wirkungskategorien betrachtet, welche auch für die Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller P-Dünger verwendet werden.

6.1.7 Normalisierung

Es werden dieselben, in Kapitel 5.1.6 beschriebenen, Normalisierungsfaktoren angesetzt, welche auch für die Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller P-Dünger verwendet werden. Jedoch kann nicht derselbe Bezug wie bei der Ökobilanz der konventionellen Düngemittelproduktion hergestellt werden, da auch bei einer flächendeckenden hundertprozentigen Rückgewinnungsrate nicht der Bedarf an P_2O_5 ($3,39\text{ kg P}_2\text{O}_5/(\text{EW} \cdot \text{a})$) gedeckt werden kann. Die Normalisierung wird stattdessen auf das Referenzsystem der Abwasserbehandlung und somit auf deren EW-Äquivalente sowie auf das Jahr bezogen. Dadurch ist eine Vergleichbarkeit der Normalisierungen von Kapitel 5 und 6 nicht gegeben.

6.1.8 Datenqualität

Die Erhebung der Daten erfolgte vorwiegend durch das Abfragen von Daten direkt bei den Betreibern einer Anlage oder den Technologieanbietern. Daher ist prinzipiell von einer hohen Datenqualität für die individuellen Technologien auszugehen (Stand 2017). Fehlende Daten wurden durch Literaturangaben und Schätzungen sowie durch für die Studie berechnete Stoffstrombilanzen ergänzt.

Für einige P-Rückgewinnungsprozesse steht eine großtechnische Umsetzung noch aus oder die großtechnisch ausgeführte Anlage ist aufgrund der lokalen Randbedingungen nicht direkt auf das definierte Referenzsystem übertragbar. Teilweise wurde auch auf Daten von kleineren Pilotanlagen zurückgegriffen. Daher ist ein realistisches Hochrechnen („up-scaling“) der erhaltenen Rohdaten auf eine repräsentative Großanlage unerlässlich. Zudem ist der sorgsame Transfer kläranlagenspezifischer Daten im Hinblick auf das Referenzsystem erforderlich, um verschiedene Verfahren unter den gleichen hier definierten Bedingungen vergleichen zu können. Daher wurde eine interne Validierung der Daten im Projektteam und eine intensive externe Validierung der finalen Sachbilanzdaten unter Beteiligung der Anlagenbetreiber, Technologieanbieter und externer Experten durchgeführt, um eine robuste Sachbilanz mit hoher Datenqualität zu erhalten, sodass die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung als hinreichend repräsentativ anzusehen sind.

Das Referenzsystem wurde auf Basis vorangegangener Studien sowie durch Konsultierung externer Experten festgelegt. Die Hintergrundprozesse wurden unter Verwendung von (Frischknecht et al., 2005) modelliert unter Berücksichtigung von ortsspezifischen Merkmalen wie z. B. dem deutschen Strommix oder den europäischen oder globalen Charakteristiken bei der Herstellung von Chemikalien.

Für einige Chemikalien wie z. B. für die Schwefelsäure und für die Gutschriften der Düngemittel wurden die aktuellen Ergebnisse dieser Studie aus Kapitel 5 verwendet. Tabelle 6-3 gibt eine Zusammenfassung der Datenqualität.

Tabelle 6-3: Datenqualität der Eingangsdaten für das Referenzsystem und die Verfahren der P-Rückgewinnung

Daten	Quellen	Entwicklungsstand	Datenqualität
Referenzsystem			
Referenzfluss (Rohschlämme)	Schätzung mittels Daten der Berliner Kläranlagen (Lengemann, 2017), Kläranlage Braunschweig (Siemers, 2016), (Krüger und Adam, 2014), Validierung mit PFI, (Ewert und Kalauch, 2018) und (Schaaf, 2017)	-	hoch
Klärschlammeindickung	Kläranlage Braunschweig (Siemers, 2016), (DWA, 2007)	-	hoch
Schlammfaulung, BHKW und Wärmebilanz	Berliner Kläranlagen (Lengemann, 2017), Kläranlage Braunschweig (Siemers, 2016), (MUNLV, 1999), (Ronchetti et al., 2002), (Remy, 2010)	-	hoch
Klärschlammwässerung	(DWA, 2007), (Ewert und Kalauch, 2018), (MUNLV, 1999)	-	hoch
Behandlung der Rückbelastung	(Bardtke et al., 1994), (MUNLV, 1999), (ATV, 2000), (Wicht, 1996)	-	hoch
Monoverbrennung	(ATV, 2000), (Schaaf, 2017)	-	hoch
Verfahren zur P-Rückgewinnung und Produkte			
Fällung im Faulschlamm (ohne Rücklösung), z. B. AirPrex	(Ewert und Kalauch, 2018), (Remy und Jossa, 2015), (Ortwein, 2018)	Großtechnik	hoch
Fällung im Faulschlamm (Lysogest)	Kläranlage Lingen, (Hüer, 2015), (Knörle et al., 2016), (Remy und Jossa, 2015)	Großtechnik	mittelmäßig/ hoch
Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS)	(Ortwein, 2018), (Dünnebeil, 2018), (Remy und Jossa, 2015)	Großtechnik	hoch
Fällung im Zentrat (ohne Rücklösung), z. B. Pearl, NuReSys, Phospaq	(Gysin, 2017), (Moerman, 2012), (Remy und Jossa, 2015)	Großtechnik	hoch
Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip)	(Gysin, 2017), (Remy und Jossa, 2015)	Großtechnik	hoch
Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept)	Kläranlage Braunschweig (Siemers, 2016), (Remy und Jossa, 2015), (Kraus et al., 2016)	Großtechnik in Bau	mittelmäßig/ hoch
Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm)	(Gysin, 2017), Kläranlage Lingen (Hüer und Siemen, 2017), (Remy und Jossa, 2015), (Lycke et al., 2017)	Großtechnik	mittelmäßig/ hoch
H ₂ SO ₄ -Verfahren (Stuttgarter Verfahren)	Universität Stuttgart (Meyer, 2018), (Mohn et al., 2017)	Pilot	mittelmäßig
EcoPhos H ₃ PO ₄	EcoPhos(de Ruijter, 2015), {Remy, 2015 #51	Pilot	mittelmäßig
TetraPhos	Schätzung	Großtechnik in Bau	gering/ mittelmäßig
Direkte Nutzung von Klärschlammaschen in der konventionellen Düngemittelindustrie	Schätzung analog zu Kapitel 5	Großtechnische Versuche	mittelmäßig/ hoch
AshDec	Outotec (Schaaf, 2017), (Remy und Jossa, 2015)	Pilot	mittelmäßig
Hintergrundsystem			
Strommix	Deutscher Strommix nach (Frisknecht et al., 2005)	-	hoch
Wärme	Wärme aus Erdgas nach (Frisknecht et al., 2005)	-	hoch
Transport	(Frisknecht et al., 2005)	-	hoch
Weitere nicht detailliert betrachtete Chemikalien	(Frisknecht et al., 2005)	-	mittelmäßig

6.1.9 Sensitivitätsanalysen

In dieser Ökobilanz werden neben den in Kapitel 6.1.5 beschriebenen Varianten keine weiteren Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Prinzipiell ist bei Verfahren, welche Schwefelsäure benötigen, die Herkunft der Schwefelsäure relevant (vgl. Kapitel 5.3.4). Zudem ist beim Stuttgarter Verfahren der Datensatz für Zitronensäure relevant. In dieser Studie wird der europäische Datensatz für Zitronensäure verwendet, denn der globale Datensatz ist stark von dem chinesischen Markt (Aufkonzentrierung der Zitronensäure erfolgt durch Dampf aus Kohlefeuerung mit entsprechender Umweltwirkung) dominiert.

6.2 Eingangsdaten (Sachbilanz)

Dieses Kapitel dient der Zusammenstellung und Diskussion der Eingangsdaten für die Ökobilanz der zur P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad. Ebenso werden das Referenzsystem, Hintergrundprozesse, Nebenprodukte und deren Anrechnung als Gutschrift und die Eingangsdaten für die Sensitivitätsanalysen dargestellt.

6.2.1 Referenzsystem

Eine umfassende Zusammenstellung vorhandener Datensätze, eine detaillierte Plausibilitätsprüfung auf der Sachbilanzebene für das Referenzsystem und entsprechende Varianten sind im Anhang dem Kapitel 15 zu entnehmen.

6.2.2 Betriebsparameter für die P-Rückgewinnungsverfahren

Die Eingangsdaten für die P-Rückgewinnungsverfahren wurden mittels Fragebögen von Technologieanbietern und Kläranlagenbetreibern erhoben (Referenzjahre 2017 und 2018). Es wurden vorwiegend Daten zu großtechnischen Anlagen abgefragt, sofern diese verfügbar waren, da diese eine höhere Datenqualität aufweisen als die von Pilotanlagen. Da die Daten teilweise kläranlagenspezifische Charakteristika wie z. B. den Abbaugrad in der Faulung und den Entwässerungsgrad aufweisen, wurden diese in das Referenzmodell überführt. D. h. es wurde mit den Beteiligten diskutiert, inwieweit sich das Verfahren auf das definierte Referenzmodell auswirkt. Ein direkter ökobilanzieller Vergleich auf Basis der nicht angepassten Rohdaten einzelner Kläranlagen ist nicht sinnvoll, da die Charakteristika der unterschiedlichen Kläranlagen oft die Ergebnisse dominieren. Somit würde das Ergebnis eher einen Vergleich zwischen den Schlammbehandlungen verschiedener Kläranlagen darstellen und nicht einen Vergleich zwischen den verschiedenen Verfahren.

Eingangsmaterial, P-Rückgewinnungsraten (Schätzwert), Bedarf an elektrischem Strom, Wärme und Chemikalien sind in Tabelle 6-4 bis Tabelle 6-6 zusammengefasst.

Anmerkung zu den Rückgewinnungsraten

Rückgewinnungsraten (insbesondere bei den in einer Kläranlage integrierten Verfahren) sind nicht nur verfahrensabhängig, sondern auch **in hohem Maße durch die Randbedingungen der Kläranlage bestimmt**. Die in Tabelle 6-4 und Tabelle 6-5 berechneten Rückgewinnungsraten orientieren sich daher an den Randbedingungen der Referenzkläranlage. Um die Schwankungsbreite von Rückgewinnungsraten zu untersuchen, wurden Sensitivitätsanalysen für die Fällung im Faulschlamm und im Zentrat (jeweils ohne Rücklösung) durchgeführt (siehe Kapitel 6.1.5). Es ist nicht sinnvoll für Verfahren allgemein gültige Rückgewinnungsraten anzusetzen, zu kommunizieren oder Verfahren an diesen zu messen. Vielmehr werden **Spannen mit +/- 10 % um die errechnete Rückgewinnungsrate** dieser Tatsache eher gerecht.

- 1. Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung):** Die Effizienz der P-Rückgewinnung (kombinierte Fällungs- und Ernteeffizienz) orientiert sich an den AirPrex-Anlagen in Mönchengladbach und Amsterdam-West. Es wird von einer Fällungseffizienz von 90 % des gelösten $\text{PO}_4\text{-P}$ und einer Ernteeffizienz von ca. 40 % der gefällten Struvitkristalle ausgegangen, da die Sedimentation der Kristalle durch den Feststoffgehalt im Klärschlamm beeinträchtigt wird.

Somit ergibt sich eine Rückgewinnungseffizienz etwa 35 % bezogen auf das im Zulauf gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$. MgCl_2 wird überproportional mit dem Molverhältnis von 1,5:1 von Mg zu PO_4 dosiert.

Mit neueren Systemen wird nach Angaben des Verfahrensanbieters sogar eine Rückgewinnungseffizienz von etwa 50 % bezogen auf das im Reaktorzulauf gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ erreicht. Diese höhere Effizienz wurde in dieser Studie (Orientierung an der großtechnischen Praxis) nicht berücksichtigt.

Hinsichtlich der Entwässerung wird ausgehend von den Betriebserfahrungen mit dem Verfahren auf verschiedenen Anlagen eine verbesserte Entwässerbarkeit von 3 Prozentpunkten (von 22 % TR auf 25 % TR) angenommen sowie ein um 25 % reduzierter Polymerbedarf. Dieser Effekt ist auf das Wasserbindevermögen des gelösten $\text{PO}_4\text{-P}$ zurückzuführen, dessen Konzentration entsprechend durch die Fällung gesenkt wird und eine verbesserte Entwässerung ermöglicht.

- 2. Fällung im Faulschlamm (Lysogest):** Auch wenn auf der Kläranlage Lingen die Lysotherm-Hydrolyse z. Z. als Faulschlamm-Hydrolyse im Nebenstrom betrieben wird, wurde hier das Lysogest-Verfahren (getrennte Faulung von Primär- und Überschussschlamm bis zur Entwässerung) bilanziert, da die Faulschlamm-Hydrolyse im Nebenstrom bereits auch in einem anderen Szenario bilanziert wurde.

Die Betriebsmittelverbräuche der Hydrolyse und die Abbaubarkeit des hydrolysierten ÜS orientieren sich an den Betriebsdaten der Kläranlage Lingen. Die $\text{PO}_4\text{-P}$ - und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zulauf des Struvitreaktors wurden unter Berücksichtigung der Erhöhung des Abbaugrades in der Faulung Anlagen abgeschätzt.

Bezüglich der Struvitfällung wurden die gleichen Annahmen getroffen wie in (1.) auch wenn der EloPhos-Reaktor in Lingen zum Zeitpunkt der Datenerhebung (November 2017) noch bedeutend weniger Struvit austrug als erwartet. Die verminderten Methan-Emissionen des EloPhos-Reaktors wurden nicht berücksichtigt.

Bezüglich der Entwässerbarkeit wurde aufbauend auf den Lingener Erfahrungen ein Entwässerungsergebnis von 32 % TR (+10 Prozentpunkte) angenommen sowie ein um 25 % reduzierter Polymerbedarf.

- 3. Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS):** Dieses Szenario orientiert sich an den Kläranlagen Wolfsburg bzw. Uelzen¹¹

Die Betriebsmittelverbräuche für die Hydrolyse und die Abbaubarkeit des MS wurden aufgrund der Betriebserfahrungen und in Absprache mit dem Verfahrensanbieter festgelegt.

Die $\text{PO}_4\text{-P}$ - und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zulauf des Struvitreaktors wurden unter Berücksichtigung der Erhöhung des Abbaugrades in der Faulung geschätzt. Die Struvitfällung wurde analog zu (1.) berechnet.

Die Entwässerbarkeit verbessert sich durch die Hydrolyse und Struvitfällung auf 27 % TR (+5 Prozentpunkte). Der Polymerbedarf ist wie in den vorherigen Szenarien um 25 % reduziert worden.

¹¹ wobei das System in Uelzen kein Struvit erntet, sondern lediglich in den Schlamm fällt.

Tabelle 6-4: Sachbilanz für die Phosphatrückgewinnung durch Fällung im Faulschlamm

Parameter	Einheit	Fällung im Faulschlamm		
		1. ohne Rücklösung	2. Lysogest	3. mit Pondus
Referenzsystem	-	BIO-P	BIO-P	BIO-P
Lysotherm/ Pondus		-	ÜS (6 % TR)	ÜS (6 % TR)
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	4,70	0,95
Wärme	kWh/m ³	-	37	60
NaOH (50 %)	L/m ³	-	0,04 ¹	1,5
HNO ₃ (65 %)	L/m ³	-	0,03 ¹	-
Faulung				
Elektr. Strom	kWh/m ³	3*	3*	3*
Wärme	kWh/m ³	30*	PS: 30 ÜS: 0	0
Gasertrag (60 % CH ₄)	L/kg oTR _{zu}	463*	PS: 600 ÜS: 480	532
Abbaugrad oTR	%	51,4*	PS: 66,7 ÜS: 53,3	59,2
Fällung		FS	gefauter ÜS	FS
PO ₄ -P im Zulauf	mg/L	250*	575	287,5
Effizienz ²	%	35	35	35
Elektr. Strom	kWh/m ³	0,75	0,75	0,75
MgCl ₂ (30 %)	mol Mg/P L/m ³	1,5 2,9	1,5 6,7	1,5 3,4
Entwässerung				
Elektr. Strom	kWh/m ³	2*	2*	2*
Polymer	g WS/kg TR	9	9	9
TR nach Entwässerung	% TR	25	32	27
Einhaltung AbfklärV		Nein	Nein	Nein
Phosphorgehalt KS	g P/kg TR	33	37	36
Änderung P-Gehalt	%	- 1	+ 11	+ 9
Rückgewinnungsrate ³	%	7	9	9

* Wert identisch mit Referenzsystem; ¹ Cleaning in Place; ² kombinierte Fällungs- und Ernteeffizienz; ³ Rückgewinnungsrate im Vergleich zum Rohschlamm

- 4. Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung):** Die Prozessdaten stellen eine Mittelung aus verschiedene Pearl- und Nuresys-Anlagen in Europa und Nordamerika dar. Es wird davon ausgegangen, dass 85 % des gelösten PO₄-P im Zentrat als Produkt geerntet werden. Diese Annahme ist in Bezug auf einige Anbieter optimistisch, mit Blick auf andere Anbieter eher konservativ. Das Dosierungsverhältnis von MgCl₂ ist leicht übermolar proportional zu PO₄-P (Mg:PO₄ mit 1,2:1).
- 5. Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip):** Die Prozessdaten für dieses Szenario wurden durch den Technologieanbieter für die Kläranlage Durham (nahe Portland, Oregon in den USA) zur Verfügung gestellt.

In dieser Anlage wird der Wasstrip-Reaktor nur mit ÜS gespeist. Der Wasstrip-Reaktor befindet sich vor der maschinellen ÜS-Eindickung und wird mit 1,5 % TR beschickt. Daher musste für das Verfahren ein zusätzlicher statischer Eindicker für den ÜS vorgesehen werden, dessen Betriebsdaten sich an dem statischen PS-Eindicker des Referenzmodells orientieren.

Für die relativen Kennwerte für die Faulung werden keine Änderungen angenommen, wobei anzumerken ist, dass durch den Wasstrip-Reaktor und die anschließende Eindickung abbaubare Substanz in geringem Maße in das Zentrat überführt wird und somit nicht für die Faulung zur Verfügung steht. Dadurch ist der absolute Gasertrag bei diesem Szenario etwas geringer (weniger als 1 % Reduktion).

Da ein nicht unerheblicher Anteil der gelösten PO₄-P-Fracht bereits vor der Faulung in das Zentrat überführt wurde, ist die PO₄-P-Konzentration im Faulschlamm geringer. Daher wurde für die Entwässerung eine geringe Verbesserung um 1 Prozentpunkt und eine Polymereinspa-

rung von 1 g WS Polymer/kg TR) angenommen, was auch in der Kläranlage Durham beobachtet wurde.

Bezüglich der Struvitfällung wurden die gleichen Annahmen wie in (4.) getroffen. Es ist jedoch anzumerken, dass sich der zu behandelnde Volumenstrom durch die hohen Mengen an Zentrat aus der maschinellen ÜS-Eindickung verdreifacht, während sich die Phosphatfracht lediglich verdoppelt.

- 6. Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept):** Die Prozessdaten beziehen sich auf Vorversuche und die Planung der neuen Schlammbehandlung für die Kläranlage Braunschweig.

Der Gasertrag für die ÜS-Faulung wurde in Laborversuchen bestimmt. Für die Vorentwässerung wurden abweichend von Braunschweig (wegen der Größe des Referenzsystems) Kenndaten für die Zentrifugen angenommen. Der Polymerbedarf für die Vorentwässerung ist erhöht, da nur ÜS entwässert wird.

Die Betriebsdaten für die Haarslev-Hydrolyse entsprechen den Planungsdaten von Braunschweig. Abweichend wurde hier jedoch angenommen, dass der Dampf direkt aus der Hochtemperaturwärme des BHKW zur Verfügung gestellt wird. Ein separater Dampferzeuger (wie in Braunschweig realisiert) wurde nicht berücksichtigt. Für die Kennwerte der gemeinsamen Faulung wurden ebenfalls Daten aus den Ergebnissen der Vorversuche verwendet.

Durch die Hydrolyse wird bei der finalen Entwässerung eine Erhöhung des TR um +8 Prozentpunkte (von 22 % TR auf 30 % TR) erwartet. Der relative Polymerbedarf der finalen Entwässerung wird gegenüber dem Referenzsystem nicht geändert, da sich aller Voraussicht nach eine ähnliche $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration nach der Faulung einstellt.

Bezüglich der Struvitfällung wurden die gleichen Annahmen wie in (4.) getroffen. In diesem Szenario wird der Volumenstrom nicht erhöht, sondern lediglich die Phosphatfracht.

- 7. Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm):** Die in diesem Szenario dargestellte Verfahrenskombination wurde auf der Kläranlage Amersfoort (NL) umgesetzt. Für die Berechnung wurde eine Reihe von Annahmen getroffen, da die Kläranlage eine hohe Menge an Fremdschlämmen mitbehandelt.

Der Wasstrip-Reaktor wird in dieser Ausführung mit MS (1,5 % TR) gespeist. Im Modell entfallen sowohl die PS-, als auch die ÜS-Eindickung¹² da diese gemischt (3 % TR und 1 % TR) in etwa einen Feststoffgehalt von 1,5 % TR aufweisen.

Im Anschluss an den Wasstrip-Reaktor wird der MS auf 10 % TR vorentwässert/-eingedickt. Im Gegensatz zu (6.) wird ein geringerer Stromverbrauch und Polymerbedarf angesetzt, da das Entwässerungsergebnis geringer ist und MS anstelle von ÜS eingedickt/vorentwässert wird. Auch in diesem Verfahren wird abbaubare Substanz in geringem Maße in das Zentrat überführt.

Die FS-Hydrolyse orientiert sich wiederum an den Ergebnissen der Kläranlage Lingen, da aus Amersfoort keine Daten zur Hydrolyse vorlagen. Es wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis vom MS zum hydrolysierten FS 1:1 ist. Der Wärmebedarf der Faulung reduziert sich durch den warmen hydrolysierten FS.

¹² Entspricht nicht realer Ausführung, da in Amersfoort Schlämme dünner abgezogen werden.

Für die Entwässerung wird ebenfalls eine Erhöhung des TR um + 8 Prozentpunkte (von 22 % TR auf 30 % TR) erwartet. Diese wurde auch in Amersfoort erreicht. Im Hinblick auf den relativen Polymerbedarf werden keine Änderungen zum Referenzmodell berücksichtigt.

Bezüglich der Struvitfällung wurden die gleichen Annahmen wie in (4.) getroffen. Hierbei ist anzumerken, dass sich der zu behandelnde Volumenstrom durch die hohen Mengen an Zentrat aus der maschinellen MS-Eindickung mehr als vervierfacht, während sich die Phosphatfracht etwas mehr als verdoppelt.

Aktuell wird in der Kläranlage Amersfoort bei weitem nicht die hier berechnete Rückgewinnungsrate erreicht. Dies liegt jedoch prozessbedingt an der nachgeschalteten Deammonifikation, welche (noch) nicht den vierfachen Volumenstrom behandeln kann, sodass ein Großteil des Zentrats der Vorentwässerung und somit auch ein Großteil der Phosphatfracht als Bypass um den Struvitreaktor und die Deammonifikation herumgeführt werden muss. Langfristig ist ein entsprechender Ausbau der Anlage geplant.

- 8. Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren):** Das Stuttgarter Verfahren ist von den in dieser Studie betrachteten Verfahren auf der Kläranlage das einzige Verfahren, welches in Kläranlagen sowohl mit BIO-P als auch mit CHEM-P eine hohe Rückgewinnungsrate erzielt und zugleich einen Phosphorgehalt im entwässerten Klärschlamm von weniger als 20 g P/kg TR aufweist. Es ist gleichzeitig auch das einzige in dieser Studie betrachtete Verfahren, dessen großtechnische Umsetzung nicht bereits erfolgt ist oder unmittelbar bevorsteht.

Die Daten wurden auf Basis der Pilotanlage in Offenburg geschätzt. Analog der Beschreibung in (Mohn et al., 2017) wurde die Verfahrensweise für diese Studie so gewählt, dass die Vorgaben der AbfKlärV eingehalten werden.

Durch die Zugabe von Schwefelsäure wird ein pH-Wert zwischen 4 und 5 im Faulschlamm eingestellt, wobei $\text{PO}_4\text{-P}$, Fe und Ca teilweise in Lösung gehen. Für die Daten zur Entwässerung wie der Feststoffgehalt des entwässerten Schlamms und der Polymerbedarf werden keine Veränderungen gegenüber dem Referenzmodell angenommen.

Das Zentrat wird anschließend mit Zitronensäure versetzt, sodass die Kationen maskiert werden und Komplexe bilden, die anschließend mit der Ultrafiltration abfiltriert werden können. Bzgl. des Stromverbrauchs der Ultrafiltration wurde dieser für eine energetisch optimierte Großanlage auf 1 kWh/m³ Zentrat geschätzt (gegenüber 11-12 kWh/m³ Zentrat in der Pilotanlage).

Das Filtrat wird in einem Fällungsreaktor unter Zugabe von Natronlauge (zur pH-Wert-Erhöhung auf pH = 8,5) und Magnesiumoxid behandelt. Das molare Verhältnis von Mg zu P beträgt 1,6:1. Das gefällte Struvit wird mittels Filtration abgetrennt.

Tabelle 6-5: Sachbilanz für die Phosphatrückgewinnung durch Fällung im Zentrat

Parameter	Einheit	Fällung im Zentrat				
		4. ohne Rücklösung	5. mit Wasstrip	6. mit Haarslev (DLD)	7. mit Wasstrip & Lysotherm (FS)	8. Stuttgarter Verfahren
Referenzsystem		BIO-P	BIO-P	BIO-P	BIO-P	CHEM-P
Wasstrip		-	ÜS (1,5 % TR)	-	MS (1,5 % TR)	-
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	0,017 ¹	-	0,007 ²	-
ÜS-Faulung						
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	3*	-	-
Wärme	kWh/m ³	-	-	30*	-	-
Gasertrag (60 % CH ₄)	L/kg oTR _{Zu}	-	-	340	-	-
Abbaugrad oTR	%	-	-	37,8	-	-
Vorentwässerung						
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	2,0	1,0	-
Polymer	g WS/kg TR	-	-	15	5	-
TR nach Entwässerung	% TR	-	-	15	10	-
Haarslev/ Lysotherm				ÜS (15 % TR)	FS (5,2 % TR)	
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	1,8	4,70	-
Wärme	kWh/m ³	-	-	HT: 187; LT: 26	37	-
NaOH (50 %)	L/m ³	-	-	-	0,04 ³	-
HNO ₃ (65 %)	L/m ³	-	-	-	0,03 ³	-
Faulung						
Elektr. Strom	kWh/m ³	3*	3*	3*	3*	3*
Wärme	kWh/m ³	30*	30*	0	15	30*
Gasertrag (60 % CH ₄)	L/kg oTR _{Zu}	463*	463*	491	540	463*
Abbaugrad oTR	%	51,4*	51,4*	54,6	60,0	51,4*
Lösungsreaktor						FS (3,6 % TR) ⁶
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	-	-	0,92
H ₂ SO ₄ (78 %)	L/m ³	-	-	-	-	3,8 ⁶
Finale Entwässerung						
Elektr. Strom	kWh/m ³	2*	2*	2*	2*	2*
Polymer	g WS/kg TR	12*	11	12*	12*	9*
TR nach Entwässerung	% TR	22*	23	30	30	26*
Ultrafiltration						
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	-	-	1,0
Zitronensäure (50 %)	L/m ³	-	-	-	-	4,8
NaOCl (15 %)	L/m ³	-	-	-	-	0,03 ³
Ausbeute Filtrat	%	-	-	-	-	85
Fällung	%	Zentrat Entwässerung	Zentrat ÜS-Eindickung & Entwässerung	Zentrat Vor- & finale Entwässerung	Zentrat Vor- & finale Entwässerung	Filtrat
PO ₄ -P Zulauf	mg/L	250*	180	330	120	580
Effizienz ⁴	%	85	85	85	85	97
Elektr. Strom	kWh/m ³	0,36	0,36	0,36	0,36	1,5
NaOH (50 %)	L/m ³	0,04	0,04	0,04	0,04	2,1
MgCl ₂ (30 %)	mol Mg/P L/m ³	1,2 2,3	1,2 1,7	1,2 3,1	1,2 1,2	-
MgO (fest)	mol Mg/P kg/m ³	-	-	-	-	1,6 1,6
Einhaltung AbfklärV		Nein	Nein	Nein	Nein	Ja
Phosphorgehalt KS	g P/kg TR	29	23	32	25	20
Änderung P-Gehalt	%	- 12	- 30	- 5	- 26	- 42
Rückgewinnungsrate⁵	%	15	30	22	34	41

* Wert identisch mit Referenzsystem; ¹ für Wasstrip & zusätzliche Voreindickung auf 1,5 % TR; ² Eindicker im Referenzmodell entfallen; ³ Cleaning in Place; ⁴ kombinierte Fällungs- und Ernteeffizienz; ⁵ Rückgewinnungsrate bezogen auf Rohschlamm (berechnet); ⁶ inkl. Retentat, H₂SO₄ nur auf FS bezogen

- 9. EcoPhos-Verfahren (H_3PO_4):** Die Daten für das EcoPhos-Verfahren entsprechen im Wesentlichen der Sachbilanz aus dem Projekt P-REX (Remy und Jossa, 2015). Der Datensatz basiert auf den Erfahrungen und Untersuchungen der Firma „EcoPhos“ mit Klärschlammasche und repräsentiert die Daten, die zur Planung einer Großanlage im Jahr 2014 zugrunde gelegt wurden. Die Plausibilität der Angaben wurde mittels einer Stoffstrombilanz geprüft. Die Verbräuche für den Strom, die Wärme und die Salzsäure sind Schätzungen von EcoPhos. Es wird angenommen, dass der verwendete Kationenaustauscher alle 2 Jahre ausgetauscht werden muss.

Zusätzlich wurde eine sulfidische Fällung des schwermetallhaltigen Ionenaustauscher-Regenerates berücksichtigt, da dieses nicht über die Abwasserbehandlung entsorgt werden kann. Abweichend von den Annahmen in (Remy und Jossa, 2015) wird mit einer 70 %-igen Phosphorsäure nach dem Eindampfen im Modell gerechnet.

Um in dieser Bilanz eine Funktionsäquivalenz von EcoPhos mit anderen Verfahren hinsichtlich der Produktion von Düngemitteln und deren Einsatz in der Landwirtschaft inkl. Bewertung möglicher Emissionen zu erreichen, wird hier die Weiterverarbeitung der hochwertigen „technischen“ Phosphorsäure zu DAP berücksichtigt (vgl. AnhangTabelle 14-14), auch wenn diese in der Praxis wahrscheinlich anders vermarktet werden kann. Dabei wurden die auf N allokierten Aufwendungen nicht dargestellt.

Die $\text{Ca-}/\text{MgCl}_2$ -Lösung wird als Nebenprodukt gutgeschrieben. Das gewonnene Fällmittel in Form einer $\text{Fe-}/\text{AlCl}_x$ -Lösung wird direkt in der Kläranlage wiederverwendet, sodass sich netto ein reduzierter Verbrauch an „primärem“ Grünsalz (Fe(II)SO_4) ergibt. In einer Sensitivitätsanalyse wird die rückgewonnene technische Phosphorsäure des EcoPhos-Verfahrens mit einem vergleichbaren Produkt aus Rohphosphat z. B. aus dem Di-Hydrat-Verfahren und einer Solvent-Extraktion verglichen.

- 10. TetraPhos-Verfahren:** Daten für das TetraPhos-Verfahren (u. a. von der Demonstrationsanlage) konnten trotz wiederholter Nachfrage in dieser Studie nicht erhoben werden. Daher mussten sämtliche Daten für das Verfahren mittels einer Stoffstrombilanz geschätzt werden.

Es wird ebenfalls mit einer 70 %-igen H_3PO_4 nach dem Eindampfen gerechnet. Ebenso wie beim EcoPhos-Verfahren wird zu Zwecken der Funktionsäquivalenz die Weiterverarbeitung der Phosphorsäure zu DAP berücksichtigt, die Nebenprodukte entsprechend angerechnet und eine Sensitivitätsanalyse bzgl. der Substitution der technischen Phosphorsäure aus Rohphosphat durchgeführt.

- 11. Direkte Nutzung von Klärschlammaschen in der konventionellen Düngemittelindustrie (SSP):** Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben wurde, können Klärschlammaschen aus 1-2 Monoverbrennungsanlagen direkt in der Düngemittelindustrie verwendet werden. In diesem Szenario wurde die Weiterverarbeitung zu SSP (vgl. Fabrik in Ludwigshafen) betrachtet. Die Sachbilanz zur konventionellen Düngemittelproduktion aus Rohphosphat wurde für dieses Szenario übernommen (vgl. Anhang Tabelle 14-10), da keine relevanten Änderungen durch eine geringfügige Beimischung von Klärschlammasche zu Rohphosphat entstehen.

- 12. AshDec-Verfahren:** In diesem Szenario wird eine am Standort der Monoverbrennung integrierte Variante des AshDec-Verfahrens bilanziert. Daten für das Verfahren entsprechen im Wesentlichen der Sachbilanz zum AshDec-Verfahren aus dem Projekt P-REX (Remy und Jossa, 2015). Der Datensatz basiert auf Erfahrungen der Firma „Outotec“ mit Klärschlammasche und geht auf die Daten zur Planung einer Großanlage im Jahr 2014 zurück. Ein Teil des Klärschlammes (etwa 5 %) wird nicht monoverbrannt sondern auf 85 % vorgetrocknet, wobei auch Abwärme aus dem AshDec-Verfahren zur Trocknung verwendet wird. Dieser Teil des Klärschlammes dient als Reduktionsmittel im eigentlichen Prozess. Die integrierte Variante am Standort einer Monoverbrennung ermöglicht, dass ein erneutes Aufheizen der Klärschlamm-

sche entfällt und die Rauchgasreinigung der Monoverbrennung die Abgase aus dem AshDec-Verfahren mitbehandeln kann. Der Wärme- und Strombedarf sowie die erforderlichen Mengen an Natriumcarbonat wurden auf Basis der großtechnischen Pilotversuche im P-REX Projekt errechnet.

Tabelle 6-6: Sachbilanz für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche

Parameter	Einheit	Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche			
		9. EcoPhos*	10. TetraPhos*	11. Düngemittelin- dustrie (SSP)	12. AshDec
Referenzsystem	-	CHEM-P	CHEM-P	CHEM-P	BIO-P
KS-Trocknung					
TR entwässert	%	-	-	-	22
TR getrocknet	%	-	-	-	85
Anteil	%	-	-	-	5
Elektr. Strom	kWh/m ³	-	-	-	75
Wärme	kWh/m ³	-	-	-	730
Verfahren					
Rückstände	kg/t Asche	550	≈ 1000	-	30
Elektr. Strom	kWh/t Asche	30	45	35	90
Wärme	kWh/t Asche	2120	475	180	390
H ₂ SO ₄ (96 %)	kg/t Asche	-	240	380	-
HCl (30 %)	kg/t Asche	1330	430	-	-
Sulfid	kg/t Asche	4,4	4,4	-	-
Ionenaustauscher	kg/t Asche	0,46	0,2	-	-
Konditionierungsmittel	kg/t Asche	-	-	4	-
Na ₂ CO ₃ (fest)	kg/t Asche	-	-	-	280
Kalk (fest)	kg/t Asche	-	-	-	30
Produkte					
H ₃ PO ₄ (70 %)	kg/t Asche	400	365	-	-
Dünger (ca. 21 % P ₂ O ₅)	kg/t Asche	-	-	1000	≈ 1000
Fe-/AlCl _x (15 %)	kg/t Asche	1560	1170	-	-
Ca-/MgCl ₂ (14 %)	kg/t Asche	2150	-	-	-
CaSO ₄ · 2 H ₂ O (fest)	kg/t Asche	-	390	-	-
Abwärme zur Trocknung	kWh/t Asche	-	-	-	100
Einhaltung AbfKlärV		Ja	Ja	? ¹³	? ¹³
Rückgewinnungsrate¹	%	98	89	100**	98

* anschließende Weiterverarbeitung zu DAP mitbetrachtet (Vernachlässigung der allokierten Aufwendungen für N); ** gesamtdeutsche Rückgewinnungsrate limitiert auf Klärschlammaschen aus 1-2 Monoverbrennungsanlagen; ¹ kombinierte Fällungs- und Ernteeffizienz; ³ Rückgewinnungsrate im Vergleich zum entwässerten Klärschlamm (berechnet)

Die infrastrukturellen Aufwendungen wurden vereinfacht für jedes Verfahren abgeschätzt, da sie meist eine geringere Rolle in der Ökobilanz der Abwasser- oder Schlammbehandlung ausmachen. Aufgrund der langen Lebensdauer der Infrastruktur (bis zu 30 Jahre) ist der jährliche Aufwand im Vergleich zum Betrieb i. d. R. kleiner als 5 %. Entsprechende Abschätzungen wurden in Abhängigkeit von der Materialart und -menge für die verschiedenen Szenarien getroffen (siehe Anhang Kapitel 12.2.1.).

¹³ Abhängig von der Auslegung des genauen Wortlautes der Klärschlammverordnung §3b in Verbindung mit Konzentrationsreduktion der Asche nach Artikel 5 Abschnitt 1: Nachweis über die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm, siehe Kapitel 9.3

6.2.3 Produktqualität und Emissionen bei der Düngemittelanwendung

Hinsichtlich der Düngemittelanwendung von Rezyklaten werden ebenfalls zwischen nährstoffbezogene Emissionen in die Luft und in das Wasser sowie zwischen Schwermetallemissionen in den Boden unterschieden. Die Emissionen in die Luft und in das Wasser sind prinzipiell von einer Vielzahl von Faktoren wie u. a. der Bodenart, der Temperatur, der Einarbeitungsart des Düngers in den Boden und dem pH-Wert des Bodens abhängig.

Pflanzenverfügbarkeit, Emissionen in die Luft und in das Wasser von Rezyklaten (v. a. Struvit) bei der Düngemittelanwendung

Die Pflanzenverfügbarkeit der Nährstoffe in den Rezyklaten wie Struvit oder die behandelte Klärschlammische (AshDec-Produkt) wurde hinlänglich bewiesen (Römer, 2013; Wilken et al., 2015b). Die Rezyklate weisen für Phosphat i. d. R. eine geringe Wasserlöslichkeit und zugleich eine hohe Zitronensäure- und Neutral-Ammonium-Zitrat-Löslichkeit auf und werden in diesem Kontext als Langzeitdünger (engl. „slow-release“, „demand-release“ oder „controlled-release“) bezeichnet. Diese Eigenschaft wird dem gesamten Dünger (also auch dem Stickstoff z. B. im Struvit) zugeschrieben. Aus dieser Tatsache leiten sich die folgenden Aussagen ab:

- ▶ (Lee et al., 2009) beobachtete eine Pflanzenaufnahme von N aus Struvit mit minimalen Verlusten in die Umwelt aufgrund der „slow-release“ Eigenschaften von Struvit,
- ▶ (Chu et al., 2007) zeigten, dass beim Einsatz von „controlled-release“-N-Düngern Lachgasemissionen minimiert werden,
- ▶ (Mao et al., 2005) bezeichnet einen „slow-release“-N-Dünger als eine ausgezeichnete Alternative zu den konventionellen N-Düngern, da diese die N-Verluste über das Sickerwasser und die Verflüchtigung minimieren und
- ▶ (Rahman et al., 2011) wies nach, dass die relativen N-Verluste von Struvit in das Sickerwasser um den Faktor drei geringer sind als von konventionellen N-Düngern.

Da die Emissionsfaktoren sowohl für die Emissionen in die Luft als auch in das Wasser von einer Vielzahl von lokalen Faktoren abhängen, können im Rahmen dieser Studie keine allgemein validierten Transferfaktoren auf Basis der o. g. oder anderer Studien aufgestellt werden. Daher wird davon ausgegangen, dass sich Emissionen von Struvit und anderen Rezyklate diesbezüglich analog zu denen von konventionellen Mineraldüngern verhalten wie z. B. von DAP. Unter Berücksichtigung der o. g. Aussagen ist dies eine sehr konservative Annahme, die dadurch eine mögliche positive Wirkung der Rezyklate gegenüber den konventionellen Düngern nicht über, sondern eher unterschätzt wird.

Es wird daher davon ausgegangen, dass die Nährstoffe N und P in den Rezyklaten vollständig anrechenbar sind entsprechend wie bei einem konventionellen Dünger. Zudem wird angenommen, dass sich Emissionen für N und P in die Luft und das Wasser analog zu denen aus dem DAP verhalten (vgl. Tabelle 5-12 und Tabelle 5-13) und somit die Emissionsfaktoren die gleichen sind.

Bezüglich der Schwermetallemissionen werden die in Tabelle 6-7 genannten Schwermetallgehalte in den Produkten angenommen (Mittelwerte).

Tabelle 6-7: Schwermetallkonzentrationen in Produkten (Mittelwerte)

Parameter	Einheit	Struvit aus Faulschlamm	Struvit aus Zentrat	DAP aus technischer P-Säure (EcoPhos /TetraPhos*)	SSP aus KSA**	AshDec-Produkt**
P ₂ O ₅	%	28	28	46	21	21
As	mg/kg P ₂ O ₅	2,8	4,0	1,1	108	52
Cd	mg/kg P ₂ O ₅	1,1	0,5	0,1	11,2	2,7
Cr	mg/kg P ₂ O ₅	47,4	11,1	1,7	737	797
Cu	mg/kg P ₂ O ₅	153,6	82,1	1,7	4977	5380
Hg	mg/kg P ₂ O ₅	0,9	1,0	-	-	-
Ni	mg/kg P ₂ O ₅	39,5	13,3	0,2	277	299
Pb	mg/kg P ₂ O ₅	42,2	11,1	0,2	590	389
Zn	mg/kg P ₂ O ₅	335,4	154,8	0,4	11614	12554

Nach (Kraus und Seis, 2015), (de Ruijter, 2015), (Krüger und Adam, 2014), (Herzel, 2014)

* rechnerische Werte für Folgeprodukt DAP; ** unterschiedliche Aschegehalte der Klärschlämme für CHEM-P und BIO-P führen hier zu unterschiedlichen Konzentrationen, da die Ökobilanz eine Frachtbewertung durchführt. So ergeben sich mit weniger Asche (BIO-P) rechnerisch höhere Schwermetallgehalte was sich z. T. auch auf das Folgeprodukt auswirkt (siehe Anhang Kapitel 15.4 Tabelle 15-9).

6.2.4 Hintergrundprozesse

Als Hintergrundprozesse für die Schlammbehandlung und -entsorgung sowie die Phosphatrückgewinnung werden die Datensätze der Datenbank EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) verwendet. Ergänzend wurden für einige Grundchemikalien wie z. B. für die Schwefelsäure die in Kapitel 5 berechneten eigenen Datensätze mit den getroffenen Annahmen übernommen. Sofern es möglich war, wurden sog. „market“-Datensätze verwendet, die die durchschnittliche Marktsituation hinsichtlich Produktionsrouten und Transportentfernungen abbildet. Für den Fall, dass diese nicht plausibel oder nicht verfügbar sind, wurden Datensätze bezüglich der Produktion verwendet sowie ein zusätzlicher Transport via LKW über 200 km zur Kläranlage bzw. zum Standort der Monoverbrennung angenommen. Die Hintergrundprozesse für die Aufwendungen sind in Tabelle 6-8 und die für die Gutschriften sind in Tabelle 6-9 dargestellt.

Tabelle 6-8: Verwendete Datensätze für die Hintergrundprozesse aus Ecolnvent 3.3

Material	Ecolnvent 3.3 Datensatz	Bemerkung
Asche-Entsorgung	treatment of lignite ash, sanitary landfill [RoW]	
Ca(OH) ₂	market for lime, hydrated, loose weight [RoW]	
Elektrischer Strom	market for electricity, medium voltage [DE]	Strommix für Deutschland 2012-2016
Erdgas	market for natural gas, high pressure [DE]	
Grünsalz Fe(II)SO ₄	market for iron sulfate [GLO]	
H ₂ SO ₄	-	Kapitel 5, Anhang 14, Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2, Sensitivitätsanalyse
HCl	market for hydrochloric acid, without water, in 30 % solution state [RER]	
HNO ₃	-	Kapitel 5, Anhang 14, Tabelle 14-8
Ionenaustauscherharz	market for cationic resin [GLO]	
MgCl ₂	MgCl ₂ wird als Konzentrat der Abfall-Sole aus der Kaliproduktion gewonnen, für die Konzentration sind 1.100 MJ/m ³ MgCl ₂ (30 %) erforderlich, bereitgestellt durch: market for heat, district or industrial, natural gas [Europe without Switzerland]	kein eigener Datensatz für MgCl ₂ verfügbar
MgO	market for magnesium oxide [GLO]	
NaOCl	market for sodium hypochlorite, without water, in 15 % solution state [GLO]	
NaOH	market for sodium hydroxide, without water, in 50 % solution state [GLO]	
Na ₂ CO ₃	market for soda ash, dense [GLO]	
Polymer	market for polyacrylamide [GLO]	
Sulfid	market for sodium sulfide [GLO]	Kein Calciumsulfid verfügbar
Transport	transport, freight, lorry 16-32 metric ton, EURO5 [RER]	Bezugsjahr 2009
Wärme	market for heat, district or industrial, natural gas [Europe without Switzerland]	Bezugsjahr 2009
Zitronensäure	citric acid production [RER] bzw. market for citric acid [GLO]	Sensitivitätsanalyse

DE: Deutschland; RoW: Rest der Welt; RER: Europa; GLO: Global

Tabelle 6-9: Verwendete Datensätze für Gutschriften aus Ecolnvent 3.3

Material	Ecolnvent 3.3 Datensatz	Bemerkung
Elektrischer Strom aus BHKW und Monoverbrennung	market for electricity, medium voltage [DE]	Strommix für Deutschland 2012-2016
Elektrischer Strom aus Mitverbrennung im Braunkohlekraftwerk	electricity production, lignite [DE]	Bezugsjahr 2012, durchschnittliches Braunkohlekraftwerk
Wärme aus Monoverbrennung	market for heat, district or industrial, natural gas [Europe without Switzerland]	Bezugsjahr 2009
Wärme aus BHKW	-	mit dem monatlichen Wärmebedarf der Kläranlage verrechnet, keine Gutschrift für Überschuss
Ca-/MgCl ₂	market for calcium chloride [GLO]	
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	market for gypsum, mineral [GLO]	
Fe-/AlCl _x	-	keine direkte Gutschrift, geringerer Verbrauch an Grünsalz Fe(II)SO ₄ berücksichtigt
P im Produkt/ H ₃ PO ₄	-	Verrechnung mit dem Aufwand für den deutschen P-Mix nach eigenen Berechnungen, Sensitivitätsanalyse für Verfahren die technische Phosphorsäure herstellen
N im Produkt	-	Verrechnung mit dem Aufwand für den NH ₄ -N im DAP nach eigenen Berechnungen

DE: Deutschland; GLO: Global

6.3 Ergebnisse (Wirkungsabschätzung)

Dieses Kapitel dient der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse für die Ökobilanz der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad sowie der Verrechnung der zurückgewonnenen Dünger mit

dem deutschen P-Düngermix (siehe Kapitel 5.3.1). Alle Wirkungskategorien werden separat diskutiert, wobei die Ergebnisse pro Funktioneller Einheit „EW und a“ dargestellt werden. Neben dem Basisszenario für das Referenzsystem (Kapitel 6.3.1) werden die Auswirkungen auf den Footprint der Verfahren für variierende Konzentrationen (ortho-Phosphat im Schlammwasser und P-Konzentration in der Asche) für ausgewählte Verfahren und Wirkungskategorien in Kapitel 6.3.2 diskutiert. In Kapitel 6.3.3 werden die Ergebnisse in den Kontext verschiedener Klärschlamm Entsorgungsoptionen gestellt (Monoverbrennung, Mitverbrennung, landwirtschaftliche Verwertung) und der Umstellungsaufwand/-nutzen im Hinblick auf die neue Klärschlammverordnung diskutiert. Zudem werden die Ergebnisse mittels einer Normalisierung in einen weiteren Kontext gestellt (Kapitel 6.3.4). Die Ergebnisse lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Funktionellen Einheiten nicht mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.3 vergleichen, da der ökobilanzielle Vergleich direkt in diesem Kapitel erfolgt.

6.3.1 Potenzielle Umweltauswirkungen der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad und Beitragsanalyse

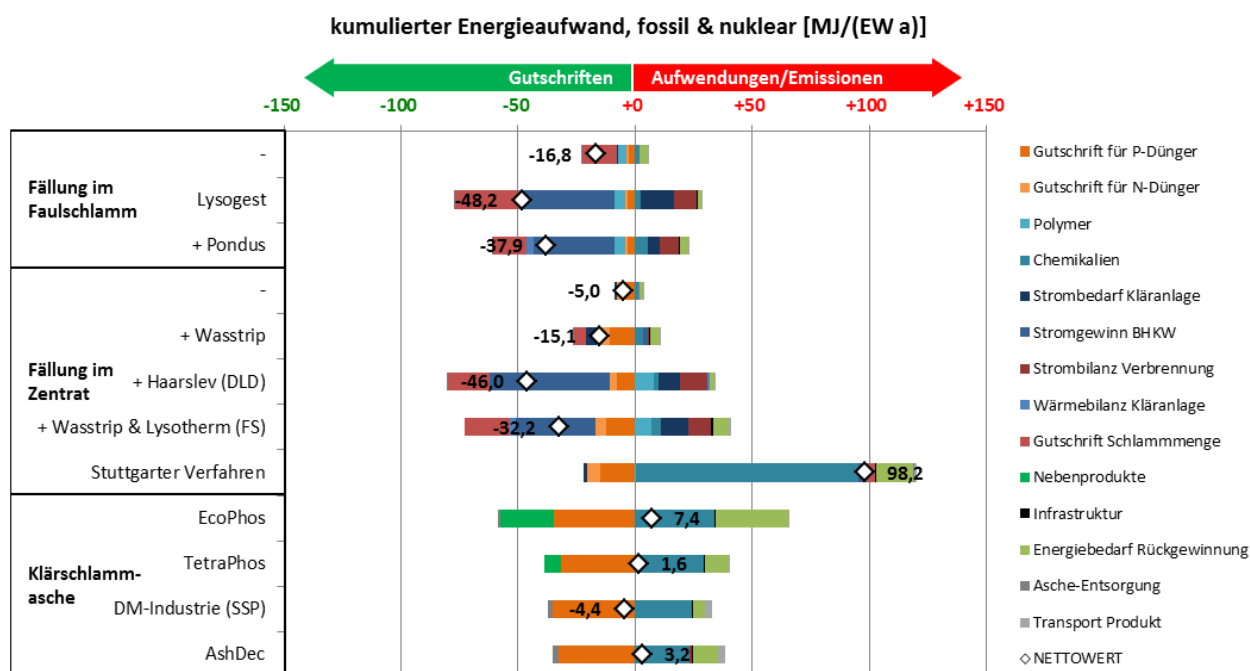
Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen ($KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$)

Grundsätzlich ist das energetische und ökologische Profil „der Phosphatrückgewinnung“ gegenüber der konventionellen Phosphatdüngemittelproduktion nicht pauschal besser oder schlechter zu bewerten. Die einzelnen Verfahren bzw. die Randbedingungen auf der Kläranlage haben eine hohe Relevanz bezogen auf das Umweltentlastungspotential (vgl. Abbildung 6-3).

Die Struvitfällung im Faulschlamm ohne forcierte Rücklösung weist geringe Aufwendungen für Chemikalien ($MgCl_2$) und Energie (elektrischer Strom) auf. Die infrastrukturellen Aufwendungen und der Transport des Produkts zum Landwirt sind im Hinblick auf den $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ vernachlässigbar gering. Das gewonnene Struvit, das eine Gutschrift als P- und N-Dünger erhält, rechtfertigt alleinig die Aufwendungen nicht. Entscheidend für den netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ des Verfahrens mit etwa $-17 \text{ MJ}/(\text{EW a})$ sind die Einsparungen an Polymeren sowie die verbesserte Entwässerbarkeit und somit die Gutschrift für die reduzierte Schlammmenge sowie die dadurch erzielten Einsparungen beim Abtransport und bei der Wärme zur Vortrocknung auf 40 % TR. Abbildung 6-3 zeigt somit deutlich, dass das Verfahren i. d. R. nicht wegen der Phosphatrückgewinnung, sondern wegen der operativen Vorteile in der Schlammmentwässerung und -entsorgung implementiert wird. Das gewonnene Struvit (und die Phosphatrückgewinnung) ist ein positiver Nebeneffekt des Verfahrens.

Der Lysogest-Ansatz weist analog zur Struvitfällung im Faulschlamm ohne eine forcierte Rücklösung geringe Aufwendungen an Chemikalien (vorwiegend $MgCl_2$) und Energie in Form von elektrischem Strom für die Rückgewinnung auf. Darüber hinaus wird ein deutlich erhöhter Strombedarf mit $4,7 \text{ kWh}/(\text{m}^3 \text{ Schlamm})$ auf der Kläranlage durch die Lysotherm-Anlage verursacht. Die Gutschriften jedoch überwiegen gegenüber den Aufwendungen. Dazu tragen insbesondere der zusätzliche Stromgewinn im BHKW durch das zusätzliche Biogas und die verringerte zu entsorgende Schlammmenge (geringerer Wassergehalt durch einen höheren Entwässerungsgrad und geringerer Feststoffgehalt durch höheren oTR-Abbau) bei. Der von dem oTR abhängige Heizwert verringert sich, sodass der Strom- und Wärmeertrag in der Verbrennung geringer wird. In Bezug auf den Wärmeertrag überwiegt jedoch die höhere Entwässerbarkeit. Bezogen auf den Stromertrag hat das BHKW eine wesentlich höhere elektrische Effizienz als die Turbine der Monoverbrennung. Bei der Struvitfällung im Faulschlamm ohne forcierte Rücklösung ist die Rückgewinnung von P und N nicht das entscheidende Kriterium für die Implementierung des Verfahrens auf einer Kläranlage, denn die Gutschriften für geringe Rückgewinnungsraten sind dementsprechend niedrig. In Summe ist der netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ des Verfahrens mit etwa $-43 \text{ MJ}/(\text{EW a})$ insbesondere durch die Hydrolyse deutlich reduziert.

Abbildung 6-3: kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen für die P-Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschriften für die Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das energetische Profil der Fällung im Faulschlamm mit dem Pondusverfahren im ÜS ist ähnlich zu dem des Lysogest-Ansatzes, wobei sowohl die Aufwendungen als auch die Gutschriften etwas geringer sind. Der zusätzliche Strombedarf ist deutlich geringer, jedoch ist der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ für den Chemikalienbedarf u. a. mit 1,5 L NaOH (50 %)/m³ Schlamm etwas erhöht gegenüber dem des Lysogest-Verfahrens. Der Abbaugrad, der Gasertrag und die Entwässerbarkeit können ebenfalls entscheidend gesteigert werden, jedoch nicht in dem Maße wie durch die Lysotherm-Hydrolyse. Das Verfahren verbessert zudem die Wärmebilanz der Kläranlage, da keine zusätzlichen Wärmemengen aufgewendet werden müssen. Durch den erhöhten Gasertrag und das BHKW kann aber in Summe der Kläranlage eine höhere Wärmemenge zur Verfügung gestellt werden. Es ergibt sich eine netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ -Gutschrift von etwa 38 MJ/(EW a).

Die Struvitfällung im Zentrat weist sehr geringe Aufwendungen und Gutschriften auf. Die energetischen Aufwendungen für die Energie- und die Chemikalienverbräuche auf der Kläranlage sind etwas höher als die Gutschriften durch die Verringerung der Rückbelastung. Durch die Gutschrift für den zurückgewonnenen P- und N-Dünger ergibt sich eine netto- $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ -Gutschrift von etwa 5 MJ/(EW a).

In Kombination mit Wasstrip-Verfahren verdoppelt sich in etwa die Rückgewinnungsrate und somit auch die Gutschrift für die Dünger. Die Aufwendung für die Rückgewinnung in Form von Energie und Chemikalien erhöhen sich aufgrund des höheren Schlammwasserdurchsatzes und die höheren ortho-Phosphatfrachten geringfügig. Zudem wird über das erste Zentrat eine geringe Teilfracht des CSBs um die Faulung herumgeführt und kann nicht energetisch umgesetzt werden. Als Gutschrift sind zusätzlich eine Verringerung des Strombedarfs, da eine maschinelle Eindickung nur von 1,5 % TR auf 6 % TR statt von 1 % TR auf 6 % TR und dafür eine zusätzliche statische Eindickung vor dem Wasstrip auf 1,5 % TR erforderlich sind, und eine leicht verbesserte Entwässerbarkeit zu berücksichtigen. Netto ergibt sich eine $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ -Gutschrift von etwa 15 MJ/(EW a).

Der DLD-Ansatz mit der Haarslev-Hydrolyse und einer Struvitfällung im Zentrat zeigt mit den getroffenen Annahmen ein ähnliches energetisches Profil verglichen mit den anderen Hydrolysen in

Kombination mit der Struvitfällung im Faulschlamm. Die wesentlichen Unterschiede zum Lysotherm-Ansatz sind ein erhöhter Polymerbedarf durch die Vorentwässerung, eine erhöhte Rückgewinnungsrate durch die Fällung im Zentrat, ein etwas erhöhter Abbaugrad und Gasertrag durch die zweistufige Faulung in Kombination mit der Hydrolyse sowie ein Entwässerungsergebnis bezogen auf den Feststoffgehalt von etwa 30 % TR (etwas geringer als bei Lysogest).

Relativ analog dazu ist auch das energetische Profil des Ansatzes mit einer Fällung im Zentrat und den Wasstrip- und Lysotherm-Verfahren. In diesem Fall wird wiederum eine geringe Teilfracht des CSB um die Faulung herumgeführt, was gegenüber dem Lysogest-Ansatz die Faulgasproduktion etwas verringert und somit auch die netto-Strombilanz des BHKW etwas mindert. Zudem entsteht ein erhöhter Energiebedarf aufgrund eines höheren Schlammwasserdurchsatzes des Struvitreaktors. Allerdings weist das Verfahren mit etwa 35 % eine verhältnismäßig hohe P-Rückgewinnungsrate auf.

Kombination von Ressourcen- und Energieeffizienz in Kläranlagen (mit Bio-P) möglich und sinnvoll

Eine Kombination der P-Rückgewinnung mit verstärkter Energierrückgewinnung auf (BIO-P-)Kläranlagen ist bis zu einem gewissen Potential möglich und sinnvoll. Die Phosphatrückgewinnung kann als Nebeneffekt einer energetischen Optimierung der Schlammbehandlung hinsichtlich des Abbaugrads und Entwässerbarkeit verstanden werden. Mögliche weitere Synergien ergeben sich mit anderen Verfahren z. B. bei der Stickstoff-Rückgewinnung. Prinzipiell lassen sich durch diese Kombinationen Aufwendungen für die P- (und N-)Rückgewinnung im Rahmen einer weitergehenden Optimierung für den Kläranlagenbetreiber (insbesondere bei hohen Schlamm Entsorgungskosten) rechtfertigen. **Hinter der Implementierung dieser Verfahren steckt das Ziel, den gesamten Betrieb einer Kläranlage zu optimieren und nicht primär die Motivation „nur“ Phosphat zurückzugewinnen. Die Verfahren sind deswegen aber nicht schlechter, sondern holistisch auf die gesamte Umweltwirkung positiv zu bewerten.**

Bei den bislang in der Praxis umgesetzten Verfahren können die Rückgewinnungsraten bis zu einem gewissen Maß relativ aufwandsneutral gesteigert werden (siehe Ausblick Kapitel 10.2.1).

Das Stuttgarter Verfahren weist gegenüber der Gutschrift für das gewonnene Struvit einen sehr hohen Aufwand insbesondere für die benötigten Chemikalien auf. Maßgeblich hierfür sind die Verbräuche an Zitronensäure (60 %) und Schwefelsäure (30 % des Energieaufwandes für die Chemikalienherstellung). Dabei wurde nicht der weltweite Mix für die Zitronensäureherstellung angesetzt, sondern der energetisch weniger aufwändigere europäische Mix. Zudem wurde der momentan sehr hohe Stromverbrauch für die Ultrafiltration von 11 kWh/m³ auf etwa 1 kWh/m³ (realistischer Wert für eine energetisch optimierte Großanlage) heruntersetzt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der hohe Chemikalieneinsatz beim Stuttgarter Verfahren das gewonnene Struvit energetisch nicht rechtfertigt.

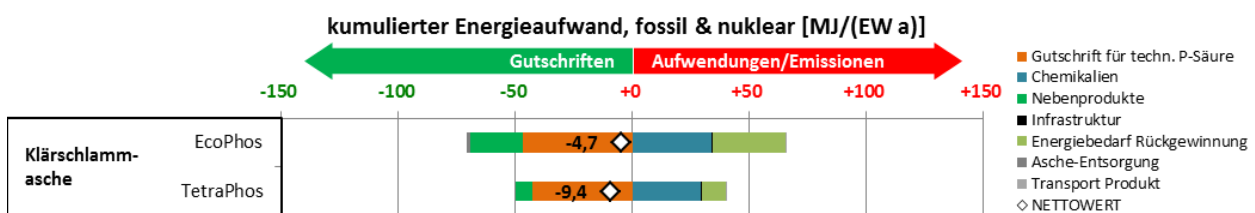
Die betrachteten Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammasche sind bezogen auf die Nettowerte in etwa energetisch aufwandsneutral gegenüber denen der konventionellen Düngemittelindustrie. Dem EcoPhos-Verfahren wird ein Netto-KEA_{fossil&nuklear} von etwa 8 MJ/(EW a) zugeordnet. Dieser resultiert aus dem Aufwand für die Chemikalien wie Salzsäure und der Energie bestehend aus der Wärme zum Eindampfen der Salzsäure (Recycling des Ionenaustauscher-Regenerats) und des Endprodukts der Phosphorsäure. Neben den Gutschriften für den gewonnenen P-Dünger (in Abbildung 6-3 wurde die gewonnene technische Phosphorsäure dem deutschen P-Düngermix gleichgesetzt) verringern die Gutschriften für die Nebenprodukte (Fe-/AlCl₃ als Substitut für Grünsalz auf der Kläranlage und insbesondere CaCl₂) den netto-Aufwand.

Das TetraPhos-Verfahren weist einen geringeren energetischen Fußabdruck als das EcoPhos-Verfahren mit einem netto-KEA_{fossil&nuklear} von etwa 1,5 MJ/(EW a) auf. Es wird die im Vergleich zu Salzsäure energetisch günstigere Schwefelsäure eingesetzt, was zugleich ein energetisch weniger wertvolles Nebenprodukt in Form von Gips (gegenüber CaCl₂) zur Folge hat. Der wesentliche Unterschied liegt in der Behandlung des Ionenaustauscher-Regenerats und somit in dem Energieverbrauch des Verfahrens. Denn das Recycling der Salzsäure durch die Nanofiltration erfordert zwar elektrischen

Strom, was aber deutlich weniger Energie verbraucht als der Wärmebedarf beim Verdampfen der Salzsäure.

Beide Verfahren (EcoPhos und TetraPhos) stellen technische Phosphorsäure und damit primär keine Düngemittel her. Zu Zwecken der Funktionsäquivalenz aller Verfahren wurde in Abbildung 6-3 die Substitution von konventionellen Düngern durch die Rezyklate als Gutschrift angerechnet. Abbildung 6-4 zeigt die beiden Verfahren mit der Substitution von konventionell hergestellter technischer Phosphorsäure aus Rohphosphat mittels des Dihydrat-Verfahren und der Solvent-Extraktion. Da der Aufwand zur Herstellung technischer Phosphorsäure mit ca. 37 MJ/kg P_2O_5 deutlich höher ist als die Herstellung eines deutschen Durchschnittsdüngers mit ca. 27 MJ/kg P_2O_5 erhöht sich die Gutschrift für das Produkt. Beide Verfahren weisen somit einen netto-KEA_{fossil&nuklear}-Nutzen auf, der für das EcoPhos-Verfahren bei etwa 5 MJ/(EW a) und für das TetraPhos-Verfahren etwa bei 9 MJ/(EW a) liegt.

Abbildung 6-4: Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für das EcoPhos- und TetraPhos-Verfahren mit Gutschrift der technischen Phosphorsäure

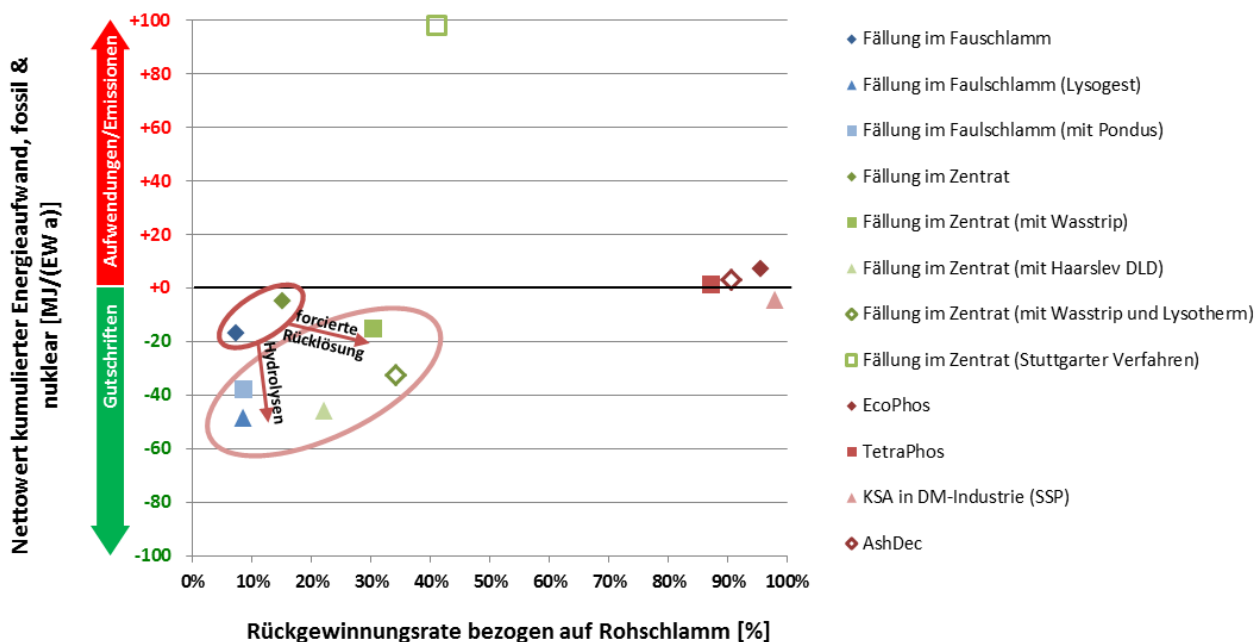


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der direkte Einsatz von Klärschlamm-Asche in der Düngemittelindustrie weist einen netto-KEA_{fossil&nuklear}-Nutzen von etwa 4 MJ/(EW a) auf. Dieser ist nicht neutral, da die SSP-Produktion ohne Transport mit ca. 17 MJ/kg P_2O_5 gegenüber dem deutschen P-Düngermix mit Transport mit ca. 27 MJ/kg P_2O_5 gutgeschrieben wurde. Die Transportwege für die Klärschlamm-Asche bzw. den daraus resultierenden Dünger wurden mit 200 km deutlich geringer angenommen als für die konventionelle Düngemittelindustrie, da die Produktion und Anwendung in Deutschland stattfindet. Wie bei der SSP-Düngemittelproduktion mit Rohphosphat folgt der Aufwand für die Chemikalien vorwiegend aus dem Einsatz von Schwefelsäure.

Das AshDec-Verfahren weist einen nahezu neutralen KEA_{fossil&nuklear} von etwa 3,2 MJ/(EW a) auf. Der Aufwand für Chemikalien ist im Wesentlichen durch die Herstellung des Additivs $NaCO_3$ begründet. Der Energiebedarf des Verfahrens geht auf den Bedarf an elektrischem Strom (60 %) und den Wärmebedarf (40 %) zurück. Sowohl beim Ash-Dec-Verfahren als auch beim direkten Einsatz von Klärschlamm-Asche in der Düngemittelindustrie entfallen Aufwendungen für die Klärschlamm-Asche-Entsorgung (nahezu) vollständig. Aufgrund der geringen Nährstoffkonzentrationen in beiden Produkten mit ca. 20 % P_2O_5 ist der Transport der Düngemittel zum Landwirt von höherer Relevanz gegenüber dem des Struvits oder der Dünger aus technischer Phosphorsäure.

Grundlegend zeigt Abbildung 6-3 den energetischen Vergleich zwischen der konventionellen P-Düngemittelproduktion und der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad, wobei die Rückgewinnungsrate über die Menge des gutgeschriebenen P-Düngers berücksichtigt wurde. Abbildung 6-5 zeigt den jeweiligen Nettowert aus Abbildung 6-3 gegenüber der Rückgewinnungsrate.

Abbildung 6-5: Gegenüberstellung des netto-KEA_{fossil&nuklear} und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm

(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die großtechnisch bereits umgesetzten Verfahren mit einer Struvitfällung weisen eine energetische netto-Gutschrift zwischen 5 bis 50 MJ/(EW a) bei geringen bis mittleren Rückgewinnungsraten auf. Durch die Kombination mit Hydrolyse-Verfahren wird die Energiebilanz deutlich verbessert, der Effekt im Hinblick auf höhere Rückgewinnungsraten ist allerdings bei den hier bewerteten Verfahren eher moderat. Ansätze bezüglich einer forcierten Rücklösung mit einer Vorentwässerung im Anschluss an das Rücklöseverfahren verbessern hingegen die Energiebilanz nur geringfügig, aber erhöhen dafür die Rückgewinnungsrate signifikanter. Die Rückgewinnungsrate eines heute großtechnisch umgesetzten und auf die P-Rückgewinnungsrate optimierten Verfahrens bewegt sich etwa zwischen 30 % und 40 % (allerdings nur für BIO-P Kläranlagen). Das Stuttgarter Verfahren (auch in CHEM-P-Kläranlagen anwendbar), erzielt ähnliche Rückgewinnungsraten, wobei ein erheblich höherer Energieaufwand gegenüber der Gutschrift für den gewonnenen P-Dünger zu konstatieren ist.

Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche erzielen i. d. R. hohe Rückgewinnungsraten von über 80 %. Die in dieser Studie betrachteten Verfahren für Klärschlammasche realisieren dies im Mittel mit einem ähnlichen Aufwand wie die konventionelle P-Düngemittelindustrie.

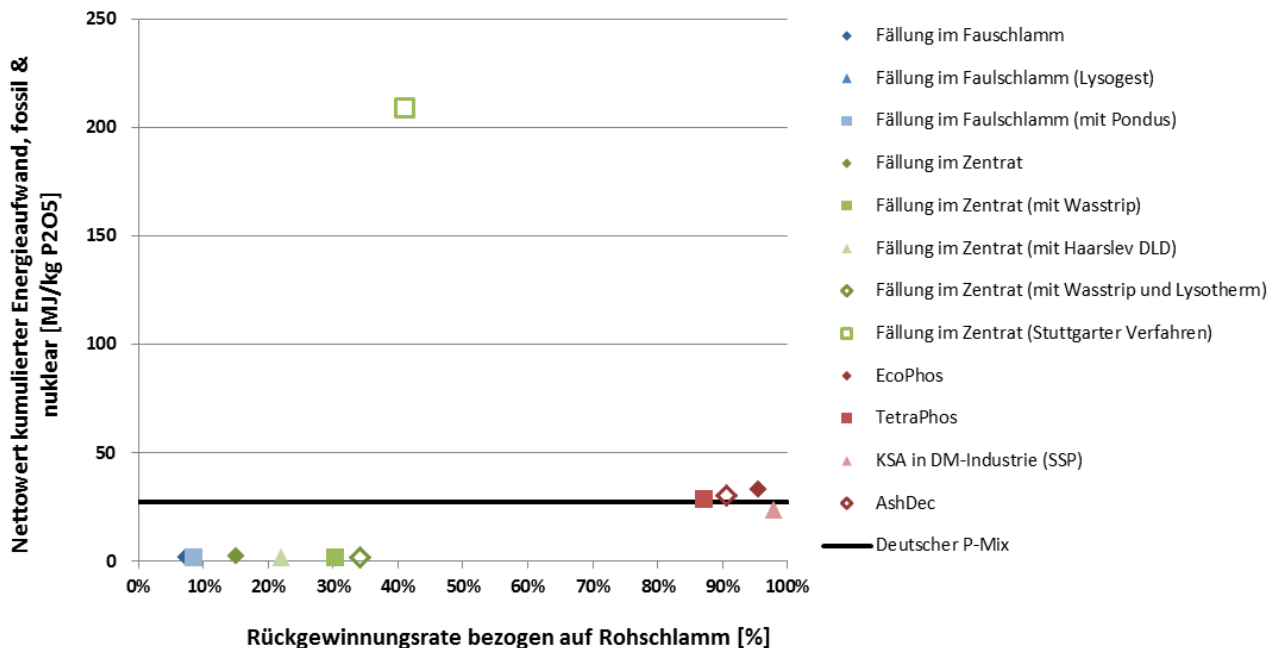
Direkte Gegenüberstellung:

Abbildung 6-6 zeigt den netto-KEA_{fossil&nuklear} pro kg P₂O₅ aus der „Produkt-Perspektive“, wobei im Zuge der Umrechnung verschiedene Annahmen getroffen wurden. Bezogen auf den netto-Nutzen auf rückgewonnenes Phosphat führen geringere Rückgewinnungsraten zu einem höheren Nutzen pro kg P₂O₅, sodass Verfahren mit einer Gutschrift, welche sich auf wenig rückgewonnenes Phosphat verteilt, sehr positiv dargestellt werden. Da etwaige operative Vorteile auf der Kläranlage jedoch dem Prozess und nicht dem Produkt zugeordnet werden, wurden bei der Darstellung „pro kg P₂O₅“ die folgenden Annahmen getroffen:

- Gegenüber der Darstellung „pro (EW a)“ (Abbildung 6-3 bzw. Abbildung 6-5) wird die Gutschrift für P-Dünger nicht berücksichtigt, da der Aufwand für die P-Rückgewinnung der konventionellen P-Düngemittelproduktion „pro kg P₂O₅“ gegenübergestellt werden soll.

- ▶ Sofern sich dennoch ein negativer Nettowert pro (EW a) ergibt, wird dieser gleich Null gesetzt, damit operative Vorteile der „System-Perspektive“ nicht auf das Produkt bezogen werden. Lediglich Aufwendungen wie z. B. der Transport des gewonnenen Düngers zum Landwirt werden berücksichtigt.
- ▶ Der resultierende Wert wird auf die rückgewonnene Menge an Phosphat bezogen.

Abbildung 6-6: Gegenüberstellung des bereinigten netto-KEA_{fossil&nuklear} pro kg zurückgewonnenem P₂O₅ und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

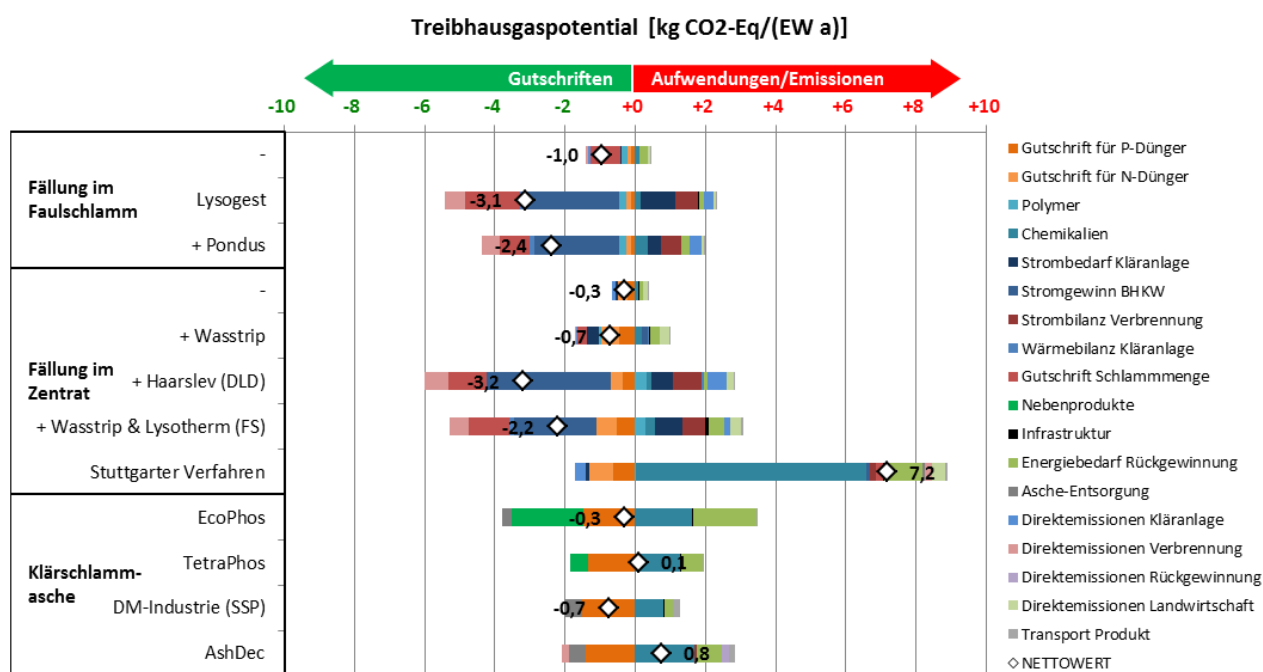
Abbildung 6-6 zeigt neben dem netto-KEA_{fossil&nuklear} pro kg P₂O₅ für die gewonnenen P-Dünger zum Vergleich den des deutschen P-Düngermixes. Die großtechnisch umgesetzten Fällungsverfahren haben einen sehr geringen Energieaufwand, da sie i. d. R. vollständig einer Optimierung innerhalb der Schlammbehandlung zugeordnet werden und lediglich der Transport des gewonnenen Düngers ihnen selbst zugeordnet wird. Der netto-Aufwand dieser Verfahren liegt bei etwa 2 MJ/kg P₂O₅ und damit bei etwa 10 % des Aufwands des konventionellen P-Düngemixes von 27 MJ/kg P₂O₅. Die Verfahren mit Klärschlammasche sind mit 24-33 MJ/kg P₂O₅ in der gleichen Größenordnung wie die aus der konventionellen P-Düngemittelindustrie. Die Herstellung von Struvit nach dem Stuttgarter Verfahren ist „pro kg P₂O₅“ mit ca. 210 MJ/kg P₂O₅ energetisch deutlich aufwendiger.

Treibhausgaspotenzial (GWP)

Das Ergebnis der Wirkungskategorie GWP der Rückgewinnungsverfahren ist grundsätzlich dem Ergebnis des kumulierten Energieaufwands aus fossilen & nuklearen Ressourcen ähnlich. Neben den indirekten Aufwendungen und Gutschriften durch die Produktion an elektrischem Strom, an Wärme bzw. an Chemikalien wurden darüber hinaus direkte Emissionen aus der Kläranlage (zusätzliche/vermiedene Lachgasemissionen bei der Denitrifikation durch eine erhöhte/verringerte Stickstoffrückbelastung), aus der Verbrennung (i. d. R. verringerte Lachgasemissionen durch die Reduktion des TR der verbrannt wird) und aus der Düngemittelanwendung in der Landwirtschaft (Lachgasemissionen durch die Anwendung der Dünger bzw. ihrer Stickstoffkomponenten) berücksichtigt. Letztere werden zugleich durch die Substitution von konventionellem N-Dünger bilanziell wieder ausgeglichen.

Die Fällung im Faulschlamm weist netto eine GWP-Einsparung von etwa 1 kg CO₂-Eq/(EW a) auf. Im Falle der Kombination mit einem Hydrolyse-Verfahren bewegt sich die Einsparung zwischen 3 und 2,5 kg CO₂-Eq/(EW a). Gleiches gilt für die Struvitfällung im Zentrat in Kombination mit einem Hydrolyse-Verfahren. I. d. R. ist die netto-Einsparung primär durch die Reduktion der Schlammmenge und die höhere Stromproduktion im BHKW durch zusätzliches Biogas begründet und weniger aufgrund des gewonnenen Phosphatdüngers. Die berechnete GWP-Gutschrift für die Fällung im Zentrat (ohne Hydrolyse) liegt etwa bei 0,3 kg CO₂-Eq/(EW a) und im Falle einer gezielten ortho-Phosphatrücklösung durch das Wasstrip-Verfahren bei etwa 0,7 kg CO₂-Eq/(EW a). Für das Stuttgarter Verfahren wird ähnlich wie bei dem Energie-Fußabdruck ein verhältnismäßig hohes GWP mit ca. 7,2 kg CO₂-Eq/(EW a) berechnet. Über 60 % des GWP-Footprints für die verbrauchten Chemikalien entstehen bei der Zitronensäureherstellung, 15 % durch die Schwefelsäureherstellung und etwa je 10 % durch die Magnesiumoxid- und Natronlaugeherstellung.

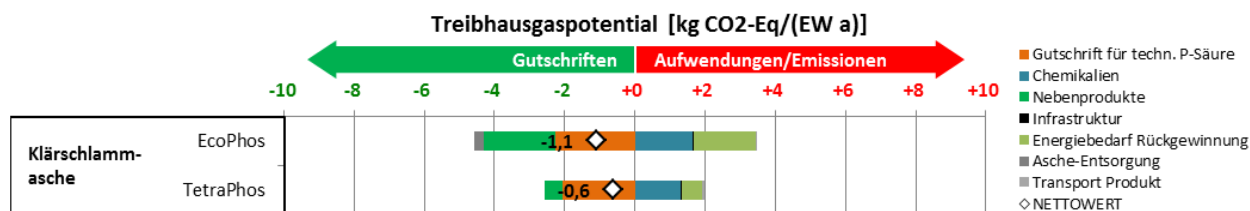
Abbildung 6-7: Treibhausgaspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlamm-asche weisen im Schnitt ein neutrales GWP (-0,7 bis 0,8 kg CO₂-Eq/(EW a)) auf. Im Falle der nasschemischen Verfahren resultieren diese nur aus indirekten Emissionen durch die Bereitstellung von Chemikalien- und Energie. Beim AshDec-Verfahren verringert sich durch den Einsatz von Klärschlamm als Reduktionsmittel die monoverbrannte Klärschlammmenge geringfügig. Entsprechende Einsparungen hinsichtlich des thermischen Lachgases in der Monoverbrennung gleichen sich jedoch mit den Emissionen im Verfahren (erdgasbedingtes CO₂) aus. Berücksichtigt man die Produktion von technischer Phosphorsäure beim EcoPhos- bzw. beim TetraPhos-Verfahren ist das netto-GWP wiederum deutlich reduziert. Es lässt sich eine netto-Einsparung von 1,1 bis 0,6 kg CO₂-Eq/(EW a) erzielen (Abbildung 6-8).

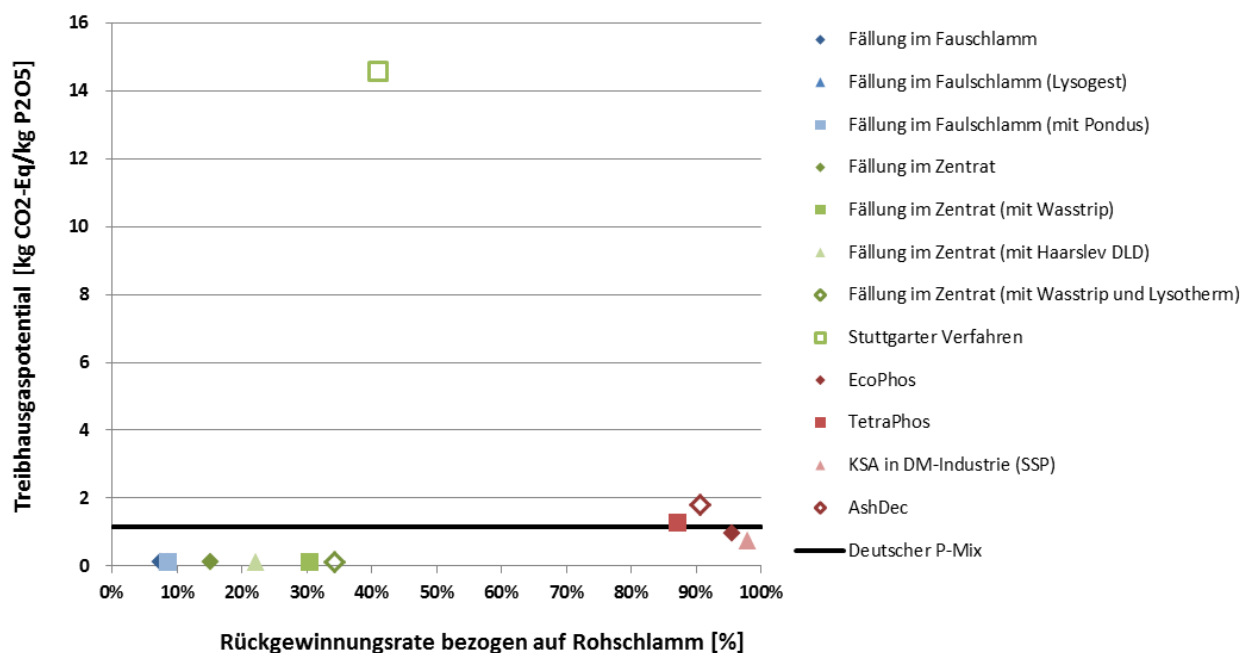
Abbildung 6-8: Treibhausgaspotential für der EcoPhos- und TetraPhos-Verfahren mit einer Gutschrift der technischen Phosphorsäure



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Direkte Gegenüberstellung:

Abbildung 6-9 zeigt analog zu Abbildung 6-6 den GWP-Aufwand pro kg zurückgewonnen P₂O₅, wobei im Gegensatz zur System-Perspektive die Gutschrift für rückgewonnenes Phosphat entfällt, Verfahren mit einer Gutschrift auf „Null“ und lediglich der Transport für das Produkt zum Landwirt berücksichtigt wurde (vgl. Erläuterung zu Abbildung 6-6).

Abbildung 6-9: Gegenüberstellung des bereinigten netto-GWP-Aufwands pro kg zurückgewonnenen P₂O₅ und der Rückgewinnungsrate bezogen auf den Rohschlamm

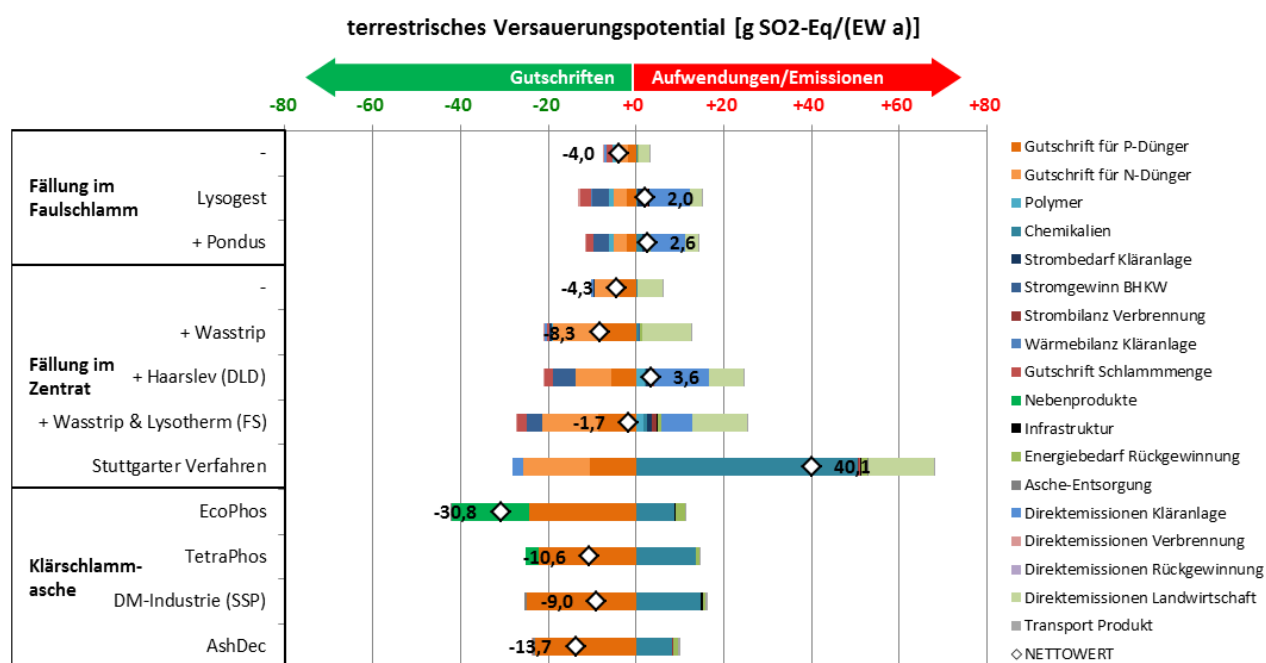
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Es zeigt sich ein ähnliches Ergebnis zum KEA_{fossil&nuklear}. Die bereits großtechnisch nur in Kläranlagen mit BIO-P umgesetzten Fällungsverfahren im Faulschlamm bzw. Zentrat weisen bei Rückgewinnungsraten von 5 bis 35 % einen GWP-Footprint aus der „Produkt-Perspektive“ von etwa 0,1 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ auf und somit weniger als 10 % des Footprints des deutschen P-Durchschnittsdüngers. Das auch für CHEM-P-Kläranlagen anwendbare Stuttgarter Verfahren hat mit ca. 15 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ einen deutlich höheren CO₂-Fußabdruck als die konventionelle P-Düngemittelproduktion mit ca. 1,2 kg CO₂-Eq/(kg P₂O₅). Das GWP der Asche-Verfahren ist mit 0,8 bis 1,8 kg CO₂-Eq/kg P₂O₅ aus der „Produkt-Perspektive“ mit dem GWP der konventionellen P-Düngemittelproduktion vergleichbar.

Terrestrisches Versauerungspotential (TAP)

Das TAP der Verfahren bewegt sich für die Rückgewinnungsverfahren zwischen etwa -30 und 40 g SO₂-Eq/(EW a). Es wurden hinsichtlich der Anwendung von Struvit in der Landwirtschaft die gleichen Emissionsfaktoren für die Ammoniakemissionen angesetzt wie beim Einsatz konventioneller Dünger. Da das TAP von konventionellen Düngern vorwiegend durch die Düngemittelanwendung (siehe Kapitel 5.3.1 Abbildung 5-6) begründet ist, gleichen sich die Gutschrift für den N-Dünger und die Direktmissionen aus der landwirtschaftlichen Nutzung nahezu aus. Bei Verfahren mit einer Hydrolyse wird die Stickstoff-Rückbelastung erhöht, was ohne Behandlung dieser (durch Anammox-Verfahren, N-Rückgewinnung o. ä.) zu einer höheren Stickstoffbelastung in der Kläranlage führt. Da während der Nitrifikation ein Teil des Ammoniums als Ammoniak ausgetrieben wird, erhöhen sich die Ammoniak-Emissionen aus der biologischen Stufe und somit das terrestrische Versauerungspotential für diese Verfahren. Insofern sind zusätzliche Hydrolysen ggf. mit Zentratbehandlungen bzgl. des Stickstoffs im Zusammenhang zu sehen. Beim Stuttgarter Verfahren ist die Produktion von Zitronensäure und von Schwefelsäure (SO₂-Emissionen) für das hohe TAP durch die Chemikalien verantwortlich. Die Asche-Verfahren weisen allesamt ein geringeres TAP auf als die Verfahren der konventionellen P-Düngemittelindustrie, da bei allen Verfahren (auch SSP-Produktion) weniger Schwefelsäure eingesetzt wird als für den deutschen P-Düngermix erforderlich ist. Somit weisen alle betrachteten Ascheverfahren zur P-Rückgewinnung geringere SO₂-Emissionen auf als die konventionelle P-Düngemittelindustrie.

Abbildung 6-10: Terrestrisches Versauerungspotential für die Rückgewinnungsverfahren



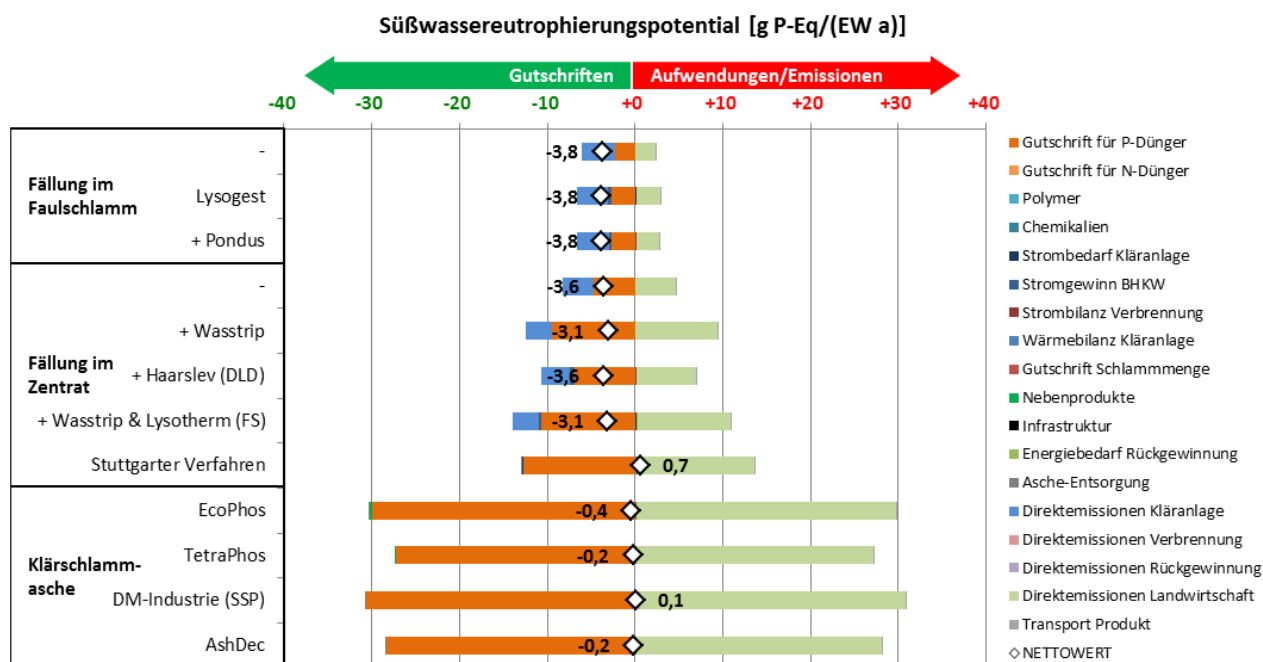
Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Süßwassereutrophierungspotential (FEP)

Das FEP ist hinsichtlich der Düngemittelanwendung neutral, denn die „Direktemissionen Landwirtschaft“ entsprechen der „Gutschrift für P-Dünger“, da für konventionelle Düngemittel und recycelte Dünger die gleichen Emissionsfaktoren angesetzt wurden. Zu der oft postulierten „slow-release/controlled-release“-Eigenschaft einiger Rezyklate konnten keine belastbaren Daten hinsichtlich der P-Wirksamkeit und bzgl. den damit einhergehenden P-Emissionen in die Umwelt recherchiert werden. Die Fällungsverfahren in Kläranlagen mit BIO-P reduzieren unabhängig von einer vorgeschalteten verstärkten P-Rücklösung entscheidend die P-Rückbelastung, was sich z. T. auf geringere P-

Ablaufwerte der Kläranlage auswirkt. Für diese Verfahren ergab sich daher ein verringertes Süßwassereutrophierungspotential zwischen -4 und -3 g P-Eq/(EW a) (siehe Abbildung 6-11).

Abbildung 6-11: Süßwassereutrophierungspotential für die Rückgewinnungsverfahren

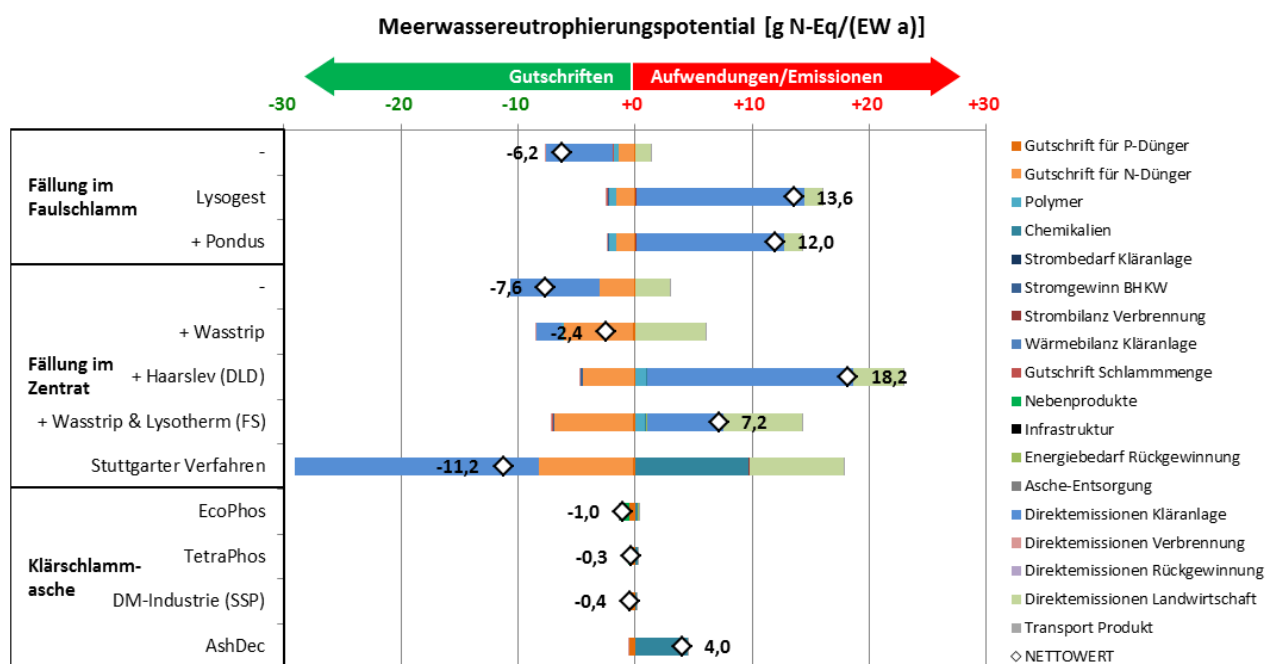


Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Meerwassereutrophierungspotential (MEP)

Analog zu den Emissionsfaktoren für die P-Komponenten der Dünger wurden die N-Emissionsfaktoren für die Berechnung der Emissionen konventioneller und recycelter Düngern gleich angenommen, sodass auch in diesem Fall die „Direktemissionen Landwirtschaft“ und „Gutschrift für P-Dünger“ sich neutralisieren. Signifikante Gutschriften wurden für die Fällung im Faulschlamm ohne eine forcierte Rücklösung, die Fällung im Zentrat ohne eine forcierte Rücklösung oder mit Wasstrip (nur mit forcierter P- und kaum N-Rücklösung) sowie insbesondere für das Stuttgarter Verfahren (ebenfalls nur mit forcierter P-Rücklösung) errechnet (vgl. Abbildung 6-12). Bei diesen Verfahren wird durch die Struvitfällung eine N-Fracht in Abhängig von der Rückgewinnungsrate aus dem System ausgeschleust, was die N-Rückbelastung (geringfügig) vermindert und letztlich die Kläranlage entlastet und sich positiv auf die N-Ablaufwerte auswirkt. Im Falle der Rückgewinnungsprozesse mit vorgeschalteten Hydrolysen wird die N-Rückbelastung erhöht. Dieser Effekt wird durch die N-Ausschleusung mit der Struvitrückgewinnung nicht in Gänze aufgehoben. Diese erhöhte N-Rückbelastung begründet den Anstieg bzgl. des MEP. Daher sind zusätzliche Hydrolysen ggf. in Kombinationen mit Zentratbehandlungen wie z. B. dem Anammoxprozess bzw. einer N-Rückgewinnung zu empfehlen. Die zusätzlichen Aufwendungen beim Stuttgarter Verfahren bzgl. der Chemikalien gehen auf die Nitratemissionen bei der Zitronensäureherstellung zurück. Die Asche-Verfahren verursachen als nachgeschaltete Verfahren keine relevanten Effekte bezüglich der Stickstoffemissionen, lediglich die Bereitstellung von Na_2CO_3 verursacht NH_3 - und NO_x -Emissionen in einem relevanten Umfang.

Abbildung 6-12: Meerwassereutrophierungspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

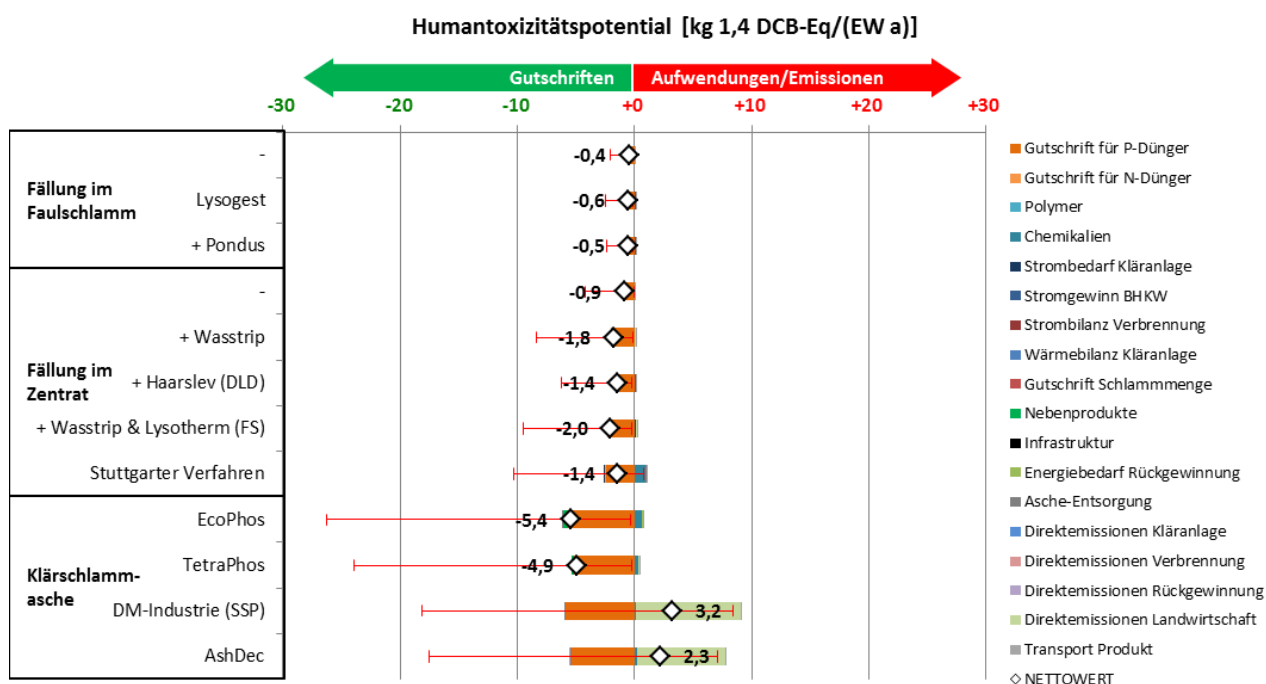
Humantoxizitätspotential (HTP)

Das HTP ist maßgeblich durch die Emissionen von Schwermetallen in den Ackerboden beeinflusst. Analog zur Ökobilanz für die Verfahren der konventionellen Düngemittelproduktion und -anwendung wurden As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn und zudem Hg bewertet, welches aber in Bezug auf die Wirkung eher vernachlässigbar ist. Die in Abbildung 6-13 dargestellte Gutschrift für P-Dünger korrespondiert direkt mit der Rückgewinnungsrate, d. h. mit dem Substitutionspotential an konventionellem P-Dünger und dadurch mit der vermiedenen Cadmiumemission in den Ackerboden. Alle Verfahren zur Herstellung von Struvit (Fällung im Faulschlamm und im Zentrat) sowie die Verfahren, welche Düngemittel aus technischer Phosphorsäure produzieren können, wiesen Produkte mit sehr geringen Kontaminationen auf und verursachen lediglich vernachlässigbar geringe Schwermetallemissionen bei der Düngemittelanwendung. Bei dem direktem Einsatz von Klärschlamm-asche in der Düngemittelindustrie gibt es keine (relevante) Schwermetallabreicherung. Die resultierenden Schwermetallemissionen in der Landwirtschaft werden zudem im HTP höher bewertet als die des konventionellen P-Düngermix. Das HTP bei der Anwendung von SSP aus Klärschlamm-asche setzt sich durch die Emissionen von Zink mit 75 %, von Cadmium mit 15 % und von Blei und Arsen mit je 5 % zusammen.

Diese Bewertung des HTP liegt rechnerisch an den 1000-fach höheren Zinkkonzentrationen in der Klärschlamm-asche gegenüber den Cadmiumkonzentrationen. Im Rohphosphat und im konventionellen Mineraldünger liegen die Zinkkonzentrationen nur um den Faktor 10 über den Cadmiumkonzentrationen. Tatsächlich ist die humantoxische Relevanz von Zink äußerst diskutabel. Es sei bemerkt, dass in der Ökobilanz die Fracht und das Toxizitätspotential über eine lineare Abhängigkeit beschrieben werden. Genauere Erkenntnisse bzgl. der Relevanz der Schwermetalle werden in der Risikobewertung (vgl. Kapitel 8) diskutiert.

Das AshDec-Verfahren überführt einige Schwermetalle (u. a. Cd, As, Pb) aus dem Düngerprodukt in eine separate Asche, allerdings nicht das im HTP-Indikator dominierende Zink, wodurch sich ebenfalls ein hohes HTP ergibt.

Abbildung 6-13: Humantoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die in Abbildung 6-13 dargestellten Fehlerbalken zeigen wie zuvor in Kapitel 5.3.1 Abbildung 5-9 die Variabilität der Ergebnisse im Hinblick auf den angenommenen Cadmiumgehalt im deutschen P-Düngermix. Sofern die P-Rezyklate Dünger aus stark cadmiumbelasteten sedimentärem Rohphosphat substituieren, ergeben sich für alle Rezyklate erhebliche Entlastungspotentiale bzgl. des HTP. Wird allerdings mit Klärschlamm-asche (ohne signifikante Schwermetallanreicherung) magmatisches Rohphosphat substituiert, erhöht sich der Eintrag von Schwermetallen in die Ackerböden und es kommt zu einer Steigerung des HTP um bis zu 8,5 kg 1,4-DCB-Eq/(EW a).

Weitere Wirkungsindikatoren

Weitere Wirkungsindikatoren wie das terrestrisches Ökotoxizitätspotential das Süßwasserökotoxizitätspotential, das Meerwasserökotoxizitätspotential, das Potential ionisierender Strahlung, das Feinstaubbildungspotential und der potentieller Naturflächenverbrauch sind im Anhang in Kapitel 12.2.2 dargestellt und diskutiert.

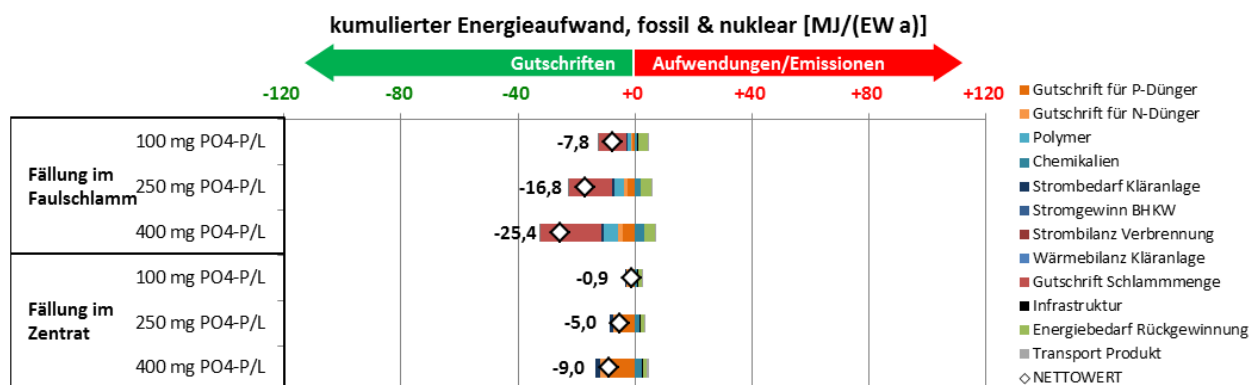
6.3.2 Potentielle Umweltauswirkungen bei der Variation der Reaktorzulauf- und Aschekonzentrationen

Im Folgenden werden Variationen der Zulaufkonzentration des ortho-Phosphats für die Fällung im Faulschlamm/Zentrat und auf die Phosphorkonzentration in der Asche untersucht und bezüglich Auswirkung auf die Ergebnisse in der Wirkungskategorie $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ geprüft.

Abbildung 6-14 zeigt den $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ für die Fällung im Faulschlamm und Zentrat (ohne forcierte Rücklösung) bei verschiedenen Konzentrationen an ortho-Phosphat im Reaktorzulauf (vgl. Kapitel 6.1.5 bzw. im Anhang Kapitel 15.4). Prinzipiell sind die Verfahren bei hohen Konzentrationen effektiver, erreichen höhere Rückgewinnungsraten und eine höhere Gutschrift bzgl. des $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$. Der Stromverbrauch wird für alle Konzentrationsvarianten konstant gehalten, da die Abhängigkeit des Stromverbrauchs nur vom Volumenstrom besteht. Das $MgCl_2$ variiert mit der ortho-Phosphatkonzentration, da es im molaren Verhältnis vom Mg zum PO_4 mit 1,2-1,5:1 dosiert wird. Der

höhere Verbrauch an MgCl_2 ist allerdings durch die Rückgewinnung von zusätzlichem Struvit bei hohen Konzentrationen energetisch zu rechtfertigen.

Abbildung 6-14: Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für die Fällung im Faulschlamm und im Zentrat bei verschiedenen Konzentrationen



Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

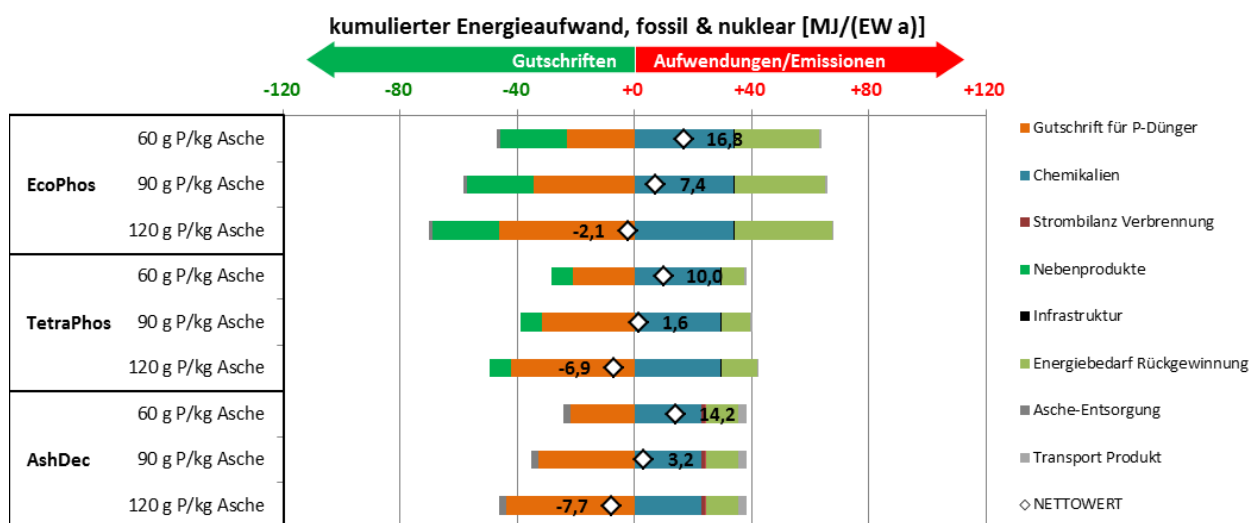
Bei der Fällung im Faulschlamm potenzieren sich zusätzlich die Effekte hinsichtlich der Entwässerung (Entwässerungsergebnis und Polymerverbrauch). Es wird davon ausgegangen, dass mit dem Verfahren unabhängig von der jeweiligen Zulaufkonzentration ein Entwässerungsergebnis von 25 % TR mit einem Polymerverbrauch von 9 g WS/kg TR erreicht wird. Der $\text{KEA}_{\text{fossil\&nuklear}}$ wurde ebenfalls für die jeweilige Referenzszenario (ohne Fällung im Faulschlamm oder Zentrat) mit den gewählten Konzentrationen berechnet (vgl. Anhang Kapitel 15.4).

Insbesondere die P-Rückgewinnungsrate variiert mit der ortho-Phosphat-Konzentration. Für die Fällung im Faulschlamm beträgt diese nur 3 % bei einer Konzentration von 100 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ oder sogar 12 % bei 400 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ im Vergleich zum Referenzfall mit 250 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ und einer Rückgewinnungsrate von 7 %. Für die Fällung im Zentrat variiert diese zwischen 6 % (bei 100 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$), 15 % (Referenzfall: 250 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$) und 24 % (bei 400 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$) bei gleicher Verfahrenstechnik. Dies unterstreicht die Variabilität von Verfahren im Hinblick auf die praktische Anwendung und die begrenzte Aussagekraft von Rückgewinnungsraten (vgl. Diskussion von Rückgewinnungsspannen in Kapitel 6.2.2).

Im Bereich der Asche-Verfahren wurden verschiedene P-Konzentrationen in der Asche angenommen (vgl. Abbildung 6-15), woraus bei einer konstanten Aschemenge pro (EW a) unterschiedliche Produktmengen und dementsprechend unterschiedliche Gutschriften für die P-Dünger resultieren. Da andere Matricelemente nicht variiert wurden, konnten keine Rückschlüsse auf veränderte Chemikalienverbräuche oder den Ertrag von Nebenprodukten gezogen werden. Für die Verfahren EcoPhos und TetraPhos wurden allerdings die Wärmemengen zum Eindampfen des finalen Endprodukts (Phosphorsäure) entsprechend angepasst, sodass sich bei höherem Produktertrag auch ein erhöhter Energiebedarf ergibt.

Prinzipiell weisen alle Verfahren bei 120 g P/kg Asche eine netto- $\text{KEA}_{\text{fossil\&nuklear}}$ -Gutschrift und bei 60 g P/auf eine netto- $\text{KEA}_{\text{fossil\&nuklear}}$ -Aufwendung auf. D. h. die Konzentration an P in der Asche ist ein maßgeblicher Parameter in Bezug auf die energetische Effizienz der Verfahren. Der direkte Einsatz von Klärschlamm-Asche in der P-Düngemittelindustrie ist in Abbildung 6-15 nicht dargestellt, da lediglich das Substitutionspotential an Rohphosphat sich in Abhängigkeit vom P-, Fe- und Al-Gehalt der Asche entsprechend verringert oder erhöht.

Abbildung 6-15: Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand für die Asche-Verfahren bei verschiedenen Konzentrationen



Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Änderungen in der Wirkungskategorie GWP verhalten sich analog zu denen des $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$.

6.3.3 Potentielle Umweltauswirkungen unter Berücksichtigung der Schlamm Entsorgung

Da das Referenzsystem (vgl. Kapitel 15) über eine Monoverbrennung verfügt, stellen die in Kapitel 6.3.1 beschriebenen potentiellen Umweltwirkungen lediglich den Aufwand bzw. Nutzen für eine Kläranlage mit dieser Form der Schlamm Entsorgung dar, nicht jedoch den Umstellungsaufwand bei einer bestehenden Schlamm Entsorgung über eine Mitverbrennung im Kraftwerk oder über die landwirtschaftliche Verwertung.

Kumulierter nicht-erneuerbarer Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen ($KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$)

Abbildung 6-16 zeigt den Umstellungsaufwand hinsichtlich des $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$. Der Aufwand wird für die Umstellung von einer Mitverbrennung und einer landwirtschaftlichen Verwertung auf eine Monoverbrennung nach dem „Stand der Technik“ und auf eine Monoverbrennung mit einer Nachverbrennung zur „N₂O-Minderung“ betrachtet (vgl. Kapitel 6.1.5 und Anhang Kapitel 15.6 bis 15.8). Zudem ist aufgrund diverser Annahmen eine Unterscheidung zwischen den Referenzsystemen CHEM-P und BIO-P erforderlich. Letztlich werden im Fall der Umstellung von der Mitverbrennung auf die Monoverbrennung die Wirkungsgrade¹⁴ beider Verbrennungsanlagen miteinander verglichen.

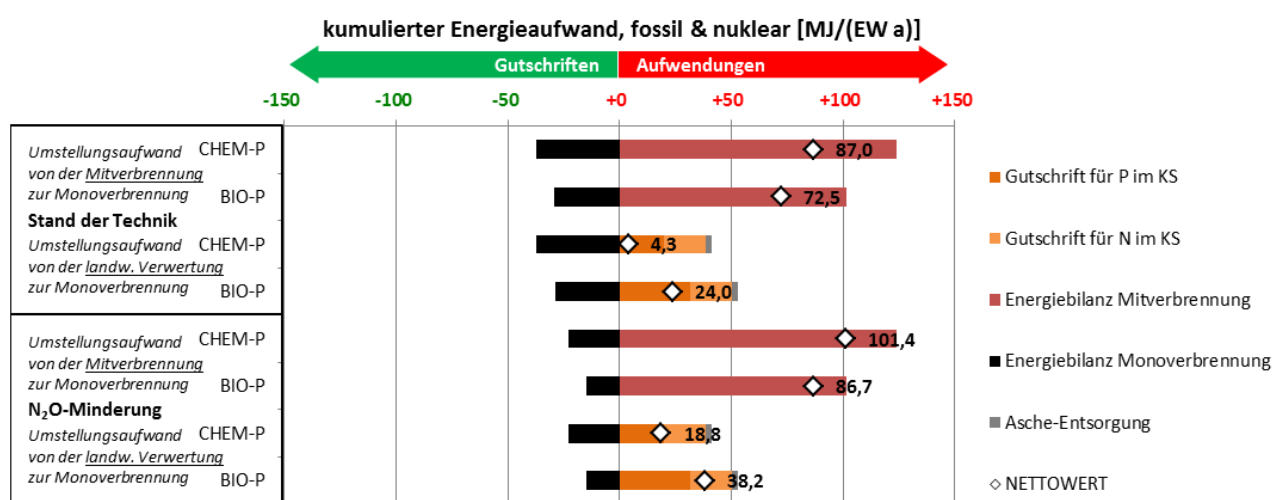
Trotz der vollständigen Anrechnung der Abwärme als Fernwärme bei der Monoverbrennung und dem Verzicht auf die Anrechnung der Abwärme der Mitverbrennung, zeigen sich bei der Umstellung höhere energetische Aufwendungen für den Ausstieg aus der Mitverbrennung gegenüber dem zusätzlichen Energiegewinn aus der Monoverbrennung. Die Referenzmodelle (CHEM-P und BIO-P) unterscheiden sich bezüglich des Glühverlusts der Klärschlämme, was aber nur eine geringe Auswirkung auf den KEA hat, und hinsichtlich des Entwässerungsergebnisses, was hier von höherer Relevanz für den KEA ist. Der schlechter entwässerbare BIO-P-Klärschlamm weist aufgrund seines höheren Wasseranteils und seines dadurch geringeren Heizwertes eine geringere Gutschrift sowohl in der Mit- als auch in der

¹⁴ Nur elektrisch bei der Mitverbrennung gegenüber elektrisch und thermisch bei der Monoverbrennung

Monoverbrennung auf. Durch den höheren elektrischen Wirkungsgrad bei der Mitverbrennung ist der netto-Aufwand für die Umstellung von einer Mit- auf eine Monoverbrennung für den BIO-P-Klärschlamm etwas geringer als für den CHEM-P-Klärschlamm.

Bezüglich der landwirtschaftlichen Verwertung ist der energetische Umstellungsaufwand deutlich geringer. Für die Referenzmodelle CHEM-P und BIO-P wurden bei der Verwertung in der Landwirtschaft unterschiedliche Gutschriften bzgl. des Phosphats (siehe Kapitel 15.8) und die gleiche (geringe) Gutschrift bzgl. des Stickstoffs angesetzt. Zudem wird bei der landwirtschaftlichen Verwertung die Asche-Entsorgung vermieden. Im Hinblick auf die Umstellung ist hier der netto-KEA_{fossil&nuklear} für den CHEM-P-Klärschlamm aufgrund seiner begrenzten Wirksamkeit als P-Dünger wegen der schwer löslichen Eisenphosphatverbindungen geringer.

Abbildung 6-16: Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf den kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwand fossiler und nuklearer Ressourcen



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die N₂O-Minderung durch die Nachverbrennung verringert lediglich den bilanziellen Energieertrag in der Monoverbrennung, was für alle Fälle einen höheren netto-KEA_{fossil&nuklear} zur Folge hat.

Kohlekraftwerk und Mitverbrennung

Prinzipiell weist ein Braunkohlekraftwerk sowohl einen hohen Verbrauch an fossiler Energie als auch hohe Emissionen an Treibhausgasen auf. Insofern sollte der politisch anvisierte Ausstieg aus der Braunkohleverbrennung aus Aspekten des Klimaschutzes schnellstmöglich durchgeführt werden. Jedoch kann nicht direkt von einer Ökobilanz der Braunkohleverbrennung auf die Ökobilanz der Klärschlammmitverbrennung im Braunkohlekraftwerk geschlossen werden. Das Kohlekraftwerk und somit auch die Mitverbrennung haben mit 33 % einen hohen elektrischen Wirkungsgrad gegenüber der Monoverbrennung mit nur 14 %. D. h. in Bezug auf die Verstromung von entwässertem Klärschlamm ist die Mitverbrennung, so lange sie noch praktiziert wird, energetisch die bessere Variante der Klärschlammverbrennung. Folgende Überlegung begründet die Gutschrift des Stroms als Substitution von einem Braunkohle-Strommix:

Die Mitverbrennung von Klärschlamm ist bezogen auf den KEA und das GWP relativ neutral, denn Klärschlamm ist ein nicht-fossiler Brennstoff und wird in nicht-fossiles CO₂ umgewandelt. Sie verbraucht im Kraftwerk Kapazität bzw. erzeugt ein Energieäquivalent. Die Kapazität bzw. das Energieäquivalent würde beim Wegfall der Mitverbrennung durch den fossilen Brennstoff (zusätzliche Braunkohle) genutzt/erzeugt werden, welche in fossiles CO₂ umgewandelt wird.

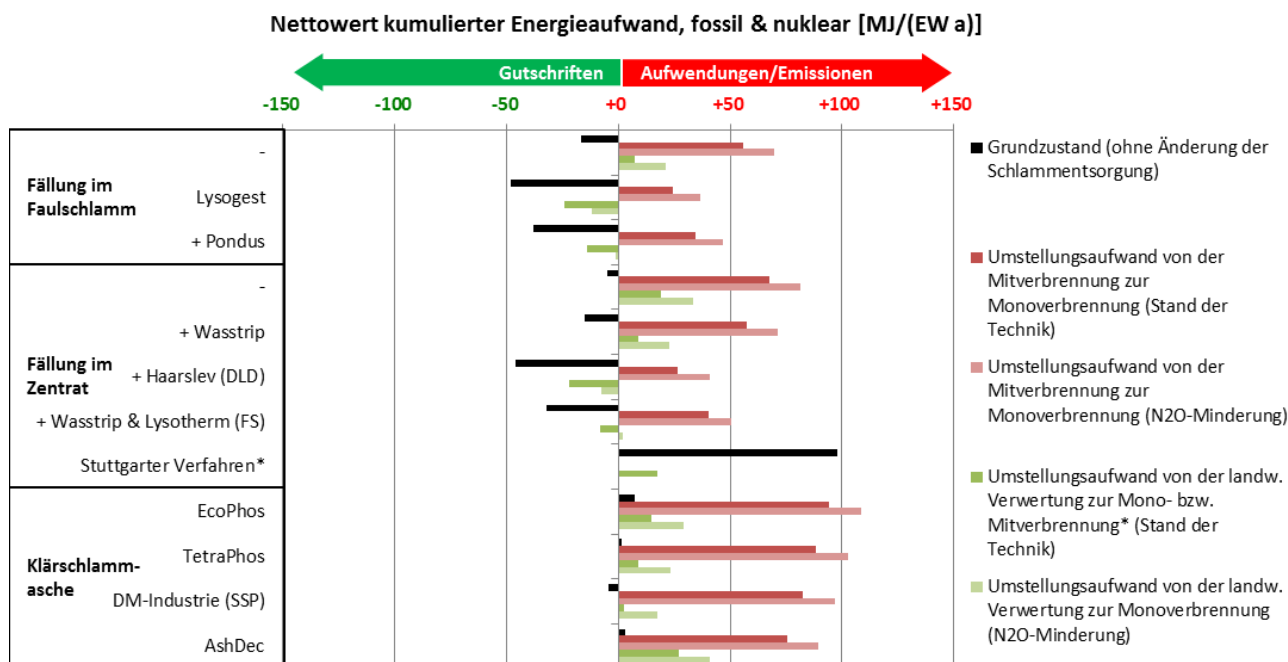
Konsequenterweise ist die Mitverbrennung von Klärschlamm im Kraftwerk energetisch und auch in Bezug auf das GWP eine sehr sinnvolle Form der Klärschlamm Entsorgung. Das erscheint mitunter paradox und ist auch dadurch begründet, dass die Braunkohleverbrennung eine hinsichtlich des Aufwands an fossiler Energie und des GWP eine sehr kritische Form der Energieerzeugung ist. Letztlich würde ein konsequenter Ausstieg aus der Braunkohle den Bau und Betrieb von Klärschlammmonoverbrennungsanlagen erfordern und im weiteren Kontext wie z. B. in Deutschland zwar netto-Entlastungen hinsichtlich des GWP mit sich bringen, allerdings nicht mit Blick auf die Klärschlamm Entsorgung.

Andere Mitverbrennungsoptionen wie bei der Müllverbrennung oder in Zementwerken haben ebenfalls nicht die elektrische Effizienz eines Kraftwerkes und sind energetisch eher der Monoverbrennung ähnlich, d. h., dass sich diese Aussagen lediglich auf eine Mitverbrennung in einem Braunkohlekraftwerk beziehen.

Bei der Anwendung der Verfahren im Hinblick auf die denkbaren Umstellungen in der Klärschlamm Entsorgung werden die jeweiligen Verfahrensparameter wie der Glühverlust und der TR nach der Entwässerung berücksichtigt (vgl. Abbildung 6-17). Nach den Vorgaben der (AbfKlärV, 2017) erfordern sämtliche Verfahren (mit Ausnahme des Stuttgarter Verfahrens) die Schlamm Entsorgung via einer Monoverbrennung, da sie die geforderten Quoten der neuen Klärschlammverordnung voraussichtlich nicht erreichen (AbfKlärV, 2017). In Bezug auf die Mitverbrennung überwiegt der Umstellungsaufwand i. d. R. den Energieaufwand/-nutzen der Verfahren, sodass alle Ansätze trotz Gutschrift für den gewonnenen P-Dünger netto einen Aufwand bezüglich der kumulierten Energie aufweisen. Dieser ist für die Verfahren mit der Kombination einer verstärkten Energierückgewinnung z. B. durch eine zusätzliche Hydrolyseeinheit auf den Kläranlagen deutlich reduziert. Im Vergleich zum Stuttgarter Verfahren weisen die Asche-Verfahren einen ähnlichen KEA_{fossil&nuklear} auf, sofern eine Monoverbrennung nicht bereits existiert.

Aus Sicht des Kläranlagenbetreibers stellt die Monoverbrennung am Standort der Kläranlage natürlich eine zusätzliche Energiequelle dar, die im Falle der Entsorgung im Kraftwerk für ihn nicht nutzbar wäre.

Abbildung 6-17: Nettowert des kumulierten nicht-erneuerbaren Energieaufwands unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung

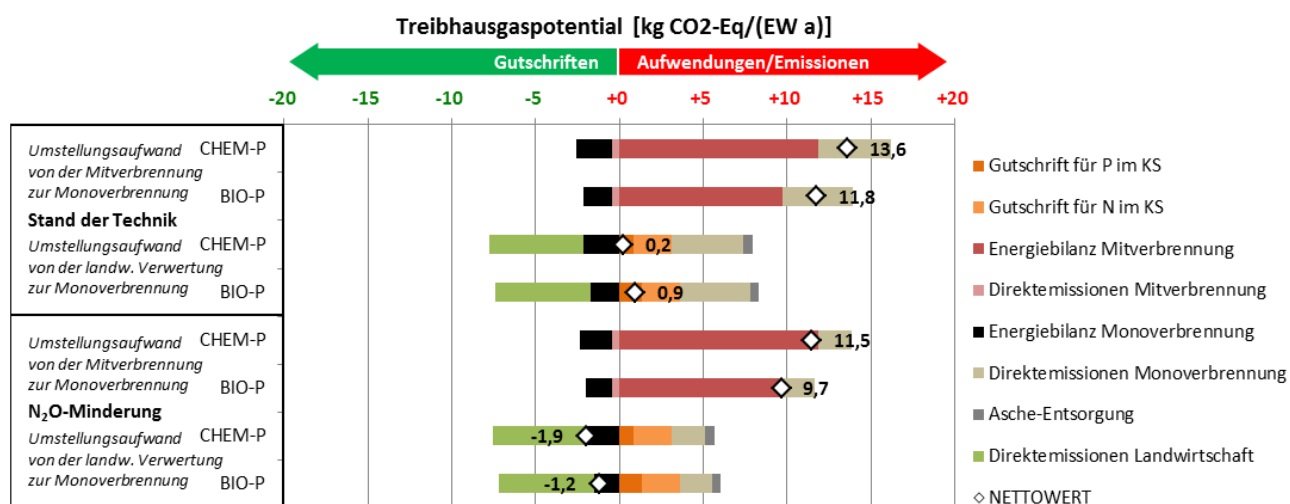


Nach Vorgaben der AbfKlärV, inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Treibhausgaspotential (GWP)

Beim Umstellungsaufwand hinsichtlich des Treibhausgaspotentials sind neben der energetischen Effizienz der Entsorgungswege die mit ihnen verbundenen Direktmissionen relevant. Da es sich beim CO₂ aus der Klärschlammverbrennung um nicht-fossiles CO₂ handelt, ist dies für das GWP nicht relevant. Die Direktmissionen gehen allesamt auf die N₂O-Emissionen zurück. Die Monoverbrennung weist gegenüber der Mitverbrennung aufgrund der Verbrennungstemperatur vergleichsweise hohe N₂O-Emissionen auf (vgl. Abbildung 6-18 bzw. im Anhang Kapitel 15.6 und 15.7), was das netto-GWP bei einer Umstellung von der Mit- zur Monoverbrennung zusätzlich erhöht. Aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung folgen zwar leicht höhere N₂O-Emissionen als aus der Monoverbrennung, zugleich wird aber ein geringer Anteil an konventionellem N-Dünger substituiert, durch welchen ähnlich hohe Emissionen bei seiner Anwendung und durch seine zusätzlichen Produktion freigesetzt werden. Somit ergibt sich auch für die Umstellung von einer landwirtschaftlichen Verwertung zu einer Monoverbrennung ein, wenn auch geringer, netto-GWP-Aufwand. Für den Fall, dass gezielt Maßnahmen zur Minderung von N₂O-Emissionen bei der Monoverbrennung nachgeschaltet werden, reduziert sich der Umstellungsaufwand. In Bezug auf die Umstellung von einer landwirtschaftlicher Verwertung zu einer Monoverbrennung ergibt sich sogar eine netto-GWP-Entlastung (vgl. Abbildung 6-18).

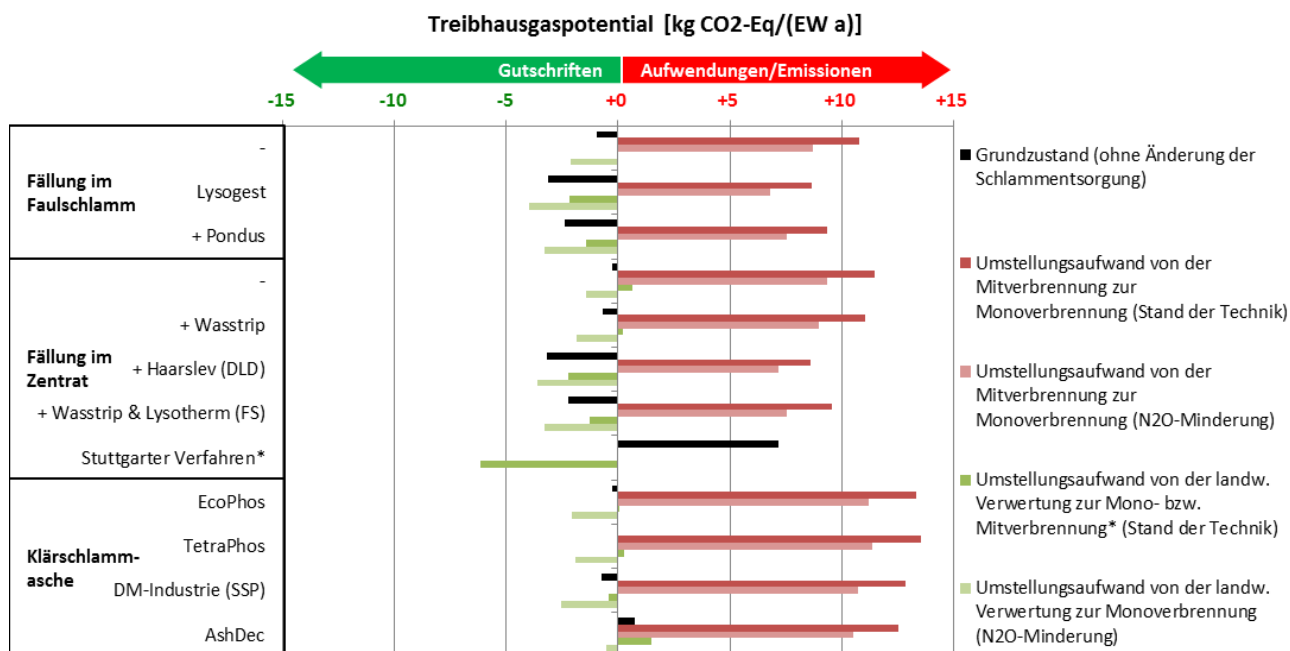
Abbildung 6-18: Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf das Treibhausgaspotential



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 6-19 zeigt die Auswirkung auf das Treibhausgaspotential für den Aufwand der Umstellung auf eine Monoverbrennung inkl. der Phosphatrückgewinnungsverfahren. Für alle Verfahren entsteht durch den zusätzlichen Umstellungsaufwand gegenüber der Mitverbrennung ein deutlich höheres GWP mit ca. 10 kg CO₂-Eq/(EW a). Das GWP des Stuttgarter Verfahrens weist im Fall „mit Mitverbrennung im Kraftwerk“ ein geringeres GWP auf als die Umstellung zur Monoverbrennung auf. Gegenüber der landwirtschaftlichen Verwertung ist der Umstellungsaufwand hinsichtlich des GWP nahezu neutral und hängt stark vom angewendeten Verfahren ab.

Abbildung 6-19: Nettowert des Treibhausgaspotentials unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung



Nach Vorgaben der AbfKlärV, inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Dünger mix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

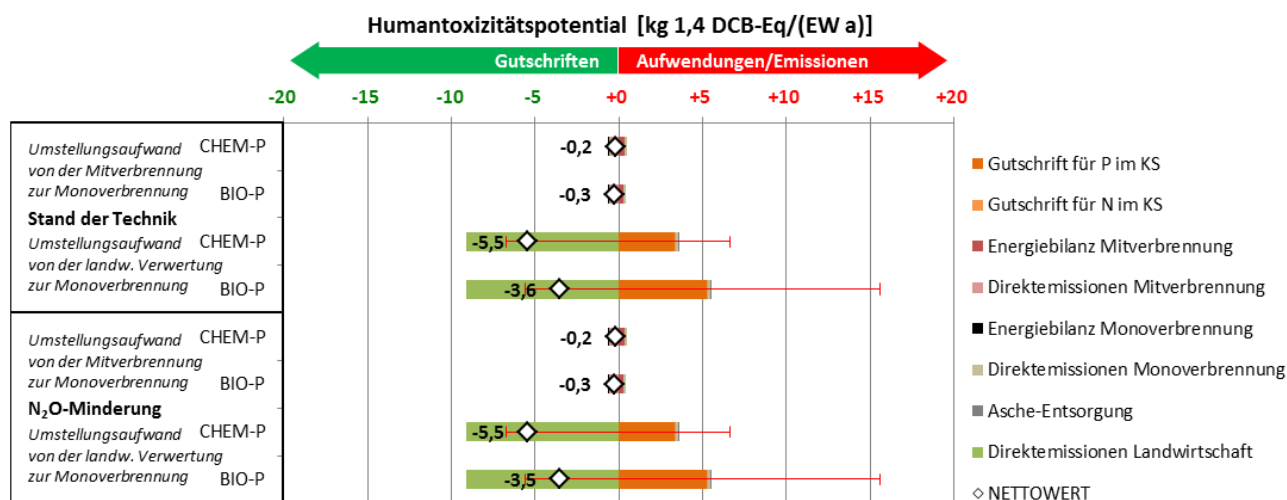
Durch Maßnahmen zur Minderung der N₂O-Emissionen kann das GWP im Durchschnitt um etwa 2 kg CO₂-Eq/(EW a) gesenkt werden, was einer Abnahme um 20 % bezogen auf den Referenzfall Monover-

brennung entspricht. Der $KEA_{\text{fossil\&nuklear}}$ erhöht sich dagegen um etwa 12 MJ/(EW a), was einer Zunahme um 25 % bezogen auf den Referenzfall Monoverbrennung entspricht.

Humantoxizitätspotential (HTP)

Abschließend wird der Umstellungsaufwand bezüglich des HTP, das vorwiegend durch die Emissionen der Schwermetalle in den Ackerboden beeinflusst ist, diskutiert. Die Energiebilanzen spielen im HTP eine untergeordnete Rolle, denn hierfür sind lediglich die Direktmissionen maßgeblich. Die Umstellung von einer Mit- auf eine Monoverbrennung reduziert das Humantoxizitätspotential um etwa 0,2 bis 0,3 kg 1,4 DCB-Eq/(EW a), da für die Monoverbrennung eine bessere Abgasreinigung bezüglich der Quecksilber-Emissionen angenommen wird als im Kraftwerk (vgl. Anhang Kapitel 15.7).

Abbildung 6-20: Umstellungsaufwand zur Monoverbrennung auf das Humantoxizitätspotential



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

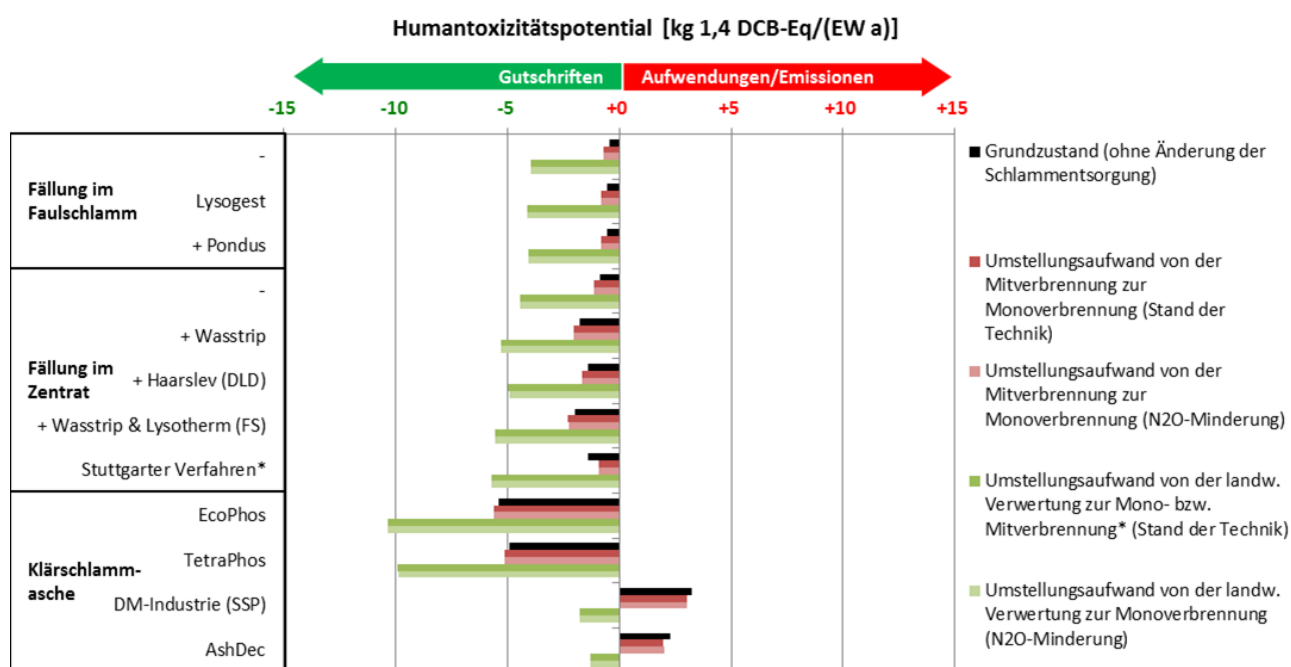
Hinsichtlich der landwirtschaftlichen Verwertung wirken sich die Schwermetall-Emissionen aus dem Klärschlamm in den Ackerboden auf das HTP aus. Für den Fall der Umstellung auf die Monoverbrennung entfällt dies, jedoch muss durch den Wegfall des Klärschlammes in der landwirtschaftlichen Verwertung dieser durch einen konventionellen Dünger ersetzt werden. Äquivalent zu den Wirkungsfaktoren des Phosphats im Klärschlamm (vgl. Anhang Kapitel 15.8) müssen daher die Aufwendungen für einen konventioneller P-Dünger mit anderen Schwermetallfrachten berücksichtigt werden. Damit ergibt sich eine netto-HTP-Reduktion von 5,5 bzw. 3,5 kg 1,4 DCB-Eq/(EW a), welche primär von dem düngewirksamen P im Klärschlamm und der Substitution der P-Dünger abhängt.

Die Fehlerbalken in Abbildung 6-20 verdeutlichen wiederum die Relevanz des Cadmiumgehaltes im konventionellen P-Dünger. Sollte aufgrund des Wegfalls der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ein konventioneller P-Dünger mit einem hohen Cd-Gehalt als Ausgleich zum Einsatz kommen, ist mit einer netto-Erhöhung des HTP zu rechnen. Im Hinblick auf die Gewinnung der P-Rezyklate (vgl. Abbildung 6-21: P-Rezyklate gegenüber der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung) heben sich die Fehlerbalken durch die Schwankungen in den Cadmiumgehalten der konventionellen P-Dünger aus dem Vergleich in Abbildung 6-13 (P-Rezyklate gegenüber konventionellen P-Düngern) und Abbildung 6-20 (konventionelle P-Dünger gegenüber landwirtschaftlicher Klärschlammverwertung) gegenseitig auf.

Abbildung 6-21 zeigt den Umstellungsaufwand mit der Auswirkung auf das Humantoxizitätspotential. Prinzipiell ergibt sich für die Rezyklate auf Struvitbasis und die potentiellen Dünger aus technischer Phosphorsäure eine HTP-Gutschrift, da diese Dünger wesentlich geringer mit (HTP-relevanten) Schwermetallen kontaminiert sind als konventionelle Dünger. Beim Umstellungsaufwand von der Mit-

verbrennung auf die Monoverbrennung verringert sich das HTP durch die Verminderung der Quecksilberemissionen in der Monoverbrennung gegenüber dem Kraftwerk. Bei der Umstellung von der landwirtschaftlichen Verwertung auf die Monoverbrennung verringert sich das Humantoxizitätspotential nochmals deutlich, da die Schwermetalle im Klärschlamm nicht auf die Ackerböden verteilt werden. Die netto-HTP-Gutschrift hängt darüber hinaus von der Rückgewinnungsrate ab. So ist das HTP für die Verfahren EcoPhos und TetraPhos am geringsten, denn eine hohe Rückgewinnungsrate bewirkt eine hohe Substitutionsrate an konventionellen Düngemitteln wodurch Schwermetalleinträge in die Ackerböden verringert werden können. Für die direkte Verwertung der Klärschlammasche in der Düngemittelindustrie bzw. im AshDec-Verfahren, in dem keine Abreicherung bzw. nur geringe Abreicherungsrate für Schwermetalle erreicht werden, ist die HTP-Gutschrift bei der Umstellung von der landwirtschaftlichen Verwertung auf die Monoverbrennung deutlich geringer. Der Grund hierfür liegt in der Substitution der P-Dünger mit einer geringeren Wirksamkeit des Phosphats aus dem Klärschlamm und der Verringerung des Eintrags entsprechender Schwermetallfrachten aus konventionellen Düngemitteln.

Abbildung 6-21: Nettowert des Humantoxizitätspotentials unter Berücksichtigung des Umstellungsaufwands zur Monoverbrennung



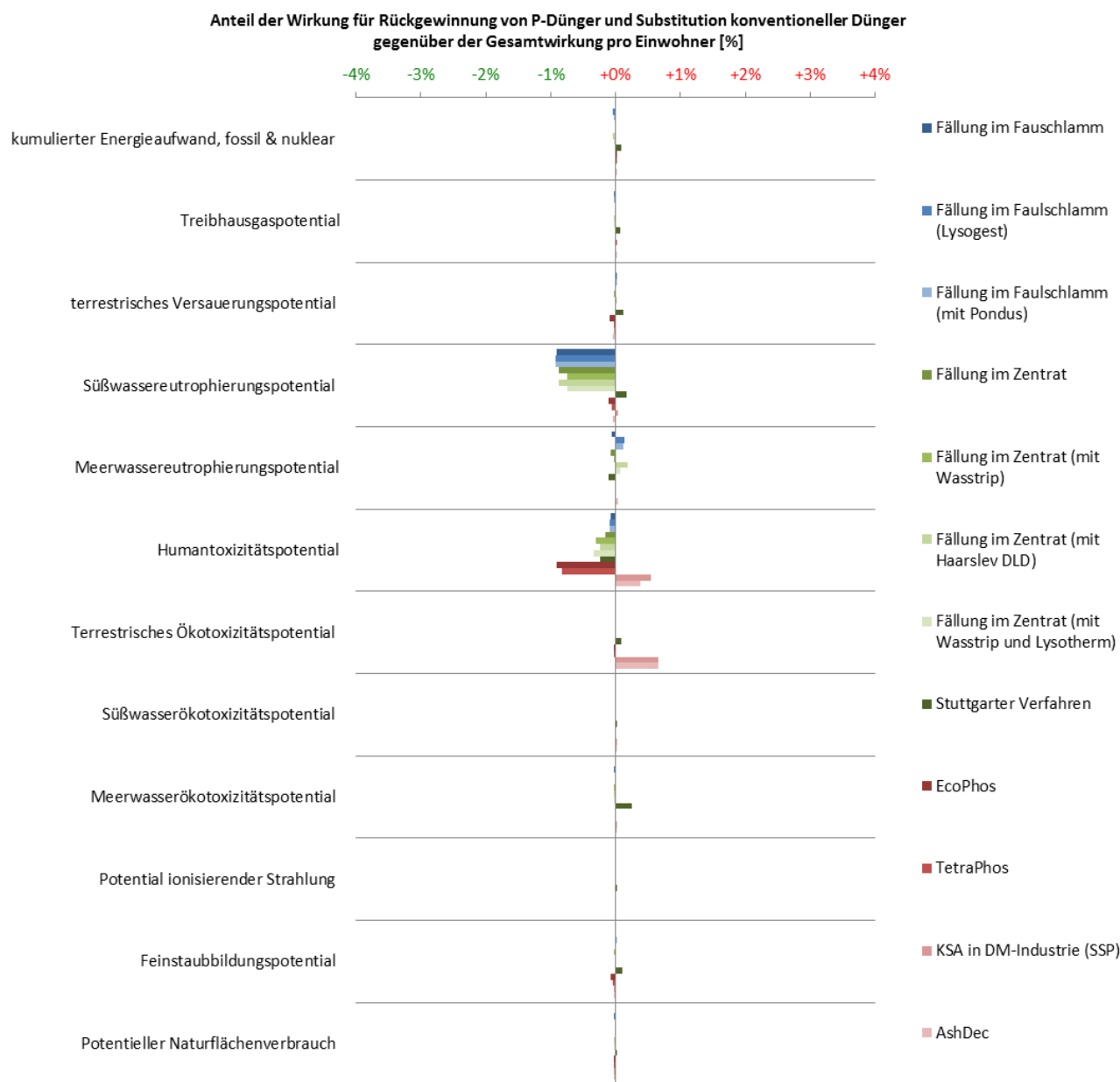
Nach Vorgaben der AbfKlärV, inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

6.3.4 Normalisierung

Die Normalisierung dient der Betrachtung der Ergebnisse in einem größeren Kontext und zugleich der Überprüfung der Ergebnisse im Hinblick auf ihre Plausibilität. Abbildung 6-22 zeigt die Normalisierung der Ergebnisse für jede Wirkungskategorie pro Einwohner der P-Rückgewinnungsverfahren. Die Normalisierung zeigt für die meisten Wirkungskategorien nur geringe Veränderungen von zumeist weit weniger als +/- 0,1 %. Die großtechnisch umgesetzten Struvitfällungsverfahren in BIO-P-Kläranlagen tragen zu einem verminderten Süßwassereutrophierungspotential um bis zu 1 % bei. Für den Fall der Herstellung von Dünger aus zurückgewonnener technischer Phosphorsäure kann das Humantoxizitätspotential durch die Substitution konventioneller P-Dünger ebenfalls um bis zu 1 % reduziert werden. Hinsichtlich des terrestrischen Ökotoxizitätspotentials sind insbesondere die Emissionen von Kupfer und Zink relevant. Diese Schwermetalle werden bei der direkten Nutzung der Klär-

schlammmasche in der Düngemittelindustrie oder beim AshDec-Verfahren nicht bzw. nur unzureichend aus den Düngern entfernt.

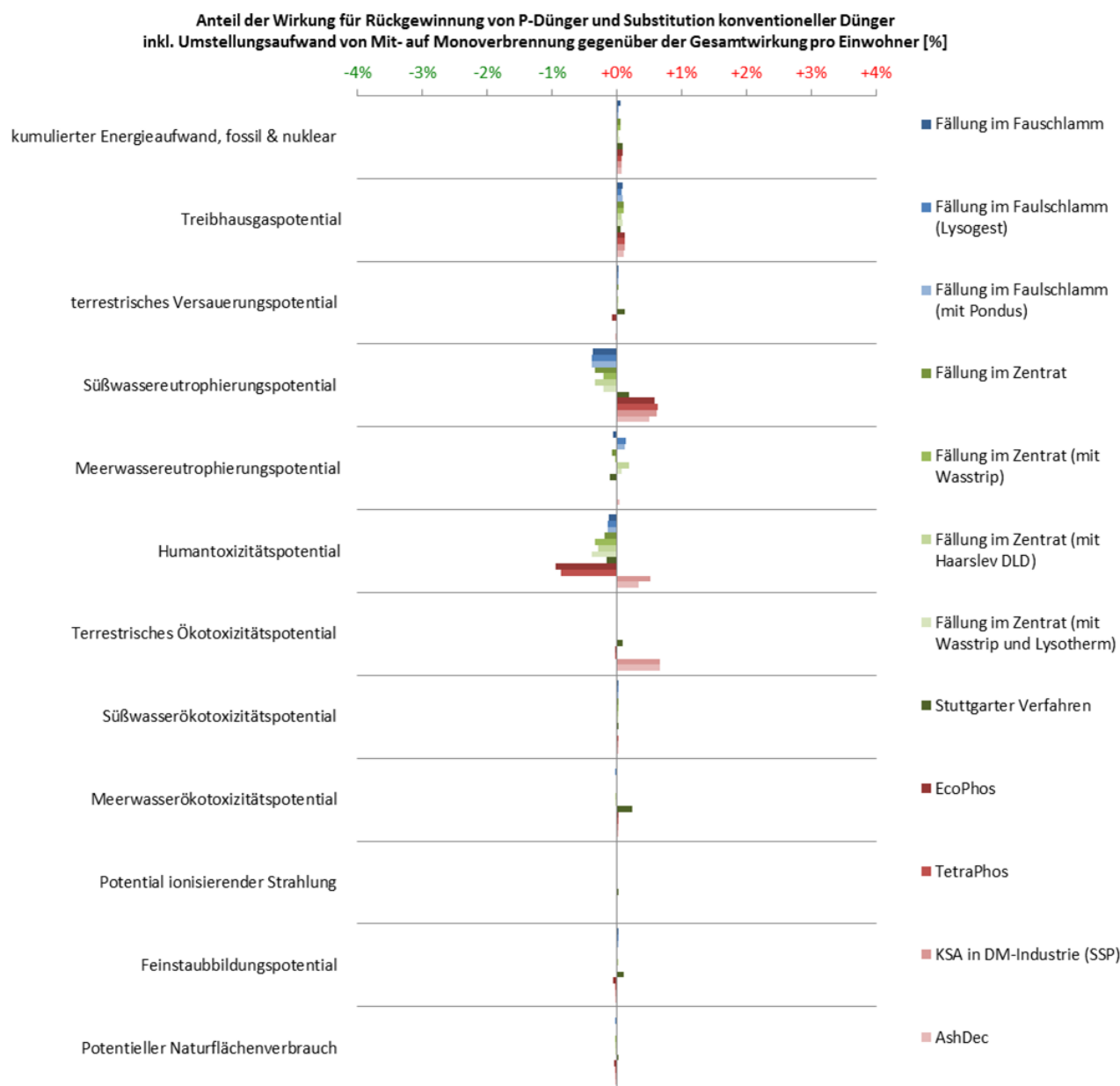
Abbildung 6-22: Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren



Normalisierungsfaktoren vgl. Kapitel 5.1.6. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 6-23 zeigt die Normalisierung für die Verfahren inkl. dem Umstellungsaufwand von einer Mit- zu einer Monoverbrennung (wie bereits in Kapitel 6.3.3. diskutiert). Der normalisierte kumulierte Energieaufwand und das normalisierte Treibhausgaspotential sind in dieser Betrachtung etwas höher (etwa + 0,1 % normalisiert). Der Anstieg im Süßwassereutrophierungspotential wird durch die P-Emissionen bei der Energieproduktion begründet, welche faktisch unrealistisch erscheinen, allerdings nicht geprüft werden können.

Abbildung 6-23: Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren inkl. dem Umstellungsaufwand von der Mit- zur Monoverbrennung



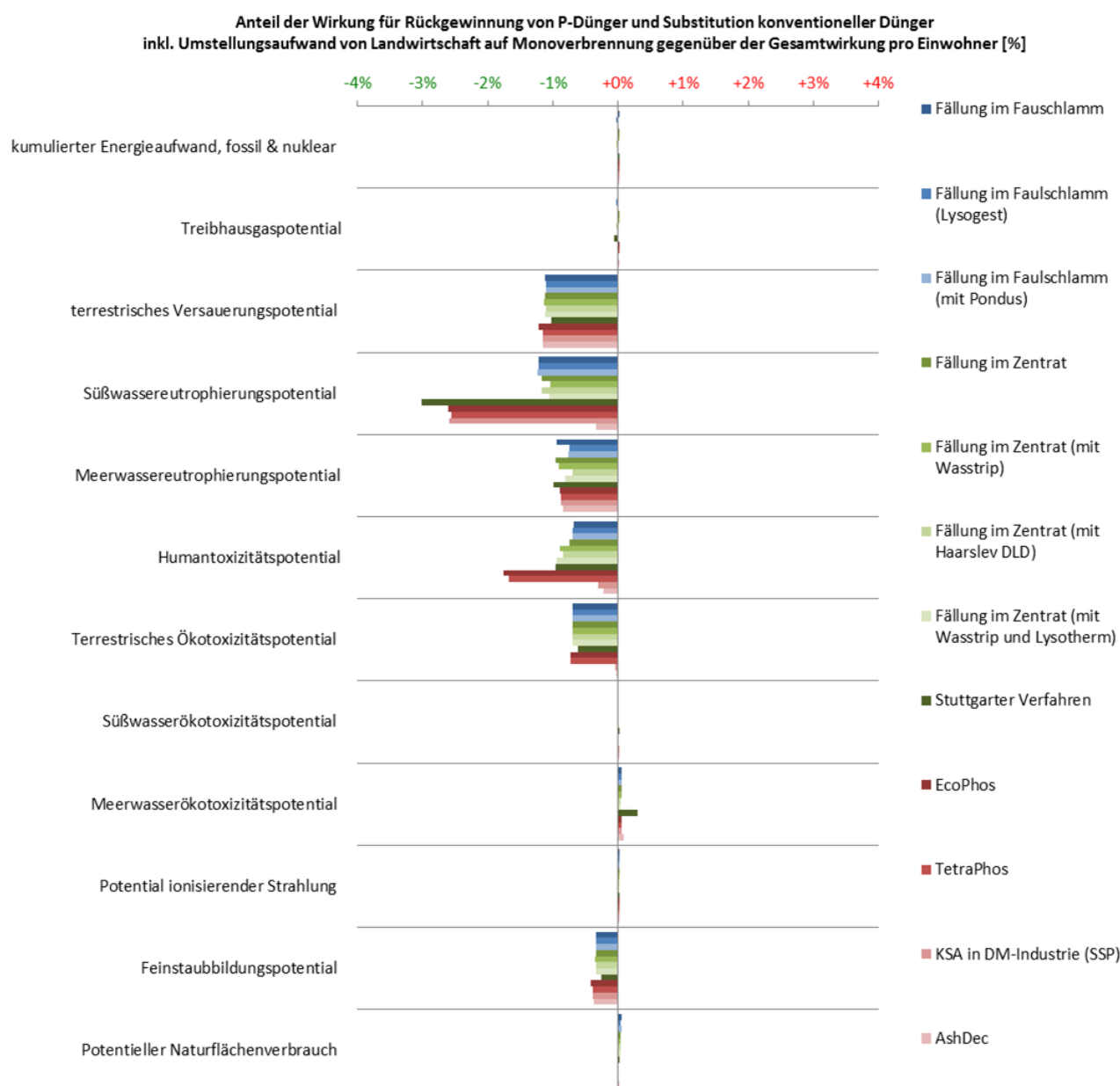
Normalisierungsfaktoren vgl. Kapitel 5.1.6. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Bezüglich der Umstellung von der landwirtschaftlichen Verwertung auf eine Monoverbrennung (vgl. Abbildung 6-24) gibt es für mehrere Wirkungskategorien ein deutlicheres Entlastungspotential. Die Umstellung führt im Rahmen des Systems¹⁵ zu einer Verringerung der Ammoniak-Emissionen in der Landwirtschaft. Durch die für die landwirtschaftliche Nutzung geringe Gutschrift des Stickstoffs aus dem Klärschlamm und den entsprechend hohen Ammoniak-Emissionen, wirkt sich die Umstellung entlastend hinsichtlich des terrestrischen Versauerungspotentials und des Feinstaubbildungspotentials aus. Ebenso verringern sich im Rahmen des Systems generell die N-Emissionen in die Umwelt und

¹⁵ De facto werden andere organische Dünger mit hohen N-Gehalten weiter appliziert, welche bedeutend höhere N-Emissionen verursachen

somit auch das Meerwassereutrophierungspotential. Bezüglich des Süßwassereutrophierungspotentials ergeben sich insbesondere bei den Verfahren, welche mit CHEM-P-Klärschlämmen bilanziert wurden, höhere Entlastungen, da das Phosphat in einer wirksameren Form dem Ackerboden zugeführt wird und somit auch mehr konventioneller P-Dünger substituiert werden kann. Die Verringerung des Eintrages von Kupfer und Zink in den Ackerboden durch den Austieg aus der Klärschlammdüngung wird in der Kategorie terrestrisches Ökotoxizitätspotential deutlich sichtbar. In der Wirkungskategorie Humantoxizitätspotential trägt darüberhinaus die Verringerung des Eintrages von Cadmium in den Ackerboden durch die Substitution des konventionellen Düngers insb. mit den Rezyklaten aus den Verfahren EcoPhos und TetraPhos zu einer relevanten potentiellen Wirkungsminde rung bei.

Abbildung 6-24: Normalisierung der Wirkung je Wirkungskategorie pro Einwohner auf Basis der Normalisierungsfaktoren inkl. des Umstellungsaufwands von der landwirtschaftlichen Verwertung zur Monoverbrennung



Normalisierungsfaktoren vgl. Kapitel 5.1.6. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

6.4 Interpretation

6.4.1 Umweltwirkung der P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser

Die Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad durch die Fällung im Faulschlamm, im Zentrat oder aus der Klärschlammasche kann innerhalb der Lebenszyklusperspektive mit Umweltentlastungen einhergehen. Prinzipiell sind verschiedene Ansätze verfügbar, die die Umweltfolgen resultierend aus z. B. dem fossilen Energieaufwand, dem Treibhausgaspotential, dem Süßwassereutrophierungspotential oder dem Humantoxizitätspotential verringern (vgl. Tabelle 6-10). In Abhängigkeit von diversen Faktoren wie der zu entsorgenden Schlammmenge, dem Biogasertrag, dem gewonnenen und substituierten Dünger, den Nebenprodukten und der Verringerung der Rückbelastung kann der zusätzliche Energie- und Chemikalienaufwand für die P-Rückgewinnungsverfahren diese ökologisch rechtfertigen.

Tabelle 6-10: Umweltwirkungen verschiedener P-Rückgewinnungsansätze aus kommunalem Abwasser je Wirkungskategorie

Wirkungskategorie		Rückgewinnungsrate ¹	KEA	GWP	TAP	FEP	MEP	HTP	TETP	FETP	METP	IRP	PMFP	NLTP
Einheit	je (EW a)		MJ	kg CO ₂ -Eq	g SO ₂ -Eq	g P-Eq	g N-Eq	kg 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g 1,4 DCB-Eq	g U235-Eq	g PM10-Eq	cm ²
Fällung im Faulschlamm	- ²	7 % ³	-16,8	-1,0	-4,0	-3,8	-6,2	-0,4	0,0	-0,6	-0,9	-24	-1,3	-3,1
	Lysogest ²	9 %	-48,2	-3,1	+2,0	-3,8	+13,6	-0,6	-0,2	-1,1	-1,8	-101	-0,5	-6,1
	+ Pondus ²	9 %	-37,9	-2,4	+2,6	-3,8	+12,0	-0,5	-0,1	-0,7	-1,4	-88	+0,0	-4,2
Fällung im Zentrat	- ²	15 % ³	-5,0	-0,3	-4,3	-3,6	-7,6	-0,9	-0,4	-0,3	-0,7	-33	-1,4	-2,3
	+ Wasstrip ²	30 %	-15,1	-0,7	-8,3	-3,1	-2,4	-1,8	-0,9	-0,8	-1,6	-69	-2,9	-5,4
	+ Haarslev (DLD) ²	22 %	-46,0	-3,2	+3,6	-3,6	+18,2	-1,4	-0,8	-1,0	-2,3	-165	-0,7	-6,8
	+ Wasstrip & Lysotherm (FS) ²	34 %	-32,2	-2,2	-1,7	-3,1	+7,2	-2,0	-1,0	-1,1	-2,1	-117	-1,6	-8,4
	Stuttgarter Verfahren	35 %	+98,2	+7,2	+40,1	+0,7	-11,2	-1,4	+6,9	+42,3	+21,3	+335	+14,5	+6,4
Klärschlammasche	EcoPhos	98 %	+7,9	-0,2	-30,6	-0,4	-1,0	-5,4	-2,5	-8,3	-0,1	-111	-11,1	-9,7
	TetraPhos	89 %	+1,6	+0,1	-10,6	-0,2	-0,3	-4,9	-2,5	-0,5	-0,1	-107	-6,8	-9,0
	DM-Industrie (SSP)	100 % ⁴	-4,4	-0,7	-9,0	+0,1	-0,4	+3,2	+54,6	+2,2	+0,3	-132	-3,1	-6,7
	AshDec	98 %	+3,2	+0,8	-13,7	-0,2	+4,0	+2,3	+54,8	+3,9	+2,0	-103	-4,8	-6,7

¹ Rückgewinnungsrate berechnet bezogen auf Rohschlamm für Faulschlamm- und Zentrat-Verfahren bzw. auf Klärschlammasche für Klärschlammascheverfahren; ² Rückgewinnung (weitgehend) limitiert auf BIO-P-Kläranlagen; ³ Rückgewinnungsrate variabel für alle Faulschlamm- und Zentrat-Verfahren abhängig von der P-Konzentration im Schlammwasser, siehe Kapitel 6.3.2.; ⁴ begrenzte Anwendbarkeit auf Klärschlammaschen aus 1-2 Monoverbrennungsanlagen

Inkl. Gutschrift der Produktmengen entsprechend dem deutschen P-Düngermix

Die in Tabelle 6-10 dargestellten Aufwendungen und Entlastungspotentiale beziehen sich ausschließlich auf das angenommene Referenzsystem mit einer Klärschlammentsorgung via einer Monoverbrennung. Für Klärschlämme die derzeit in Kraftwerken mitverbrennen ist im Rahmen der Bilanzgrenzen mit einer Erhöhung des KEA um 70 bis 100 MJ/(EW a) und einer Erhöhung des GWP um 10 bis 13 kg

CO₂-Eq/(EW a) zu rechnen (vgl. Kapitel 6.3.3). D. h. der Bau und Betrieb von zusätzlichen Monoverbrennungsanlagen alleinig aus Gründen der P-Rückgewinnung erhöht den Aufwand für die P-Rückgewinnung deutlich und übersteigt den Aufwand der konventionellen P-Düngemittelproduktion.

Die Ansätze unterscheiden sich z. T. im Hinblick auf die Rückgewinnungsraten, die Effekte in der Kläranlage bzw. in der Schlamm Entsorgung und hinsichtlich der Energie- und Chemikalienverbräuche. Prinzipiell können die folgenden Rückschlüsse aus der Ökobilanz gezogen werden:

- ▶ **Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung):** die Struvitfällung im Faulschlamm wird hinsichtlich aller Wirkungskategorien als umweltneutral bzw. umweltentlastend bewertet. Die Rückgewinnungsraten bewegen sich in Abhängigkeit der ortho-Phosphatkonzentration zwischen 5 und 15 % (7 % im Referenzfall). Die Rückgewinnungsrate des Verfahrens ist durch die kombinierten Fällungs- und Ausschleuseraten von etwa 35 % bezogen auf die ortho-Phosphatkonzentration im Zulauf zur Fällung begrenzt. Im Hinblick auf die Vorgaben der AbfKlärV (2017) stellt das Verfahren keinen adequate Ansatz dar, da Struvit in den Klärschlamm gefällt wird und die Phosphorkonzentration im Klärschlamm sich durch das Verfahren nicht signifikant ändert (AbfKlärV, 2017). Ausschlaggebend für die Verfahrensimplementierung sind für den Kläranlagenbetreiber die verbesserte Entwässerbarkeit, die Verringerung des Polymerbedarfs, die Reduktion der P- (und N-) Rückbelastung sowie ggf. die Vermeidung von Struvitinkrustationen. Diese Ersparnisse rechtfertigen i. d. R. den Energie- und Chemikalienaufwand des Verfahrens. Das Struvit ist ein Nebenprodukt des Verfahrens.
- ▶ **Fällung im Faulschlamm in Kombination mit einer vorgeschalteten Hydrolyse:** In Kombination mit einer Hydrolyse vor der Faulung kann die P-Rückgewinnungsrate in der Struvitfällung im Faulschlamm geringfügig steigen (im Referenzfall von 7 auf 9 %, prinzipiell ebenfalls zwischen 5 und 15 %), die Energieeffizienz des Gesamtsystems steigt jedoch signifikant und das Treibhausgaspotential wird stark verringert. Die Ansätze sind hinsichtlich der meisten Wirkungskategorien umweltentlastend zu bewerten. Lediglich hinsichtlich der Wirkungskategorien terrestrisches Versauerungspotential, Meerwassereutrophierungspotential und ggf. Feinstaubbildungspotential sind zusätzliche potentielle Emissionen denkbar. Dies ist durch die erhöhte N-Rückbelastung der Hydrolyse begründet, welche sich in der Abwasserbehandlung auf erhöhte N-Ablaufwerte bzw. Ammoniakemissionen auswirken kann. In Verbindung mit einer Zentratbehandlung (Anamox oder N-Rückgewinnung) können diese potentiellen Emissionen wiederum verringert werden. Die Rückgewinnungsrate ist ebenso durch die kombinierte Fällungs- und Ausschleuserate von etwa 35 % begrenzt. Im Hinblick auf die (AbfKlärV, 2017) wird es schwierig mit den Ansätzen mit einer Hydrolyse eher kontraproduktiv, da zusätzlicher TR in der Faulung abgebaut wird und sich somit die P-Konzentration im entwässerten Klärschlamm trotz einer P-Rückgewinnung sogar durch den Bezug auf den verminderten TR erhöhen könnte.
- ▶ **Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung):** die Struvitfällung im Zentrat wird hinsichtlich aller Wirkungskategorien als umweltentlastend bewertet. Die Rückgewinnungsraten bewegen sich in Abhängigkeit der ortho-Phosphatkonzentration zwischen etwa 5 bis 25 %. Prinzipiell sind aufgrund der hohen kombinierten Fällungs- und Ausschleuserate von etwa 70 bis 95 % Rückgewinnungsraten von über 50 % denkbar. Das Verfahren stellt unter Berücksichtigung der in dieser Studie getroffenen Phosphatzulaufmengen zum Reaktor und unter Berücksichtigung der definierten P-Gehalte im entwässerten Klärschlamm von etwa 30-35 g P/kg TR im Hinblick auf die (AbfKlärV, 2017) keinen adequate Ansatz dar, da die Rückgewinnungsrate zu gering ist und die P-Konzentration im Klärschlamm auch über die Verringerung der P-Rückbelastung nicht ausreichend abgesenkt werden kann.
- ▶ **Fällung im Zentrat (mit forcierter Rücklösung vor der Faulung):** Die Struvitfällung im Zentrat mit einer forcierterter P-Rücklösung vor der Faulung (Wasstrip-Verfahren) wird eben-

falls hinsichtlich aller Wirkungskategorien als umweltentlastend bewertet. Die Rückgewinnungsrate erhöht sich gegenüber der Fällung im Zentrat ohne eine forcierte Rücklösung signifikant. Im vorliegenden Beispiel erhöht sich der zu behandelnde Volumenstrom durch das zusätzliche Schlammwasser. Im Hinblick auf die (AbfklärV, 2017) wird die P-Konzentration im Klärschlamm zwar entscheidend reduziert, jedoch unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen nicht ausreichend genug. Prinzipiell stellt eine forcierte P-Rücklösung vor der Faulung einen Ansatz dar, welcher eine höhere Rückgewinnungsrate ermöglicht. Inwieweit weiter entwickelte Ansätze die Zielvorgaben der (AbfklärV, 2017) erfüllen ist derzeit nicht prognostizierbar.

- ▶ **Fällung im Zentrat mit einer vorgeschalteten Hydrolyse:** In Kombination mit einer Hydrolyse vor der Faulung kann die Rückgewinnungsrate der Struvitfällung im Zentrat gesteigert werden ebenso wie die Energieeffizienz des Gesamtsystems, während das Treibhausgaspotential signifikant verringert werden kann. Nach den Berechnungen dieser Studie steigt durch eine Hydrolyse die Rückgewinnungsrate von 15 % auf 22 % an und in Kombination mit dem Wasstrip-Verfahren nimmt sie von 30 % auf 34 % zu. Hinsichtlich der Kriterien der (AbfklärV, 2017) erhöht der zusätzliche Abbaugrad in der Faulung die P-Konzentration im entwässerten Klärschlamm gegenüber der jeweiligen Fällung ohne eine Hydrolyse.
- ▶ **Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren):** Im Gegensatz zu den vorangegangenen Verfahren ist das Stuttgarter Verfahren nicht auf eine BIO-P-Elimination limitiert. Zusätzlich zielt das Verfahren ausschließlich auf die P-Rückgewinnung und nicht wie die vorangegangenen Verfahren auf weitere positive Effekte im Hinblick auf die Schlammbehandlung und -entsorgung ab. Faktisch erhöhen sich die potentiellen Umweltwirkungen in vielen Wirkungskategorien, so z. B. hinsichtlich des Energieaufwandes oder des Treibhausgaspotentials. Das erzeugte Rezyklat rechtfertigt den hohen Chemikalienaufwand aus energetischer Sicht oder hinsichtlich des Treibhausgaspotentials nicht. Es ergibt sich somit ein zusätzlicher netto-Aufwand von etwa 100 MJ/(EW a) bzw. von etwa 7 kg CO₂-Eq/(EW a), auch wenn das zurückgewonnene Produkt einen konventioneller P-Dünger aus der Primärproduktion substituiert. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren können mit diesem Verfahren die Vorgaben der (AbfklärV, 2017) eingehalten werden.
- ▶ **Rückgewinnung von technischer Phosphorsäure aus der Klärschlammasche:** Die Rückgewinnung technischer Phosphorsäure aus Klärschlammasche wird für das EcoPhos- und das TetraPhos-Verfahren hinsichtlich der meisten Wirkungskategorien als umweltentlastend bewertet. Bezüglich der Verfahren sind lediglich beim Energieaufwand und z. T. beim Treibhausgaspotential minimal höhere Verbräuche im Vergleich zur konventionellen P-Düngemittelherstellung auszuweisen. Sofern der Vergleich mit der konventionellen Herstellung technischer Phosphorsäure erfolgt weisen beide Verfahren in diesen Wirkungskategorien ebenfalls ein Entlastungspotential auf. Die Herstellung von Nebenprodukten (wie u. a. einer CaCl₂-Lösung oder die Rückgewinnung einer Fe-/AlCl₃-Lösung, welche den Grünsalz-Bedarf der Kläranlage reduzieren würde) begünstigen das Umweltentlastungspotential der Verfahren. Insbesondere hinsichtlich des Humantoxizitätspotentials und des terrestrischen Ökotoxizitätspotentials weisen beide Verfahren ein deutliches Entlastungspotential auf, da die Verfahren eine technische saubere Phosphorsäure produzieren und hohe Rückgewinnungsraten (d. h. ein hohes Substitutionspotential von konventionellem P-Dünger) aufweisen.
- ▶ **Einsatz von Klärschlammasche in der konventionellen P-Düngemittelindustrie:** Der Einsatz von Klärschlammasche in der konventionellen P-Düngemittelindustrie stellt eine günstige, wenn auch mengenmäßig begrenzt anwendbare Form der P-Rückgewinnung dar. Die Umweltaufwendungen sind i. d. R. vertretbar. Lediglich im Fall der Toxizitätsindikatoren wurde eine zusätzliche potentielle Umweltbelastung berechnet, da sämtliche in der Klärschlammasche ent-

haltetenen Schwermetalle im Produkt verbleiben und somit dem Ackerboden zugeführt werden.

- **Thermochemische Behandlung der Klärschlammmasche im AshDec-Verfahren:** Das Ash-Dec-Verfahren hat prinzipiell eine ähnliche Umweltwirkung verglichen mit dem Einsatz der Klärschlammmasche in der konventionellen P-Düngemittelindustrie. Im Fall der Toxizitätsindikatoren wurde ebenso eine zusätzliche potentielle Umweltbelastung berechnet, da Schwermetalle zum Teil im Produkt verbleiben.

6.4.2 Schlussfolgerungen

- **Integrierte P-Rückgewinnung in den Kläranlagen (Wasserphase):** Sofern Struvit nicht von selbst direkt in der Klärschlammbehandlung ausfällt, ist die Rückgewinnung insbesondere für höhere Rückgewinnungsraten mit Aufwendungen verbunden. Diese Aufwendungen sind verglichen mit der konventionellen P-Düngemittelindustrie verhältnismäßig hoch, da pro „kg Phosphat“ wesentlich größere und inhomogenere Volumenströme (Klärschlamm) behandelt werden müssen als bei der Verarbeitung von Rohphosphat oder Phosphorsäure. Zwangsläufig sind Verfahren, welche einen großen Volumenstrom behandeln, bzgl. des Energie- und Chemikalienaufwandes und auch bezüglich der ökologischen Umweltfolgen bezogen auf das rückgewonnenene Phosphat i. d. R. aufwendiger als die Verfahren der konventionellen P-Düngemittelindustrie. Nur wenn die Verfahren andere betriebliche Vorteile z. B. hinsichtlich der Klärschlammbehandlung bzw. -entsorgung (d. h. bezogen auf den großen und inhomogenen Volumenstrom) aufweisen, führt eine P-Rückgewinnung im Schlamm oder Zentrat zu Umweltentlastungen.
 - **Nachgeschaltete Rückgewinnung aus der Festphase bzw. Klärschlammmasche:** Die hier betrachteten Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche weisen im Vergleich zur konventionellen P-Düngemittelindustrie einen etwa neutralen Aufwand bezüglich des kumulierten Energieaufwands und Treibhausgaspotentials auf. Unterschiede zwischen den Verfahren sind vorwiegend bezüglich der Toxizitätsindikatoren durch den Verbleib der Schwermetalle im Produkt bzw. in separaten Abfällen auszuweisen. Faktisch sind auch mit der P-Rückgewinnung aus der Klärschlammmasche zunächst höhere Umweltaufwendungen gegenüber der P-Düngerherstellung aus Rohphosphat verbunden. Neben der geringeren Phosphatkonzentration in der Klärschlammmasche bewirken hohe Eisen- und Aluminiumgehalte in der Klärschlammmasche höhere Bruttoaufwendungen. Durch die Rückgewinnung von Nebenprodukten und die Valorisierung weiterer Matrixelemente neben dem Phosphat kann die Phosphatrückgewinnung aus der Klärschlammmasche gegenüber der konventionellen Düngemittelindustrie holistisch geringere netto-Umweltaufwendungen aufweisen.
 - **Operative Vorteile und Nebenprodukte sind ausschlaggebend für die Umweltwirkung:** Prinzipiell zeigt die Ökobilanz, dass eine P-Rückgewinnung aus dem Faulschlamm, dem Zentrat oder der Klärschlammmasche mit verschiedenen Umweltentlastungen verbunden sein kann. Im Falle der P-Rückgewinnung aus dem Zentrat und insbesondere aus dem Faulschlamm sind verschiedene Effekte in Bezug auf die Schlamm- und Abwasserbehandlung vordergründig für das Umweltentlastungspotential verantwortlich. Die P-Rückgewinnungsraten sind prinzipiell geringer und liegen für großtechnisch umgesetzte Verfahren bei etwa 5 bis 30 %.
- Im Hinblick auf die Klärschlammmasche begünstigt die simultane Rückgewinnung von Nebenprodukten das Umweltentlastungspotential der Verfahren. Die Verfahren erreichen durchgehend hohe Rückgewinnungsraten mit 80 % und mehr.
- **Lokale Gegebenheiten und vorhandene Infrastruktur:** Eine abschließende, eindeutige Empfehlung kann auf Basis der Ökobilanz nicht gegeben werden, da eine mögliche Implementierung stark von den lokalen Gegebenheiten abhängt wie z. B. der Art der Phosphateliminati-

on in den Kläranlagen (CHEM-P oder BIO-P) und dem Vorhandensein einer Monoverbrennung. Prinzipiell begünstigt der weitgehende Verzicht auf Fällmittel zur Phosphatelimination die Möglichkeiten zur Phosphatrückgewinnung auf der Kläranlage im Faulschlamm oder im Zentrat.

Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus der Klärschlammasche erfordern die Monoverbrennung von Klärschlamm, welche holistisch nicht eine optimale energetische Verwertung des Klärschlammes darstellt. Zudem führt die Verbrennungstemperatur der stationären Wirbelschicht um 850 °C zu erheblichen Lachgasemissionen, was ebenfalls mit Blick auf das Treibhausgaspotential eine zusätzliche Aufwendung darstellt. Werden diese Aufwendungen hinsichtlich des Betriebs der Monoverbrennungsanlagen in die Bilanz gegenüber der Mitverbrennung in die Ökobilanz einbezogen, sind hinsichtlich des kumulierten Energieaufwandes und des Treibhausgaspotentials zusätzliche Umweltaufwendungen gegenüber der konventionellen P-Düngemittelproduktion festzustellen. D. h., dass aus ökologischer Sicht der Ausbau der Monoverbrennung lediglich zu Zwecken hoher P-Rückgewinnungsraten aus der Klärschlammasche kritisch ist. Dies unterstreicht die Relevanz der Entsorgungswege im Hinblick auf die Umweltfolgen der Klärschlammbehandlung. Letztlich ist die Entscheidung über die zukünftige Klärschlamm Entsorgung nicht ausschließlich durch die P-Rückgewinnung, sondern durch die Entsorgungssicherheit begründet, welche ebenso durch andere politische Entscheidungen wie u. a. durch die Düngeverordnung oder den Wegfall des Betriebs von Kohlekraftwerken beeinflusst wird. Zudem sind die lokalen Randbedingungen und Gegebenheiten für die Auswahl einer lokal angepassten P-Rückgewinnungsstrategie entscheidend.

- **Geringe bzw. ggf. vernachlässigbare Aufwendungen bzw. Entlastungen für die P-Rückgewinnung im Gesamtkontext:** Die Normalisierung zeigt, dass die Effekte durch eine P-Rückgewinnung bezogen auf die gesamte Umweltwirkung pro Einwohner sehr gering sind und unter 1 % bzw. zumeist sogar unter 0,1 % liegen. Entlastungen ergeben sich für einige Verfahren insbesondere hinsichtlich des Süßwassereutrophierungspotentials und bezüglich des Humantoxizitätspotentials. Unter der Berücksichtigung des Umstellungsaufwandes von einer Mit- auf eine Monoverbrennung ergibt sich eine zusätzliche Belastung bezüglich der Wirkungskategorien kumulierter Energieaufwand und Treibhausgaspotential von etwa 0,1 %. Der Umstellungsaufwand von der landwirtschaftlichen Klärschlammaufbringung zur Monoverbrennung führt zu deutlicheren Entlastungen in den Indikatoren terrestrisches Versauerungspotential, Meerwassereutrophierungspotential und Feinstaubbildungspotential, welche aus der geringen Effizienz hinsichtlich des Stickstoffs bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung resultieren. Zudem verringern sich das Süßwassereutrophierungspotential (P-Effizienz) und das Human- sowie das terrestrische Ökotoxizitätspotential (Schwermetalle in der Umwelt).

6.4.3 Limitierungen der Studie

Analog zur Ökobilanz der konventionellen P-Düngemittelindustrie ist auch diese Studie prinzipiellen Limitierungen unterworfen. Neben den allgemeinen bereits diskutierten Limitierungen einer Ökobilanz (vgl. Kapitel 5.4.2) konnten einige spezifische Limitierungen identifiziert werden:

- **Asymmetrische Qualität der Input-Daten (Anlagen im Großmaßstab, Pilot-Anlagen, Schätzungen):** Für eine Vielzahl bereits großtechnisch implementierter Verfahren konnten Daten mit guter Datenqualität erfasst werden. Die Daten konnten sowohl mit Kläranlagenbetreibern, externen Experten z. B. aus Ingenieurbüros etc. und den Verfahrensanbietern validiert werden. Dies ist in Bezug auf die Verfahren, welche bislang nicht großtechnisch umgesetzt wurden, nicht möglich. Für einige Verfahren (insb. TetraPhos) mussten die Verbräuche deshalb geschätzt werden.
- **Nutzungseffizienz bzw. Pflanzenverfügbarkeit:** Analog zur Ökobilanz der konventionellen P-Düngemittel wurde keine vertiefte Untersuchung hinsichtlich des „pflanzenwirksamen P_2O_5 “

vorgenommen. Für diese Art der Funktionalität bzw. auch hinsichtlich der Emissionen bei der Düngemittelanwendung von neuartigen Rezyklaten wie z. B. von Struvit in die Luft und in das Wasser sind kaum belastbare Daten verfügbar. Jedoch kann für alle Produkte, d. h. für Struvit, das AshDec-Produkt, den konventionell produzierten SSP aus Klärschlammasche (Teilsubstitution) als auch für mögliche Folgeprodukte wie z. B. das DAP aus technischer Phosphorsäure, von einer zu konventionellen P-Düngern äquivalenten Pflanzenverfügbarkeit ausgegangen werden (Wilken et al., 2015a).

- ▶ **Schwermetallbelastung der Dünger:** Für Struvit wurden faktisch zwei Qualitäten definiert (Struvitfällung im Faulschlamm und Struvitfällung im Schlammwasser), welche auf Basis von Messungen der Produkte aus großtechnischen Anlagen und Pilot-Anlagen unabhängig vom konkreten Verfahren für die Produkte angenommen wurden. Auch wenn dies eine starke Vereinfachung darstellt, kann aufgrund der allgemein geringen Schwermetallgehalte im Struvit diese Vereinfachung als zulässig angesehen werden. Ebenso wurde für die technische Phosphorsäure verfahren, d. h. die Produktkontaminationen wurden unabhängig vom tatsächlichen Input-Strom angenommen. Mit Blick auf den Einsatz von der Klärschlammasche in der konventionellen P-Düngemittelindustrie und in dem AshDec-Verfahren wurden Transferfaktoren angesetzt. Die Toxizitätspotentiale sind für beide Verfahren im konkreten Fall auf den jeweiligen Input-Strom zu konkretisieren.
- ▶ **Weitere Kontaminationen:** die Bewertung der Toxizitätspotentiale wurde auf die Metalle As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn begrenzt. Eine Untersuchung von U bzw. organischen Schadstoffen bzw. Spurenstoffen wurde nicht in der Ökobilanz, sondern in der Risikobewertung (vgl. Kapitel 8) durchgeführt.
- ▶ **Nicht-repräsentative Datensätze für Chemikalien:** Die Datensätze für die Produktion von Chemikalien sind nicht zwingend zutreffend, wie die Analyse der Daten hinsichtlich der konventionellen P-Düngemittelindustrie wie z. B. im Fall der Schwefelsäure zeigt. Die Annahmen für die Datensätze zur Schwefelsäureherstellung aus Kapitel 5 wurden auch in Kapitel 6 übernommen. Jedoch sind die Datensätze für eine Vielzahl von anderen Chemikalien, welche in den unterschiedlichen P-Rückgewinnungsverfahren eingesetzt werden, ebenfalls zumindest auf ihre Plausibilität zu prüfen. Konkret betrifft dies Magnesiumchlorid, Magnesiumoxid, Salzsäure, Natronlauge, Zitronensäure, Natriumcarbonat, Calciumsulfid sowie die möglichen Nebenprodukte Calciumchlorid und chloridhaltige Fällmittel-Lösungen.

7 Kostenschätzung

Im Zuge einer holistischen Bewertung der P-Rückgewinnungstechnologien ist es unerlässlich, Kosten von verschiedenen Ansätzen zu quantifizieren bzw. zu schätzen. Das Ziel dieses Kapitels ist die betriebswirtschaftliche Betrachtung der P-Rückgewinnungstechnologien analog zur ökologischen Betrachtung in Kapitel 6. Für die Kosten der konventionellen P-Produkte werden die Marktpreise angenommen und den Herstellungskosten der P-Rezyklate gegenübergestellt.

In der vorliegenden Kostenschätzung wird die jährliche Abschreibung der Investitionskosten sowie die laufenden Energie-, Material- und Personalkosten berücksichtigt. Es wurde versucht, alle relevanten Kosten und Einsparungen aus Betreibersichtweise darzustellen. Ein besonderes Augenmerk wird zusätzlich auf die operativen Nebeneffekte gelegt, welche durch die Implementierung der P-Rückgewinnungstechnologie auf der Kläranlage entstehen. Die Einnahmen durch die gewonnenen P-Produkte werden aufgeführt und vergleichbaren konventionellen Produkten gegenübergestellt. Direkte Erlöse für rückgewonnene P-Produkte für den Kläranlagen- bzw. Anlagenbetreiber werden nicht angesetzt, da deren Abnahme zu einem garantierten Abnahmepreis momentan noch nicht sichergestellt werden kann. Alle Preise sind auf kläranlagentypische Abnahmemengen in Deutschland bezogen.

7.1 Methodik

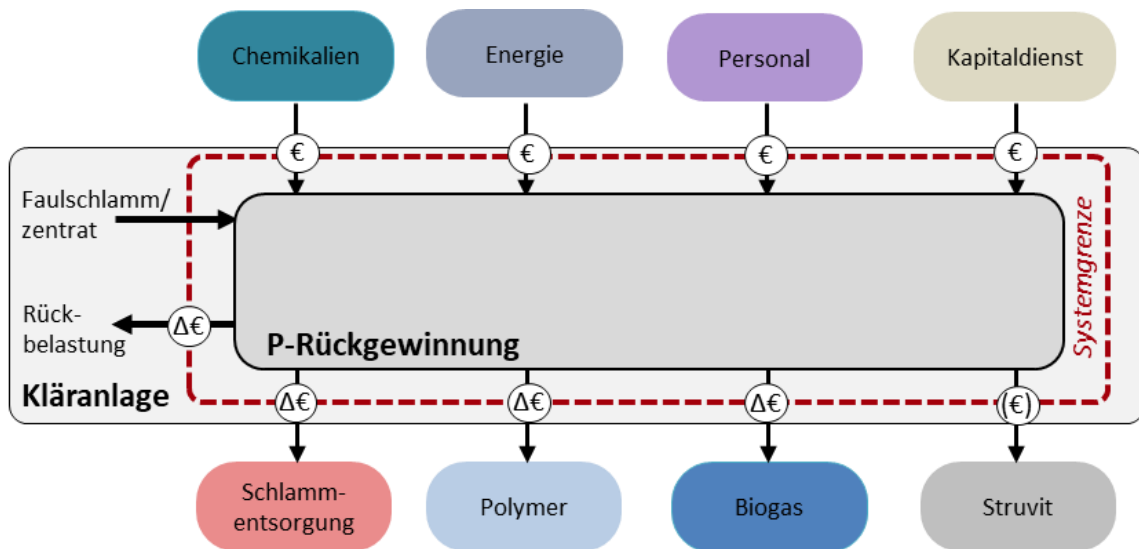
Analog zu Kapitel 4 bzw. 6 wurden insgesamt elf Verfahrensansätze berücksichtigt (siehe Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2). Lediglich die Direktverwertung von Klärschlammmaschen in der Düngemittelindustrie wurde in diesem Kapitel nicht betrachtet, da im Gegensatz zu den bewerteten Verfahren keine/nur geringe zusätzliche Investitionen zu tätigen sind und davon ausgegangen werden kann, dass die Betriebskosten nicht maßgeblich von den jetzigen Betriebskosten der Kläranlagenbetreiber abweichen. Acht der elf betrachteten Verfahren gewinnen Struvit aus dem Faulschlamm oder Zentrat zurück und werden auf der Kläranlage integriert. Drei Verfahren gewinnen Phosphat nachgeschaltet aus Klärschlammmasche im Nachgang an eine Monoverbrennung des Klärschlammes zurück.

7.1.1 Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Wasserphase)

Die Verfahren der integrierten Rückgewinnung werden in eine bestehende Schlammlinie eingebaut. Es werden alle zusätzlichen Kosten und Einsparungen¹⁶ einer P-Rückgewinnungstechnologie berücksichtigt. Da die Wirtschaftlichkeit der Verfahren abhängig von der Anlagengröße ist, wurden die Kosten für unterschiedliche Bezugsgrößen berechnet. Diese sind eine Referenzkläranlage mit 1 Mio. EW und eine Referenzkläranlage mit 100.000 EW. Abbildung 7-1 gibt einen Überblick über die berücksichtigten Kosten. Zu den zusätzlichen Ausgaben gehören Chemikalien, Energie, Personal und der Kapitaldienst. Zudem verändern sich die Ausgaben bzw. Ersparnisse für die Schlammmentsorgung, Biogasproduktion, Rückbelastung und den Polymerbedarf. Struvit stellt eine potentielle Einnahmequelle dar, allerdings variieren die Erlöse für Struvit aus Kläranlagen (je nach Produktqualität und Vermarktungskonzept) zwischen 0-1.500 EUR/kg P_2O_5 . Die dargestellten einzelnen Kostenpositionen werden in Abbildung 7-1 beschrieben.

¹⁶ Zusätzliche Kosten/Einsparungen = Kosten (Referenzkläranlage mit P-Rückgewinnung) – Kosten (Referenzkläranlage ohne P-Rückgewinnung)

Abbildung 7-1: Systemgrenze der integrierten P-Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm/Schlammwasser

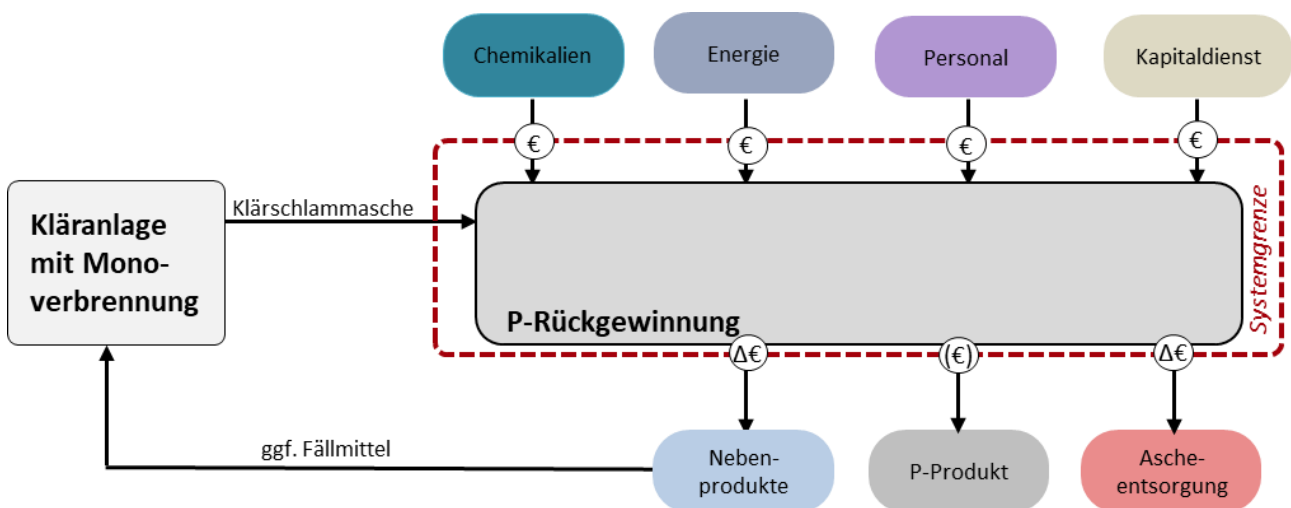


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

7.1.2 Nachgeschaltete Rückgewinnung (Festphase)/ Klärschlammmasche

Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammmasche sind nur für größere Aschemengen wirtschaftlich, weshalb als Bezugsgrößen eine jährliche Aschemenge von 15.000 t und 30.000 t gewählt wurden. Das entspricht etwa dem Ascheaufkommen von 2,5 Mio. EW bzw. 5,0 Mio. EW. Wie aus Abbildung 7-2 zu entnehmen ist, haben Ascheverfahren keine direkten Auswirkungen innerhalb der Kläranlage(n). Wie bei den integrierten Verfahren entstehen auch durch die Ascheverfahren zusätzliche Betriebskosten, allerdings entstehen auch Gutschriften durch eine reduzierte Aschemenge und Erlöse durch Nebenprodukte.

Abbildung 7-2: Systemgrenze für nachgeschaltete P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammmasche



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

7.2 Berechnung der Kostentypen

Die Kostenschätzung erfolgt im Wesentlichen nach den „Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)“ nach (LAWA, 2005). Die Kosten werden als jährliche Kosten berechnet, wobei Betriebskosten und der jährliche Kapitaldienst aggregiert werden.

Formel 10

$$\text{Jährliche Kosten} = \text{Betriebskosten [EUR/ a]} + \text{Kapitaldienst [EUR/ a]}$$

Der Kapitaldienst wird über den Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KFAKR) ermittelt, welcher sich aus der Nutzungsdauer (n) in Jahren und dem Zinssatz (i) in Prozent zusammensetzt.

$$\text{Formel 11} \quad \text{Kapitaldienst} = \sum_i \text{Investitionskosten [EUR]} \cdot \text{KFAKR}_i [1/a]$$

$$\text{Formel 12} \quad \text{KFAKR} = \frac{i \cdot (1-i)^n}{(1-i)^n - 1}.$$

Die in diesem Bericht angegebenen Kosten sind Bruttokosten. Zudem wurde bei bereits gebauten Anlagen die Preissteigerung anhand des Preisindizes „Chemical Engineering Plant Cost Index“ berücksichtigt (CEPCI, 2017).

Alle Kosten sind Vergleichswerte mit dem Referenzmodell und werden nur berücksichtigt, wenn sie vom Referenzmodell abweichen. Die Kostenrechnung für die verschiedenen P-Rückgewinnungsverfahren beinhaltet die folgenden geschätzten Kostenpunkte:

- der Kaufpreis und Bau der Verfahren (inklusive zusätzlich benötigter Anlagenkomponenten, z. B. eine weitere Entwässerung),
- Planungskosten,
- Peripherie,
- Verbrauchsmaterialien,
- Entsorgungskosten (Schlamm und Asche),
- Energie (Strom und Wärme),
- Personal,
- Gutschriften (P-Produkte und Nebenprodukte: Grünsalz, Phosphorsäure, Phosphat aus Düngemittel) und
- Nebeneffekte von Phosphorrückgewinnungsverfahren (Einsparungen: Entsorgungs- und Polymerkosten, höherer Biogasertrag und die veränderte Rückbelastung in die Kläranlage abgeschätzt über den Energiebedarf der Abwasserbehandlung).

Nicht berücksichtigt sind folgende Kosten:

- der Erwerb und die Anpassung des Grundstückes,
- Gebäude,
- die Wartung,
- die Versicherung,
- Mitarbeiterschulungen,
- Transportkosten und
- Einsparungen durch reduzierte kristalline Ablagerungen in der Kläranlage.

Die Kosten wurden in folgende Kostentypen aufgeteilt: Kapitalkosten (siehe Kapitel 7.2.1) und Betriebskosten (siehe Kapitel 7.2.2). Die Kapitalkosten setzen sich aus den Investitionskosten der P-Rückgewinnungstechnik und der dazugehörigen Peripherie zusammen und werden in einen jährlichen Kapitaldienst umgerechnet. Die Betriebskosten beinhalten berechnete bzw. von Betreibern angegebene Energie-, Sach- und Personalkosten. Um eine möglichst ganzheitliche Kostenschätzung durchzuführen, werden die jeweiligen Nebeneffekte des Verfahrens berücksichtigt. Diese sind u. U. sehr entscheidend da verhältnismäßig große Schlamm- bzw. Schlammwassermengen behandelt werden müssen, um geringe Produktmengen zu erhalten.

Es wird davon ausgegangen, dass für die Ascheverfahren bereits eine Monoverbrennung existiert. Die zusätzlichen Kosten für den Neubau und Betrieb einer Monoverbrennung werden in dieser Kostenschätzung nicht direkt berücksichtigt. Allerdings wird eine größenmäßige Einordnung dieser Kosten in den Schlussfolgerungen gegeben.

Die ermittelten Kosten wurden mit den jeweiligen Herstellern, Betreibern oder externen Experten diskutiert und verifiziert. Alle Kosten und Preise sind in Brutto angegeben.

7.2.1 Kapitalkosten

Die gesamten Kapitalkosten (CAPEX) setzen sich aus Anlagen-, Peripherie- und Planungskosten zusammen.

Auf Basis der von Anlagenbetreibern und Herstellern bereitgestellten Daten erfolgte die Schätzung der Anlagenkosten. Um die Kosten für die jeweilige Bezugsgröße zu erhalten, wurde eine Skalierung der gegebenen Kosten vorgenommen.

Dabei wird ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Kapazität und Anlagenkosten hergestellt. Dieser ist in Formel 13 beschrieben:

Formel 13

$$\frac{Kosten_B}{Kosten_A} = \left(\frac{Kapazität_B}{Kapazität_A} \right)^r$$

Mit

$Kosten_A$ bzw. $Kosten_B$: Anlagenkosten für das gleiche Verfahren von zwei Anlagen A/ B

$Kapazität_A$ bzw. $Kapazität_B$: Kapazitäten [m³ /h oder t /h] für das gleiche Verfahren für die Anlagen A/ B

r : Regressionsfaktor hinsichtlich Skalierung der Anlagenkosten, i. d. R. $r < 1$ (Prasad, 2011)

Sind Kosten und Kapazitäten für mindestens zwei Anlagen mit gleichem Verfahren bekannt wurde mittels Regression r ermittelt. In Tabelle 7-1 sind die festgelegten r -Werte für die jeweiligen Anlagenteile und Reaktortypen dargestellt. Die Kapazität der einzelnen Anlagenteile setzt sich aus dem mittleren Durchfluss plus 15 % Reserve zusammen.

Die Peripheriekosten beinhalten zusätzliche Aufwendungen für die Integration der neuen Anlage in die bestehende Kläranlage. Zusätzlich benötigte Gebäude werden in der Kostenrechnung nicht berücksichtigt. Nach Absprache mit Herstellern, wird die Höhe der Peripheriekosten über einen festgesetzten Prozentsatz der Anlagenkosten bestimmt. Für eine Anlagengröße von 1 Mio. EW liegt dieser bei 20 %, für die kleinen Anlagen mit 100.000 EW bei 30 % der Anlagenkosten. Die Wärmetauscher der Lysothermhydrolyse wurden von den Peripheriekosten ausgenommen, da diese Verfahren sonst unverhältnismäßig hohe Peripheriekosten aufweisen. Für die Ascheverfahren wurde keine zusätzliche Peripherie angenommen, da es sich um ein von der Kläranlage losgelöstes Verfahren handelt und die angefragten Anlagenkosten die Peripheriekosten bereits beinhalten.

Die Planungskosten liegen bei 15 % der Summe aus Anlagen- und Investitionskosten. Eine Ausnahme bilden die Verfahren mit einer Lysotherm-Hydrolyse (Lysogest und Wasstrip & Lysotherm). Da die Materialkosten der Wärmetauscher sehr hoch sind und die Anlagenkosten dominieren, werden diese für die Berechnung der Peripherie- und Planungskosten herausgerechnet.

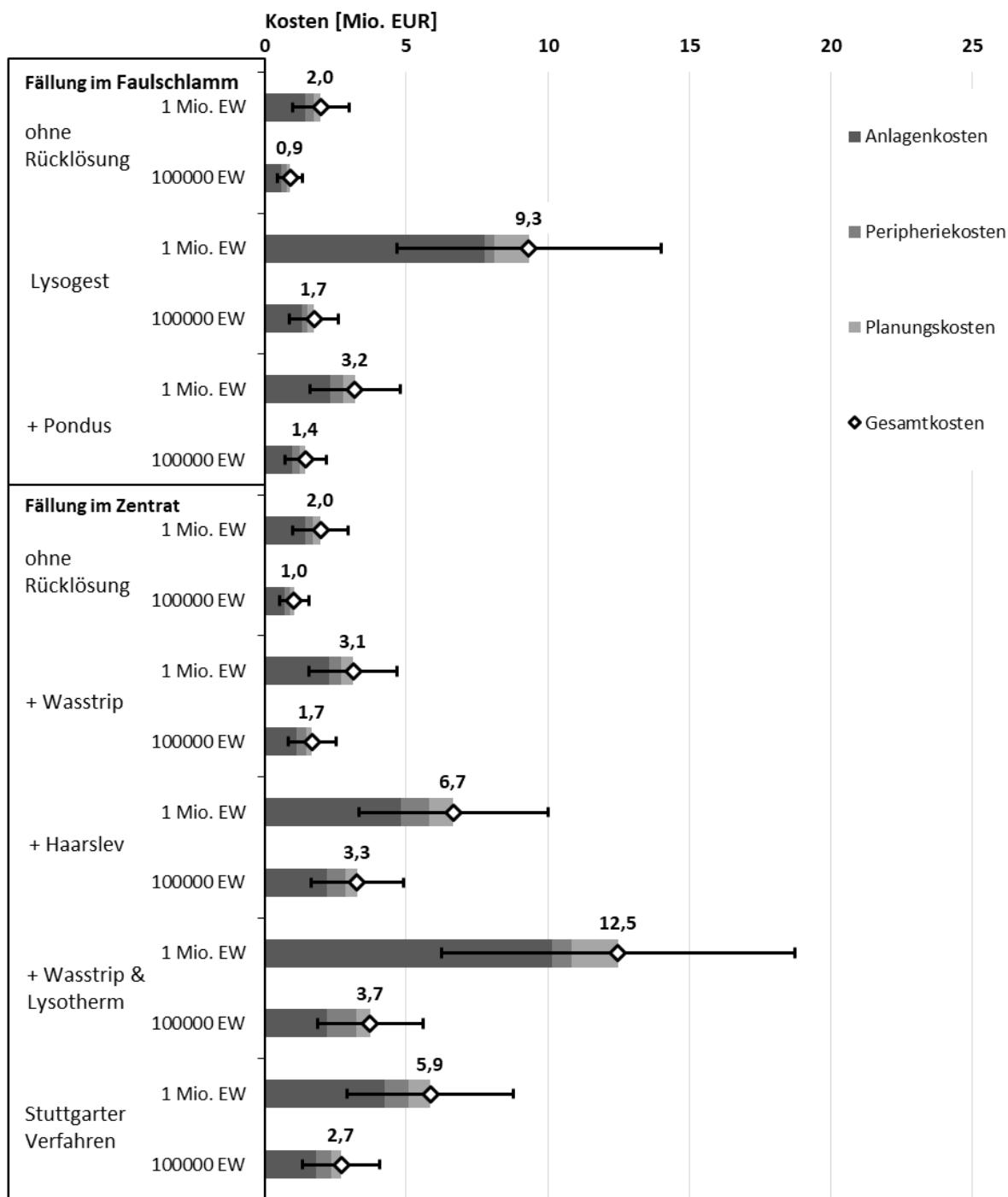
Tabelle 7-1: Zusammenfassung der Aggregate und der dazugehörigen-r-Werte.

Aggregate	Preissteigerung bei Kapazitätsverdopplung	r-Wert	Kommentar
Reaktoren A	130 %	0,38	Reaktoren für die Fällung im Faulschlamm, Anaerobreaktoren und Rücklösereaktoren
Reaktoren B	125 %	0,32	Reaktoren für die Fällung im Zentrat: Die Kosten für diese Reaktoren sind ein Durchschnittswert aus den Investitionskosten verschiedener Anbietern. Dazu gehören NuReSys (r = 0,38), Stuvia (r = 0,38) und Pearl. Der Struvitreaktor von Pearl ist ein Sonderfall, da nur drei Größen im Handel sind (Pearl 500, Pearl 2k, und Pearl 10k) und dieser damit stufenweise skaliert. Da die Preise der verschiedenen Anbieter stark variieren wurde ein Mittelwert gebildet.
Pondus- und Haarslev-Hydrolyse	130 %	0,38	Der r-Wert wurde auf Basis von den Investitionskosten bereits erbauter Anlagen und einer Schätzung von einem Anlagenhersteller ermittelt.
Lysotherm - Hydrolyse	-	-	Lysotherm ist eine Kombination aus Reaktoren und Wärmetauschern. Es wurde angenommen, dass Wärmetauscher zu einem großen Teil linear skalieren, da eine Verdopplung der Kapazität zu einer Verdopplung der Rohrlänge führt. Deshalb skalieren 20 % der Investitionssumme degressiv mit r = 0,38 und 80 % linear.
Ultrafiltration	-	-	Die Kosten der Ultrafiltrationsanlage des Stuttgarter Verfahrens ergeben sich aus der benötigten Membranfläche (2.400 m ² für 1 Mio. EW), deren Preis (25 EUR/m ²) und Peripherie.
Zentrifuge	150 %	0,57	Quelle: Kläranlagenbetreiber
EcoPhos	163 %	0,70	Da im Fall von EcoPhos und TetraPhos für jeweils nur eine großtechnische Anlage Investitionskosten vorhanden waren, wurden dazu Experten konsultiert.
TetraPhos	150 %	0,60	Der höhere r-Wert (vgl. TetraPhos), kommt durch die große Anzahl an selektiven Ionenaustauschern zustande.
AshDec	145 %	0,51	Quelle: Verfahrensanbieter

Die berechneten Kapitalkosten der einzelnen Schlammwasserverfahren werden in Abbildung 7-3 aufgeführt und sind in Anlagen-, Peripherie- und Planungskosten unterteilt. Die Fehlerbalken in Abbildung 7-3 und Abbildung 7-4 markieren 50 % der gesamten Investitionskosten (gekennzeichnet durch die Rauten), da diese Schätzung mit großen Unsicherheiten verbunden ist und die Kapitalkosten stark Standort abhängig sind.

In Abbildung 7-3 ist zu sehen, dass einfache Anlagen mit einer Fällung im Faulschlamm oder Zentrat (ohne Rücklösung) für eine 1 Mio. EW Anlage etwa zwei Mio. Euro und für eine 100.000 EW Anlage etwa eine Million Euro kosten. Findet eine Rücklösung mit Wasstrip statt, so wird die Anlage um 50 % teurer. Ein Verfahren mit Dampfhydrolyse verdreifacht die Investitionssumme und eine Desintegration mit einer Pondus-Hydrolyse führt zu etwa 50 % mehr Investitionskosten. Das Lysotherm-System ist für die kleinen Anlagen mit geringen Investitionen (2 Mio. Euro) und für große Anlagen mit erheblichen Investitionskosten (8,4 Mio. Euro) verbunden, da dieser Anlagentyp nahezu linear mit der Kapazität skaliert.

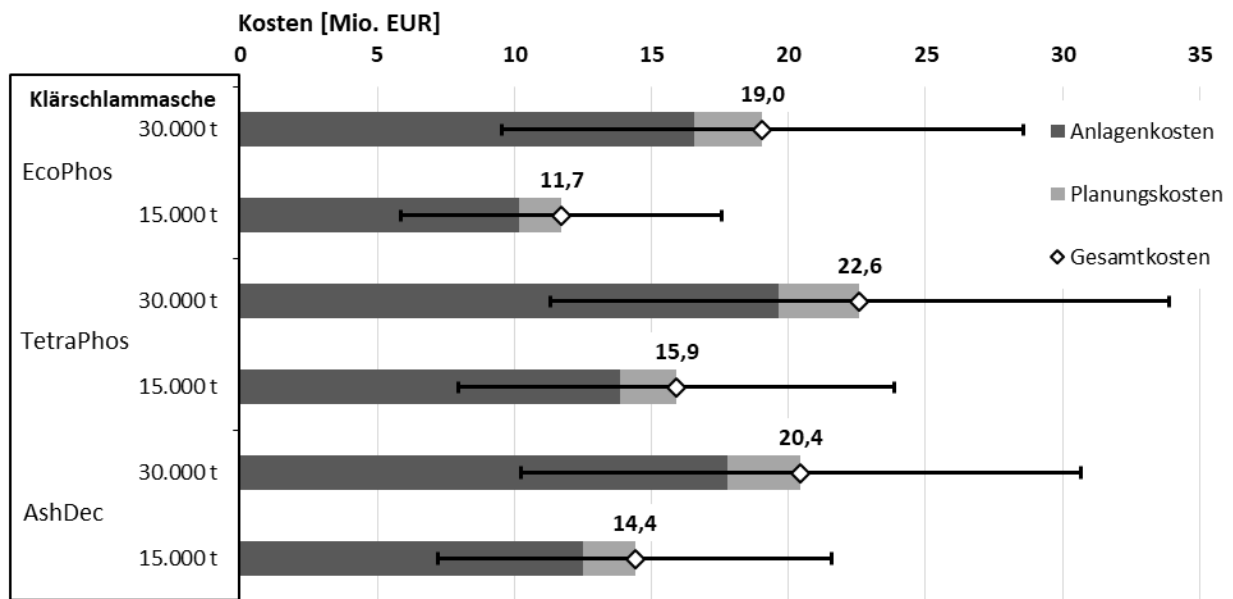
Abbildung 7-3: Investitionskosten (brutto) der P-Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm/Schlammwasser



Die Rauten stellen die Gesamtkosten der Verfahren dar. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Ascheverfahren in Abbildung 7-4 weisen für die großen Anlagen (30.000 t Asche pro Jahr) Investitionskosten zwischen 19 und 23 Mio. Euro und für die kleineren Anlagen (15.000 t Asche pro Jahr) zwischen 11 und 16 Mio. Euro auf. Werden die Ascheverfahren betrachtet, so bewegen sich die Investitionskosten in einer ähnlichen Größenordnung.

Abbildung 7-4: Investitionskosten (brutto) der P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammasche.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der *Kapitaldienst* wird über die gesamten Kapitalkosten berechnet. Für verschiedene Investitionsgüter (z. B. Maschinen, Bau, Elektronik) wird in LAWA (2005) eine unterschiedliche Nutzungsdauer vorgeschlagen. Da in dieser Studie für einige Technologien nur akkumulierte Kosten vorhanden sind, wurde eine gemittelte Nutzungsdauer von 15 Jahren und ein Zinssatz von 3 % angenommen (Oxeram 2015, (Mertsch et al., 2013)). Somit ergibt sich aus Formel 12 ein KFAKR-Faktor von 0,08 1/a.

7.2.2 Betriebskosten

Betriebskosten setzen sich aus Energie- und Sachkosten (siehe Seite 184) und Personalkosten zusammen. Die dafür festgelegten Preise werden in Tabelle 7-2 aufgezeigt. Die Preise wurden in Gesprächen mit Kläranlagenbetreibern bzw. Technologieanbietern ermittelt. Es muss beachtet werden, dass die Preise abhängig von der Region und Abnahmemenge stark schwanken können. Da es sich um eine ungefähre Schätzung der Kosten handelt, werden die Wartung, Versicherungen und Mitarbeiterfortbildungen nicht berücksichtigt.

Bei Ersparnissen hinsichtlich Energiebedarf, Polymerbedarf, Schlamm- oder Ascheentsorgung und Grünsalz werden die eingesparten Einkaufskosten gutgeschrieben (siehe Tabelle 7-2). Das gilt auch für zusätzlich produziertes Biogas, welches im BHKW in Strom und Wärme umgewandelt und direkt auf der Kläranlage verbraucht wird. Es wird angenommen, dass alle Betriebskosten (außer Personalkosten) proportional mit der Kapazität skalieren.

Die Betriebskosten wurden in sieben Kostentypen unterteilt, welche im Folgenden kurz beschrieben werden.

- **Energie:** Der Strombedarf setzt sich aus den veränderten Stromverbräuchen der Schlammlinie, der Behandlung der Rückbelastung und des P-Rückgewinnungsverfahrens zusammen. Die Kosten für den zusätzlichen/verminderten Netto-Wärmebedarf werden über den Erdgaspreis berechnet bzw. gutgeschrieben. Der Wirkungsgrad für die Erzeugung von Wärme aus Erdgas wurde auf 100 % gesetzt. Sofern Verfahrensansätze über einem erhöhten Biogasertrag die Eigenstromproduktion der Kläranlage erhöhen, wird die entsprechende Differenz als Stromgutschrift in der Kostenbilanz ausgewiesen. Für diese Gutschrift werden die eingesparten Einkaufskosten berechnet.

- ▶ **Chemikalien:** Die benötigten Mengen können der Sachbilanz dieser Studie entnommen werden. Alle Preise wurden in Zusammenarbeit mit Kläranlagenbetreibern und Technologieanbietern validiert (siehe Tabelle 7-2). Zudem werden die Preise auf Sensitivität getestet.
- ▶ **Polymerbedarf:** Der Polymerbedarf der Entwässerung ist ein wichtiger Kostenposten für Kläranlagen und wird deshalb gesondert ausgewiesen. Die angenommenen Polymerpreise wurden mit den Berliner Wasserbetrieben abgesprochen (siehe Tabelle 7-2).
- ▶ **Nebenprodukte:** Die Kategorie Nebenprodukte setzt sich aus drei gewonnenen Rohstoffen zusammen. i) Eco-Phos und TetraPhos erzeugen Fe-/AlCl₃-Lösungen, welche ggf. in der Kläranlage als Fällmittel eingesetzt werden können. Es wird angenommen, dass das gewonnene Fällmittel bzgl. der Stoffmenge von Fe/Al gleichwertig mit konventionellem Fällmittel (zumeist Grünsalz) ist und die eingesparten Kosten werden dem jeweiligen Verfahren gutgeschrieben. ii) Das von EcoPhos gewonnene Calcium-/Magnesiumchlorid kann laut Hersteller verkauft werden. iii) Der von TetraPhos produzierte Gips kann laut Hersteller kostenneutral weitergegeben werden.
- ▶ **Entsorgungskosten:** Die Schlamm Entsorgungskosten können durch eine reduzierte Schlammmenge drastisch verringert werden, da die Kosten pro Tonne Klärschlamm anfallen und unabhängig vom Trockensubstanzgehalt oder Heizwert (und Glühverlust) des Schlammes sind. Die nachgeschalteten P-Rückgewinnungsverfahren können zu einer Abnahme der Aschemenge und damit zu reduzierten Entsorgungskosten führen. Die eingesparten Entsorgungskosten gehen als Ersparnisse in die Kostenbilanz ein.
- ▶ **Personal:** Ein Personenjahr für den Betrieb der P-Rückgewinnungsanlagen wurde auf 60.000 Euro (Arbeitgeber Brutto) gesetzt. Die Personalkosten skalieren nicht mit der Anlagengröße, sondern sind für beide Bezugsgrößen gleichbleibend. Die gesamten Personalkosten werden in Tabelle 7-3 aufgezeigt.
- ▶ **P-Rezyklate:** Produzierte Phosphorsäure, AshDec-Produkte und Struvit werden nicht gutgeschrieben, da zumindest für letzteres der Marktwert unklar ist. Allerdings wird in der Auswertung ein Preis pro erzeugte Tonne P₂O₅ für jedes Verfahren berechnet und mit einem potentiellen Marktwert verglichen.

Ein nicht berücksichtigter Nebeneffekt der integrierten P-Rückgewinnungsverfahren ist die Vermeidung von unkontrollierten kristallinen Ablagerungen durch Struvit in Pumpen, Rohrleitungen und anderen maschinentechnischen Einrichtungen. Mögliche Einsparungen für Antiinkrustationschemikalien bzw. Wartung durch Personal sind relevant, aber nicht quantifizierbar und werden deshalb in dieser Studie nicht berücksichtigt.

Die angesetzten Bruttopreise für Energie, Verbrauchsmaterialien und Personal sind in Tabelle 7-2 angegeben.

Tabelle 7-2: Spezifische Sachkosten (brutto) zum Berechnen der Betriebskosten.

Kostenpunkte		Konz. [%]	Preis [EUR]	Quelle
Energie				
Strom	EUR/kWh	-	0,17	(Lengemann, 2018)
Wärme	EUR/MJ	-	0,01	(DESTATIS, 2017)
Chemikalien				
Ca(OH) ₂	EUR/t	90	90	(Herrmann, 2017)
CaCO ₃	EUR/t	100	150	geschätzt
H ₂ SO ₄	EUR/t	96	160	(Miehe et al., 2013)
HCl	EUR/t	32	139	(Herrmann, 2017)
HNO ₃	EUR/t	68	400	(Herrmann, 2017)
MgCl ₂	EUR/t	30	80	(Herrmann, 2017)
MgO	EUR/t	ca. 100	600	(Ewert und Kalauch, 2018)
NaOCl	EUR/t	100	130	(Miehe et al., 2013) Auf 100 % Aktivchlorgehalt gerechnet
NaOH	EUR/t	32	180	(Miehe et al., 2013)
Na ₂ S/ CaS	EUR/t	60	800	(Herrmann, 2017)
Zitronensäure	EUR/t	50	750	(Herrmann, 2017)
Produkte				
CaSO ₄	EUR/t	-	0	(Lebek und Hanßen, 2017), Entsorgung kostenneutral
Grünsalz (Fe-/ AlCl _x)	EUR/t	-	135	(Lengemann, 2018)
H ₃ PO ₄ (technisch)	EUR/t	85	850	(Herrmann, 2017)
H ₃ PO ₄ (Düngemittel)	EUR/t	70	560	(Herrmann, 2017)
P ₂ O ₅	EUR/t	100	700	(agrarheute, 2018)
Sonstiges				
Kationenaustauschharz	EUR/t	-	3.000	geschätzt
Polymer (Entwässerung)	EUR/t	-	3.000	(Lengemann, 2018)
Prozesswasser	EUR/t	-	2,5	(Miehe et al., 2013)
Entsorgung				
Schlamm	EUR/t	-	80	(Staub, 2018)
Asche	EUR/t	-	40	(Schäfer, 2017)
Personal				
	EUR/a	-	60.000	geschätzt

Der Bedarf an elektrischem Strom, Wärme und Chemikalien sind für jeden Verfahrensschritt in Tabelle 6-4, Tabelle 6-5 und Tabelle 6-6 detailliert dargestellt. Die Personalkosten der einzelnen Verfahren sind in Tabelle 7-3 aufgeführt. Der Personalbedarf wird mit Hilfe von „full time equivalence“ (FTE) angegeben. Ein FTE entspricht einem Arbeitsaufwand von einer vollangestellten Person. Es wird angenommen, dass der Betreuungsaufwand unabhängig von der Anlagengröße ist. Ein Fällungsreaktor benötigt einen Betreuungsaufwand von 0,25 FTE. Findet zusätzlich eine Rücklösung statt, so verdoppelt sich der Personalaufwand. Eine Ausnahme bildet die Pondus-Hydrolyse und das Wasstripverfahren, da dieser Verfahren als betreuungsarm angenommen werden. Die Ascheverfahren benötigen 6 FTE für die Wartung und Betreuung der Anlagen.

Tabelle 7-3: Personalkosten und FTE der einzelnen Verfahren.

Verfahren		FTE [-]	Personalkosten [EUR/a]
Fällung im Faulschlamm	Ohne Rücklösung	0,25	15.000
	Lysogest	0,50	30.000
	+ Pondus	0,25	15.000
Fällung im Zentrat	Ohne Rücklösung	0,25	15.000
	+ Wasstrip	0,25	15.000
	+ Haarslev (DLD)	0,50	30.000
	+ Wasstrip & Lysotherm (FS)	0,50	30.000
	Stuttgarter Verfahren	0,50	30.000
Asche	EcoPhos	6,00	360.000
	TetraPhos	6,00	360.000
	AshDec	6,00	360.000

7.2.3 Datenqualität

Die Abschätzung der Investitionskosten für die Referenzsysteme (1 Mio. EW und 100.000 EW) erfolgte über die Investitionsausgaben bestehender Anlagen (und ihrer Kapazitäten). Die Datenqualität bezüglich der bestehenden Anlagen ist hoch. Nichtsdestotrotz bestehen durch die Extrapolation erhebliche Unsicherheiten bzgl. der Investitionssumme, sodass von einer geringen/ mittelmäßigen Datenqualität ausgegangen werden muss. Daher wurde auf die Investitionskosten eine Fehlerspanne von $\pm 50\%$ angesetzt.

Die Datenqualität hinsichtlich der Betriebsmittelverbräuche wurde bereits in Kapitel 6.1.8 diskutiert. Für die Ermittlung der Betriebsmittelkosten wurden u. a. Kläranlagenbetreiber, Technologieanbieter oder Dritte am Markt befragt. Die Preise sind i. d. R. stark von der Absatzmenge und dem -ort abhängig und meist nicht ohne weiteres übertragbar. In Tabelle 7-4 ist eine Zusammenfassung der Datenqualität aufgeführt.

Tabelle 7-4: Datenqualität der angenommenen Kosten und Quelle der Daten.

Daten	Quelle	Datenqualität
Investitionskosten		
Schlammwasserverfahren	Kläranlagenbetreiber in Braunschweig (Siemers, 2016), Lingen (Hüer und Siemen, 2017) und Technologieanbieter: (Hüer, 2015), (Knörle et al., 2016), (Remy und Jossa, 2015), (Nättorp und Remmen, 2015), (Mohn et al., 2017), (Gysin, 2017) und (Ortwein, 2018)	hoch, Skalierung: gering/ mittelmäßig
Peripherie	geschätzt	gering
Ascheverfahren	TetraPhos: (EUWID, 2017) EcoPhos und AshDec: (Nättorp und Remmen, 2015)	hoch, Skalierung: gering/ mittelmäßig
Betriebskosten		
Energie (Strom, Wärme)	(DESTATIS, 2018)	hoch
Chemikalien		
Ca(OH) ₂ , H ₃ PO ₄ , HCl, HNO ₃ , MgCl ₂ , Na ₂ S/ CaS	(Herrmann, 2017)	mittel
CaSO ₄ , H ₂ SO ₄ , MgO, NaOCl, NaOH, P ₂ O ₅ , Zitronensäure, Grünsalz, Polymer, Wasser	(Miehe et al., 2013), (Ewert und Kalauch, 2018), (Mohn et al., 2017), (Lengemann, 2018)	hoch
CaCO ₃ , Kationenaustauschharz, Na ₂ CO ₃	geschätzt	gering
Entsorgung (Schlamm, Asche)	(Staub, 2018)	mittelmäßig/ hoch
Personal	geschätzt	mittelmäßig

7.3 Ergebnisse und Diskussion

Die acht Schlammwasserverfahren und die drei Ascheverfahren werden getrennt voneinander betrachtet. Nur die Verfahren mit gleicher Bezugsgröße werden mittels Kostenschätzung mit einander verglichen. Dabei werden die absoluten jährlichen Kosten (ohne Gutschrift der Produkte) aufgeführt und in die Kategorien Strombedarf, Wärmebedarf, Chemikalien, Gutschrift Schlamm-/Aschemenge, Gutschrift BHKW, Polymere, Nebenprodukte, Personal und Kapitaldienst unterschieden. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheit der CAPEX dar ($\pm 50\%$). Anschließend werden die Produktionskosten von P_2O_5 aus Klärschlammwasser bzw. Klärschlammasche den Marktpreisen von konventionellem Dünger gegenübergestellt.

7.3.1 Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Wasserphase)

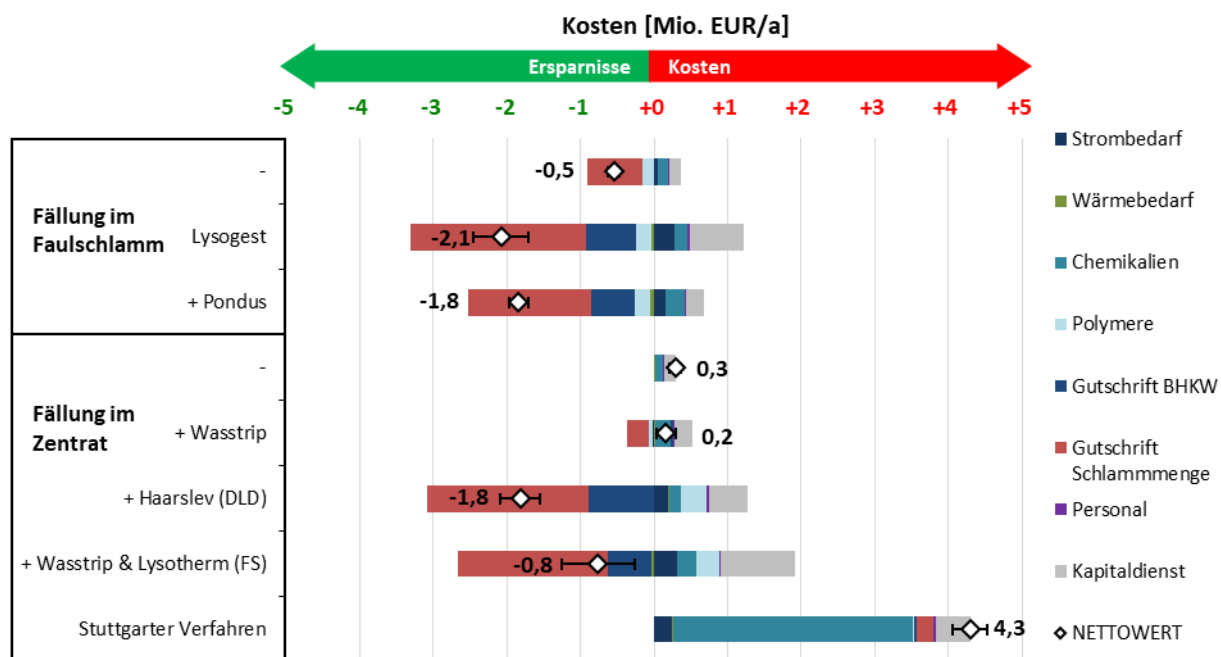
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Schlammwasserverfahren dargestellt. Es wird zwischen den zwei Bezugsgrößen 1 Mio. EW (Abbildung 7-5) und 100.000 Mio. EW (Abbildung 7-6) unterschieden.

Einleitend kann gesagt werden, dass die ökonomischen Auswirkungen einer P-Rückgewinnung für eine Kläranlage sehr unterschiedlich sind. Bei den meisten Verfahren kann ein deutlich negativer Netowert (höhere Ersparnisse als Kosten) erzielt werden. Das bedeutet, dass für den Betreiber die Ersparnisse die Kosten überwiegen.

Für die großen Anlagen sind fast alle Verfahren kostenneutral oder sogar mit höheren Einsparungen als Kosten verbunden. Eine Ausnahme bildet das Stuttgarter Verfahren, es weist Kosten in Höhe von 4,3 Mio. EUR/a und keine Einsparungen auf. Für kleine Anlagen sind Verfahren mit einer Fällung im Faulschlamm nahezu kostenneutral oder mit negativen Nettokosten verbunden (in Kombination mit einer Hydrolyse). Für die Kosten der einfachen Verfahren (ohne Rücklösung) sind der Kapitaldienst und die Chemikalienkosten entscheidend. Die Chemikalienkosten berücksichtigen das Fällmittel (Magnesiumchlorid oder Magnesiumoxid) und Natriumhydroxid. Das „Stuttgarter Verfahren“ verbraucht zusätzlich Zitronen- und Schwefelsäure. Der Kapitaldienst beläuft sich auf 50 % der Kosten (bei großen Anlagen) bzw. auf bis zu 80 % (bei kleinen Anlagen). Für Verfahren mit Hydrolyse spielen zudem die Energiekosten eine entscheidende Rolle. Diese können bis zu 25 % der gesamten jährlichen Aufwendungen ausmachen. Für die Verfahrenskombination P-Rückgewinnung + Haarslev (DLD) und + Wasstrip & Lysotherm (FS) macht der Anteil für den Polymerbedarf (für die zusätzliche Entwässerung) bis zu 30 % der Gesamtkosten aus. Die Personalkosten sind für die großen Anlagen irrelevant ($< 5\%$ der jährlichen Kosten), für kleine Anlagen allerdings fallen sie mit etwa 15 % mehr ins Gewicht.

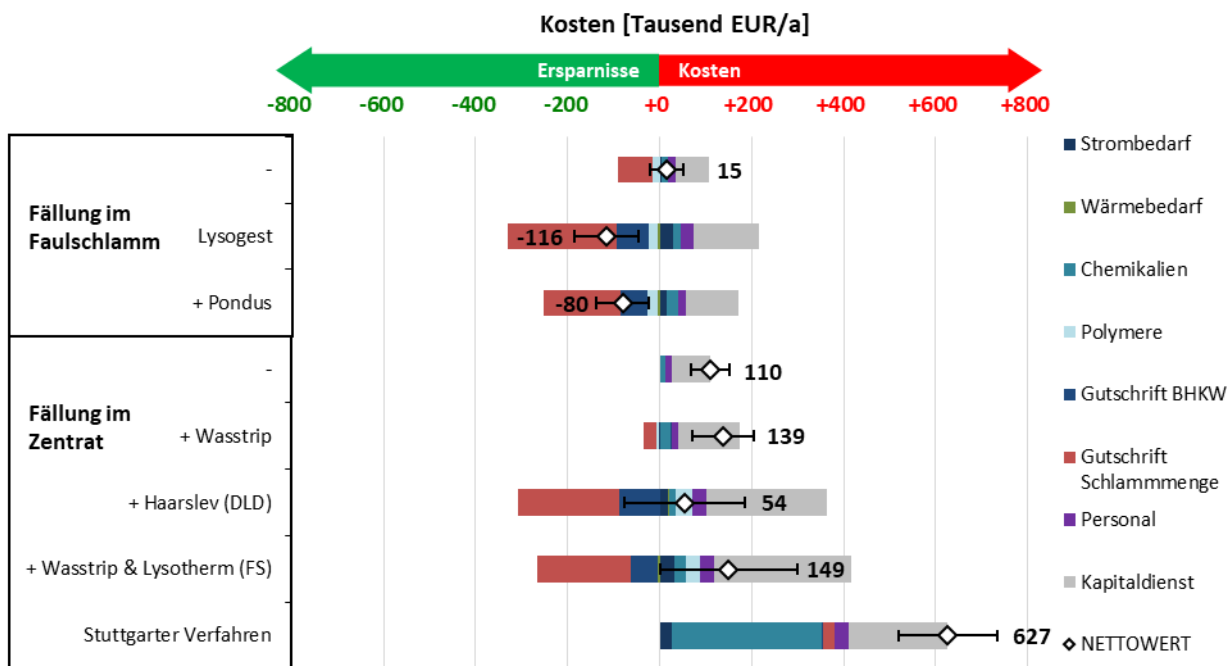
Mindestens zwei Drittel der Ersparnisse macht die „Gutschrift Schlammmenge“ aus, welche durch den reduzierten ortho-Phosphatgehalt und die Hydrolyse erzielt wird. Die Verfahren mit Hydrolyse weisen zusätzlich die „Gutschrift BHKW“ auf ($< 30\%$ der jährlichen Ersparnisse). Da diese stark variieren können, wurde dafür eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt (siehe Anhang A Kapitel 12.3). Weitere Ersparnisse entstehen durch einen reduzierten Polymerverbrauch bei der Entwässerung, dieser trägt allerdings keinen entscheidenden Teil zu den Gutschriften bei.

Abbildung 7-5: Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren mit einer Bezugsgröße von 1 Mio. EW.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 7-6: Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren mit einer Bezugsgröße von 100.000 EW.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Im Folgenden werden Spezifika für die einzelnen Verfahren dargestellt.

- ▶ **Fällung im Faulschlamm (ohne forcierte Rücklösung):** Das Verfahren ist i. d. R. nahezu kostendeckend, wobei die Anlagengröße entscheidend in Bezug auf den „Return of Invest“ ist.¹⁷
- ▶ **Fällung im Faulschlamm (Lysogest):** Für beide Bezugsgrößen weist das Verfahren eine Netto-Ersparnis auf. Die zusätzlich betrachteten Kosten stehen den höheren Ersparnissen im Bereich der Schlamm Entsorgung gegenüber. Vor allem für die große Anlage weist die Lysotherm-Hydrolyse einen hohen Kapitaldienst auf. Dieser ist auf die Wärmetauscher, deren Investitionskosten nahezu linear mit der Durchflusskapazität korrelieren, zurückzuführen. Deshalb ist eine Lysotherm-Hydrolyse für „kleinere“ Anlagen (ca. 100.000 EW) eine denkbare Option, während für „größere“ Anlagen ein Verfahren mit einer anderen Hydrolyse (z. B. mit Dampf) vorteilhafter ist.
- ▶ **Fällung im Faulschlamm (mit Pondus-Hydrolyse im ÜS):** Auch dieses Kombinationsverfahren aus Hydrolyse und Fällung im Faulschlamm weist für beide Bezugsgrößen eine Netto-Ersparnis auf. Die Einsparungen hinsichtlich der reduzierten Schlammmenge sind entscheidend. Die Chemikalienkosten setzten sich zu zwei Drittel aus dem Verbrauch von $MgCl_2$ und zu einem Drittel aus dem Verbrauch von NaOH (Anhebung des pH-Wertes) zusammen.
- ▶ **Fällung im Zentrat (ohne forcierte Rücklösung):** Die lediglich geringen Ersparnisse bei der Fällung im Zentrat durch die Reduktion der P-Rückbelastung können die Gesamtkosten nicht ausreichend reduzieren, sodass für dieses Verfahren ein Netto-Aufwand für beide Bezugssysteme errechnet wurde.
- ▶ **Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des ÜS durch Wasstrip):** Diese Verfahrenskombination weist prinzipiell ein ähnliches ökonomisches Profil wie die Fällung im Zentrat ohne Rücklösung auf. Neben etwas höheren Kosten sind auch Ersparnisse (verbesserte Entwässerbarkeit) durch die Verfahrensweise berücksichtigt worden. Das Verfahren kann ebenfalls ökonomisch rentabel sein, wenn Struvit-Inkrustationen in technischen Aggregaten und Rohrleitungen vermieden bzw. Erlöse für das Struvit in ausreichendem Maße erzielt werden können.
- ▶ **Fällung im Zentrat (mit Haarslev-Hydrolyse und DLD-Konzept):** Die Einführung einer solchen Verfahrenskombination erzielt Netto-Einsparungen nur auf „größeren“ Kläranlagen. Für „kleinere“ Kläranlagen ist das Verfahren mit geringen Kosten verbunden. Praktisch sind die Aufwendungen für Dampf-Hydrolysen (Sicherheitstechnik) für „kleinere“ Kläranlagen verhältnismäßig hoch, sodass sich thermische bzw. thermisch-chemische Verfahren (siehe Lysotherm oder Pondus) im kleineren Maßstab anbieten.
- ▶ **Fällung im Zentrat (mit Vorbehandlung des MS durch Wasstrip und FS-Hydrolyse durch Lysotherm):** Das Verfahren weist für die „größeren“ Kläranlagen eine Netto-Ersparnis auf, für „kleinere“ Kläranlagen ist das Verfahren mit Kosten verbunden. Vor allem der hohe Kapitaldienst, u. a. aufgrund von Wärmetauschern, trägt dazu bei, dass das Verfahren nicht unbedingt kostendeckend arbeiten kann. Das Verfahren kann z. B. über Produkterlöse kostendeckend werden.
- ▶ **Fällung im Zentrat (Stuttgarter Verfahren):** Das Verfahren weist hohe Betriebskosten und keine Gutschriften auf. Die durch das Verfahren reduzierte Rückbelastung ist bereits mit dem Stromverbrauch der Anlage verrechnet. Der Stromverbrauch ist primär auf die Ultrafiltrationsanlage zurückzuführen. Zwei Drittel der Chemikalienkosten entstehen durch den Verbrauch von Zitronensäure zur Komplexierung von Schwermetallen. Dafür wurden laut (Mohn

¹⁷ Vor allem bei einer Fällung im Faulschlamm ist mit erheblichen Einsparungen durch reduzierte Struvit-Inkrustationen in einer Kläranlage mit biologischer P-Elimination zu rechnen.

et al., 2017) noch keine alternativen günstigeren Chemikalien gefunden. Der andere Teil der Chemikalienkosten entstehen durch den Verbrauch von Schwefelsäure (Rücklösung von Phosphat), Magnesiumoxid (Fällmittel) und Natriumhydroxid.

7.3.2 Nachgeschaltete Rückgewinnung (Festphase)/ Klärschlammmasche

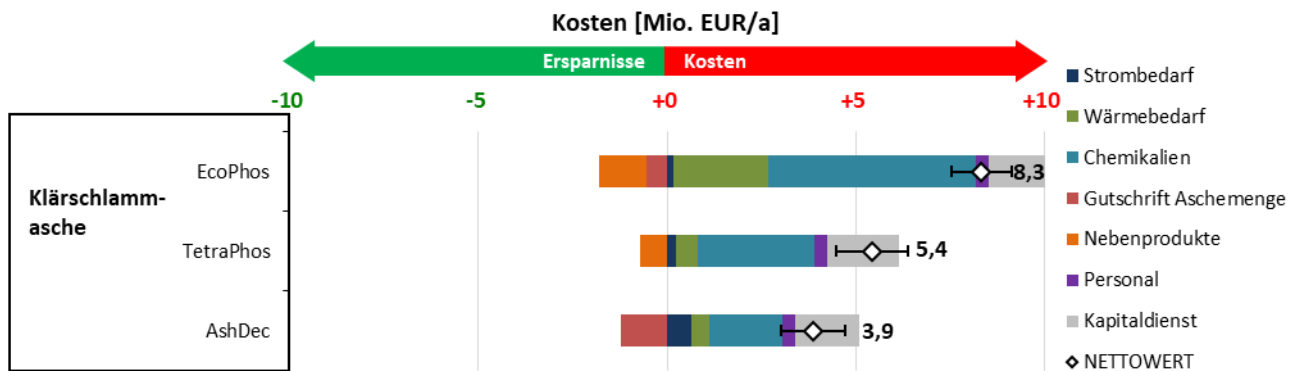
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der P-Rückgewinnung aus Asche vorgestellt. Es findet eine Unterscheidung zwischen zwei Bezugsgrößen mit 30.000 t Asche (Abbildung 7-6) und 15.000 t Asche (Abbildung 7-7) pro Jahr statt.

Der Chemikalienverbrauch ist für alle Verfahren ein großer Kostentreiber, da dieser etwa 50 % der jährlichen Kosten ausmacht. Deshalb ist die Kreislaufführung und die Nutzung von recycelten Chemikalien ein wichtiger Schritt in Richtung Wirtschaftlichkeit. Die Energiekosten liegen zwischen 10 und 30 % der Ausgaben aus. Auch der Kapitaleinsatz trägt mit 20 bis 40 % einen entscheidenden Teil zu den gesamten jährlichen Kosten bei. Die Personalkosten liegen, abhängig von der Anlagengröße, zwischen 5 und 15 %. Die Gutschriften fallen bei den Ascheverfahren geringer aus als bei den Schlammwasserverfahren aus, da keine operativen Vorteile auf der Kläranlage entstehen. Durch die Gutschrift „Nebenprodukte“ und „Aschemenge“ werden die jährlichen Kosten um 10 bis 25 % reduziert. Nebenprodukte entstehen in Form von Fe-/AlCl_x (EcoPhos und TetraPhos), Ca-/MgCl₂ (EcoPhos) und CaSO₄ (TetraPhos). Es wurde angenommen, dass diese verkauft werden bzw. die Eisen-Aluminium-Chlorid-Lösung auf der Kläranlage als Fällmittel wiederverwendet werden kann und somit die Kosten für Grünsalz teilweise substituieren können. Da die Verkaufs- bzw. Verwendungsmöglichkeiten nicht geklärt sind, wird anschließend eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

Eine detaillierte Beschreibung der Kosten wird im Folgenden gegeben.

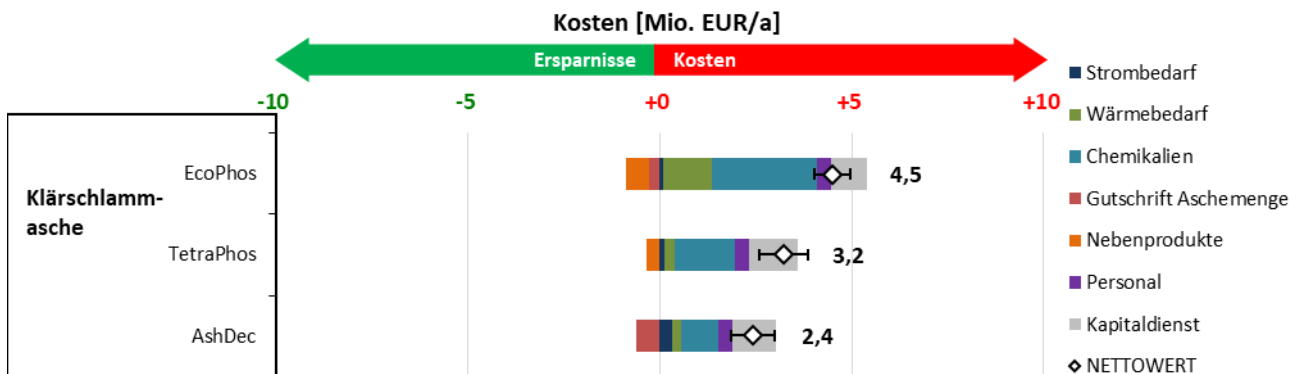
- **EcoPhos- und TetraPhos-Verfahren:** Die Technologien beider Verfahren sind ähnlich. Beide Verfahren lösen Phosphat aus der Asche mit Phosphorsäure zurück, welches im Kreislauf geführt wird. Das P-Produkt wird über Ionentauscher von Nebenprodukten (Ca-/MgCl₂ und Fe-/AlCl_x) getrennt. Die Ionentauscher werden mit HCl regeneriert. HCl macht für beide Verfahren einen Großteil der Chemikalienkosten aus. EcoPhos benötigt im Vergleich zu TetraPhos die dreifache Menge. Das Ionentauscherharz spielt für die Kosten beider Verfahren eine untergeordnete Rolle. TetraPhos benutzt zudem CaS (zur Komplexierung von Schwermetallen) und H₂SO₄ (zur Fällung von CaSO₄). Das verwendete Wasser ist aus ökonomischer Sicht vernachlässigbar. Die Wärme wird durch die Verdampfer verbraucht, um die Phosphorsäure aufzukonzentrieren. Da EcoPhos die P-Säure auf 85 % (TetraPhos auf 75 %) und zusätzlich die Nebenprodukte aufkonzentriert, ist die benötigte Wärmemenge deutlich höher als bei TetraPhos. TetraPhos reduziert die zu entsorgende Aschemenge nicht und bekommt daher dafür keine Gutschrift. Das liegt daran, dass TetraPhos zwar den Feststoffgehalt reduziert, der Wassergehalt aber erhöht wird. EcoPhos reduziert nach eigenen Angaben die Aschemenge. Dies wird in der „Gutschrift Aschemenge“ festgehalten.
- **AshDec-Verfahren:** Die Chemikalienkosten entstehen durch NaSO₄, welches das Phosphat im Produkt pflanzenverfügbar macht. Die Energiekosten entstehen durch das Aufheizen des Drehrohrofens auf 950 °C. Der Prozess reduziert die zu entsorgende Aschemenge erheblich, deshalb fällt die Gutschrift Aschemenge stärker ins Gewicht.

Abbildung 7-7: Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Ascheverfahren mit einer Bezugsgröße von 30.000 t Asche/a.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 7-8: Jährliche Bruttokosten (exkl. Produkterlöse) für die Ascheverfahren mit einer Bezugsgröße von 15.000 t Asche/a.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

7.3.3 Produktionskosten

Entscheidend für die Produktionskosten der P-Rückgewinnungsverfahren ist u. a. der mögliche Verkaufspreis der Produkte. Der Marktwert für verschiedene P-Produkte wird sich erst in Zukunft herausstellen und ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Dazu gehören politische und juristische Rahmenbedingungen sowie Akzeptanz und Nachfrage beeinflussende Faktoren.

Um die Produktionskosten abzuschätzen, werden die jährlichen Gesamtkosten einer Verfahrenskombination durch die produzierte Produktmenge geteilt. In Abbildung 7-9 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Balken geben die benötigten Aufwendungen pro t P_2O_5 ohne Gutschriften an. Die Markierungen enthalten sowohl die Kosten als auch die Gutschriften der Hydrolysen und P-Rückgewinnungstechnologien.

Weist ein Verfahren negative Produktionskosten auf, so kann keine Aussage über die Herstellungskosten getroffen werden, da die Ersparnisse die Kosten überlagern. Allerdings können nicht alle Gutschriften eindeutig dem P-Rückgewinnungsverfahren zugeordnet werden. Deshalb werden in Abbildung 7-9 die Aufwendungen ohne Gutschriften aufzeigt. Die Markierungen (Quadrate und Rauten) stellen die Kosten inklusive der Gutschriften dar. Überwiegen die Gutschriften die Kosten, wird die Markierung auf null gesetzt, da ein negativer Preis nicht möglich ist. Die rote Linie zeigt den ungefähren Marktwert von P_2O_5 in Düngemitteln (700 EUR/t P_2O_5) an. Durch eine Kalizinierung (siehe Abschnitt 3.8.2) erhöht sich der Preis um ca. 50 EUR (Schaaf, 2017). Die grünen bzw. blauen Linien markieren den Marktpreis von Phosphorsäure in technischer Qualität (1.430 EUR/t P_2O_5) bzw. Düngemittelqualität

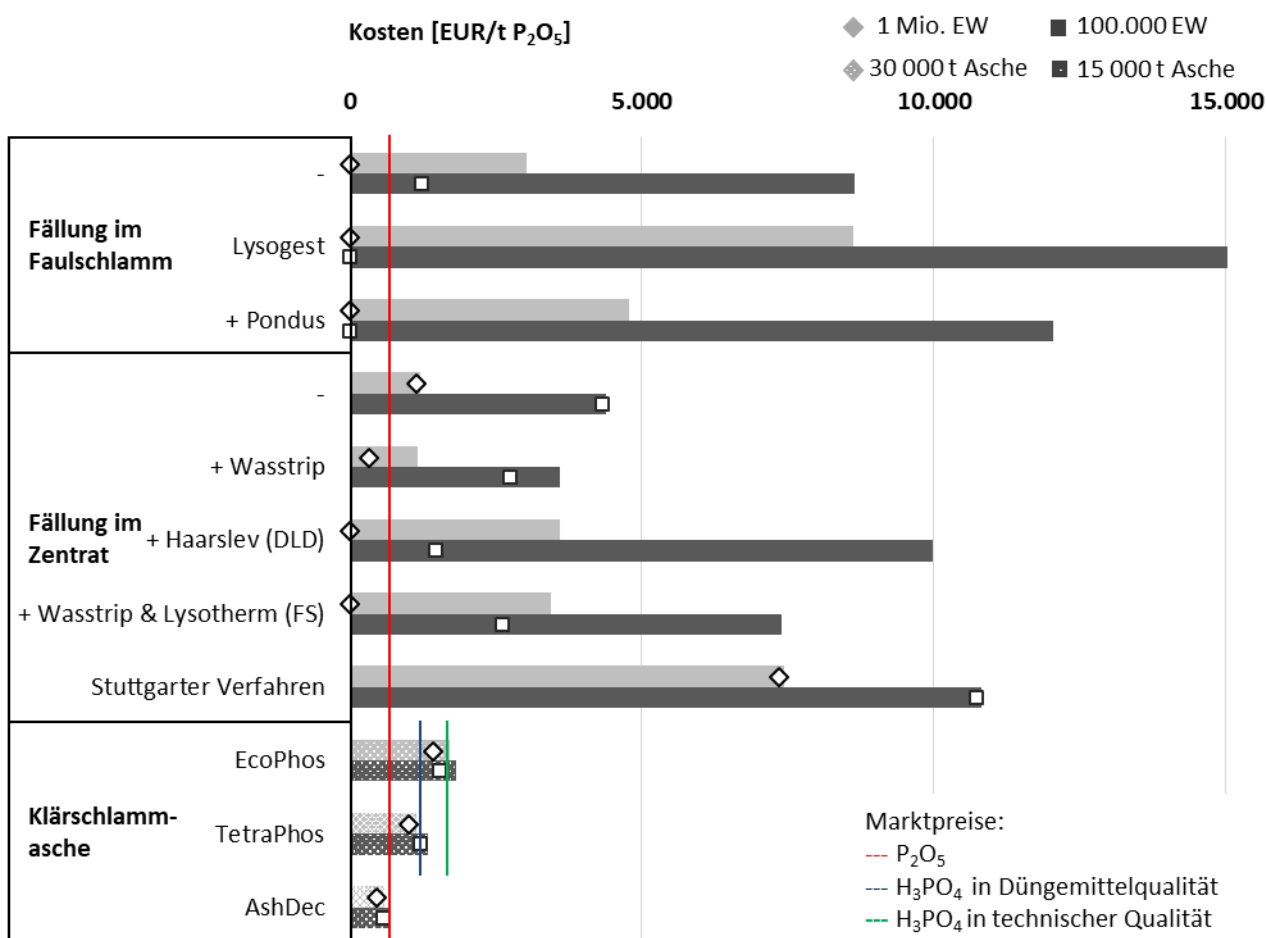
(1.140 EUR/t P_2O_5). Der Preisunterschied der beiden Phosphorsäuren kann den Kosten für die Aufreinigung der Phosphorsäure durch eine Solvent-Extraktion zugeschrieben werden (ca. 300 EUR/t P_2O_5).

In Abbildung 7-9 wird deutlich, dass die Produktion von einer Tonne P_2O_5 aus Klärschlammwasser mit erheblichen Aufwendungen verbunden ist. Dies ist auf die geringe Rückgewinnungsrate und hohe zu behandelten Schlammwasser- bzw. Zentratvolumina zurückzuführen. Eine Wirtschaftlichkeit kann ausschließlich über Gutschriften gewährleistet werden. Das Verfahren ohne Rücklösung und mit einer Fällung im Faulschlamm hat eine geringere Rückgewinnungsrate als das Verfahren mit einer Fällung im Zentrat, deshalb sind die Aufwendungen (ohne Gutschrift) pro gewonnene Tonne P_2O_5 höher. Werden die Gutschriften berücksichtigt, ist die P-Produktion für die große Anlage kostenneutral.

Durch eine Verfahrenskombination aus Hydrolyse und P-Rückgewinnung lassen sich besonders für die große Bezugsgröße holistisch auf der Kläranlage Kosten senken. Die spezifischen Kosten pro t P_2O_5 sind gering, sofern die Effekte von Hydrolyse und P-Rückgewinnung allein auf das Produkt bezogen werden.

Trotz der hohen Nettokosten sind die spezifischen Kosten der Ascheverfahren geringer, da diese höhere Rückgewinnungsraten aufweisen.

Abbildung 7-9: Brutto-Produktionskosten pro Tonne P_2O_5 der Faulschlamm-/ Schlammwasser- und Ascheverfahren



Die Nettowerte werden durch die Symbole (Raute und Quadrat) dargestellt. Die Linien stellen die Marktpreise (umgerechnet in P_2O_5) von P_2O_5 (rot), H_3PO_4 in Düngemittelqualität (blau) und H_3PO_4 in technischer Qualität (grün) dar. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Erlöse für P-Rezyklate

Der zukünftige Verkaufspreis von Stuvit kann deutlich oberhalb oder unterhalb des P_2O_5 -Preises liegen. Eine gute Vermarktung kann den Struvitpreis anheben (Gysin, 2017).

Für EcoPhos und TetraPhos ist es entscheidend, ob die P-Säure als „technische P-Säure“ verkauft werden kann. Welchen Verkaufspreis das AshDec Produkt erzielen kann, ist abhängig von der Produktqualität (Einhaltung der Grenzwerte für Schwermetallgehalte), der Verfügbarkeit von P und weiteren politischen und regulativen Faktoren.

7.3.4 Sensitivitätsanalyse

Die Ergebnisse der Kostenschätzung werden aufgrund von Unsicherheiten einer Empfindlichkeitsprüfung (Sensitivitätsanalyse) unterzogen und in drei Szenarien unterteilt.

Dafür wurde der P-Gehalt im Ausgangsmaterial variiert. Für die Verfahren „Fällung im Schlammwasser ohne Rücklösung“ und „Fällung Zentrat ohne Rücklösung“ wurde der ortho-Phosphatgehalt im Klärschlammwasser (100 mg PO_4 -P/L, Referenz: 250 mg PO_4 -P /L, 400 mg PO_4 -P /L) verändert. Entsprechend wurde für die Ascheverfahren eine Änderung des P-Gehalts in der Klärschlammmasche (60 g P/kg Asche, Referenz: 90 g P/kg Asche, 120 g P/kg Asche) angenommen.

Zudem wurden zwei weitere Sensitivitätsanalysen für die Schlammwasser- und Ascheverfahren durchgeführt. Dabei wurden die Betriebsmittelpreise und die Nutzungsdauer der Technologien variiert. Die Ergebnisse der beiden Sensitivitätsanalysen sind wenig sensitiv und im Anhang (Anhang A, Kapitel 12.3) zu finden.

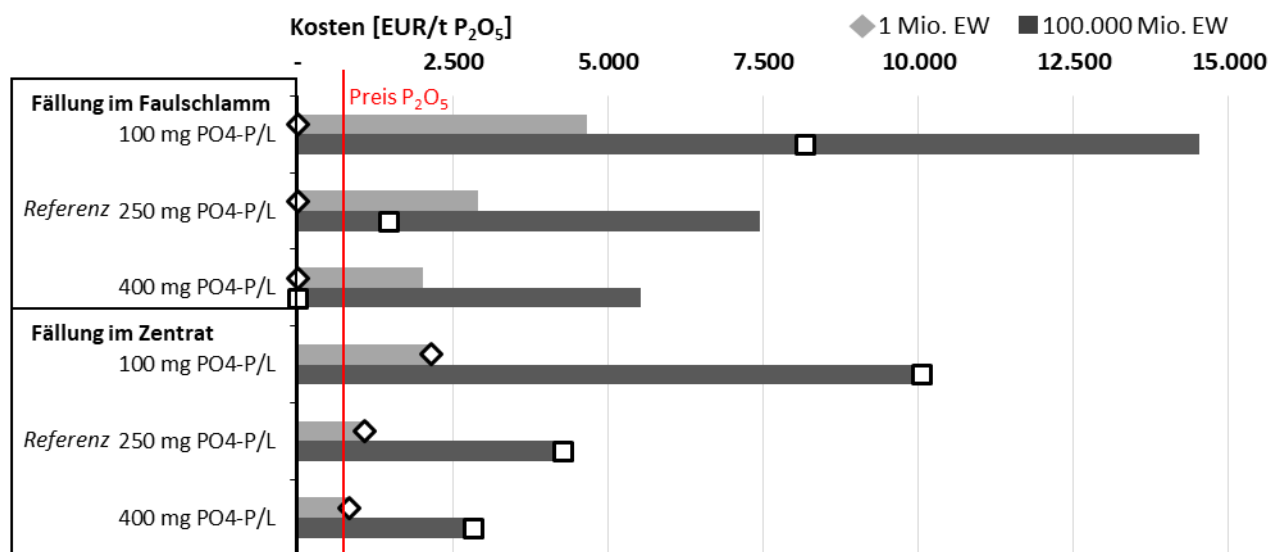
Variation des ortho-Phosphatgehalts im Schlammwasser

Der P-Gehalt im Schlammwasser ist entscheidend für die Produktausbeute. Deshalb wird für die Verfahren „ohne Rücklösung“ die Phosphatkonzentration im Schlammwasser variiert und anschließend werden die Produktionskosten pro t P_2O_5 berechnet. Es wird angenommen, dass bei den Verfahren „mit Rücklösung“ immer entsprechend hohe ortho-Phosphatkonzentrationen erreicht werden. Deshalb sind diese nicht Bestandteil der Sensitivitätsanalyse. In der Sensitivitätsanalyse werden die veränderte P_2O_5 -Menge, die reduzierten bzw. zusätzlich benötigten Betriebsmittel (Fällmittel- und Laugenverbrauch) und die veränderten Schlammentsorgungskosten berücksichtigt.

Abbildung 7-10 zeigt, dass die P_2O_5 -Produktionskosten abhängig von der P-Konzentration im Schlammwasser sind. Ein Anstieg der Phosphatkonzentration von 100 auf 250 mg PO_4 -P/ L (oder von 250 auf 400 mg PO_4 -P/ L) im Schlammwasser führt zu etwa einer Halbierung der Produktionskosten.

Aufgrund der geringen Rückgewinnungsrate, sind die Herstellungskosten (exklusiv Gutschriften) von P_2O_5 bei einer Fällung im Faulschlamm deutlich höher als bei einer Fällung im Zentrat. Werden die Gutschriften einbezogen, so reduzieren sich die Kosten bei einer Fällung im Faulschlamm deutlich. Für die Fällung im Zentrat (ohne Rücklösung) können keine Gutschriften angerechnet werden.

Abbildung 7-10: Variation der P-Konzentrationen im Schlammwasser für die Fällung im Faulschlamm und Zentrat (ohne Rücklösung)

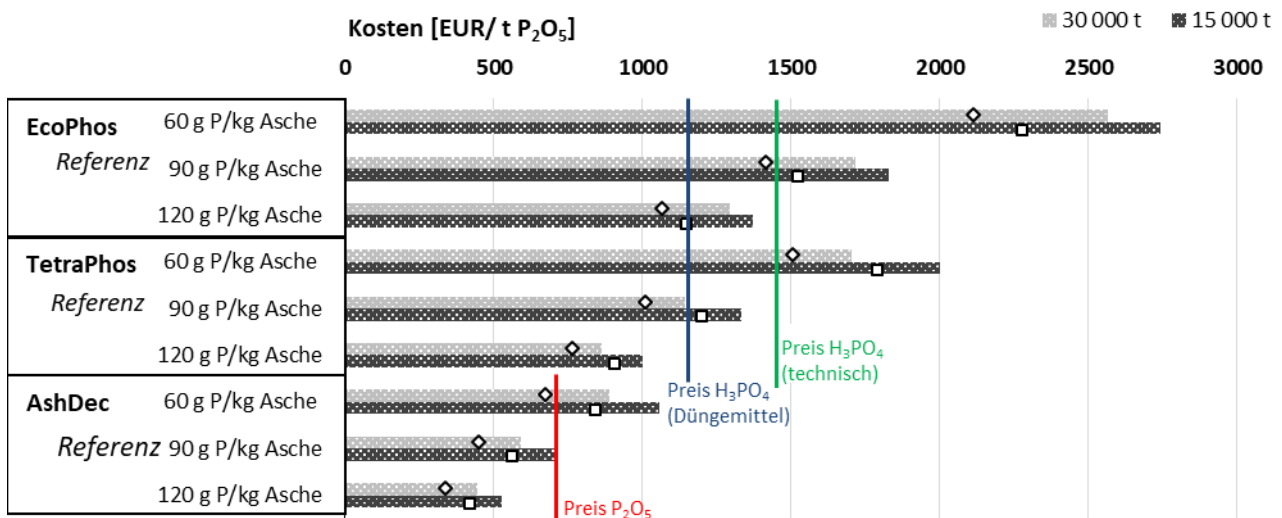


Die Konzentration 250 mg PO₄-P/L ist die Referenzkonzentration, auf der alle vorherigen Berechnungen basieren. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Variation des Phosphorgehalts in der Asche

Der P-Gehalt in der Klärschlammasche kann sehr unterschiedlich ausfallen. In dieser Sensitivitätsanalyse wird gezeigt, inwieweit sich eine Veränderung des P-Gehalts (von 90 g P/ kg Asche auf 60 g P/ kg Asche oder 120 g P/ kg Asche) auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Bei einem geringeren oder höheren P-Gehalt in der Asche, bleiben die meisten finanziellen Aufwendungen gleich. Nur der Wärmebedarf von EcoPhos und TetraPhos verändert sich, da eine andere Menge an Phosphorsäure eingedampft werden muss. Zudem führt der höhere P-Gehalt auch zu einer höheren Produktmenge. Die finanziellen Aufwendungen bei AshDec sind unabhängig vom P-Gehalt in der Asche.

In Abbildung 7-11 sind die Produktionskosten in Abhängigkeit von der P-Konzentration in der Asche aufgetragen. Eine Steigerung der P-Konzentration um 50 % in der Asche führt zu 50 % geringeren Herstellungskosten. Die Balken zeigen die Herstellungskosten ohne Gutschriften durch Nebenprodukte oder eine reduzierte Aschemenge auf, die Markierungen (Quadrat und Raute) beinhalten diese. Es wird gezeigt, dass die Wirtschaftlichkeit eindeutig abhängig vom P-Gehalt in der Asche ist. Je höher die Konzentration, desto wahrscheinlicher wird die Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Eine Konzentration von 120 g P/ kg Asche führt dazu, dass die Verfahren sich tendenziell im wirtschaftlichen Bereich bewegen (unabhängig von der Anlagengröße und Qualität der Phosphorsäure). Bei 60 g P/ kg Asche ist das Gegenteil der Fall. Die Verfahren sind tendenziell unwirtschaftlich selbst wenn Phosphorsäure in Düngemittelqualität produziert wird. Bei 90 g P/ kg Asche hängt die Wirtschaftlichkeit von weiteren Randbedingungen ab und muss genauer betrachtet werden.

Abbildung 7-11: Netto-Produktionskosten von P_2O_5 in Abhängigkeit des P-Gehalts in der Klärschlammasche

(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

7.4 Interpretation

7.4.1 Schlussfolgerungen

Für die Phosphatrückgewinnung aus Klärschlammwasser fallen Kosten für Investitionen, Betriebsmittel, Energie und Personal an, welche für die verschiedenen Verfahren eine unterschiedlich wichtige Rolle spielen. Zudem können Gutschriften durch Verfahrensvorteile auf der Kläranlage und produzierte Nebenprodukte gegengerechnet werden. Alle Kosten und Gutschriften wurden als Differenz zu einer Kläranlage ohne P-Rückgewinnung berechnet. In der Kostenschätzung wurden Kosten für die Monoverbrennung zur Herstellung von Klärschlammasche nicht berücksichtigt.

Die Ansätze unterscheiden sich im Hinblick auf Kosten und Ersparnisse, dafür können folgende Schlussfolgerungen aus der Kostenschätzung gezogen werden.

- **Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Fällung im Schlammwasser):** Der Neubau einer Fällung im Schlammwasser rechnet sich durch operative Vorteile wie z. B. verminderte Schlammentsorgungskosten, Rückbelastung und Polymerbedarf. Integrierte Kombinationsverfahren (z. B. Struvitfällung mit Hydrolyse) können an die jeweilige Kläranlage individuell angepasst und damit zusätzliche Erträge (Biogas- und Phosphatertrag) generiert und operative Kosten (Schlammmenge, Inkrustationen und Polymere) eingespart werden. Die reduzierte Schlammmenge macht dabei den größten Teil der Gutschrift (> 60 % der Ersparnisse) aus. Der Kapaldienst ist vor allem für Anlagen der kleineren Bezugsgröße der entscheidende Kostenfaktor (> 50 % der Kosten). Es ist zu beachten, dass Struvit nur als Nebenprodukt anfällt.
- **Integrierte Rückgewinnung auf Kläranlagen (Fällung im Zentrat):** Verfahren mit einer Fällung im Zentrat werden i. d. R. durch operative Vorteile wirtschaftlich, wenn in ein Verfahren eine Hydrolyse oder eine forcierte Rücklösung integriert wird und zudem eine Kläranlagengröße von ca. 1 Mio. EW erreicht wird. Für kleinere Anlagen müssen die Verfahren durch Produkterlöse oder eine zusätzliche Einnahmen (z. B. über die Erhöhung der Abwassergebühr) finanziert werden. Für Verfahren ohne P-Rücklösung ist zudem die Phosphatkonzentration im Schlammwasser ein wichtiger Aspekt. Bei geringen P-Konzentrationen werden die Aufwendungen (z. B. Energie- und Chemikalienkosten und CAPEX) durch Einsparungen bei den Schlammentsorgungskosten nicht gedeckt (siehe Abbildung 7-10). Das Stuttgarter Verfahren zeichnet sich durch hohe Chemikalienkosten und wenige operative Vorteile aus. Deshalb wird

das Verfahren auf absehbarer Zeit nicht ausschließlich über Produkterlöse finanzierbar sein. Der Verkaufspreis von Struvit lässt sich derzeit nicht benennen, da es dafür keinen ausreichend repräsentativen Markt gibt.

- **Nachgeschaltete Rückgewinnung (Festphase)/ Klärschlammasche:** Die Verfahren EcoPhos und TetraPhos zeichnen sich durch eine verfahrensinterne Rezirkulation von Chemikalien, valorisierbare Nebenprodukte, Ersparnisse durch eine reduzierte zu entsorgende Aschemenge und ein Hauptprodukt mit einem hohen Marktwert (technische Phosphorsäure) aus. Die Wirtschaftlichkeit ist u. a. abhängig von der Anlagengröße. Aufgrund der „economy of scale“ müssen Anlagen ausreichend groß konzipiert werden um wirtschaftlicher zu sein. Zudem sollte der Phosphatgehalt in der Asche möglichst hoch sein (≥ 90 g P/t Asche). Bei einem niedrigeren Gehalt ist die Wirtschaftlichkeit schwer realisierbar.

AshDec hat vergleichsweise geringe Investitions- und Betriebskosten. Zudem kann es die Aschemenge deutlich reduzieren und damit Kosten einsparen. Allerdings sind die Produktqualität und mögliche Erlöse unsicher.

- **Operative Vorteile und Nebenprodukte ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit:** Prinzipiell ist P-Rückgewinnung aus Faulschlamm, Zentrat oder Klärschlammasche mit unterschiedlichen Kosten verbunden. Werden die Herstellungskosten von P_2O_5 integrierter Verfahren (ohne eine Valorisierung der Gutschriften) auf der Kläranlage berechnet, so liegen die Kosten bei bis zu 7.000 EUR/ t P_2O_5 (1 Mio. EW) bzw. 13.000 EUR/ t P_2O_5 (100.000 EW). Die hohen Preise sind auf die vergleichsweise geringen Rückgewinnungsraten der Schlammwasserverfahren zurückzuführen. Der Marktwert von P_2O_5 liegt weit darunter (700 EUR/ t P_2O_5). Werden Einsparungen und zusätzliche Nebenprodukte berücksichtigt, kann die Tonne P_2O_5 für die Fällung im Faulschlamm weitgehend kostenneutral produziert werden (siehe Abbildung 7-9). Für die Fällung im Zentrat sind die Bezugsgröße, P-Konzentration im Schlammwasser und die Verfahrensauswahl für die Wirtschaftlichkeit entscheidend. Der Produktionspreis von einer Tonne P_2O_5 liegt, aufgrund der hohen Rückgewinnungsraten, bei den Ascheverfahren unter 1.500 EUR/ t und somit in der Größenordnung von vergleichbaren marktüblichen Produkten. Auch Erlöse durch Nebenprodukte und höherwertige P-Produkte spielen für die Wirtschaftlichkeit eine Rolle.
- **Geringe finanzielle Aufwendungen für die P-Rückgewinnung im Gesamtkontext:** Ein kostendeckendes und dezentrales Phosphorrecycling ist ohne finanzielle Förderung voraussichtlich nicht möglich. Da besonders für „kleinere“ Kläranlagen (ca. < 100.000 EW) die Herstellungskosten für eine Tonne P_2O_5 deutlich über dem Marktwert liegen. Deshalb müsste ein Teil der Kosten über z. B. Gebühren gedeckt werden. Wird der Verkaufswert des P-Produktes nicht einbezogen, so liegen die Kosten für die integrierte P-Rückgewinnung bei maximal 2 EUR/ (EW a) und für das Stuttgarter Verfahren bei maximal 6 EUR/ (EW a). Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass im Moment nur das Stuttgarter Verfahren die Anforderungen der Klärschlammnovelle einhält. Für die Ascheverfahren müssten etwa 2 EUR/ (EW a) ausgegeben werden. Werden die Produkterlöse berücksichtigt, so können die Kosten auch gesenkt werden. Durch das Umstellen der Klärschlammentsorgung auf Monoverbrennung fallen zusätzlich etwa 2 - 4 EUR/ (EW a) an. Das Abwasserentgelt in Deutschland liegt durchschnittlich bei etwa 110 EUR/ (EW a) (DESTATIS, 2016a) und würde durch eine P-Rückgewinnung mit Monoverbrennung um etwa 4 - 6 EUR/ (EW a) erhöht werden, sofern keine Produkterlöse erzielt werden können. Für den Fall, dass die Produkte zu gängigen Marktpreise abgesetzt werden können, reduziert sich der finanzielle Aufwand auf 2 - 4 EUR/ (EW a). Dieser Betrag ist nur zutreffend, wenn keinerlei Fehlinvestitionen getätigt werden, da die erforderliche Technik für Phosphorrecycling neu ist und wenige großtechnische Anlagen bereits im Betrieb sind.

dies nicht auszuschließen. Weitergehende Innovationen und Optimierungen können zu einer Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten führen.

Die Schlussfolgerungen wurden auf Basis der betrieblichen Bedingungen der Referenzkläranlage getroffen. Deshalb sind diese Ergebnisse nicht direkt auf andere Kläranlagen übertragbar (insbesondere nicht auf Kläranlagen mit einer chemischen Phosphorelimination), auch wenn auf Kläranlagen mit gleichen Ausbaugrößen ähnlichen Tendenzen zu erwarten sind.

7.4.2 Limitierungen der Kostenschätzung

Die Kostenschätzung der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad ist Limitierungen unterworfen. Folgende spezifische Limitierungen konnten identifiziert werden:

- ▶ **Unsicherheiten bei der Skalierung der Anlagenteile:** Für die Abschätzung der Investitionskosten waren die Kosten und die dazugehörigen Ausbaugrößen von maximal vier großtechnischen Anlagen verfügbar. Da diese Stückzahl nicht ausreichend ist, um die allgemeinen Investitionskosten von Anlagen und Anlagenteilen zu berechnen, wurden Literaturwerte hinzugezogen. Dabei ist unsicher, ob die verwendeten Literaturwerte für das jeweilige Anlagenteil (z. B. den verwendeten Reaktor) angenommen werden können. Weil manche Anlagen bereits vor einigen Jahren erbaut wurden und die Baukosten gestiegen sind, wurden die aktuellen Kosten mit Hilfe des „Chemical engineering plant cost index (CEPCI)“ abgeschätzt (CEPCI, 2017) und berechnet. Dabei wurde angenommen, dass alle Anlagenteile, Gebäude und die Peripherie den gleichen Preissteigerungen unterliegen. Die Unsicherheiten wurden minimiert, indem die Investitionskosten mit Betreibern und Technologieherstellern diskutiert wurden.
- ▶ **Eingeschränkte Verfügbarkeit zu Kosten von großtechnischen Anlagen:** Die Ascheverfahren (EcoPhos, TetraPhos und AshDec) und das Stuttgarter Verfahren wurden noch nicht großtechnisch umgesetzt. Deshalb sind dafür keine gesicherten Investitionskosten vorhanden. Für EcoPhos und TetraPhos sind großtechnische Anlagen bereits in der Planung und es konnte deshalb auf deren voraussichtlichen Kosten zurückgegriffen werden.
- ▶ **Existierende Monoverbrennung:** Die Ascheverfahren benötigen Klärschlammasche zwingend aus einer Monoverbrennung. Der Umstieg der Schlamm Entsorgung von einer landwirtschaftlichen Verwertung oder Mitverbrennung auf eine Monoverbrennung ist mit Kosten verbunden, welche in dieser Kostenschätzung nicht berücksichtigt wurden. Diese zusätzlichen Aufwendungen werden jedoch in Kapitel 9.4 diskutiert.
- ▶ **Variierende Betriebsmittelkosten:** Der Standort der Anlage und die Abnahmemenge ihrer Betriebsmittel können deren Einkaufspreis stark beeinflussen. Voraussichtlich benötigen große Anlagen höhere Abnahmemengen und können damit die spezifischen Betriebsmittelkosten reduzieren. Das würde dazu führen, dass große Anlagen tendenziell geringere Betriebskosten als kleine Anlagen aufweisen. Bei der Aufstellung der spezifischen Betriebsmittelkosten wurden in dieser Studie Mittelwerte angenommen.
- ▶ **Herausforderungen beim Aufstellen der Systemgrenzen:** Das primäre Ziel einer Kläranlage ist nicht die P-Rückgewinnung, sondern die Reinigung des Abwassers. Deshalb stellt die Entscheidung, welche Kosten und operativen Vorteile der P-Rückgewinnung angerechnet werden, eine Herausforderung dar. Es muss z. B. festgelegt werden, ob Kosten und operative Vorteile einer Hydrolyse der P-Rückgewinnung zugeschrieben werden können. In dieser Studie wurden alle Kosten und Ersparnisse der Verfahrenskombinationen berücksichtigt und miteinander verrechnet, auch wenn einige Verfahrensschritte (z. B. Hydrolysen) nur indirekt mit der P-Rückgewinnung in Zusammenhang zu bringen sind.
- ▶ **Verkaufspreis von P-Produkten:** Der Verkaufspreis von den P-Produkten (insbesondere Struvit und das AsDec-Produkt) lässt sich derzeit nicht benennen, da es dafür keinen ausrei-

chenden repräsentativen Markt gibt. Für die produzierte Phosphatsäure aus dem EcoPhos- und dem TetraPhos-Verfahren wurden deshalb Marktpreise abhängig von der produzierten Qualität nur angenommen.

8 Vergleichende Risikobewertung

Sowohl sekundäre als auch primäre Phosphatprodukte enthalten Schadstoffe, die bei langfristiger Düngeanwendung zu lokal hohen Konzentrationen in der Umwelt führen können. Für die Bewertung lokaler Auswirkungen ist eine Risikobewertung besser geeignet als die Ökobilanz mit ihren globalen Bewertungsindikatoren. Innerhalb des Projekts Phorwärts wurde das Risiko einer schädlichen Auswirkung auf die Umwelt bei langjähriger Düngung, sowohl mit sekundären als auch mit primären Phosphatdüngern, untersucht. Mit der Umweltrisikobewertung wird das Risiko durch den Eintrag eines Schadstoffs innerhalb eines Umweltkompartiments quantifiziert. Sie ist der erste Teil des Risikomanagements und setzt sich aus vier Punkten zusammen:

1. **Schadstoffauswahl / Gefahrenidentifikation:** Ein Schadstoff ist ein Stoff, der in den erwarteten Konzentrationsbereichen in den zu untersuchenden Umweltkompartimenten zu negativen Auswirkungen führt.
2. **Schadwirkung:** Die Schadwirkung wird durch öko- oder humantoxikologische Tests ermittelt. Typische Werte sind die *No-Effect-Concentration* (NOEC), *Effective Concentration* (EC) und *Lethal Concentration* (LC). Die Schadwirkung eines Stoffes auf ein Ökosystem ist umso besser bekannt, je mehr Trophieebenen sowohl auf die akute, wie auch auf die chronische Wirkung untersucht wurden. Die beobachtete Schadwirkung wird je nach Wissensstand (Art und Anzahl der durchgeführten ökotoxikologischen Tests) mit einem Sicherheitsfaktor versehen, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass das Wissen über die Schadwirkung gegenüber einer Trophieebene problemlos auf andere übertragbar ist. Der so gebildete Wert wird in Risikobewertung als *Predicted No-Effect Concentration* (PNEC) bezeichnet.
3. **Schadstoffexposition:** Die Exposition ist die Schadwirkung der ein Schutzgut ausgesetzt ist. Schutzgüter sind Organismen aus verschiedenen Umweltkompartimenten (Boden, Süßwasser, Grundwasser, Luft, etc.). Die Exposition eines Schutzguts mit einem Schadstoff kann mit Expositionsmodellen abgeschätzt werden und wird dann als *Predicted Environmental Concentration* (PEC) bezeichnet.
4. **Risikocharakterisierung:** Das Risiko wird durch die Bildung eines Quotienten aus abgeschätzter Exposition und Wirkschwelle eines Schadstoffes quantifiziert (Risikoquotient: $RQ = PEC/PNEC$) (IHCP, 2003a). Ein RQ kleiner 1 deutet auf ein geringes Risiko einer negativen Auswirkung hin. Ist der $RQ > 1$ so übersteigt die Schadstoffmenge einen kritischen Schwellenwert, der eine Kombination aus ökotoxikologisch nachgewiesener Schadwirkung und unsicherheitsabhängigem Sicherheitsfaktor ist. Demnach muss entweder das Wissen über die Schadwirkung erhöht oder die Schadstoffexposition gesenkt werden, um das Risiko zu verringern.

Sowohl die Schadstoffexposition als auch die Schadwirkung unterliegen Unsicherheiten. Die Schadstoffexposition ist, sofern sie mit einem Modell berechnet wird, abhängig von den Annahmen für Anfangs- und Randbedingungen sowie von dem Modell an sich. Wird die Schadstoffkonzentration direkt gemessen ergeben sich Messunsicherheiten. Auf der anderen Seite wird die Schadwirkung auf ein gesamtes Ökosystem ausgehend von vorhandenem toxikologischem Wissen über die Schadwirkung auf Einzelorganismen abgeschätzt. Jede Risikobewertung ist dementsprechend mit Unsicherheiten behaftet. Werden bestehende Unsicherheiten oder die Variabilität der Umwelt in eine Risikobewertung mit einbezogen, wird diese als probabilistische Risikobewertung bezeichnet. In dieser Studie wurde eine probabilistische Risikobewertung durchgeführt, in der die wichtigsten Eingangsgrößen des Expositionsmodells mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen belegt wurden. Das ermöglicht Aussagen sowohl über das wahrscheinlichste wie auch über das maximale Risiko unter Berücksichtigung von Unsicherheiten. Die probabilistische Risikobewertung kann als konventionelle Risikobewertung mit integrier-

ter Sensitivitätsanalyse verstanden werden und bietet darüber hinaus die Möglichkeit weiterer Aussagen über den Zusammenhang zwischen Risikocharakterisierung und variablen Eingangsdaten.

8.1 Gefahrenidentifikation

Die Gefahrenidentifikation besteht aus der Auswahl der Schadstoffe, die sich wiederum aus der stofflichen Zusammensetzung der betrachteten Phosphatprodukte und der Auswahl der Schutzgüter ergibt.

8.1.1 Auswahl zu untersuchender Produkte (Dünger)

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Verfahren zur Phosphatrückgewinnung im Rahmen der Abwasserbehandlung entwickelt. Neben Nährstoffen befinden sich jedoch auch anorganische und organische Schadstoffe im Abwasser, die je nach Rückgewinnungsverfahren teilweise im P-Rezyklat verbleiben. Rohphosphate und daraus gewonnene Mineraldünger sind ebenfalls mit Schwermetallen belastet und können bei langer Anwendung zu erhöhten Gehalten im Boden führen. Innerhalb der Risikobewertung wurden neun Phosphatdünger aus 5 Produktgruppen miteinander verglichen (Tabelle 8-1). Bei entwässertem Klärschlamm, Struvit und Klärschlammasche handelt es sich um sekundäre Phosphatdünger. Rohphosphat und konventionelle Dünger zählen zu den primären Produkten. Der Dünger aus technischer Phosphorsäure kann sowohl primäres als auch sekundäres Produkt sein, je nach Gewinnung der Phosphorsäure.

Die zwei betrachteten Struvite unterschieden sich durch das Milieu, in dem sie gefällt werden. Stoffe, die leicht aus dem Schlamm gelöst werden, können in erhöhten Konzentrationen im Struvit aus Zentrat vorhanden sein. Generell ist jedoch davon auszugehen, dass Struvite aus Zentrat weniger Verunreinigungen enthalten. Bei dem AshDec-Verfahren zur Behandlung von Klärschlammasche bzw. der Decadmierung von konventionellen Düngern handelt es sich um zwei Verfahren, die den Gehalt einiger Schwermetalle aus der Klärschlammasche (Arsen, Cadmium, Blei, Quecksilber und Zink) bzw. dem konventionellem Dünger (Arsen und Cadmium) verringern.

Tabelle 8-1: Berücksichtigte Phosphatdünger und -rezyklate

Produktgruppe	Phosphatdünger	Produkttyp	Betrachtete Schadstoffe
Klärschlamm	Entwässerter Klärschlamm	Sekundär	Schwermetalle, PCDD/F + dl-PCB, PAK, Pharmazeutika
Struvit	Struvit aus Klärschlamm	Sekundär	Schwermetalle, PCDD/F + dl-PCB, PAK, Pharmazeutika
	Struvit aus Zentrat	Sekundär	Schwermetalle, PCDD/F + dl-PCB, PAK, Pharmazeutika
Klärschlammasche	Klärschlammasche	Sekundär	Schwermetalle
	behandelte Klärschlammasche (AshDec)	Sekundär	Schwermetalle
Rohphosphat	Rohphosphat (sedimentär und magmatisch)	Primär	Schwermetalle
Konventioneller Dünger	Mineraldünger aus technischer Phosphorsäure	Primär/ Sekundär	Schwermetalle
	Mineraldünger	Primär	Schwermetalle
	Decadmierte Mineraldünger	Primär	Schwermetalle

8.1.2 Auswahl von Schadstoffen im Hinblick auf potentielle Gefährdungen

Die Risikobewertung wurde sowohl für anorganische wie auch für organische Stoffe durchgeführt (Tabelle 8-2). Die Stoffe wurden ausgewählt, da sie in der Vergangenheit in einem der untersuchten P-Produkte in erhöhter Konzentration beschrieben wurden oder bereits durch einen hohen Risikoquotienten in Umweltkompartimenten aufgefallen sind. Letzteres ist vor allem bei den aufgelisteten Spurenstoffen der Fall (Bergmann et al., 2011).

Tabelle 8-2: Auflistung der untersuchten Schadstoffe innerhalb der Risikobewertung

Schwermetalle	Organische, unpolare Schadstoffe	Spurenstoffe
Arsen *	PAK6: Summenparameter aus 6 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nach deutscher Trinkwasserverordnung (Fluoranthen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren)	17 α -Ethinylestradiol
Blei		17 β -Estradiol
Cadmium		Bezafibrat
Chrom	Benzo(a)pyren als Einzelstoff	Carbamazepin
Kupfer		Cefuroxim
Nickel		Ciprofloxacin
Quecksilber	PCDD/F & dl-PCB: Summenparameter aus 7 Dioxinen, 10 Furanen und 12 dioxin-ähnlichen polychlorierten Biphenyle nach WHO	Clarithromycin
Uran		Diclofenac
Zink		Levofloxacin
		Metoprolol
		Sulfamethoxazol

* Obwohl Arsen korrekterweise ein Halbmetall ist, wird es in dieser Risikobewertung mit den anderen anorganischen Stoffen unter dem Begriff Schwermetall zusammengefasst

8.1.3 Auswahl der Schutzgüter

Der Boden ist das Umweltkompartiment, das direkt von dem Schadstoffeintrag durch die Düngereanwendung betroffen ist. Neben der Exposition der Bodenorganismen wurden darüber hinaus das Grundwasser und der Mensch als Schutzgüter betrachtet.

8.2 Gefahrenbeschreibung (Schadwirkung)

Die Schadwirkung bezieht sich auf das betrachtete Schutzgut. In einem ersten Schritt wurden Schutzgüter und Wirkungspfade festgelegt. Pro Schutzgut und Schadstoff wurden daraufhin PNEC-Werte auf Grundlage von öko- oder humantoxikologischen Tests und unter Einbezug von Sicherheitsfaktoren aus diversen Literaturstudien entnommen. Der PNEC ist definiert als der Quotient aus niedrigstem bekannten Wirkungswert und dem Sicherheitsfaktor, wobei die Sicherheitsfaktoren im Bereich mehrere Größenordnungen zwischen 1 (genügend ökotoxikologisches Wissen vorhanden) und 1.000 (kein Wissen über chronische Wirkung, nicht ausreichend viele Organismen getestet) liegen können (IHCP, 2003a). Eine Übersicht über die Herkunft der in Tabelle 8-3 genannten PNECs ist in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

8.2.1 Wirkungspfade

Auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebrachte Schadstoffe wirken direkt auf Organismen im Boden. Darüber hinaus können sie durch Auswaschung ins Grundwasser und Oberflächengewässer oder durch Pflanzenaufnahme in Nahrungsmittel für den Menschen gelangen. Im Rahmen dieser Bewertung wurden drei Wirkungspfade betrachtet, um das Risiko für die Schutzgüter Bodenorganismen, Grundwasser und Mensch zu charakterisieren. Die fettgedruckten Kettenglieder sind die Stellen innerhalb der Wirkpfade, an denen die Risikobewertung angesetzt wurde.

1. Düngung → Konzentration im Boden (gemittelt über 30 Tage nach Düngung) → **Exposition der Bodenorganismen**
2. Düngung → Konzentration im Boden (gemittelt über 30 Tage nach Düngung) → **Konzentration im Porenwasser** → Auswaschung → Exposition des Grundwassers
3. Düngung → Konzentration im Boden (gemittelt über 180 Tage nach Düngung) → Konzentration in Weizen → **Exposition des Menschen**

Der Zeitraum von 30 Tagen wird als die relevante Zeitspanne für chronische Toxizität angesehen (IHCP, 2003a). Bei der Exposition des Menschen fand eine Mittelung über 180 Tage statt, da dies der im Expositionsmodell angenommenen Wachstumsperiode vor der Ernte entspricht.

Die tatsächliche Auswaschung der Schadstoffe in das Grundwasser wurde nicht betrachtet, da es hier zu extrem großen Schwankungen abhängig von den äußeren Umweltbedingungen, des Grundwasser-

flurabstandes und den Bodeneigenschaften kommt. Allerdings ist davon auszugehen, dass gelöste Schadstoffe im Oberboden mit dem Sickerwasser nach unten transportiert werden. Der Zeitpunkt der Exposition des Grundwassers sowie der Verdünnungseffekt innerhalb des Grundwassers sind unsicher, jedoch ist das Risiko der Exposition bereits durch das Vorhandensein der Schadstoffe im Porenwasser gegeben.

Für Schwermetalle, PAK₆ und PCDD/F & dl-PCB wurden alle Wirkpfade untersucht. Die Pharmazeutika wurden nur in Hinblick auf Bodenorganismen und Grundwasser bewertet. Die Exposition des Menschen ist durch einmalige Einnahme eines Medikaments um ein Vielfaches höher als die jährliche Aufnahme über belastete Pflanzen (Dodgen et al., 2013; Malchi et al., 2014; Wu et al., 2013). Inwieweit Pharmazeutika ein Risiko für den Menschen darstellen können, ist nicht abschätzbar, da bisher keine TDI-Werte für Pharmazeutika existieren.

8.2.2 Schutzgut Grundwasser

Das Grundwasser besitzt drei Funktionen, auf die ein Risiko bezogen werden kann:

- ▶ die Funktion als Trinkwasser (Humantoxizität),
- ▶ der Zufluss zu Oberflächengewässern (Toxizität für Süßwasserorganismen) und
- ▶ die Funktion als Grundwasser-Ökosystem (Toxizität für Grundwasserorganismen).

Als PNEC für das Grundwasser wurden von der Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) herausgegebene Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) verwendet. Diese wurden erstmals 2004 aufgestellt und 2016 überarbeitet (LAWA, 2017). Die Grundlage der GFS sind Umweltqualitätsnormen. Sofern keine Umweltqualitätsnormen auf Basis von ökotoxikologischen Tests vorhanden waren, wurde auf PNEC-Werte des Risk-Assessment-Reports im Rahmen der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 (EU, 1993) zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Stoffe oder auf Vorschläge für Umweltqualitätsnormen zurückgegriffen. Da einige anorganische Stoffe einen sehr hohen geogenen Hintergrund aufweisen, der jedoch nicht als schädlich für ein Ökosystem angesehen werden kann, wurden pro Schadstoff Basiswerte berechnet. Der Basiswert ist definiert als das 90. Perzentil der Grundwasserkonzentrationen in Deutschland. Sofern die ökotoxikologische Wirkungsschwelle unterhalb des Basiswerts lag, wurde letzterer anstelle der Wirkungsschwelle als GFS verwendet, um dem natürlichen geogenen Hintergrund Rechnung zu tragen (LAWA, 2017). Für PCDD/F + dl-PCB, Uran sowie die betrachteten Spurenstoffe standen keine GFS zur Verfügung.

In der „Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln“ (Bergmann et al., 2011) wurden PNEC-Werte für die aquatische Umwelt aller hier betrachteten Spurenstoffe aufgestellt. Die Übertragung von PNECs für Süßwasserökosysteme auf PNECs für Grundwasserökosysteme ist nach (LAWA, 2017) sinnvoll, da „angenommen werden kann, dass die Lebensgemeinschaft des Grundwassers durch das Empfindlichkeitsspektrum der Organismen in Oberflächengewässern in erster Näherung repräsentiert wird“. Um die große Unsicherheit über mögliche Schadwirkung von bisher getesteten Pharmazeutika in den PNEC einfließen zu lassen, wurden in der Studie Sicherheitsfaktoren weit über den im TGD-Modell vorgeschlagenen 1.000 verwendet. Dadurch kommt es bei einigen Stoffen bewusst zu extrem geringen PNECs. Sie deuten darauf hin, dass das Wissen über ihre Wirkung in der Umwelt dringend erweitert werden muss.

Für Uran wurde ebenfalls der PNEC für Oberflächengewässer auf das Grundwasser übertragen. Eine detaillierte Beschreibung der ökotoxikologischen Tests und der Festlegung auf den PNEC ist von (Herwijnen und Verbruggen, 2014) beschrieben.

Für die PAK gibt es keinen PNEC als Summenparameter. In der Wasserrahmenrichtlinie sind Umweltqualitätsnormen für Fluoranthen (0,1 µg/L), Benzo(a)pyren (0,05 µg/L), die Summe aus Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthen (0,03 µg/L) und die Summe aus Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren (0,002 µg/L) angegeben. Eine Ansetzung der geringsten Umweltqualitätsnorm würde zu

einer starken Überschätzung des Risikos führen, da Fluoranthren sowohl in den P-Produkten Klärschlamm und Struvit aus Schlamm als auch in Böden einen großen Anteil der PAK₆ nach der Trinkwasserverordnung aufweisen. Der angesetzte PNEC wurde mit einem PAK-Gemisch von 40 % Fluoranthren, 15 % Benzo(a)pyren und Benzo(b)fluoranthren sowie 10 % Benzo(k)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren berechnet (Anhang 16.5.3).

8.2.3 Schutzgut Boden

Die PNECs der meisten anorganischen Stoffe sind zusammengetragen aus diversen Risikobewertungen des Instituts für Gesundheit und Verbraucherschutz der Europäischen Union. Der PNEC für Uran wurde in (Sheppard et al., 2005) festgelegt und wird dort ausgiebig diskutiert.

Sofern kein PNEC für Bodenorganismen zur Verfügung steht, kann über das Verteilungsgleichgewicht zwischen Partikeln und Porenwasser von dem PNEC einer aquatischen Umwelt auf den PNEC für Bodenorganismen geschlossen werden (*Equilibrium Partitioning Method*). Dies geschieht mit Formel 14 nach der European Chemicals Agency (ECHA, 2011):

Formel 14	$PNEC_{BO} = (0,174 + 0,0104 \cdot K_{OC}) \cdot PNEC_{GW}$
Mit:	$PNEC_{BO}$: PNEC für Bodenorganismen [mg/kg] $PNEC_{GW}$: PNEC in Grundwasser [µg/L] K_{OC} : Verteilungskoeffizient Wasser – Organischer Kohlenstoff

Der so berechnete PNEC gilt für Böden mit jeweils 20 % Luft-, und Feldkapazität und einem organischen Kohlenstoffgehalt von 2 %. Diese Berechnung wurde für sämtliche Pharmazeutika durchgeführt.

Für Substanzen, die einen logarithmierten Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) größer als 5 besitzen, schlägt das TGD-Modell darüber hinaus vor den $PNEC_{BO}$ durch 10 zu teilen (IHCP, 2003a). Damit wird einer Unterschätzung der Aufnahme von hydrophoben Stoffen vorgebeugt, die hauptsächlich durch das Verschlucken von Bodenpartikeln in den Organismus gelangen, was in dem Modell bei der Exposition der Bodenorganismen nicht betrachtet wird. Da für den K_{OC} -Wert einer Substanz Spannweiten angenommen wurden (Anhang 16.5.4) ist der PNEC für Bodenorganismen ebenfalls keine konstante Zahl, sondern unterliegt einer Verteilung.

Für PAK₆ wurde analog zu der Berechnung des $PNEC_{GW}$ vorgegangen. Die in (IHCP, 2008a) veröffentlichten PNECs von Fluoranthren (1,5 mg/kg), Benzo(a)pyren (0,053 mg/kg), Benzo(b)fluoranthren (0,27 mg/kg), Benzo(k)fluoranthren (0,28 mg/kg), Benzo(ghi)perylen (0,17 mg/kg) und Indeno(1,2,3-cd)pyren (0,13 mg/kg) wurden mit den oben genannten Anteilen der Einzelstoffe am PAK-Gemisch verrechnet.

8.2.4 Schutzgut Mensch

Als Grundlage für den $PNEC_M$ dienen *Tolerable Daily Intake* (TDI) Werte, welche die Menge an Schadstoffen beschreiben, die ohne schädliche Wirkung über lange Zeit täglich eingenommen werden können. Nach (Schütze et al., 2003) kann der Anteil der über Weizen aufgenommenen Schadstoffe vereinfacht als 50 % angenommen werden. Dementsprechend geht der halbe TDI-Wert als $PNEC_M$ in die Risikocharakterisierung ein (Formel 15).

Formel 15	$PNEC_M = TDI \cdot 70 \text{ kg} \cdot 50 \%$
Mit:	$PNEC_M$: PNEC für die Nahrungsaufnahme des Menschen [µg/d] TDI : Tolerierbare Tagesdosis [µg/(kg Körpergewicht · d)]

Die TDI-Werte wurden aus unterschiedlichen Quellen zusammengetragen. Die Werte der US EPA sowie von Health Canada wurden mit denen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und der Europäischen Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) verglichen. Ausschlaggebendes Kriterium für die Wahl des verwendeten TDI war die Aktualität der zugrunde liegenden Studie. Bei vergleichbaren Jahrgängen wurde der niedrigste TDI für die Risikoquantifizierung gewählt. In einigen Quellen waren anstelle der täglichen tolerierbaren Aufnahmemenge, wöchentliche oder monatliche Mengen angegeben, die zunächst in TDI-Werte umgerechnet werden mussten.

Um die Exposition des Menschen zu quantifizieren, wurde Weizen stellvertretend für die Schadstoffaufnahme durch Nahrungsmittel verwendet, da es von einem Großteil der Bevölkerung in hohem Maße verzehrt wird. Für die Berechnung der vom Menschen aufgenommenen Schadstoffmenge wurde davon ausgegangen, dass eine erwachsene 70 kg schwere Person 600 g Weizen pro Tag zu sich nimmt (MRI, 2008), von denen 15 % vom Körper resorbiert werden (Schütze et al., 2003). Das entspricht einer effektiven durchschnittlichen Weizenaufnahme von 90 g/Person und Tag. Die direkte Exposition der Landwirte bei der Düngeraufbringung wurde nicht betrachtet.

8.2.5 Auflistung der PNECs

Zusammenfassend sind die PNECs mit Literaturverweis in Tabelle 8-3 und Tabelle 8-4 aufgelistet. Die $PNEC_{BO}$ der Spurenstoffe wurden mit Gl. 1 aus den $PNEC_{GW}$ berechnet. Die Spannweite der $PNEC_{BO}$ resultiert aus der angenommenen Spannweite der K_{OC} -Werte. Diese sind in Anhang 16.5.4 beschrieben.

Tabelle 8-3: PNEC der Schwermetalle und unpolaren organischen Schadstoffe

Schadstoff	$PNEC_{GW}$ [µg/L]	Quelle	$PNEC_{BO}$ [mg/kg]	Quelle	$PNEC_M$ [µg/d]	Quelle
Arsen	3,2	(LAWA, 2017)	7	(Blume et al., 2002)	10,5	(EFSA, 2009)
Blei	1,2	(LAWA, 2017)	166	(IHCP, 2008b)	125	(WHO, 2011)
Cadmium	0,3	(LAWA, 2017)	1,15	(IHCP, 2007)	29	(WHO, 2011)
Chrom	3,4	(LAWA, 2017)	62	(IHCP, 2005)	35	(Health Canada, 2010)
Kupfer	5,4	(LAWA, 2017)	78,9	(ECI, 2009)	4.935	(Health Canada, 2010)
Nickel	7	(LAWA, 2017)	50	(IHCP, 2008c)	385	(Health Canada, 2010)
Quecksilber	0,1	(LAWA, 2017)	0,3	(Wijk, 2004)	10,5	(Health Canada, 2010)
Uran	0,5	(Herwijnen und Verbruggen, 2014)	100	(Sheppard et al., 2005)	21	(Health Canada, 2010)
Zink	60	(LAWA, 2017)	26	(IHCP, 2010)	19.950	(Health Canada, 2010)
PAK	0,05	(LAWA, 2017)	0,71	(IHCP, 2008a)	5.950	(Kraus und Seis, 2015)
Benzo(a)pyren	0,01	(LAWA, 2017)	0,053	(IHCP, 2008a)	4.900	(EFSA, 2008)
PCDD/F + dl-PCB	$3,3 \cdot 10^{-6}$	(Kraus und Seis, 2015)	$2 \cdot 10^{-5}$	(Herter und Külling, 2001; LUBW, 2003)	$1,6 \cdot 10^{-5}$	(Health Canada, 2010)

PNEC für die Schutzgüter Grundwasser (GW), Bodenorganismen (BO) und Mensch (M) (für eine 70 kg schwere Person).

Tabelle 8-4: PNEC der Pharmazeutika

Schadstoff	PNEC _{GW} [µg/L] (SF)	Quelle	PNEC _{BO} nach Formel 14 [mg/kg]
17-α-Ethinylestradiol	1 · 10 ⁻⁵ (10)	(Bergmann et al., 2011)	1,1 · 10 ⁻⁴ bis 1,1 · 10 ⁻³
17-β-Estradiol	2 · 10 ⁻⁵ (50)	(Bergmann et al., 2011)	2,1 · 10 ⁻⁴ bis 2,1 · 10 ⁻³
Bezafibrat	1,2 (5.000)	(Bergmann et al., 2011)	0,71 bis 50
Carbamazepin	2,5 (10)	(Bergmann et al., 2011)	1,15 bis 72
Cefuroxim	4 (25.000)	(Bergmann et al., 2011)	0,74 bis 1,11
Ciprofloxacin	0,036 (50)	(Bergmann et al., 2011)	0,29 bis 112
Clarithromycin	0,2 (10)	(Bergmann et al., 2011)	0,87 bis 83
Diclofenac	0,1 (10)	(Bergmann et al., 2011)	0,14 bis 12,4
Levofloxacin	0,62 (50)	(Bergmann et al., 2011)	4,96 bis 1 934
Metoprolol	3,2 (1.000)	(Bergmann et al., 2011)	0,89 bis 34
Sulfamethoxazol	0,59 (10)	(Bergmann et al., 2011)	0,29 bis 62

PNEC für die Schutzgüter Grundwasser (GW) und Bodenorganismen (BO); In Klammern sind die angesetzten Sicherheitsfaktoren (SF) angegeben.

8.3 Expositionsabschätzung

Die Exposition wurde mit Hilfe eines Expositionsmodells abgeschätzt, dass mit allen relevanten Gleichungen und Annahmen detailliert beschrieben ist (vgl. Anhang E Kapitel 16.1). Die Anfangsbedingung ist durch die heutige Belastungssituation definiert. Die für das Modell verwendeten Randbedingungen lassen sich in substanz-unabhängige Annahmen, die für alle Schadstoffe gleichermaßen gelten, und substanz-spezifische Annahmen, welche das Schadstoffverhalten beschreiben, unterteilen.

Für die Risikobewertung wurde ein probabilistischer Ansatz gewählt. Anstelle gemittelter Werte oder Worst-Case-Annahmen wurden für relevante Modelleingangsgrößen Verteilungsfunktionen verwendet. Eine probabilistische Risikobewertung hat den Vorteil, dass:

- ▶ dem Ergebnis der Schadstoffexposition eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden kann,
- ▶ die Variabilität des Ergebnisses mit der Variabilität der Eingangsgrößen verglichen werden kann (Spearman-Korrelation) und
- ▶ die sensitiven Modelleingangsgrößen erkannt werden können.

Als relevante Modelleingangsgrößen wurden die Ausgangsbelastung, die Einträge sowie die für die Austräge maßgeblich bestimmenden Stoffkoeffizienten (Sorptionskoeffizient, biologische Halbwertszeit, Pflanzenaufnahme) angesehen.

8.3.1 Grundlegende Annahmen und Modellansatz:

Das hier angewandte Expositionsmodell ist auf Basis des 2003 publizierten Modells „Technical Guidance Document on Risk Assessment“ (IHCP, 2003a) der Europäischen Kommission erstellt worden. Mit dem TGD ist eine Risikobewertung organischer Schadstoffe in den Umweltkompartimenten Wasser, Sediment und Boden möglich. Es handelt sich um ein kinetisches Expositionsmodell. Die Konzentration in einem Umweltkompartiment ist abhängig von der Konzentration zu Beginn, einem kontinuierlichen Eintrag sowie einem kontinuierlichen Austrag 1. Ordnung (Formel 16).

Formel 16

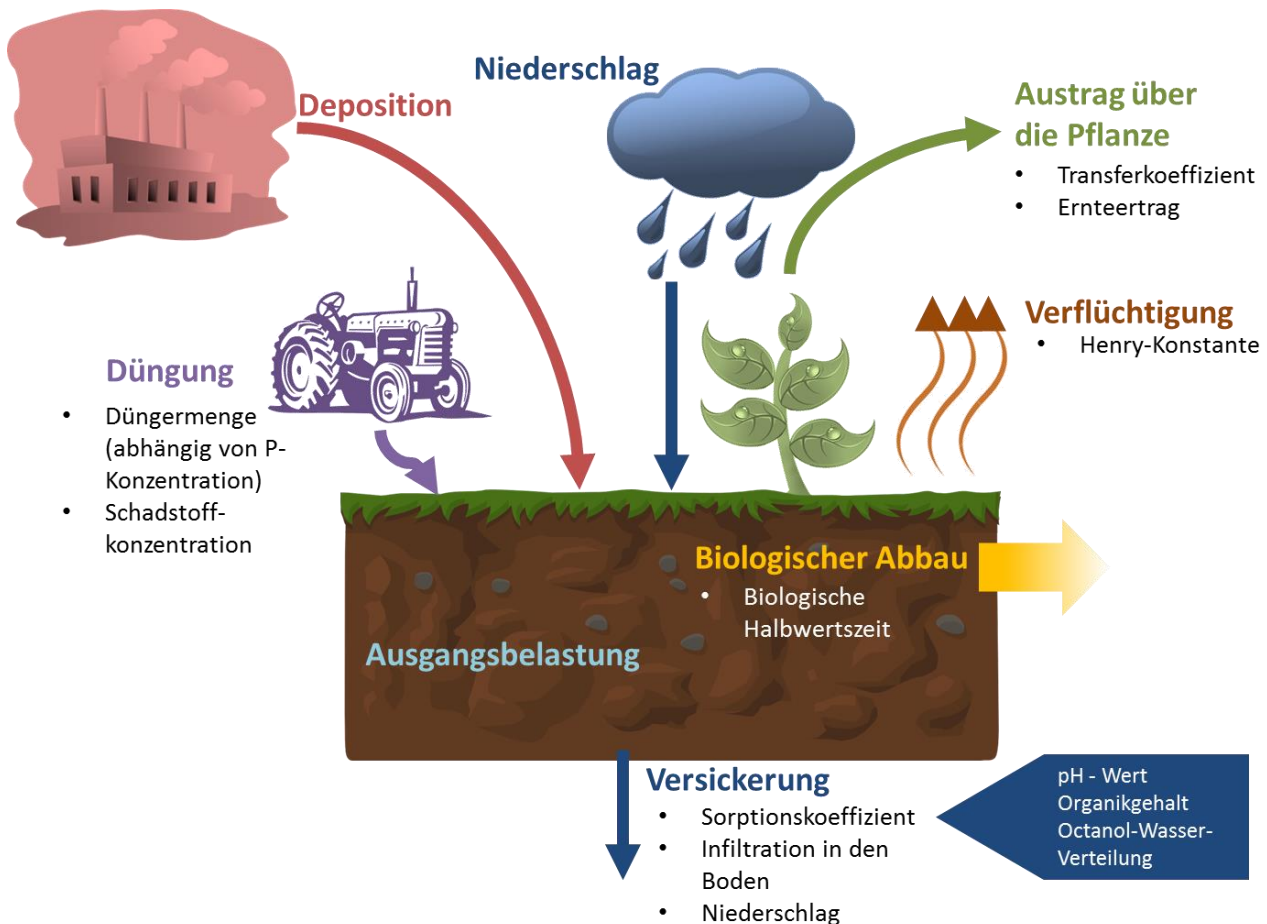
$$c(t) = \frac{D_{Air}}{k} - \left(\frac{D_{Air}}{k} - c_0 \right) e^{-kt}$$

Mit:

- $c(t)$: Konzentration im Boden zur Zeit t [mg/kg]
- D_{Air} : tägliche massenbezogene Deposition [mg/(kg d)]
- k : Gesamte Austragsrate [1/d]
- c_0 : Stoffkonzentration zu Jahresbeginn [mg/kg]
- t : Zeit [d]

Für das Kompartiment Boden umfasst es die Eintragspfade Deposition und Düngung. Der Austrag erfolgt über Versickerung, Verflüchtigung und biologischen Abbau (Abbildung 8-1). Das Modell wurde um den Austragspfad Pflanzen erweitert, um der erhöhten Stoffentnahme auf Ackerböden durch die Ernte Rechnung zu tragen. Die Berechnung des Austrags durch Versickerung wurde darüber hinaus für Schwermetalle angepasst. Das beinhaltet vor allem die Berücksichtigung des pH-Werts bei der Berechnung der Sorptionskonstante von anorganischen Schadstoffen, da diese Eingangsgröße oftmals ausschlaggebender Faktor für die Mobilität eines Stoffes ist.

Abbildung 8-1: Eintrags- und Austragspfade des Expositionsmodells



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der Simulationszeitraum erstreckt sich über 100 Jahre. Innerhalb dieses Zeitraums bleiben die Rahmenbedingungen, die auf das System Boden einwirken, gleich. Dazu zählen Deposition der Schadstoffe, der mittlere Schadstoffgehalt im Dünger, Niederschlag und Ernteertrag. Die Böden befinden sich während des gesamten Simulationszeitraums in der Phosphorgehaltsklasse C nach (VDLUFA, 2000). Dementsprechend findet eine Erhaltungsdüngung mit durchschnittlich 60 kg P_2O_5 /(ha a) statt.

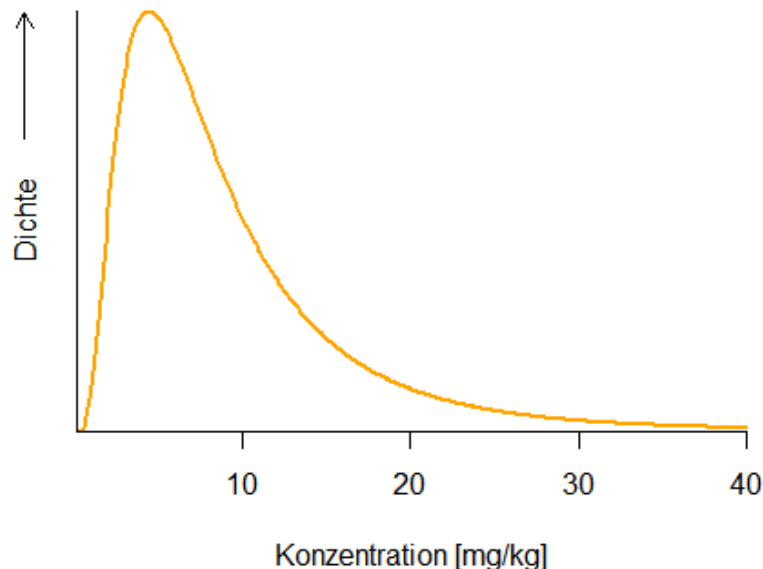
Der probabilistische Ansatz wurde durch die Generierung 100.000 unterschiedlicher Ackerböden in das Modell implementiert. Dabei variierten die Umwelteigenschaften von Boden zu Boden. Die mit Wahrscheinlichkeitsverteilungen belegten Eingangsgrößen wurden zufällig auf die Ackerböden verteilt (Monte-Carlo-Simulation) und dort über den gesamten Simulationszeitraum konstant gehalten. Das Stoffverhalten wurde soweit wie möglich mit diesen Umwelteigenschaften verknüpft. Das Ergebnis der Simulation ist demnach nicht eine einzige Expositionsabschätzung, sondern sind 100.000 verschiedene Abschätzungen. Jeder berechneten Schadstoffexposition kann somit am Ende eine Eintrittswahrscheinlichkeit zugeordnet werden.

8.3.2 Anfangsbedingung

Die Hintergrundgehalte in Ackerböden können für jeden Schadstoff stark variieren. Das liegt bei organischen Schadstoffen vor allem an der lokalen atmosphärischen Deposition. Bei den Schwermetallen spielt der geogene Hintergrund neben der Deposition eine große Rolle. Schwermetalle kommen natürlicherweise in Böden vor. Da die geogene Fraktion zum Großteil nicht bioverfügbar ist, wurde soweit möglich nur die mobile Fraktion der anorganischen Stoffe für die Beschreibung der Hintergrundgehalte verwendet (sequentielle Extraktion bis EDTA). Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) sammelte von 2001 bis 2004 Bodenproben zur Bestimmung der mobilen Hintergrundkonzentration von Cadmium, Blei, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink (Utermann et al., 2005). Durch die 83 – 86 Messwerte pro Schwermetall konnten Log-Normalverteilungen beschrieben werden. Die in dem Bericht zu Quantilen aggregierten Daten wurden verwendet, um Verteilungen für die Risikobewertung abzuleiten.

Die Log-Normalverteilung, die rechtsschief ist und keine negativen Werte zulässt (siehe Beispiel Abbildung 8-2), wurde daraufhin als Ausgangsverteilung für alle betrachteten Schadstoffe übernommen.

Abbildung 8-2: Dichtefunktion einer Log-Normalverteilung (Bsp. Zink im Oberboden)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Für Arsen und Quecksilber wurde auf Daten der Landesumweltämter zurückgegriffen, bei denen meist nur Datenpaare aus Median und 90. Perzentil angegeben werden. Bodenproben der Landesumweltämter werden unterteilt nach zugrundeliegendem Substrat und der Nutzungsart. Da die im Expositionsmodell verwendeten Kennwerte des Luft- und Wasserhaushalts (Tabelle 8-6) auf einen sandigen Boden hinweisen, wurden nur solche Datenpaare auf Ackerböden betrachtet, deren Bodenart im Bereich von lehmigem Sand bis sandigem Lehm lag. Von den in Frage kommenden Datenpaaren wurde das ausgewählt, welches die breiteste Log-Normalverteilung beschreibt, um eine möglichst große Spannweite der Hintergrundkonzentration zu berücksichtigen. Für Arsen, Quecksilber und Uran bestand nur die Möglichkeit zwischen Ammoniumnitrat- (leicht austauschbare Fraktion) und Königswasser-Extraktion (Gesamtgehalt) auszuwählen. Da Arsen und Quecksilber in erhöhtem Maße im Ausgangsgestein vorhanden sein können, wurde hier die Ammoniumnitrat-Extraktion für die Beschreibung der Ausgangsbelastung verwendet. Dadurch kann es jedoch zu einer Unterschätzung der mobilen Fraktion kommen. Bei Uran wurde hingegen die Königswasser-Extraktion genutzt, da höhere Urangelhalte in Ausgangsgesteinen in Deutschland sehr selten sind. Die Bodengehalte von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB sind in der POP-Dioxindatenbank des Umweltbundesamtes beschrieben und in einer Hintergrund-Broschüre (UBA, 2017) zusammengefasst.

Für die PAK₆ nach Trinkwasserverordnung konnte leider keine Verteilung erstellt werden, da die PAK in Umweltproben meist als EPA-PAK (die Summe aus 16 von der US EPA vorgeschlagenen PAK) gemessen werden. Stattdessen wurde eine Uniformverteilung angenommen, wobei davon auszugehen ist, dass die Ausgangskonzentration dadurch überschätzt wird. Für die Ausgangsbelastung durch Benzo(a)pyren wurden Daten aus der Umweltprobendatenbank des Bundes abgerufen. Verwendet wurden Oberbodendaten aus dem Jahr 2010.

In Tabelle 8-5 sind die für das Modell erstellten Log-Normalverteilungen durch den Median und das 90. Perzentil nach LABO beschrieben (LABO, 2003). Das 90. Perzentil der Ausgangsbelastung lag für alle betrachteten Substanzen außer für Benzo(a)pyren unter dem PNEC_{BO} (vgl. Tabelle 8-3).

Für Pharmazeutika wurde der Eintragspfad Deposition ausgeschlossen. Da sie natürlicherweise nicht im Boden vorkommen wurde ihre Ausgangskonzentration auf null gesetzt. Zwar ist es möglich, dass Spurenstoffe bereits durch vorangegangene Düngung in den Boden gelangt sind, jedoch ist davon auszugehen, dass der Pharmazeutika-Eintrag innerhalb einer 100-jährigen Simulation mit belasteten Düngern bei dem Ergebnis der Risikobewertung deutlich überwiegt.

Tabelle 8-5: Median und 90. Perzentil der mobilen Hintergrundgehalte im Oberboden

Schadstoff	Extraktionsmittel	Median [mg/kg]	90. Perzentil [mg/kg]	Datenherkunft
Arsen	Ammoniumnitrat	0,01	0,04	(Hauenstein et al., 2008)
Blei	EDTA	10,35	36,23	(Utermann et al., 2005)
Cadmium	EDTA	0,125	0,256	(Utermann et al., 2005)
Chrom	EDTA	0,336	2,069	(Utermann et al., 2005)
Kupfer	EDTA	3,85	8,31	(Utermann et al., 2005)
Nickel	EDTA	0,818	2,508	(Utermann et al., 2005)
Quecksilber	Ammoniumnitrat	0,0003	0,0013	(Hauenstein et al., 2008)
Uran	Königswasser	2,4	4,2	(Utermann et al., 2008)
Zink	EDTA	7,23	17,81	(Utermann et al., 2005)
PAK	Keine geogene Fraktion	0,2	0,28	(Blume et al., 2002)
Benzo(a)pyren	Keine geogene Fraktion	0,018	0,14	Umweltprobendatenbank
PCDD/F + dl-PCB*	Keine geogene Fraktion	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$	(UBA, 2017)
Spurenstoffe	Keine geogene Fraktion	0	0	

* PCDD/F + dl-PCB gemessen als toxizitäts-Äquivalente nach WHO in [mg WHO-TEQ 2005/kg]

Median und 90. Perzentil sind Teil einer Log-Normalverteilung

8.3.3 Substanz-unabhängige Randbedingungen

Das komplexe System Boden wird in dem Expositionsmodell stark vereinfacht dargestellt. Jeder der 100 000 generischen Ackerböden besitzt die gleiche Luft- und Feldkapazität, Lagerungsdichte und Infiltrationsrate. Diese Werte wurden dem im TGD beschriebenen Standard-Boden entnommen (IHCP, 2003a) und entsprechen in etwa den Kennwerten eines sandigen Lehm- bzw. lehmigen Sandbodens. Für die Jahresmitteltemperatur, den Ernteertrag, die Pflanzentrockenmasse und den effektiven täglichen Weizenkonsum wurden ebenfalls Mittelwerte angenommen (Tabelle 8-6).

Tabelle 8-6: Mit Mittelwerten belegte substanzunabhängige Modelleingangsgrößen

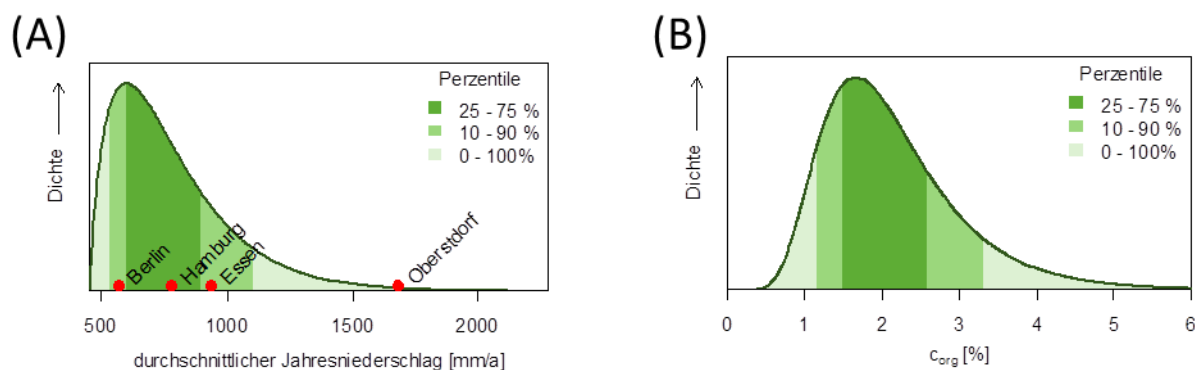
Eingangsgröße	Annahme	Quelle
Luftkapazität	20 %	(IHCP, 2003a)
Feldkapazität	20 %	(IHCP, 2003a)
Feststoffgehalt	60 %	(IHCP, 2003a)
Dichte der Feststoffe	2.500 kg/m ³	(IHCP, 2003a)
Lagerungsdichte des Bodens	1.700 kg/m ³	(IHCP, 2003a)
Tiefe des Ap-Horizonts	0,2 m	(IHCP, 2003a)
Infiltrationsrate	25 %	(IHCP, 2003a)
Jahresmitteltemperatur	283,2 K	(IHCP, 2003a)
Ernteertrag	0,8 kg/m ²	(Worldbank, 2017)
Pflanzentrockenmasse	86 %	(LVLf, 2008)
Effektiver Weizenkonsum	90 g/(d person)	(MRI, 2008; Schütze et al., 2003)

Der pH-Wert, die Niederschlagsmenge und der Organikgehalt des Bodens unterscheiden sich zwischen den generischen Ackerböden. Diese Eingangsgrößen wurden Verteilungen unterworfen, da auf Grundlage einer bereits durchgeführten Risikobewertung im Projekt P-Rex (Kraus und Seis, 2015) ein großer Einfluss auf die Mobilität der betrachteten Schadstoffe vermutet wurde. Die Herleitung und mathematische Beschreibung der hier dargestellten Verteilungsfunktionen sind im Anhang 16.2 zu finden.

Die Niederschlagsverteilung wurde auf Basis von mittleren Jahresniederschlägen an 193 Standorten in Deutschland gebildet. Die Niederschlagsmittel wurden aus den Jahren 1990 bis 2016 erstellt. Die 193 Standorte bestanden ausschließlich aus Messstellen, an denen mehr als 5 Jahreswerte innerhalb des angegebenen Zeitraums vorlagen. Abbildung 8-3 A zeigt die Verteilung sowie einige Beispielorte, um die Niederschlagsmenge besser einordnen zu können.

Im BGR Bericht „Gehalte an organischer Substanz in Oberböden Deutschlands“ wurden 2007 die Humusgehalte von 14.000 Oberböden bestimmt. Diese wurden sowohl bezüglich der Nutzung (Acker, Grünland, Wald) wie auch der Hauptbodenart (Sand, Schluff, Ton) gruppiert. Durch Verwendung der Humusgehaltsklassengrenzen aus der bodenkundlichen Kartieranleitung (Sponagel et al., 2005) in Verbindung mit dem prozentualen Vorkommen dieser Gehaltsklassen auf sandigen Ackerböden, wurde eine Verteilung des organischen Kohlenstoffgehalts erstellt (Abbildung 8-3 B).

Abbildung 8-3: Im Modell verwendete Verteilungen für Niederschlag (a) und organischen Kohlenstoffgehalt (b)



Neben der Verteilungsdichte sind die Perzentile 0 – 100 %, 10 – 90 % und 25 – 75 % aufgetragen. Die Grafik zum Niederschlag beinhaltet außerdem 4 Orte in Deutschland als Beispiel für die Variabilität der Jahresniederschlagsmengen. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Für den pH-Wert wurde keine Verteilungsfunktion erstellt, da der auf Ackerböden anzustrebende pH-Wert in erster Linie von der Bodenart abhängig ist, die jedoch im Rahmen dieser Risikobewertung nicht definiert wurde. Stattdessen wurde eine Spannweite für den pH-Wert ausgewählt, die sich an der Empfehlung für den optimalen pH-Wert pro Bodenartgruppe nach dem Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten orientiert. Für Böden mit einem Humusgehalt $\leq 8\%$ und innerhalb der Bodenartengruppen von 1: Sand bis 4: sandiger/schluffiger Lehm ergibt sich eine Spanne für den optimalen pH von 5 bis 7. Innerhalb dieser Spanne wurde eine Uniformverteilung ausgewählt, in der alle Werte eine gleiche Wahrscheinlichkeitsdichte aufweisen. In Tabelle 8-7 sind die variablen Eingangsgrößen zusammengefasst. Angegeben wurden, mit Ausnahme des pH-Wertes, die Intervallsgrenzen des 95%-Konfidenzintervalls.

Tabelle 8-7: Spannweite, verwendete Verteilungsfunktion und Datenherkunft der standortbezogenen, substanz-unabhängigen, variablen Eingangsgrößen

Eingangsgröße	Untere Konfidenzintervallsgrenze	Obere Konfidenzintervallsgrenze	Verteilungsfunktion	Quelle
Niederschlagsmenge	489 mm/a	1.399 mm/a	Gamma (versetzt)	(Wetterkontor, 2017)
pH-Wert *	5	7	Uniform	(VDLUFA, 2000)
Corg	0,8 %	4,3 %	Log-Normal	(Düwel et al., 2007; Spöngel et al., 2005)

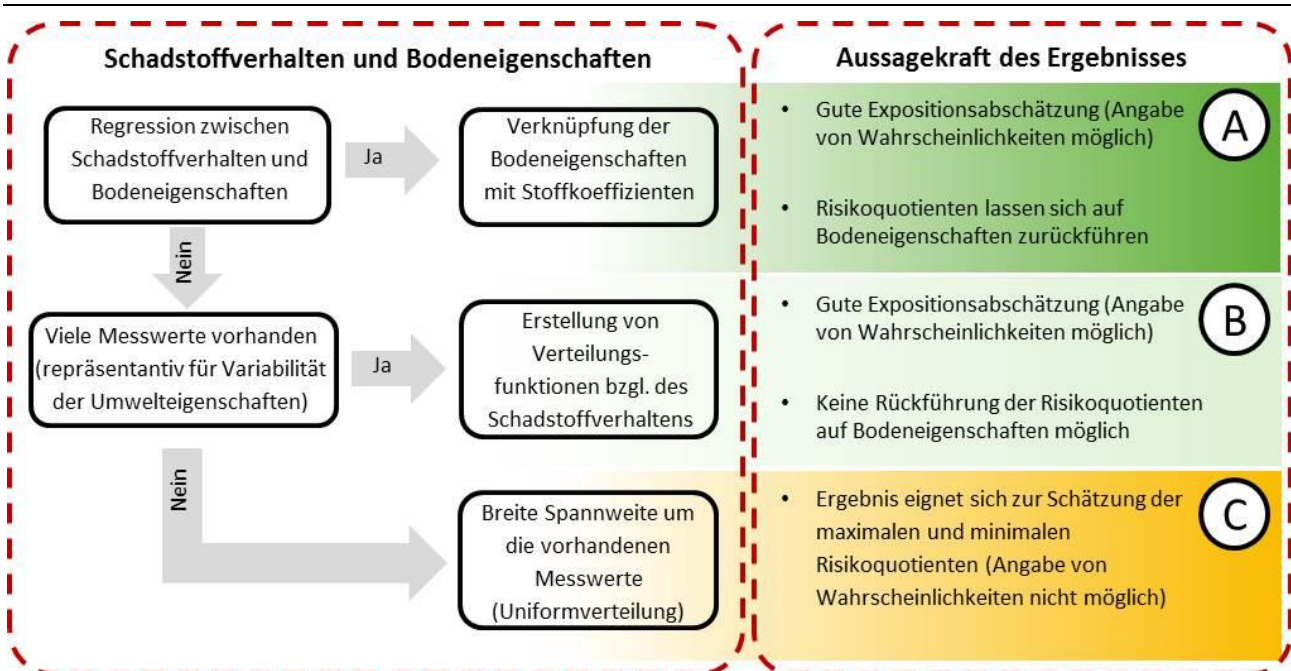
* Gesamte Spannweite von Minimum bis Maximum angegeben

Die Eingangsgröße Düngermenge pro Jahr wurde ebenfalls einer Verteilung unterworfen, um schwankende Düngermengen zu berücksichtigen. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Eingangsgrößen wurde hier jedoch kein Standortbezug angenommen. Die Düngermenge variiert demnach von Jahr zu Jahr für jeden generischen Ackerboden. Es wurde angenommen, dass im Durchschnitt 60 kg P_2O_5 pro Hektar und Jahr gedüngt werden. Wird weiterhin davon ausgegangen, dass diese durchschnittliche Menge mit einer Standardabweichung von 10 kg P_2O_5 /(ha a) schwankt, werden in 95 % aller Fälle zwischen 40 und 80 kg P_2O_5 pro Hektar und Jahr gedüngt.

8.3.4 Substanz-spezifische Randbedingungen

Die substanz-spezifischen Randbedingungen sind unterteilt in Eingangsgrößen, die die Eintragspfade Deposition und Düngung (Gehalt im Düngemittel), sowie das Verhalten der Schafstoffe und damit die Austragspfade Versickerung (Verteilungskoeffizient Boden-Wasser: K_d), Pflanzenaufnahme (Biokonzentrationsfaktor: BCF), biologischen Abbau (biologische Halbwertszeit: DT_{50}) und Verflüchtigung (Henry-Konstante: K_H) betreffen. Während die Einträge unabhängig von den Bodeneigenschaften sind, wurde das Verhalten der Schadstoffe im Boden mit den Bodeneigenschaften soweit wie möglich verknüpft. Abbildung 8-4 zeigt das Schema nach dem die stoffspezifischen Koeffizienten für das Modell belegt wurden. Im Idealfall konnte eine in der Literatur beschriebene Regressionsgleichung zwischen Bodeneigenschaften und Schadstoffverhalten verwendet werden (Datenqualität A). Lag solch ein Zusammenhang nicht vor, konnte bei guter Datengrundlage eine Wahrscheinlichkeitsverteilung unabhängig der Bodeneigenschaften erstellt werden (Datenqualität B). Bei fehlender Regressionsgleichung für die Schadstoffkoeffizienten sind jedoch keine Rückschlüsse des Ergebnisses auf die Bodeneigenschaften möglich. War die Datenlage zu gering, wurde die Erstellung einer Verteilung mit variabler Wahrscheinlichkeitsdichte nicht als sinnvoll erachtet. Stattdessen wurde eine Spannweite, wie bereits für den pH-Wert beschrieben, angenommen (Datenqualität C). Diese wurde möglichst breit gewählt, um die gesamte Variabilität zu erfassen. Im Ergebnis ist somit keine Information über das wahrscheinlichste Schadstoffverhalten im Boden vorhanden. Die Risikobewertung eignet sich dann ausschließlich für die Beschreibung maximaler und minimaler Risikoquotienten, die unter den angenommenen Spannweiten der Modelleingangsgrößen eintreten können.

Abbildung 8-4: Annahmen zum Schadstoffverhalten und Auswirkung auf die Interpretation des Ergebnisses der Risikobewertung

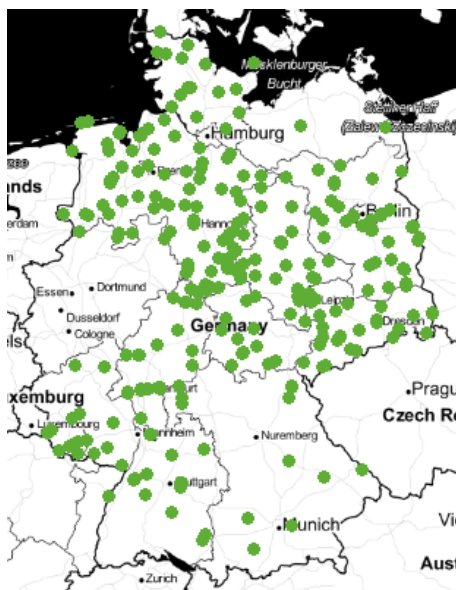


(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Eintragspfad atmosphärische Deposition

Für die Deposition von Schwermetallen lagen Monitoringdaten des Umweltbundesamtes vor (Abbildung 8-5). Je nach Schadstoff betrug die Anzahl der Monitoring-Standorte zwischen 74 und 255. Die Messstellen des UBA besitzen eine Typ-Bezeichnung, bei der der Standort in „Hintergrund“, „Verkehr“ und „Industrie“ eingeteilt wird. Die Standorte mit der Typ-Bezeichnung „Industrie“ wurden für die Deposition auf Landwirtschaftlichen Flächen nicht betrachtet. An den restlichen Standorten wurden Depositionsdaten der Jahre 2000 – 2015 verwendet, um einen Mittelwert zu bilden (Voraussetzung: die Anzahl der Messwerte war größer als eins). Diese Mittelwerte waren die Grundlage für die Anpassung von Verteilungsfunktionen, von denen die Funktion, die die Daten am besten abbildet, für die Simulation ausgewählt wurde.

Abbildung 8-5: Verwendete Monitoring Standorte für die atmosphärische Deposition



Karte: (Stamen, 2018). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Für Uran lagen keine Depositionsdaten der oben beschriebenen Monitoring-Standorte vor. Der Eintrag über die Luft ist jedoch in den letzten Jahren durch moderne Filtertechnik stark reduziert worden (Dienemann und Utermann, 2012). Für die Erstellung einer Verteilung der Uran-Deposition wurde eine maximale Konzentration im Niederschlagswasser von $0,113 \mu\text{g/L}$ (Dienemann und Utermann, 2012) mit der oben beschriebenen Niederschlagsverteilung kombiniert.

Die Depositionsdaten für Benzo(a)pyren stammen von 29 Messstationen aus Hessen (HLNUG, 2013). Als Grundlage der Verteilung für Dioxine und Furane dienten von 2004 bis 2016 durchgeführte Messungen an 12 Standorten Nordrhein-Westfalen (LANUV, 2017). Die Mittelwerte dieser 12 Standorte wurden verwendet, um eine Verteilung abzuleiten.

Das Auswahlverfahren der Verteilung ist im Anhang 16.5.3 beschrieben.

Tabelle 8-8: Schadstoffeinträge durch atmosphärische Deposition

Substanz	Median [g/(ha·a)]	90. Perzentil [g/(ha·a)]	Verteilung	n	Quelle
Arsen	1,48	2,96	Log-Normal	99	(UBA, 2016)
Blei	13,2	37	Gamma	255	(UBA, 2016)
Cadmium	0,67	1,9	Log-Normal	245	(UBA, 2016)
Chrom	3,4	6,1	Normal positiv**	84	(UBA, 2016)
Kupfer	22	66	Log-Normal	134	(UBA, 2016)
Nickel	6,9	17	Log-Normal	174	(UBA, 2016)
Quecksilber	0,14	0,47	Log-Normal	74	(UBA, 2016)
Uran	0,85	1,2	Log-Normal	-	(Dienemann und Utermann, 2012)
Zink	142	319	Log-Normal	183	(UBA, 2016)
PAK	6,8	-	Keine Verteilung	-	(Fuchs et al., 2010)
Benzo(a)pyren	0,079	0,166	Log-Normal	29	(HLNUG, 2013)
PCDD/F + dl-PCB *	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,69 \cdot 10^{-5}$	Log-Normal	12	(LANUV, 2017)
Spurenstoffe	0	0	-	-	

Angegeben sind der Median und das 90. Perzentil

n: Anzahl der Standorte, für die eine mittlere Deposition berechnet wurde

* PCDD/F + dl-PCB angegeben als toxizitäts-Äquivalente nach WHO in [g WHO-TEQ 2005/(ha·a)]

** Normalverteilung unter der Bedingung „nur positive Werte“ angepasst (abgeschnittene Normalverteilung)

Eintragspfad Düngung

Der Eintrag durch die Düngung ist abhängig von der Schadstoffkonzentration im Dünger sowie der ausgebrachten Düngermenge. Beide Eingangsgrößen wurden als normalverteilt angenommen und jedes Jahr erneut zufällig auf die 100 generischen Ackerböden aufgeteilt. Dabei ergibt sich pro Substanz und Dünger eine durchschnittliche, jährlich ausgebrachte Schadstoffmenge. Die Annahmen für die Schadstoffkonzentration in den einzelnen Phosphatprodukten sind in Anhang 16.2 detailliert beschrieben.

Die Düngemittel können in die drei Gruppen a) P-Rezyklate ohne thermische Behandlung (Klärschlamm, Struvit), b) P-Rezyklate mit thermischer Behandlung (Klärschlammaschen mit und ohne AshDec-Verfahren) und c) P-Dünger ohne organische Komponente (konventionelle Dünger, Rohphosphate und Dünger aus technischer P-Säure) unterteilt werden. Während die anorganischen Stoffe in allen Gruppen vorkommen, wurde für die organischen Schadstoffe (inkl. Pharmazeutika) angenommen, dass sie ausschließlich in Gruppe a) vorhanden sind, sofern bei der thermischen Behandlung eine vollständige Verbrennung stattfindet. Hingegen findet bei den meisten Schwermetallen keine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses zwischen Schadstoff und Phosphor bei der Verbrennung statt. Eine Ausnahme bildet hier lediglich Quecksilber, bei dem die Siedepunkte der relevanten Verbindungen deutlich unter den üblichen Temperaturen der thermischen Klärschlammbehandlung (Hermann und Goldau, 2004) liegen und das deshalb teilweise gasförmig freigesetzt wird (Jäger et al., 2006).

Das AshDec-Verfahren reduziert die in der Klärschlammasche vorliegenden Konzentrationen von Arsen, Cadmium, Quecksilber, Blei und Zink. Für die restlichen Stoffe ändert sich das Verhältnis zum P-Gehalt nicht. Die Decadmierung führt zu geringeren Arsen und Cadmium-Gehalten in konventionellen Düngern. Auch hier kommt es zu keiner Veränderung des Schadstoffeintrags für die restlichen Stoffe (Tabelle 8-9).

Tabelle 8-9: Durchschnittlicher jährlicher Schwermetalleintrag durch Düngemittel

Schadstoff	Entw. Klärschlamm	Struvit (aus Schlamm)	Struvit (aus Zentrat)	Klärschlammasche	AshDec	Dünger aus technischer P-Säure	Rohphosphat	Mineraldünger	Decadmierter Dünger
Arsen ^a	5,4 ± 0,6	0,3 ± 0,04	0,4 ± 0,05	5,4 ± 0,6	2,3 ± 0,3	0,5 ± 0,07	2 ± 0,3	2 ± 0,5	1 ± 0,2
Blei ^{a, c}	39 ± 2,1	2,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	39 ± 2,1	24 ± 1,2	0,2 ± 0,02	1,2 ± 0,1	1 ± 0,1	1 ± 0,1
Cadmium ^a	0,7 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,7 ± 0,04	0,2 ± 0,01	0,08 ± 0,01	3,2 ± 0,4	2 ± 0,2	0,5 ± 0,03
Chrom ^{a, b, c}	62 ± 5	2,5 ± 0,2	0,8 ± 0,08	62 ± 5	63 ± 5	2,2 ± 0,2	21 ± 1,6	28 ± 3,5	28 ± 3,5
Kupfer ^{a, b, c}	280 ± 13	7,3 ± 0,4	4,1 ± 0,6	280 ± 13	280 ± 13	0,8 ± 0,1	6 ± 0,6	20 ± 6,2	20 ± 6,2
Nickel ^{a, b, c}	21 ± 0,9	2,1 ± 0,2	0,8 ± 0,07	21 ± 0,9	21 ± 0,9	0,28 ± 0,01	5,5 ± 0,5	7 ± 1,5	7 ± 1,5
Quecksilber	0,63 ± 0,05	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,2 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Uran ^{a, b, c}	2 ± 0,1	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	2 ± 0,1	2 ± 0,1	1,1 ± 0,02	19 ± 1,8	15 ± 1,6	15 ± 1,6
Zink ^{a, b, c}	800 ± 27	16 ± 1	7 ± 1	800 ± 27	732 ± 27	0,27 ± 0,01	49 ± 3,5	85 ± 17	85 ± 17

^a Gleiche Werte für Schlammasche und Klärschlamm unter der Annahme, dass sich das Verhältnis von Schadstoff zu Phosphor bei der Verbrennung nicht verändert

^b Kein Einfluss des AshDec Verfahrens auf das Verhältnis von Schadstoff zu Phosphor angenommen

^c Kein Einfluss der Decadmierung auf das Verhältnis von Schadstoff zu Phosphor angenommen

Unter der Annahme einer jährlichen Phosphatdüngung von 60 ± 10 kg/(ha·a) (Mittelwert und Standardabweichung) und den in Anhang 16.3 beschriebenen Schadstoffkonzentrationen in den Düngemitteln. Alle Werte in g/(ha·a). Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung auf Basis einer 100 jährigen Düngieranwendung. Werte, die den Eintrag durch Deposition (Median) überschreiten sind fett und kursiv gedruckt.

Die Pharmazeutika 17α-Ethinylestradiol, Cefuroxim und Sulfamethoxazol wurden in keinem betrachteten Dünger nachgewiesen. Um zu prüfen inwieweit ein Risiko unter der Annahme einer Konzentration gleich der Nachweisgrenze gegeben ist, wurde unabhängig von einem bestimmten Düngemittel eine Risikobewertung durchgeführt. Hierfür wurde angenommen, dass in einem Produkt mit 10 % P₂O₅ bezogen auf den Trockenrückstand die Spurenstoffe in einer Konzentration von 25 mg/kg TR

(17 α -Ethinylestradiol) bzw. 50 mg/kg TR (Cefuroxim und Sulfamethoxazol) vorhanden sind. Das führt zu einer durchschnittlichen jährlichen Belastung von 0,015 bzw. 0,03 g/(ha a) (**Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke.**).

Das Risiko durch Benzo(a)pyren wurde nur für die Klärschlammanwendung berechnet. Da die Konzentration der organischen Schadstoffe in Klärschlamm am höchsten ist, wurde die Betrachtung von Klärschlamm als ausreichend angesehen sofern der Risikoquotient von 1 nicht überschritten wird.

Tabelle 8-10: Durchschnittlicher jährlicher organischer Schadstoffeintrag durch Düngemittel

Schadstoff	Entw. Klärschlamm	Struvit (aus Schlamm)	Struvit (aus Zentrat)
PCDD/F + dl-PCB*	$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-9}$	$6,6 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8}$
PAK	$2,5 \pm 0,3$	$0,585 \pm 0,01$	< NG
Benzo(a)pyren	$0,14 \pm 0,02$	Nicht untersucht	Nicht untersucht
17 α -Ethinylestradiol	< NG	< NG	< NG
17 β -Estradiol	$0,048 \pm 0,017$	< NG	< NG
Bezafibrat	$1,8 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-5}$	< NG
Carbamazepin	$0,11 \pm 0,007$	$2,8 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-3}$
Cefuroxim	< NG	< NG	< NG
Ciprofloxacin	$6 \pm 0,38$	$0,12 \pm 0,008$	$1 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Clarithromycin	$1,3 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-4} \pm 6 \cdot 10^{-5}$	< NG
Diclofenac	$0,13 \pm 0,006$	$5,1 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4} \pm 1 \cdot 10^{-4}$
Levofloxacin	$1,75 \pm 0,1$	$2,5 \cdot 10^{-2} \pm 2 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-4}$
Metoprolol	$0,17 \pm 0,01$	$5,4 \cdot 10^{-2} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-5}$
Sulfamethoxazol	< NG	< NG	< NG

Unter der Annahme einer jährlichen Phosphatdüngung von 60 ± 10 kg/(ha·a) (Mittelwert und Standardabweichung) und den in Anhang 16.3 beschriebenen Schadstoffkonzentrationen in den Düngemitteln. Alle Werte sind in g/(ha·a). Angegeben sind Mittelwert und Standardabweichung. Werte, die den Eintrag durch Deposition (Median) überschreiten sind fett und kursiv gedruckt.

Austragspfade

Die Austragspfade Versickerung, Pflanzenaufnahme, biologischer Abbau und Verflüchtigung bilden zusammen die Gesamtaustragsrate k . Diese Austragspfade werden durch das Verhalten des Schadstoffes im Boden bestimmt, welches wiederum von den Umweltbedingungen abhängt. In Tabelle 8-11 werden zur Übersicht die mittleren Austragsraten (Median) pro Austragspfad aufgelistet. Die Austragsraten wurden mit den Gleichungen aus Anhang 16.1 und mit den Annahmen für den Sorptionskoeffizienten, Biokonzentrationsfaktor, der biologischen Halbwertszeit und der Henry-Konstante aus Anhang 16.5.4 bis 16.5.7 berechnet. Bei einigen Schadstoffen sind die Austragsraten von der Konzentration im Boden abhängig. In diesem Fall wurden die mittleren Austragsraten für die Ausgangsbelastung im Jahr 0 (ohne Düngung) angegeben.

Tabelle 8-11 dient dem Vergleich der Austräge zwischen den Schadstoffen und der Verdeutlichung der Hauptaustragspfade pro Schadstoff. Hauptaustragspfade sind fett gedruckt. Die Datenqualität bezieht sich auf den Hauptaustragspfad bzw. die Hauptaustragspfade, falls mehrere Pfade innerhalb einer Größenordnung liegen. Die Einordnung der Datenqualität von A bis C ist in Abbildung 8-4 beschrieben.

Bei den Schwermetallen ist, mit Ausnahmen von Quecksilber, die Versickerung der Hauptaustragspfad. Für die Mikronährstoffe Zink und Kupfer ist der Austrag über die Pflanze ebenfalls von großer Bedeutung. Auch bei Cadmium und Chrom liegt der Austrag über die Pflanze in der gleichen Größenordnung wie der durch Versickerung. Bei Chrom sind jedoch beide Austragsraten sehr gering. Während der Sorptionskoeffizient für die meisten anorganischen Schadstoffe mit Regressionsgleichung beschrieben werden konnte, war eine Verknüpfung des Biokonzentrationsfaktors nur für Cadmium mit den Bodeneigenschaften pH und Organikgehalt möglich. Für die restlichen Stoffe wurden Spannweiten ange-

nommen. Der Austrag der organischen Stoffe wird durch die biologische Abbaubarkeit dominiert. Unter ihnen weisen Pharmazeutika höhere Abbauraten auf als die unpolaren organischen Schadstoffe. Für sämtliche organischen Stoffe wurden Spannweiten, aufgrund der häufig geringen Anzahl von vorhandenen Feldstudien und der hohen Komplexität zwischen Abbau und Umweltbedingungen, angenommen.

Tabelle 8-11: Berechnete mittlere Austragsraten durch Versickerung, Austrag über die Pflanze, biologischen Abbau und Verflüchtigung

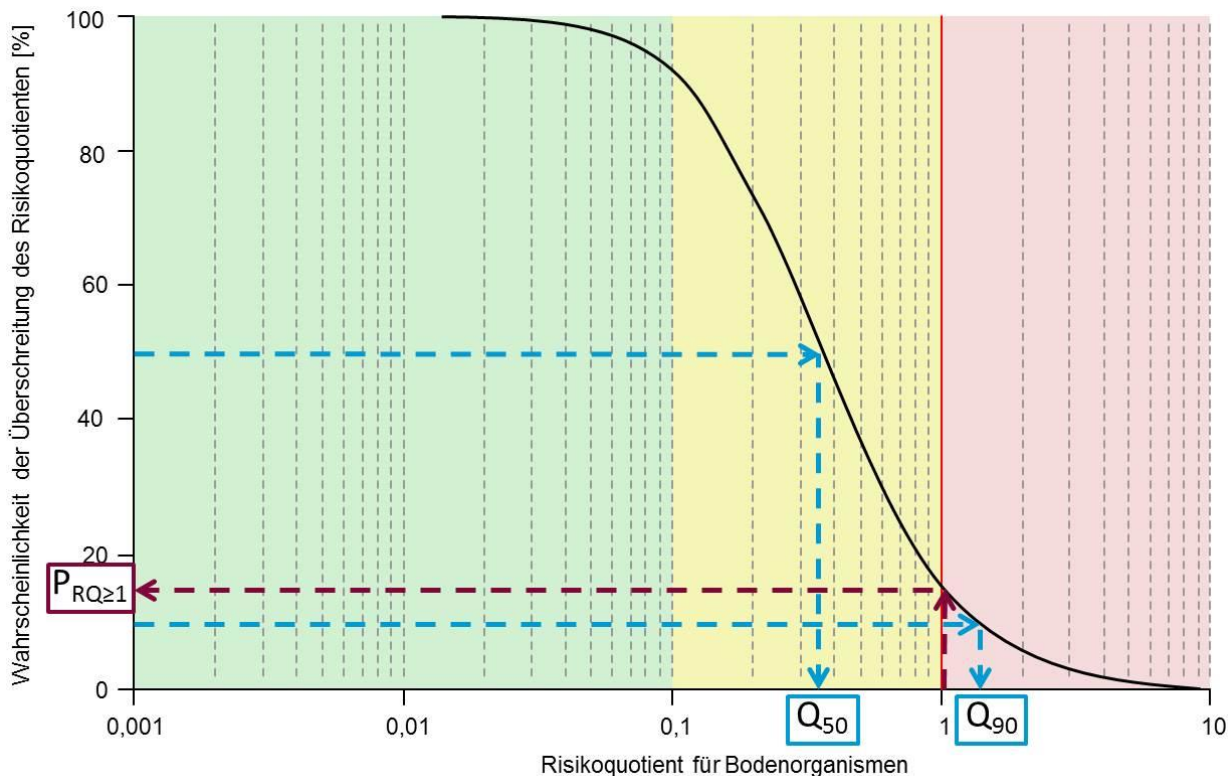
Schadstoff	Versickerung	Austrag durch Pflanzen	Biologischer Abbau	Verflüchtigung	Datenqualität der Hauptaustragspfade
	1/d				
Arsen	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$		$1 \cdot 10^{-9}$	B
Blei	$2 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$			A
Cadmium	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$			A
Chrom	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$			A
Kupfer	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$			A/C
Nickel	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$			A
Quecksilber	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$		$7 \cdot 10^{-5}$	B
Uran	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$			C
Zink	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$			A/C
PAK	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$	C
Benzo(a)pyren	$9 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	C
PCDD/F + dl-PCB	$4 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-10}$	C
17 α -Ethinylestradiol	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-9}$	C
17 β -Estradiol	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-9}$	C
Bezafibrat	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-12}$	C
Carbamazepin	$7 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	C
Cefuroxim	$7 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-16}$	C
Ciprofloxacin	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-19}$	C
Clarithromycin	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-28}$	C
Diclofenac	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-10}$	C
Levofloxacin	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-19}$	C
Metoprolol	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$	C
Sulfamethoxazol	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-9}$	C

Inkl. Angabe der Qualität der zugrunde liegenden Daten bezüglich der Hauptaustragspfade; A: Stoffkoeffizient verknüpft mit Bodeneigenschaften, B: Wahrscheinlichkeitsverteilung für Stoffkoeffizienten, C: Annahme einer Spannweite für die Stoffkoeffizienten, fett gedruckt sind die Hauptaustragspfade

8.4 Risikocharakterisierung

Das Ergebnis einer probabilistischen Risikobewertung ist eine Wahrscheinlichkeitsverteilung über dem Risikoquotienten. Dadurch kann quantifiziert werden welcher Risikoquotient am wahrscheinlichsten ist, und welcher der minimale oder maximale erwartete Risikoquotient unter Berücksichtigung sämtlicher variabler Eingangsgrößen ist. In dieser Risikobewertung wird das Ergebnis als eine inverse Summenkurve der Risikoquotienten dargestellt (Abbildung 8-6). Die y-Achse beschreibt die Wahrscheinlichkeit mit der ein Risikoquotient auf der x-Achse überschritten wird. Die Kurve verläuft demnach von 100 % Überschreitung eines kleinen Risikoquotienten bis zu 0 % Überschreitung des maximalen, berechneten Risikoquotienten.

Abbildung 8-6: Beispielhafte Ergebnisdarstellung: Inverse Wahrscheinlichkeits-Summenkurve über dem Risikoquotienten



$P_{RQ \geq 1}$: Wahrscheinlichkeit einer PNEC-Überschreitung, Q_{50} : Median der Risikoquotienten, Q_{90} : 90. Perzentil der Risikoquotienten. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 8-6 zeigt die Kurve eines fiktiven Ergebnisses. In der Abbildung sind die drei Kenngrößen eingezeichnet, die im Folgenden zur Charakterisierung des Risikos verwendet werden.

- Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Risikoquotient von 1 überschritten wird ($P_{RQ \geq 1}$),
- das 50. Perzentil (Median) aller berechneten Risikoquotienten (Q_{50}) und
- das 90. Perzentil aller berechneten Risikoquotienten (Q_{90}).

Die Farben grün, gelb und rot stehen für die Bereiche in denen das Risiko als „vernachlässigbar“ ($RQ < 0,1$), „akzeptabel“ ($0,1 \leq RQ < 1$) und „nicht akzeptabel“ ($RQ \geq 1$) angesehen wird.

Einem Schadstoff wurde ein erhöhtes Risiko für ein Schutzgut zugeordnet, wenn ein signifikanter Anteil der berechneten Risikoquotienten über 1 lag.

Formel 17	$Q_{1-\alpha} \geq 1$
Mit:	$Q_{1-\alpha}$: (1- α) Perzentil der Risikoquotienten [-]
	α : Signifikanzniveau = 0,1

Als Signifikanzniveau wurde 10 % aus zwei Gründen ausgewählt:

- Mastrandrea et al. (2010) haben in einem Leitfaden des IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) zum Umgang mit Unsicherheiten in Bewertungsberichten eine Grenze bei 10 % zwischen unwahrscheinlich und sehr unwahrscheinlich gezogen.
- Die PNEC_{GW} der Schwermetalle sind zu einem Großteil Geringfügigkeitsschwellenwerte, die sich unter anderem an dem 90. Perzentil des natürlichen Hintergrundgehalts orientieren. Hier ist davon auszugehen das 10 % der berechneten Überschreitungen auf natürliche Ursachen zurückzuführen sind.

Die Ursache eines erhöhten Risikos muss nicht zwangsläufig in der Düngung liegen. Einerseits kann die Ausgangsbelastung bereits mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur PNEC-Überschreitung führen, andererseits kann die atmosphärische Deposition für ein erhöhtes Risiko verantwortlich sein. Die Düngung ist nur dann die Ursache, wenn es darüber hinaus zu einer signifikanten Erhöhung des Schadstoffgehalts durch die Düngung kommt.

Formel 18

$$\frac{PEC_{mit\ Düngung} - PEC_{ohne\ Düngung}}{PNEC} = \Delta RQ \geq \alpha$$

Mit:

$PEC_{mit\ Düngung}$: Median der Exposition eines Schutzgutes nach 100 Jahre Düngermanwendung [Einheit abhängig von Schutzgut]

$PEC_{ohne\ Düngung}$: Median der Exposition eines Schutzgutes ohne Düngermanwendung (100 Jahre nur Deposition) [Einheit abhängig von Schutzgut]

$PNEC$: Predicted no-effect concentration eines Schutzgutes [Einheit abhängig von Schutzgut]

α : Signifikanzniveau = 0,05

Eine signifikante Erhöhung liegt dann vor, wenn sich der Risikoquotient um mehr als 0,05 erhöht. Der Bezug der Exposition auf den PNEC ist sinnvoll, weil dadurch die Sensitivität des Schutzgutes in die Bewertung eingeht. Eine erhöhte Exposition des Schutzgutes ist demnach nur dann signifikant, wenn sie mehr als 5 % der *predicted no-effect concentration* ist. Ist der PNEC sehr hoch bzw. die Toxizität bezüglich eines Schutzgutes gering, so werden leichte Expositionserhöhungen keinen entscheidenden Einfluss haben.

Über die eigentliche Risikobewertung hinaus wurde untersucht, welche Eingangsgrößen das Ergebnis der Risikobewertung besonders stark beeinflussen. Die Qualität des Ergebnisses kann dann auf die Qualität der Annahmen aller relevanten Eingangsgrößen zurückgeführt werden. Das ermöglicht eine bessere Beschreibung der Robustheit der Ergebnisse. Der Einfluss der Eingangsgrößen wurde durch eine Spearman Korrelation zwischen den variablen Eingangsgrößen und den resultierenden Risikoquotienten untersucht. Das Ergebnis der Spearman Korrelation liegt zwischen $r = -1$ (perfekte negative Korrelation) und $r = 1$ (perfekte positive Korrelation). Für den Fall $r = 0$ liegt keine Korrelation zwischen den Daten vor. Der Einfachheit halber wurde im Folgenden der Betrag der Spearman-Korrelation angegeben. Es wurde davon ausgegangen, dass relevante Eingangsgrößen mit dem Ergebnis der Risikobewertung besser korrelieren als solche, die einen geringen Einfluss haben. Für die Korrelations-Analyse musste der Schadstoffgehalt im Dünger ebenfalls als variable Eingangsgröße betrachtet werden. Dafür wurde ein zusätzliches Düngerszenario erstellt, indem sich der Schadstoffgehalt im Dünger zwischen 0 und dem maximalen Schadstoffgehalt eines der betrachteten Dünger befindet. Details dazu sind in Anhang 16.4 beschrieben.

8.4.1 Übersicht der Risikobewertung

Abbildung 8-7 bis Abbildung 8-9 zeigen die Einordnung der 90. Perzentile der RQ in die Kategorien „vernachlässigbar“, „akzeptabel“ und „nicht akzeptabel“ pro Schutzgut und Schadstoff. Die Einordnung geschieht sowohl für die Ausgangsbelastung, wie auch für das Szenario 100 Jahre ausschließlich Deposition und das Szenario mit dem pro Schadstoff am stärksten belastetsten Dünger. Darüber hinaus ist dargestellt, welche Dünger zu einer signifikanten Erhöhung eines Schadstoffes führen. Die Ergebnisse können mit Tabelle 8-12 beschrieben werden.

Tabelle 8-12: Interpretation von Abbildung 8-7 bis Abbildung 8-9 zur probabilistischen Risikobewertung

	  (Q90 <1)	 Q90 ≥1
Kein Pfeil	Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Risiko im vernachlässigbaren / akzeptablen Bereich liegt. Die Düngieranwendung führt nicht zu einer Erhöhung des Risikos	Ein signifikanter Anteil der Risikoquotienten liegt im „nicht akzeptablen“ Bereich. Die Düngieranwendung führt jedoch nicht zu einer Erhöhung des Risikos
	Die Düngieranwendung führt zu einer signifikanten Erhöhung des Risikos, welches nach 100 Jahren Düngung jedoch sehr wahrscheinlich im vernachlässigbaren / akzeptablen Bereich liegt	Ein signifikanter Anteil der Risikoquotienten liegt im „nicht akzeptablen“ Bereich. Außerdem führt die Düngung zu einer signifikanten Erhöhung des Risikos.

Im Folgenden werden nur die Schadstoffe, deren 90. Perzentil über 1 liegt und bei denen die Düngieranwendung das Risiko signifikant erhöht, detailliert betrachtet. Die Ergebnisse aller weiteren Schadstoffe sowie sämtliche Inverse Summenkurven sind im Anhang in Kapitel 16.6.2 aufgeführt.

8.4.2 Schutzgut Mensch

Abbildung 8-7: Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Mensch

Schutzgut: Mensch		Arsen	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Uran	Zink	PAK	Benzo(a)pyren	PCDD/F + dl-PCB
Q ₉₀	Ausgangsbelastung												
	Ausgangsbelastung + 100 Jahre Deposition												
	Endbelastung durch stärksten belastetsten Dünger												
Einfluss der Düngung auf den Risikoquotienten	Entwässerter Klärschlamm												
	Klärschlammasche												
	AshDec												
	Struvit aus Schlamm												
	Struvit aus Zentrat												
	Mineraldünger aus techn. P-Säure												
	Rohphosphat												
	Konventioneller Dünger												
	Decadmierter Mineraldünger												

Dargestellt ist die Risikoeinschätzung vor der Düngung, nach 100 Jahren ausschließlich Deposition und nach 100 Jahren Düngung mit maximalem Schadstoffeintrag (am stärksten belastetster Dünger pro Schadstoff). Pro Dünger wird dargestellt, ob es zu einer signifikanten Erhöhung des Risikoquotienten (Median) kommt. (Grüner Kreis: 90. Perzentil der RQ < 0,01; gelbes Dreieck: 90. Perzentil der RQ zwischen 0,1 und 1; rote Raute: 90. Perzentil der RQ > 1; grauer Pfeil nach oben: signifikante Erhöhung durch den Dünger; fett gedruckte Schadstoffe: Relevant für die Risikobewertung der P-Produkte). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Alle betrachteten Schadstoffe weisen zum jetzigen Zeitpunkt (Ausgangsbelastung) ein vernachlässigbares oder akzeptables Risiko für den Menschen auf (Abbildung 8-7). Einhundert Jahre Deposition ohne Düngung führen zu keiner Veränderung dieser Einordnung. Eine Anwendung von ausschließlich entwässertem Klärschlamm oder Klärschlammasche erhöht den Risikoquotienten für Kupfer und Zink signifikant. Das Risiko bleibt jedoch sehr wahrscheinlich im akzeptablen Bereich. Analog dazu wird die Cadmiumaufnahme des Menschen durch die 100 jährliche Anwendung von Rohphosphat oder konventionellen Düngern signifikant erhöht. Jedoch kommt es auch hier nicht zu einem signifikanten Anteil von Risikoquotienten, die den PNEC_M überschreiten. Die Decadmierung des Mineraldüngers führt dazu, dass die Erhöhung des Risikos durch die Düngung für den Menschen auf ein nicht signifikantes Maß reduziert wird.

8.4.3 Schutzgut Bodenorganismen

Abbildung 8-8: Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Bodenorganismen

Schutzgut: Bodenorganismen		Arsen	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Uran	Zink	PAK	Benzo(a)pyren	PCDD/F + dL-PCB	17 α -Ethinylestradiol	17 β -Estradiol	Bezafibrat	Carbamazepin	Cefuroxim	Ciprofloxacin	Clarithromycin	Diclofenac	Levofloxacin	Metoprolol	Sulfamethoxazol
Q ₉₀	Ausgangsbelastung *	●	▲	▲	●	▲	●	●	●	▲	▲	◆	▲	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Ausgangsbelastung + 100 Jahre Deposition	●	▲	▲	●	▲	●	●	●	▲	▲	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Endbelastung durch stärksten belastetsten Dünger	●	▲	▲	●	▲	●	●	●	◆	▲	●	▲	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Einfluss der Düngung auf den Risikoquotienten	Entwässerter Klärschlamm					↑				↑	↑													
	Klärschlammasche					↑				↑														
	AshDec					↑				↑														
	Struvit aus Schlamm																							
	Struvit aus Zentrat																							
	Mineraldünger aus techn. P-Säure																							
	Rohphosphat			↑						↑														
	Konventioneller Dünger									↑														
	Decadmierter Mineraldünger									↑														

* Für Pharmazeutika ist anstelle der Ausgangsbelastung die Belastung nach einmaliger Düngung dargestellt

Dargestellt ist die Risikoeinschätzung vor der Düngung, nach 100 Jahren ausschließlicher Deposition und nach 100 Jahren Düngung mit maximalem Schadstoffeintrag (am stärksten belastetster Dünger pro Schadstoff). Pro Dünger wird dargestellt, ob es zu einer signifikanten Erhöhung des Risikoquotienten (Median) kommt. (Grüner Kreis: 90. Perzentil der RQ < 0,01; gelbes Dreieck: 90. Perzentil der RQ zwischen 0,1 und 1; rote Raute: 90. Perzentil der RQ > 1; grauer Pfeil nach oben: signifikante Erhöhung durch den Dünger; fett gedruckte Schadstoffe: Relevant für die Risikobewertung der P-Produkte). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Risiko für das Schutzgut Bodenorganismen wurde auch bezüglich Pharmazeutika bewertet. In diesem Fall steht der Begriff „Ausgangsbelastung“ in Abbildung 8-8 nicht für den tatsächlichen Hintergrundgehalt im Boden (der wie oben beschrieben mit 0 angenommen wurde), sondern für den Gehalt im Boden nach einmaliger Düngung mit Klärschlamm. Klärschlamm wurde deswegen ausgewählt, da er für alle Pharmazeutika außer Bezafibrat die höchsten Schadstoffgehalte pro P₂O₅ aufweist. Das Risiko für Bodenorganismen ist für alle Pharmazeutika nach einmaliger Düngung als vernachlässigbar zu bewerten. Eine dauerhafte Düngung von Klärschlamm oder Struvit, als die einzigen P-Produkte, in denen Pharmazeutika betrachtet wurden, ändert nichts an dieser Bewertung. Die Gründe hierfür werden in Kapitel 8.4.7 genauer erläutert.

Der Gehalt von Benzo(a)pyren im Boden ist zu Beginn des Simulationszeitraums zu einer signifikanten Wahrscheinlichkeit im Bereich eines nicht akzeptablen Risikos. Anscheinend haben Belastungen aus der Vergangenheit dazu geführt, dass der PNEC_{BO} mit einer Wahrscheinlichkeit von 25 % überschritten wird. Allein durch die inzwischen geringere Deposition, nimmt der Gehalt jedoch so stark ab, dass das Risiko 100 Jahren später sehr wahrscheinlich vernachlässigbar ist. Der Eintrag durch Düngung ändert an diesem Ergebnis nichts.

Wie bereits für das Schutzgut Mensch zu sehen, führen die Sekundärdünger Klärschlamm und Klärschlammasche zu einem signifikanten Anstieg des Risikoquotienten von Kupfer und Zink während die Primärdünger ohne Decadmierung den Cadmiumgehalt bezüglich des PNEC_{BO} signifikant erhöhen. Durch den Eintrag von Zink über sekundäre Dünger steigt das 90. Perzentil der Risikoquotienten über 1 (mehr als 10 % der berechneten Risikoquotienten liegen über 1). Für diesen Fall ist eine negative Auswirkung auf Bodenorganismen nicht auszuschließen und das Risiko als nicht akzeptabel einzustufen (siehe 8.4.5).

8.4.4 Schutzgut Grundwasser

Abbildung 8-9: Bewertung der Düngerwirkung auf das Schutzgut Bodenorganismen.

Schutzgut: Grundwasser		Arsen	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Uran	Zink	PAK	Benzo(a)pyren	PCDD/F + dl-PCB	17 α -Ethinylestradiol	17 β -Estradiol	Bezafibrat	Carbamazepin	Cefuroxim	Ciprofloxacin	Clarithromycin	Diclofenac	Levofloxacin	Metoprolol	Sulfamethoxazol
Q ₉₀	Ausgangsbelastung *	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Ausgangsbelastung + 100 Jahre Deposition	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
	Endbelastung durch stärksten belastetsten Dünger	▲	●	●	▲	●	●	●	●	●	▲	●	●	▲	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Einfluss der Düngung auf den Risikoquotienten	Entwässertes Klärschlamm		↑	↑	↑	↑	↑			↑														
	Klärschlamm-asche		↑	↑	↑	↑	↑			↑														
	AshDec		↑		↑	↑	↑			↑														
	Struvit aus Schlamm						↑																	
	Struvit aus Zentrat																							
	Mineraldünger aus techn. P-Säure																							
	Rohphosphat			↑			↑		↑															
	Konventioneller Dünger			↑		↑	↑		↑	↑														
	Decadmierter Mineraldünger					↑	↑		↑	↑														

* Für Pharmazeutika ist anstelle der Ausgangsbelastung die Belastung nach einmaliger Düngung dargestellt

Dargestellt ist die Risikoeinschätzung vor der Düngung, nach 100 Jahren ausschließlich Deposition und nach 100 Jahren Düngung mit maximalem Schadstoffeintrag (am stärksten belastetster Dünger pro Schadstoff). Pro Dünger wird dargestellt, ob es zu einer signifikanten Erhöhung des Risikoquotienten (Median) kommt. (Grüner Kreis: 90. Perzentil der RQ < 0,01; gelbes Dreieck: 90. Perzentil der RQ zwischen 0,1 und 1; rote Raute: 90. Perzentil der RQ > 1; grauer Pfeil nach oben: signifikante Erhöhung durch den Dünger; fett gedruckte Schadstoffe: Relevant für die Risikobewertung der P-Produkte). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Schutzgut Grundwasser ist das sensibelste Schutzgut bemessen an der Anzahl der Schadstoffe, bei denen ein signifikanter Anteil von Risikoquotienten über 1 liegt. Auffällig ist darüber hinaus, dass die Schadstoffe, die nach 100 Jahren in die Kategorie „nicht akzeptables Risiko“ fallen, bereits heute schon ein ähnlich hohes Risiko bergen. Dabei handelt es sich um die Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran und Zink. Zu einem signifikanten Anstieg durch die Düngung kommt es für Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink bei der Anwendung von entwässertem Klärschlamm oder Klärschlamm-asche. Durch das Aufbringen von Rohphosphat oder konventionellem Dünger wird vor allem das Risiko von Cadmium, Nickel, Uran und Zink erhöht. Die Erhöhung von Cadmium durch Klärschlamm oder Klärschlamm-asche bzw. durch Rohphosphat oder konventionellem Dünger kann durch das AshDec-Verfahren bzw. die Decadmierung auf ein nicht signifikantes Maß gesenkt werden.

Wie bei dem Schutzgut Bodenorganismen kommt es für keine der organischen Schadstoffe zu einer signifikanten Risikoerhöhung durch einen der betrachteten Dünger. Für das Hormon 17 β -Estradiol führt jedoch bereits eine einmalige Düngung dazu, dass der PNEC_{GW} wahrscheinlich überschritten wird. Durch mehrmalige Düngung kommt es zu keiner weiteren Erhöhung dieses Risikos. Die Bewertung des Risikos durch 17 β -Estradiol ist im Kapitel 8.4.7 genauer beschrieben.

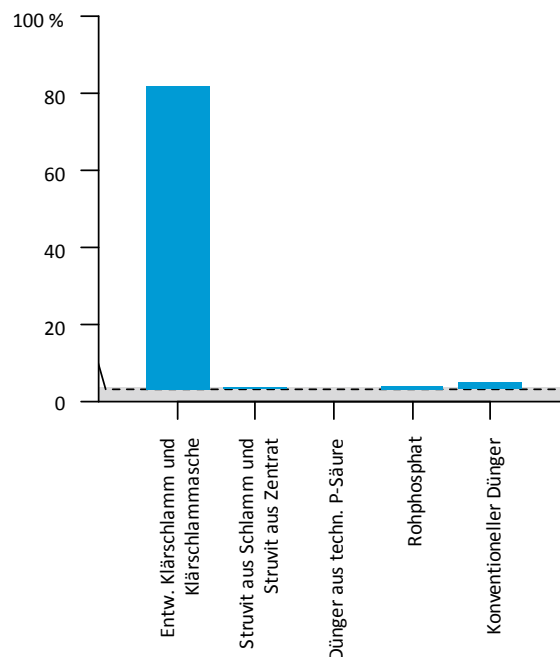
8.4.5 Bewertung des Risikos durch Zink bezüglich Bodenorganismen

Obwohl Zink als Mikronährstoff für Pflanzen essenziell ist und teilweise gedüngt werden muss, ist es der einzige Stoff, bei dem ein erhöhtes Risiko für Bodenorganismen in einem Düngerszenario festgestellt wurde.

Dem PNEC für das Schutzgut Bodenorganismen liegen 74 chronisch-toxikologische Werte von Regenwürmern, Springschwänzen und 20 verschiedenen Pflanzenarten zugrunde. Es wurde ein Sicherheitsfaktor von 2 verwendet, was auf eine gute Qualität der toxikologischen Daten hindeutet (IHCP, 2010).

Bereits bei der angenommenen Ausgangsbelastung wird der PNEC von Zink mit einer Wahrscheinlichkeit von gut 3 % überschritten (Abbildung 8-10). Demnach kann eine Überschreitung jedoch als sehr unwahrscheinlich eingeschätzt werden. Hundert Jahre Düngung mit ausschließlich Klärschlamm oder Klärschlammasche erhöhen die Wahrscheinlichkeit einer PNEC-Überschreitung auf 80 % und damit das Risiko einer negativen Auswirkung für Bodenorganismen. Der Zinkgehalt im Klärschlamm sowie in Klärschlammasche wurde im Mittel mit 13,4 g/kg P_2O_5 angenommen. Bei einer durchschnittlichen Düngung von 60 kg P_2O_5 pro Jahr ergibt das einen Zinkeintrag von 0,8 kg/ha.

Abbildung 8-10: Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{BO}$ Überschreitung bezüglich Zink



Graues Rechteck: Wahrscheinlichkeit gegeben durch die Ausgangsbelastung, gestrichelte Linie: Wahrscheinlichkeit nach 100 Jahren atm. Deposition ohne Düngung, blaue Balken: Wahrscheinlichkeit nach 100 Jahren Düngung und atm. Deposition. Die blauen Balken spiegeln die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit durch die Düngung im Vergleich zu dem Szenario mit ausschließlich atm. Deposition wieder. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Wenn sich ein Boden in Gehaltsklasse A (niedriger Zink-Gehalt) oder C (anzustrebender Zinkgehalt) befindet, kann bei Zink-bedürftigen Kulturen entweder direkt in den Boden gedüngt werden oder eine Blattdüngung erfolgen. Für die Blattdüngung wird eine Düngermenge von 0,5 kg/ha vorgeschlagen. Es wird jedoch von einer jährlichen Düngung abgeraten (MLUL, 2000). Bei einer Bodendüngung können bis zu 5 kg/ha gedüngt werden. Die Wirkungskdauer der Bodendüngung beträgt vier Jahre. Die Obergrenze der Gehaltsklasse C liegt je nach Bodenart bei 2,5 bis 3 mg Zn/kg (mit EDTA extrahierbar) (MLUL, 2000). Eine Zink-Düngung soll nur erfolgen, wenn a) der Boden einen niedrigen Zink-Gehalt aufweist und b) es sich um eine Zink-bedürftige Kultur handelt. In der für das Modell verwendeten 2005 durchgeführten Studie des BGR wurden mit EDTA-extrahierbare Zinkgehalt in Oberböden gemessen. Bei 75 % aller Böden lag der Zinkgehalt über 4,8 mg/kg, bei der Hälfte aller Böden sogar über 7,5 mg/kg und damit deutlich über der Grenze von Gehaltsklasse C (Utermann et al., 2005). Es wurden demnach Böden die bereits einen hohen Zink-Gehalt aufwiesen weiterhin hohen Zink-Einträgen ausgesetzt.

Bei Struvit, Düngern aus technischer P-Säure, Rohphosphat und konventionellen Düngern sind die Zinkeinträge deutlich geringer und führen zu keiner signifikanten Erhöhung des Risikos.

Die Korrelations-Analyse der Modelleingangsgrößen zeigt das gleiche Bild. Der Risikoquotient korreliert am besten mit dem Zink-Gehalt im Dünger und der Ausgangsbelastung (Abbildung 8-11, f1), die demnach die entscheidenden Annahmen für die Risikobewertung sind. Darüber hinaus sind die atmo-

sphärische Deposition und der pH-Wert (und damit der Austrag durch Versickerung) von kleiner Bedeutung. Niederschlag, Organikgehalt und der Austragspfad über die Pflanze weisen keine Korrelation mit dem Ergebnis der Simulation auf und spielen daher keine Rolle bei der Bewertung.

Zusammenfassend wird der PNEC für Bodenorganismen wahrscheinlich überschritten, sollte Klärschlammasche oder ein ähnlich geartetes Rezyklat trotz Einhaltung der momentan vorhandenen Grenzwerte und ohne signifikante Zinkanreicherung in großen Mengen den Weg in den Markt finden und über lange Zeit verwendet werden. Die restlichen untersuchten P-Dünger können bezüglich des Zinkeintrags für Bodenorganismen als unproblematisch bewertet werden.

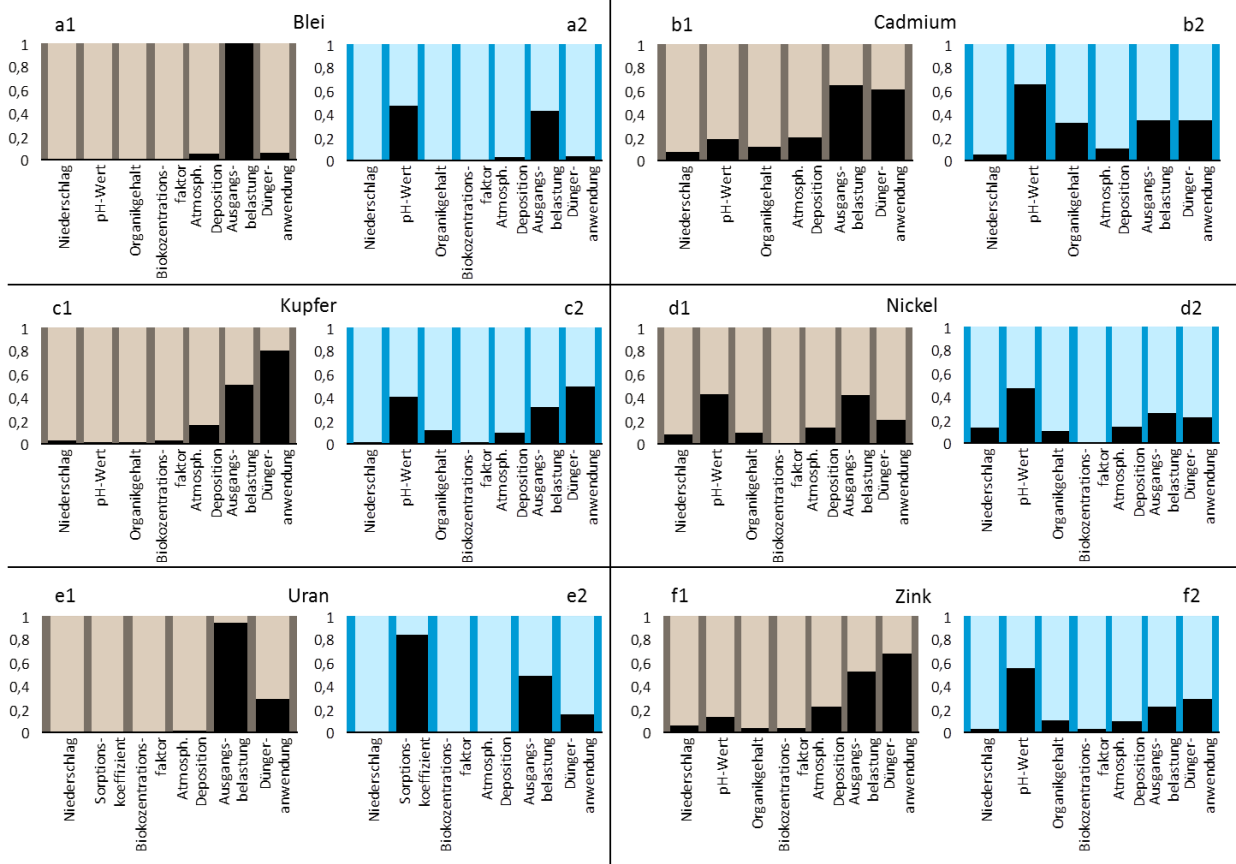
8.4.6 Bewertung des Risikos durch Schwermetalle bezüglich Grundwasser

Bei sechs Schwermetallen (Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran, Zink) kommt es auf der einen Seite zu einem signifikanten Anteil von Risikoquotienten oberhalb des verwendeten $PNEC_{GW}$ und auf der anderen Seite zu einer signifikanten Erhöhung durch mindestens einen der betrachteten P-Dünger. Für die endgültige Bewertung des Risikos muss überprüft werden:

- ▶ welche Modelleingangsgrößen für die im Modell berechnete Konzentration im Porenwasser maßgeblich verantwortlich sind und
- ▶ wie wahrscheinlich die Überschreitung des $PNEC_{GW}$ ist.

Abbildung 8-11 zeigt die Ergebnisse der Spearman-Korrelation aller sechs Schwermetalle.

Abbildung 8-11: Spearman-Korrelation zwischen den variablen Modelleingangsgrößen und dem Bodengehalt bzw. der Porenwasserkonzentration für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran und Zink

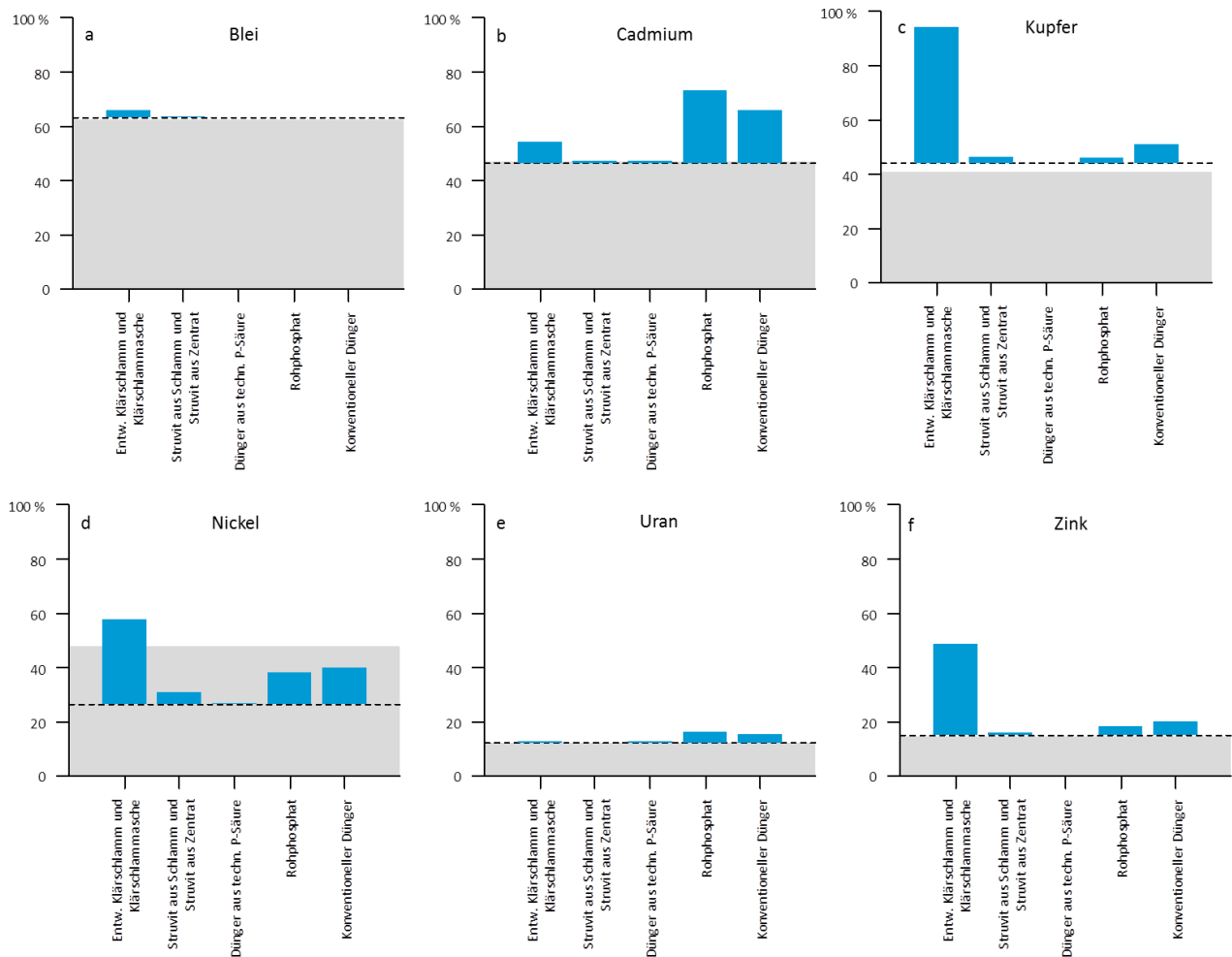


Beträge der Korrelationskoeffizienten; Bodengehalt (braun-graue Diagramme); Porenwassergehalt: (blaue Diagramme). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Für jedes Schwermetall sind die Korrelationen zwischen den variablen Modelleingangsgrößen und dem Schadstoffgehalt im Boden (nach 100 Jahren) bzw. der Schadstoffkonzentration im Porenwasser (im Jahr 100) abgebildet.

Die Wahrscheinlichkeit einer Überschreitung des $PNEC_{GW}$ aller sechs Schwermetalle ist in Abbildung 8-12 dargestellt. Verglichen wird die Wahrscheinlichkeit aufgrund der Ausgangsbelastung (zu Beginn der Simulation) mit dem Szenario „ausschließlich atmosphärische Deposition“ sowie den Szenarien mit Düngieranwendung (jeweils nach 100 Jahren Simulation).

Abbildung 8-12: Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{GW}$ Überschreitung bezüglich Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Uran und Zink



Graues Rechteck: Wahrscheinlichkeit gegeben durch die Ausgangsbelastung, gestrichelte Linie: Wahrscheinlichkeit nach 100 Jahren atm. Deposition ohne Düngung, blaue Balken: Wahrscheinlichkeit nach 100 Jahren Düngung und atm. Deposition. Die blauen Balken spiegeln die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit durch die Düngung im Vergleich zu dem Szenario mit ausschließlich atm. Deposition wieder. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Darüber hinaus ist die Wahl des $PNEC$ entscheidend. Für 5 der 6 Schwermetalle wurden Geringfügigkeitsschwellenwerte verwendet. Eine Unterschreitung dieser Werte kann als vernachlässigbares Risiko angesehen werden. Eine Überschreitung zieht weitere Prüfungsschritte, die sich insbesondere mit den regionalen Gegebenheiten befassen, nach sich, bevor ein Handlungsbedarf tatsächlich festgestellt werden kann (LAWA, 2015). Eine Überschreitung ist demnach nicht gleichzusetzen mit einem akuten Risiko und einem direkten Handlungsbedarf.

Blei

Obwohl Blei im pH-Wertbereich zwischen 5 und 7 sehr stark an der Bodenmatrix sorbiert (US EPA, 1999), übersteigt die Konzentration im Porenwasser zu einem erheblichen Anteil den PNEC für Grundwasser (Abbildung 8-12 a). Der pH-Wert (und damit die Sorption von Blei) hat großen Einfluss auf die Konzentration im Porenwasser (Abbildung 8-11 a1), jedoch konnte keine Korrelation zum Blei-Gehalt des Bodens festgestellt werden (Abbildung 8-11 a2). Die Ausgangsbelastung korreliert hingegen nahezu perfekt mit dem Blei-Gehalt des Bodens nach 100 Jahren Düngung. Offensichtlich kommt es zu keinem für die Risikobewertung relevanten Blei-Austrag durch Versickerung. Der PNEC für das Grundwasser ist jedoch so gering, dass bereits sehr geringer Konzentrationen im Porenwasser zu einer Überschreitung führen. Durch den geringen Gesamtaustrag von Blei (vgl. Tabelle 8-11) reichen geringe Einträge für eine Akkumulation im Boden aus. Die langjährige Anwendung von Klärschlamm oder Klärschlammaschen führt für das Schutzgut Bodenorganismen nicht zu einer signifikanten Erhöhung des Risikos. Für das sensiblere Schutzgut Grundwasser ist die Risikoerhöhung hingegen signifikant.

Als PNEC für Blei wurde von der LAWA (2017) die Umweltqualitätsnorm ($1,2 \mu\text{g/L}$) für Süßwasser übernommen (UQN, 2013). Die Übertragbarkeit der Empfindlichkeit von Süßwasserorganismen auf das Schutzgut Grundwasser ist mit großen Unsicherheiten behaftet. Ein Vergleich mit dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung von $10 \mu\text{g/L}$ (TrinkwV, 2016) zeigt, dass die Bleikonzentrationen aus humantoxikologischer Sicht zu keiner Einschätzung eines erhöhten Risikos führen.

Die Ausgangsbelastung und die Bodeneigenschaften, die die Sorption von Blei bestimmen, dominieren das Ergebnis der Risikobewertung während die Düngung eine untergeordnete Rolle spielt. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass Blei-Einträge durch die starke Sorption im Boden zu einer Akkumulation führen und dementsprechend Blei-Gehalte in Düngern möglichst gering gehalten werden sollten.

Cadmium

Der Bodengehalt am Ende des Simulationszeitraums korreliert am besten mit der Ausgangsbelastung und dem Schadstoffgehalt im Dünger (Abbildung 8-11, b1). Das deutet auf einen großen Einfluss des Düngers bei der Bewertung des Risikos hin. Tatsächlich steigt die Wahrscheinlichkeit einer PNEC-Überschreitung für das Schutzgut Grundwasser von 47 % bei dem Szenario mit ausschließlich Deposition auf 66 % bzw. 73 % deutlich an, wenn 100 Jahre lang mit konventionellem P-Dünger bzw. Rohphosphat gedüngt wird (Abbildung 8-12, b). Eine Decadmierung der P-Dünger könnte die Wahrscheinlichkeit auf 52 % senken. Eine Düngung mit Struvit, Dünger aus techn. P-Säure oder AshDec behandelte Klärschlammasche führt zu keiner signifikanten Erhöhung des Risikos.

Für die Konzentration im Porenwasser sind neben dem Bodengehalt die Sorption bestimmenden Eingangsgrößen pH-Wert und Organikgehalt relevant (Abbildung 8-11, b2). Der Grenz-pH, unterhalb dem die Cadmium-Mobilität stark zunimmt, liegt nach Hornburg und Brümmer (1989) bei 6,5 und damit im Bereich der auf Ackerböden üblichen pH-Werte.

Die Umweltqualitätsnorm für Süßwasser liegt für Cadmium bei $< 0,08$ bis $0,25 \mu\text{g/L}$. Da jedoch bereits natürlicherweise höhere Cadmiumkonzentrationen im Grundwasser vorkommen wurde der nationale Basiswert von der LAWA als Geringfügigkeitsschwellenwert festgelegt (LAWA, 2015). Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung liegt wiederum um ein 10-faches höher (TrinkwV, 2016), was auf geringes humantoxikologisches Potential der berechneten Porenwasserkonzentrationen schließen lässt. Das Grundwasser als Oberflächengewässerversorger und als Ökosystem könnte jedoch durch jahrelange erhöhte Einträge aus P-Düngern einem signifikant höheren Risiko ausgesetzt sein als dies heute der Fall ist. Durch eine Decadmierung von konventionellen Düngern kann dieser Risikoerhöhung erfolgreich entgegengewirkt werden.

Kupfer und Zink

Für Kupfer und Zink sind Klärschlamm und Klärschlammasche die Phosphatprodukte mit den höchsten Belastungen. Sowohl Zink als auch Kupfer kommen in der Abwasserreinigung in erhöhten Konzentrationen vor, da Kupferrohre oder verzinkte Stahlrohre häufig bei Hausinstallationen eingesetzt werden. Beide Stoffe sind Mikronährstoffe, die jedoch in erhöhtem Maße toxisch wirken können.

Die Wahrscheinlichkeit einer Überschreitung der PNECs für Grundwasser ist bereits heute als „genauso wahrscheinlich wie unwahrscheinlich“ für Kupfer einzuordnen. Sie steigt durch die atmosphärische Deposition in den kommenden 100 Jahren leicht von 41 auf 44 % (Abbildung 8-12). Eine zusätzliche Düngung mit ausschließlich Klärschlamm oder Klärschlammasche führt sehr wahrscheinlich zu einem „inakzeptablen Risiko“ für das Grundwasser (94 % Wahrscheinlichkeit einer PNEC-Überschreitung). Analog dazu steigt das Risiko durch Zink von 18 % (100 Jahre nur Deposition) auf 50 % (Düngung mit Klärschlamm oder Klärschlammasche). Der AshDec-Prozess reduziert in geringem Maße den Zink-Gehalt im Rezyklat. Dies führt jedoch nicht zu einer deutlichen Verringerung des Risikos. Auch bei den konventionellen Düngern kommt es zu einer signifikanten Erhöhung des Risikos durch Kupfer und Zink. Der Eintrag durch konventionelle Dünger ist jedoch deutlich geringer, als durch Klärschlamm oder Klärschlammaschen. Die Wahrscheinlichkeit einer PNEC-Überschreitung führt demnach nur zu leichten Erhöhungen auf 51 % für Kupfer und 22 % für Zink.

Für Kupfer existiert ein Grenzwert von 2 mg/L in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2016). Zink wird hingegen nicht als problematisch angesehen. Auch die WHO sieht keinen Grund für einen Grenzwert aus gesundheitlicher Sicht, hat jedoch einen Richtwert von 3 mg/L aus geschmacklichen Gründen vorgeschlagen (WHO, 2011). Beide Werte liegen deutlich oberhalb der als PNEC verwendeten Geringfügigkeitsschwellenwerte, die für Zink und Kupfer aus dem nationalen Basiswert abgeleitet wurden. Durch die Überschreitung ist für Zink und Kupfer regional zu prüfen, wie der geogene Hintergrund beschaffen ist und ob es sich im Einzelfall tatsächlich um ein „nicht akzeptables“ Risiko handelt. In jedem Fall führt die langjährige Ausbringung von Klärschlamm oder Klärschlammasche zu einer deutlichen Konzentrationssteigerung von Kupfer und Zink im Porenwasser. Egle et al. (2016) kommen mit ihrem etwas anderen Ansatz, in dem sie die Anzahl der Jahre auswerten, mit der ein Phosphatdünger aufgebracht werden kann bevor es zur Überschreitung einer kritischen Konzentration kommt, ebenfalls zu dem Schluss, dass Zink und Kupfer die kritischsten Schwermetalle in Klärschlamm und Klärschlammasche sind. Eine thermische Behandlung von Klärschlamm zu Klärschlammasche führt nicht zu einer Reduktion der Zink und Kupfer-Einträge.

Nickel

Die Ausgangsbelastung von Nickel ist weniger ausschlaggebend für den Nickelgehalt im Boden am Ende des Simulationszeitraums als für die anderen Schwermetalle. Stattdessen hat der Austrag durch Versickerung (abhängig von pH-Wert und Organikgehalt) einen stärkeren Einfluss. Von allen Schwermetallen weist Nickel die höchste Versickerungsrate auf (vgl. Tabelle 8-11). Vor allem in Böden mit geringem pH-Wert und Organikanteil kommt es vermehrt zur Auswaschung (Sauvé et al., 2000). Durch die zufällige Verteilung der Eingangsgrößen auf die 100.000 generischen Ackerböden, kann es zu unrealistischen Kombinationen kommen. Beispielsweise kann ein Ackerboden einen überdurchschnittlich hohen Nickelgehalt aufweisen und gleichzeitig eine außerordentlich hohe Versickerungsrate. Dieser Effekt ist bei Stoffen mit hohen Austragsraten relevanter als bei Stoffen mit geringem Austrag. Bei Nickel wird dies unter anderem dadurch ersichtlich, dass zu Beginn der Simulation sehr hohe Risikoquotienten für das Schutzgut Grundwasser auftreten (vgl. Tabelle 8-11). Diese sind einer Kombination aus hoher Ausgangsbelastung und hohem K_d -Wert geschuldet. Während der Simulation wird aus solchen „unrealistischen“ Böden jedoch so viel Nickel ausgewaschen, dass sie am Ende des Simulationszeitraums einen deutlich geringeren Risikoquotienten aufweisen. In diesem Fall ist besonders wichtig

das Risiko durch die Düngung nicht im Hinblick auf die Anfangsbelastung, sondern auf das Szenario 100 Jahre atmosphärischer Deposition ohne Düngung zu bewerten.

Die Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{GW}$ -Überschreitung sinkt vom Beginn zum Ende des Simulationszeitraums von 48 % auf 26 %, sofern nur Deposition berücksichtigt wird (Abbildung 8-12). Durch die Düngung mit Struvit aus Zentrat und Dünger aus technischer P-Säure kommt es zu keiner signifikanten Erhöhung. Vor allem das langjährige Ausbringen von Klärschlamm und Klärschlammasche erhöht das Risiko jedoch. Der Wahrscheinlichkeit steigt dann im Vergleich zum Depositionsszenario um 32 auf 58 %.

Uran

Ähnlich wie für Blei, ist die Ausgangsbelastung von Uran ausschlaggebend für den Gehalt im Boden 100 Jahre später (Abbildung 8-11, e1). Der Einfluss des Sorptionskoeffizienten auf die Konzentration im Porenwasser ist jedoch deutlich stärker (Abbildung 8-11, e2). Bei der Ausgangsbelastung von Uran handelt es sich nicht um die mobile, sondern um die Gesamtfraktion (Königswasseraufschluss). Es ist also davon auszugehen, dass das Risiko dadurch überschätzt wurde. Der Sorptionskoeffizient konnte nicht mit den Bodeneigenschaften verknüpft werden. Stattdessen wurde eine Uniformverteilung zwischen 2 200 und 34 000 L/kg angenommen. Innerhalb dieser Spannweite ist demnach eine Überschreitung des $PNEC_{GW}$ nicht auszuschließen, jedoch kann die Angabe der Wahrscheinlichkeit nur als grobe Schätzung gesehen werden.

Unabhängig von der Höhe der Ausgangsbelastung und des Sorptionskoeffizient führt die Düngung mit Rohphosphat und konventionellen Düngern zu der größten Erhöhung des Urangehalts in Böden und im Sickerwasser. Die Wahrscheinlichkeit einer $PNEC_{GW}$ -Überschreitung steigt von 12 % für das Szenario mit ausschließlich Deposition auf 16 bis 17 % für die Düngung mit Rohphosphat und konventionellen Düngern. Damit liegt ein signifikanter Anteil von Risikoquotienten über dem $PNEC_{GW}$, die Überschreitung kann jedoch immer noch als unwahrscheinlich eingestuft werden.

Für Uran existiert kein Geringfügigkeitsschwellenwert. Stattdessen wurde ein PNEC für Süßwasserorganismen, analog zu der Praxis bei der Erstellung der Geringfügigkeitsschwellenwerten (LAWA, 2017), verwendet. Liegt der nationale Basiswert jedoch oberhalb des PNEC, wird dieser anstelle des PNEC verwendet, um dem natürlichen geogenen Hintergrund Rechnung zu tragen. Im Falle von Uran liegt der nationale Basiswert bei 3,45 (LAWA, 2015) und damit ca. 7 Mal höher als der PNEC. Eine Bildung des Risikoquotienten mit dem nationalen Basiswert würde bei Uran zu keinem signifikanten Anteil von $RQ > 1$ führen.

Das Risiko durch Uran für das Grundwasser kann als eher gering eingestuft werden, ist jedoch am höchsten für eine langjährige Düngung mit ausschließlich Rohphosphat oder konventionellen P-Düngern. Auch in Österreich und der Schweiz wurden Studien zum Risiko durch Uran in P-Düngern durchgeführt, die zu einem ähnlichen Ergebnis kommen (Baumgarten et al., 2016; Roth und FitzGerald, 2015).

Limitierung der Risikobewertung bezüglich Grundwasser

Die Korrelations-Analyse verdeutlicht den Einfluss der Düngung auf die Bodengehalte (Abbildung 8-11). Cadmium, Kupfer und Zink sind die drei Schwermetalle, bei denen der Eintrag durch die Düngung die Risikobewertung am stärksten beeinflusst. Für die restlichen Schwermetalle sind entweder die Ausgangsbelastung (Blei und Uran) oder die Versickerung (Nickel) wesentlich für die Gehalte im Boden. Für alle Schwermetalle ist die Konzentration im Porenwasser und damit die Bewertung des Risikos für das Grundwasser stark von dem Sorptionskoeffizienten abhängig. Abgesehen von Uran konnte der Sorptionskoeffizient immer mit dem pH-Wert des Bodens verknüpft werden. Die Risikobewertung ist demnach auch eng mit der Annahme des pH-Wertes verbunden. Für die meisten

Schwermetalle steigt die Mobilität mit abnehmendem pH-Wert (Hornburg und Brümmer, 1989). Die Annahme einer Uniformverteilung für den pH-Wert, in der der Wert $\text{pH} = 5$ genauso häufig vorkommt wie $\text{pH} = 6$ oder $\text{pH} = 7$, kann kritisch hinterfragt werden. Nimmt man stattdessen an, dass die meisten Ackerböden einen pH-Wert zwischen 6 und 6,5 aufweisen, ist ein großer Einfluss auf die Charakterisierung des Risikos zu erwarten.

Des Weiteren schränkt der Vergleich von Porenwasserkonzentration mit Grundwasserschwellenwerten die Aussagekraft bezüglich eines tatsächlich vorhandenen Risikos ein. Während die Unterschreitung problemlos zu einer Einordnung als „vernachlässigbares Risiko“ führt, kann eine Überschreitung nur bedeuten, dass ein „nicht akzeptables“ Risiko für das Grundwasser potentiell gegeben ist. Zum einen kommt es zu einer starken zeitlichen Verzögerung zwischen Porenwasser im Oberboden und dem Eintreffen des Sickerwassers an der Grundwasseroberkante. Zum andern müssten korrekterweise Frachten anstelle von Konzentration betrachtet werden. Die Annahme, dass die Porenwasserkonzentration gleich der Grundwasserkonzentration ist, beinhaltet keine Mischung mit vorhandenem Grundwasser und ist eine starke Worst-Case-Annahme. (Engesser, 2011) schlägt für die Kombination aus Bodenbelastung und Grundwasserschwellenwert die Verwendung von Einmischfaktoren vor, durch die die Porenwasserkonzentration geteilt wird. Die Einmischfaktoren sind abhängig von der Durchflussrate des Grundwassers und der Versickerung des Porenwassers und liegen für große Belastungsflächen zwischen 1 und 5. Das führt zu einer geringeren Sensibilität des Schutzguts Grundwasser gegenüber der Porenwasserkonzentration.

Trotz der Einschränkungen für die Bewertung des Risikos, zeigt das Ergebnis, das vor allem Cadmium-, Kupfer- und Zink-Gehalte je nach verwendetem Dünger erheblich erhöht werden können. Auch der geringe Austrag von Blei und Uran führt zu einer Akkumulation dieser Stoffe im Boden. Darüber hinaus sind toxische Wirkungen auf das Ökosystem Grundwasser bisher nicht gut untersucht (Berliner Senat, 2007). Die Sensibilität der Grundwasserorganismen auf Schwermetalle kann nur abgeschätzt werden. Bei allen sechs erwähnten Schwermetallen wurde durch die Düngung in mindestens einem Dünger-Szenario der Risikoquotient signifikant erhöht. Dementsprechend ist, unabhängig von dem angesetzten PNEC, eine Reduzierung des Schwermetallgehalts in dem Dünger oder die Verwendung weniger belasteter Dünger ein geeigneter Ansatz, um das Risiko zu minimieren.

8.4.7 Bewertung des Risikos durch organische Schadstoffe

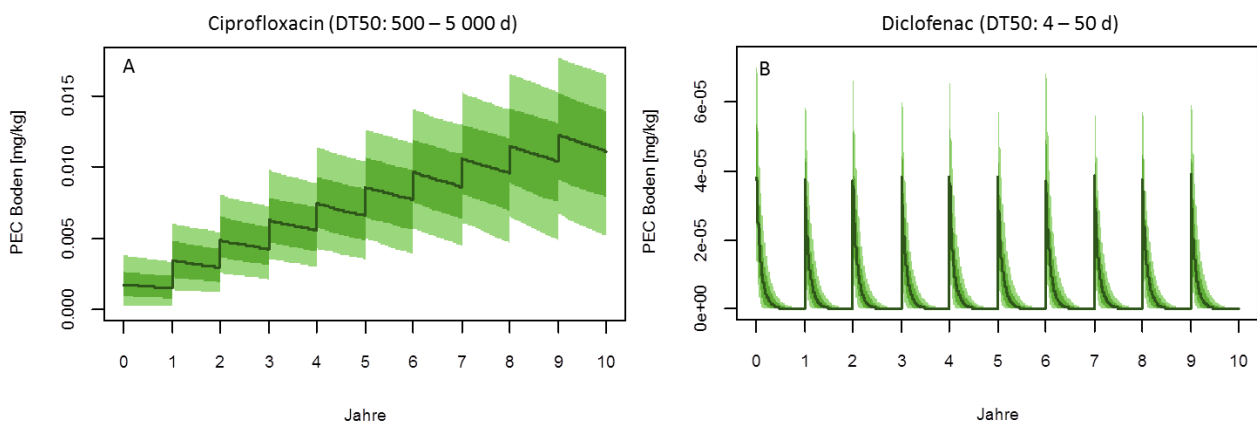
Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen kein erhöhtes Risiko durch organische unpolare Schadstoffe oder Pharmazeutika im Zuge der Düngung mit entwässertem Klärschlamm oder P-Rezyklaten. Sowohl für das Schutzgut Bodenorganismen als auch für Grundwasser kam es für die meisten Substanzen zu keiner PNEC-Überschreitung. Eine Ausnahme bilden PAK_6 und 17α -Ethinylestradiol, bei denen 4 % bzw. 1 % der Risikoquotienten für das Schutzgut Grundwasser größer als 1 sind. Eine PNEC-Überschreitung kann demnach als „sehr unwahrscheinlich“ eingestuft werden. Einzig für 17β -Estradiol liegt die Wahrscheinlichkeit mit 73 % bereits nach einmaliger Düngung mit Klärschlamm deutlich höher. Die Häufigkeit der Düngung ist für die Höhe des Risikos jedoch nicht entscheidend. Ursache ist die gute Abbaubarkeit des Hormons, für das eine biologische Halbwertszeit von 1 bis 10 Tagen angenommen wurde. Die Porenwasserkonzentration, die dem PNEC_{GW} gegenübergestellt wird, ist definiert als die Durchschnittskonzentration der ersten 30 Tage nach Düngeraufbringung. Sie ist stets höher als der PNEC_{GW} . Nach 365 Tagen ist das Hormon jedoch komplett abgebaut.

Der PNEC_{GW} ist wie für die Schwermetalle von einem PNEC für Süßwasserorganismen abgeleitet. Diese reagieren bekanntermaßen sehr sensibel auf Hormone. Ob eine Übertragung der toxikologischen Untersuchungen von Süßwasserorganismen auf das Ökosystem Grundwasser gerechtfertigt ist, steht zur Diskussion. Ein erhöhtes Risiko durch das Grundwasser als Trinkwasser (humantoxikologisch) oder Oberflächengewässer speisendes Wasser besteht wegen der geringen Halbwertszeit des Hormons nicht. Gleichmaßen könnte die Versickerungsdauer des Porenwassers ins Grundwasser bereits ausreichen, um die Hormonkonzentration deutlich zu reduzieren. Generell stellt sich die Frage inwieweit

ein Vergleich zwischen der Porenwasserkonzentration und dem Grundwasser-PNEC für verhältnismäßig gut abbaubare Stoffe sinnvoll ist. Wird weiterhin davon ausgegangen, dass kein frischer sondern über längere Zeit gelagerter Klärschlamm auf das Feld ausgebracht wird, ist ebenfalls ein geringerer Hormoneintrag wahrscheinlich. Obwohl es zu 73 % der Fälle zu einem Risikoquotienten größer als 1 kommt, kann das Risiko durch 17 β -Estradiol auf das Grundwasser als gering eingeschätzt werden.

Die Hauptursache für das geringe Risiko durch organische Schadstoffe liegt in dem im Vergleich zu Schwermetallen größeren Austrag. Der bestimmende Austragspfad ist für alle organischen Schadstoffe, selbst für die persistenten PCDD/F & dl – PCB mit Halbwertszeiten bis zu 82 Jahren, der biologische Abbau (vgl. Tabelle 8-11). 17 α -Ethinylestradiol, 17 β -Estradiol, Bezafibrat, Cefuroxim, Clarithromycin, Diclofenac, und Sulfamethoxazol werden innerhalb eines Jahres zu einem Großteil abgebaut. Dementsprechend kommt es trotz mehrmaliger Düngung nicht zu einer Anreicherung im Boden. Abbildung 8-13 zeigt die Dynamik des Schadstoffgehalts im Boden für Diclofenac und Ciprofloxacin in den ersten 10 Jahren der Simulation mit Angabe der biologischen Halbwertszeit. Für die schwer abbaubaren Pharmazeutika Ciprofloxacin, Levofloxacin, Metoprolol und Carbamazepin kommt es zu einer Akkumulation bei mehrmaliger Düngerausbringung (siehe Abbildungen im Anhang in Kapitel 16.6.2). Der Gehalt im Boden sowie die Porenwasserkonzentration bleiben aber deutlich unterhalb der jeweiligen PNECs.

Abbildung 8-13: Dynamik der Pharmazeutika-Gehalte im Boden



(A: Ciprofloxacin; B: Diclofenac) im Boden der ersten 10 Jahre bei jährlicher Klärschlammaufbringung. (DT50: biol. Halbwertszeit; PEC: *Predicted Environmental Concentration*; Von Dunkelgrün nach hellgrün: Median, 25.-75. Perzentil, 10.-90. Perzentil). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

PCDD/F & dl – PCB und PAK₆ (Benzo(a)pyren inbegriffen) weisen teilweise zu Simulationsbeginn ein nicht vernachlässigbares Risiko auf. Dies gilt insbesondere für PAK₆ bezüglich Grundwasser und für die Dioxine bezüglich des Menschen. Infolge der gesunkenen Emissionen von PAK (Fuchs et al., 2010) und Dioxinen/Furanen (UBA, 2017) im Vergleich zu den vorherigen Jahrzehnten kommt es jedoch im Laufe der 100 jährigen Simulation zu einer Minderung des Risikos.

Das Risiko durch organische Schadstoffe befindet sich im „vernachlässigbaren“ (vor allem Pharmazeutika) oder zumindest im „akzeptablen“ (vor allem unpolare Schadstoffe) Bereich. Obwohl viele Annahmen der organischen Schadstoffe und vor allem der Pharmazeutika auf wenigen empirischen Daten basieren, kann ein erhöhtes Risiko ausgeschlossen werden, so lang der biologische Abbau als Hauptaustragspfad richtig eingeschätzt wurde. Die Verwendung von Uniformverteilung lässt zwar keine Aussage über die tatsächliche Wahrscheinlichkeit eines Risikoquotienten zu, so lange der maximale Risikoquotient jedoch unter 1 liegt, kann ein erhöhtes Risiko selbst unter der ungünstigsten Kombination von Modelleingangsgrößen ausgeschlossen werden.

8.4.8 Limitierungen des Modells und des probabilistischen Ansatzes der Risikobewertung

Innerhalb einer probabilistischen Risikobewertung werden die relevanten Eingangsgrößen durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben. Generell muss immer zwischen dem Aufwand, der benötigt wird um eine geeignete Verteilung zu Erstellung, und dem Effekt auf das Ergebnis der Bewertung abgewogen werden. Durch eine Risikobewertung innerhalb des P-Rex Projekts wurde bereits wertvolle Arbeit geleistet, indem relevante Eingangsgrößen identifiziert wurden (Kraus und Seis, 2015). Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass weitere Parameter wie die Temperatur für den biologischen Abbau entscheidenden Einfluss haben können. Außerdem wurde der Luft- und Wasserhaushalt nicht variiert. Die Risikobewertung gilt demnach nur für die Bodenarten zwischen lehmigen Sanden und sandigen Lehmen.

Für die Hauptaustragspfade (Versickerung bei den Schwermetallen und biologischer Abbau bei den organischen Schadstoffen) wurde entweder eine gute Datengrundlage gefunden oder eine sehr breite Verteilung angenommen. Für andere Eingangsgrößen wurden Worst-Case-Annahmen getroffen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die berechneten maximalen Risikoquotienten nicht überschritten werden. Die Einstufung eines vernachlässigbaren Risikos bezüglich eines Schadstoffes ist dementsprechend robust.

Vor allem für das Schutzgut Grundwasser kann eine Überschreitung der verwendeten Schwellenwerte nur schwierig interpretiert werden. Das Gleichsetzen von Porenwasser- und Grundwasserkonzentration sowie die Ableitung von Grundwasser-PNECs aus Süßwasser-PNECs lassen keine konkrete Bewertung des Risikos zu. Die Einordnung als „nicht akzeptables“ Risiko kann hier nur als Hinweis und Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen dienen.

Für die Bewertung des Schutzgutes Mensch wurde nur der Pfad vom Boden zur Pflanze berücksichtigt. Für einige Schadstoffe ist der Weg Boden-Pflanze nicht maßgeblich für den Schadstoffgehalt in der Pflanze. Der Pfad Luft-Pflanze ist unter anderem für Quecksilber (Tomiya et al., 2005) und für Dioxine (Hennecke und Becker, 2011) entscheidender. Dadurch könnte es zu einer Unterschätzung des Risikos für den Menschen kommen. Bei sämtlichen Schadstoffen mit Ausnahme der Dioxine liegt der Risikoquotient deutlich unter 1. Für Dioxine wurde ein Biokonzentrationsfaktor von bis zu 0,1 angenommen, der sich deutlich über dem Durchschnitt der Literaturwerte befindet. Obwohl der Luft-Pflanze-Pfad nicht berücksichtigt wurde, wurden hohe Dioxingehalte in der Pflanze berücksichtigt.

Der Vorteil der Risikobewertung besteht unter anderem darin, dass Einzelstoffe auf ihre lokale Auswirkung untersucht werden können. Gemische von Schadstoffen können jedoch andere toxische Wirkungen entfalten. Gegebenenfalls spielt die Nährstoffsituation eine Rolle. Das Ergebnis dieser Risikobewertung gilt ausschließlich für Einzelstoffe und kann nicht ohne weiteres auf Schadstoffgemische übertragen werden. Obwohl sämtliche in dieser Studie beobachteten Pharmazeutika mit hoher Wahrscheinlichkeit ein vernachlässigbares Risiko für Bodenorganismen bergen, ist eine negative Wirkung durch ein Gemisch oder durch Transformationsprodukte nicht komplett auszuschließen.

8.4.9 Schlussfolgerungen

- **Klärschlamm und Klärschlammasche:** Klärschlämme enthalten im Vergleich zu Klärschlammaschen hohe Gehalte organischer Substanzen. Keine der hier untersuchten Schadstoffe und Pharmazeutika führen jedoch zu einem „nicht akzeptablen“ Risiko. Die biologischen Abbauraten der Pharmazeutika sind so hoch, dass keine Substanz den PNEC für Boden oder für Grundwasser nach langjähriger Düngung überschreitet. Für die unpolaren PAK, Dioxine, Furan und PCB ist die Deposition von größerer Bedeutung als die Gehalte in Klärschlamm und Klärschlammasche. Ein höheres Risiko geht von den Schwermetallen aus. Da diese durch eine thermische Verwertung von Klärschlamm gegenüber dem Phosphat nicht abgereichert werden, ist das von der Klärschlammasche ausgehende Risiko mit dem des Klärschlammes gleich zu bewerten. Ohne weitere Abreicherung führen die Zink- bzw. Kupfer-Gehalte zu einer signifi-

kanten Erhöhung des Risikos für Bodenorganismen (nur für Zink) bzw. das Grundwasser (für Zink und Kupfer). Zu einer deutlichen geringeren aber dennoch signifikanten Erhöhung des Risikos für Grundwasser kommt es durch Blei und Nickel.

- ▶ **Struvit, und Dünger aus technischer P-Säure:** Struvite und Dünger aus technischer P-Säure enthalten die geringsten Mengen der hier untersuchten Schadstoffe im Vergleich zu den anderen P-Produkten. Für die meisten Schadstoffe ist der Eintrag durch eine Düngung mit diesen Rezyklaten geringer als der Eintrag durch atmosphärische Deposition. Organische unpolare Schadstoffe und Pharmazeutika liegen nach 100-jähriger Düngung mit Struvit weit unter den PNECs von Bodenorganismen oder Grundwasser.
- ▶ **Rohphosphat und konventionelle Dünger:** Rohphosphate und konventionelle Dünger enthalten verglichen mit den anderen P-Produkten erheblich höhere Gehalte an Cadmium und Uran. Durch 100-jährige Ausbringung dieser Dünger überschreitet die Cadmium-Konzentration im Porenwasser wahrscheinlich die PNECs für das Grundwasser. Auch für die Schutzgüter Bodenorganismen und Mensch erhöht sich das mittlere Risiko signifikant. Es kann jedoch weiterhin als akzeptabel bewertet werden. Das Risiko durch Uran wird trotz des höheren Eintrags gegenüber Cadmium als geringer eingestuft.
- ▶ **Einfluss der Abreicherungsprozesse AshDec und Decadmierung:** Das AshDec-Verfahren reichert die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink aus Klärschlammaschen ab. Die Decadmierung konventioneller Dünger reduziert neben dem Cadmium-Gehalt auch den Arsen-Gehalt. Die hohen Cadmium-Einträge, insbesondere durch die konventionellen Dünger, können durch die Decadmierung auf ein Niveau reduziert werden, bei dem keine signifikante Erhöhung des Risikos für eines der Schutzgüter auftritt. Arsen und Quecksilber stellen sich in dieser Risikobewertung nicht als besonders kritisch heraus. Die Reduzierung der Blei und Zink-Gehalte durch das AshDec-Verfahren tragen zu einer geringeren Belastung der Böden bei. Vor allem die geringe Abreicherungsrate von 10 % für Zink reicht jedoch nicht für eine deutliche Reduzierung Risikos durch Zink aus Klärschlammaschen aus.

9 Folgenabschätzung der gesetzlichen Rahmenbedingungen

Das folgende Kapitel stellt die aktuellen rechtlichen Rahmenbedingungen bezüglich der Klärschlammmentsorgung und P-Rückgewinnung dar, wobei auf Basis der Ergebnisse von Öko- und Kostenbilanz eine Folgenabschätzung für die deutschlandweite Umsetzung der P-Rückgewinnung getroffen wird.

Klärschlammmentsorgung, landwirtschaftliche Klärschlammverwertung bzw. Phosphatrückgewinnung werden durch drei Verordnungen primär tangiert.

9.1 Düngeverordnung (DüV)

Die DüV regelt die gute fachliche Praxis bei der Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. Neben zahlreichen Bestimmungen zur Düngedarfsermittlung ist eine Obergrenze von 170 kg N/(ha a) (DüV §6 (4)) für organische und organisch-mineralische Dünger benannt. Dies schließt nach der DüV von 2017 alle organischen und organo-mineralischen Dünger ein, d. h. u.a. Wirtschaftsdünger, Gärreste und Klärschlämme, während die alte DüV von 2006 diese Obergrenze lediglich für Wirtschaftsdünger festlegte. Dies führt aktuell in vieh- bzw. biogasintensiven Gebieten zu einem zunehmenden Wettbewerb organischer Dünger untereinander, wobei der Klärschlamm zunehmend aus der Landwirtschaft verdrängt wird. Durch die „Mindestwerte für die Ausnutzung des Stickstoffs aus organischen oder organisch-mineralischen Düngemitteln im Jahr des Aufbringens“ (DüV Anlage 3) wird dem Klärschlamm im Vergleich zu Wirtschaftsdüngern eine geringere N-Anrechenbarkeit zugeschrieben, welche zwar gerechtfertigt ist, jedoch gleichzeitig den Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung nach dem Düngerecht weiter befördert. Die Obergrenze ist durch die EU-Nitratdirektive begründet. Ironischerweise wird u.a. auch durch DüV Anlage 3 mit dem Klärschlamm ein organischer Dünger aus der Landwirtschaft gedrängt, der im Gegensatz zu Wirtschaftsdüngern oder Gärresten vergleichsweise geringe Stickstoffgehalte aufweist (DüV, 2017).

Faktisch führt die DüV von 2017 bereits jetzt zu einem (Teil-)Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung (insbesondere in Gebieten mit Überschuss an organischen Düngern).

9.2 Düngemittelverordnung (DüMV)

Die DüMV regelt das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln. Neben Düngemitteltypen sind Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für verschiedene Nebenbestandteile und Schadstoffe festgelegt. Ebenso sind Vorgaben hinsichtlich der erlaubten Polymergehalte in Klärschlämmen und zu deren Abbaubarkeit festgelegt. In Bezug auf gut ausgefaulte Klärschlämme stellen die Cadmium- und Quecksilber-Grenzwerte (1,5 mg Cd/kg TM für Dünger < 5 % P₂O₅ FM und 1,0 mg Hg/kg TM) die schärfsten Kriterien hinsichtlich einer stofflichen Verwertung dar. Bzgl. Klärschlammasche sind beide Stoffe weniger kritisch, da Quecksilber als einziges Schwermetall tatsächlich in der Verbrennung verringert wird und der Phosphatgehalt durch die Verbrennung (oder auch nur durch die Trocknung) > 5 % P₂O₅ (FM) steigt und somit ein anderer, wenig anspruchsvoller Cadmium-Grenzwert (50 mg Cd/kg P₂O₅) greift (DüV, 2017).

9.3 Klärschlammverordnung (AbfKlärV)

Die AbfKlärV ist eine Artikel- („Mantel“) Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Artikel 1 regelt die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm, Klärschlamm-Gemisch und Klärschlamm-Kompost (AbfKlärV, 2017). Mit Blick auf die Phosphorrückgewinnung ist Artikel 4 bezüglich der Berichtspflichten über die Vorbereitung der Maßnahmen zur Phosphorrückgewinnung im Jahr 2023 relevant. Artikel 5 regelt die Pflichten zur Phosphorrückgewinnung ab 2029 für Kläranlagen einer Ausbaugröße ab 100.000 EW. Artikel 6 ersetzt im Jahr 2032 für Kläranlagen die Ausbaugröße ab 100.000 EW durch eine Ausbaugröße von 50.000 EW. Im Folgenden wird Artikel 5 – d. h. das Kern-

stück bzgl. der Phosphorrückgewinnungspflicht insbesondere in Bezug auf die in dieser Studie bewerteten Verfahren – genauer beleuchtet:

Zunächst werden im Artikel 5 weitere Begriffe zu „§2 Begriffsbestimmungen“ hinzugefügt.

„Artikel 5 §2 (4a) Phosphorrückgewinnung ist jedes Verfahren, durch das Phosphor

- 1. aus Klärschlamm oder*
- 2. aus Klärschlammverbrennungsasche des in einer Klärschlammverbrennungsanlage einer Klärschlammmitverbrennungsanlage eingestzten Klärschlammes oder kohlenstoffhaltigen Rückstands*

zurückgewonnen wird.“

„Artikel 5 §2 (11a) Klärschlammverbrennungsanlage ist eine Feuerungsanlage [...], in der Klärschlamm zum Zweck der Vorbehandlung verbrannt wird, wobei das in der Feuerungsanlage verwendete thermische Verfahren auch andere vergleichbare Verfahren wie Vergasung, Teilverbrennung und thermische Behandlungsverfahren mit indirekter Beheizung des Behandlungsreaktors oder eine Kombination daraus umfassen kann, sofern die aus der Vorbehandlung des Klärschlammes entstehenden festen kohlenstoffhaltigen Rückstände einer Phosphorrückgewinnung oder einer Verwertung oder Aufbereitung vor einer Verwertung zugeführt werden.

Artikel 5 §2 (11b) Klärschlammmitverbrennungsanlage ist eine Feuerungsanlage oder Großfeuerungsanlage [...], in der Klärschlamm zum Zweck der Vorbehandlung mitverbrannt wird.

Artikel 5 §2 (11c) Langzeitlager ist ein Lager [...] in dem Klärschlammverbrennungsaschen aus einer Klärschlammverbrennungsanlage oder aus einer Klärschlammmitverbrennungsanlage sowie kohlenstoffhaltige Rückstände gelagert werden.

Artikel 5 §2 (11d) Kohlenstoffhaltiger Rückstand ist das kohlenstoff- und phosphorhaltige Material nach thermischer Vorbehandlung des Klärschlamm in einer Anlage mit Vergasung, Teilverbrennung oder thermischer Behandlung mit indirekter Beheizung des Behandlungsreaktors, auch bei Kombination dieser Vorbehandlungen.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3506 f.)

Phosphor selbst ist nicht näher definiert, es ist anzunehmen, dass Phosphor als Synonym für einen Dünger (z. B. Struvit), eine Phosphorsäure, ein anderweitiges phosphorhaltiges Rohmaterial (z. B. Hydroxylapatit) oder eine Asche-ähnliches Derivat verstanden wird, da offenbar nicht beabsichtigt wird molekularen Phosphor zurückzugewinnen.

Nach Artikel 1 „§2 Begriffsbestimmungen“ gilt:

„Artikel 1 §2 (2) Klärschlamm ist ein Abfall aus der abgeschlossenen Behandlung von Abwasser in Abwasserbehandlungsanlagen, der aus Wasser sowie aus organischen und mineralischen Stoffen, ausgenommen Rechen-, Sieb- und Sandfangrückständen, besteht, auch wenn der Abfall entwässert oder getrocknet sowie in Pflanzenbeeten oder in sonstiger Form behandelt wird. Kein Klärschlamm ist ein aus Klärschlamm gewonnener Stoff, der durch Behandlungsverfahren so verändert worden ist, dass klärschlammtypische, stoffcharakteristische Merkmale nicht mehr vorhanden sind.

Artikel 1 §2 (3) Rohschlamm ist nicht stabilisierter oder teilstabilisierter Schlamm, der Abwasserbehandlungsanlagen vor Abschluss der Abwasserbehandlung entnommen wird.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3466)

Es ist nicht genauer definiert, wo der Abschluss der Abwasserbehandlung vorliegt. Da bei der Schlammmentwässerung ein in der Abwasserbehandlung zu behandelndes Schlammwasser entsteht kann davon ausgegangen werden, dass nicht-entwässerter Schlamm noch kein Klärschlamm sondern eher „Rohschlamm“ ist. Klärschlamm ist i. d. R. entwässerter Schlamm mit Abfalleigenschaft welcher die

Kläranlage über das Hoftor verlässt. Wird der entwässerte Schlamm vor Ort monoverbrannt, so weist die resultierende Klärschlammasche keine klärschlammtypischen stoffcharakteristischen Merkmale auf. Streng genommen produziert eine solche Abwasserbehandlungsanlage keinen Klärschlamm, sondern Klärschlammverbrennungsasche. Rückgewonnenes Struvit weist ebenfalls keine klärschlammtypischen stoffcharakteristischen Merkmale auf und ist somit ebenfalls kein Klärschlamm, jedoch erstmal weiterhin Abfall. Die in der Studie betrachteten Verfahren mit einer Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm oder Zentrat sind streng genommen nach Artikel 5 §2 Absatz (4a) keine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm, da z. B. Struvit innerhalb der noch nicht abgeschlossenen „Abwasserbehandlung“ zurückgewonnen wird und damit Bestandteil des Abwasserrechts ist.

Bezüglich der Klärschlammmitverbrennung (klassischer Weise als Mitverbrennung bezeichnet) ist in Artikel 5 §3b Absatz (2) definiert:

„Artikel 5 §3b (2) Der Betreiber einer Anlage zur Klärschlammmitverbrennung [...] hat diese mit Kohle oder Gas zu betreiben“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3506)

Eine Mitverbrennung in Gaskraftwerken ist technisch ausgeschlossen, es gibt lediglich Monoverbrennungen mit Stützfeuerung (durch Gas). Faktisch ist eine Klärschlammmitverbrennung im Sinne der AbfKlärV eine Mitverbrennung in Kohlekraftwerken (Braun- oder Steinkohle). Keine Klärschlammmitverbrennung im Sinne der AbfKlärV ist eine Mitverbrennung in Zementwerken oder Müllverbrennungsanlagen.

Schließlich werden in Artikel 5 §3ff. ersetzt bzw. ergänzt:

„Artikel 5 §3 (1) Der Klärschlammherzeuger hat den in seiner Abwasserbehandlungsanlage anfallenden Klärschlamm unmittelbar

- 1. einer Phosphorrückgewinnung nach Maßgabe des §3a Absatz 1 zuzuführen, wenn der Klärschlamm einen Phosphorgehalt von 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse aufweist, oder*
- 2. einer thermischen Vorbehandlung in einer Klärschlammverbrennungsanlage oder einer Klärschlammmitverbrennungsanlage zuzuführen.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3506f.)*

§3a Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm besagt:

„Artikel 5 §3a (1) Zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm nach § 3 Absatz 1 Nummer 1 ist ein Verfahren anzuwenden, das eine Reduzierung des nach §3c Absatz 1 gemessenen Phosphorgehalts des behandelten Klärschlammes

- 1. um mindestens 50 Prozent oder*
- 2. auf weniger als 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse*

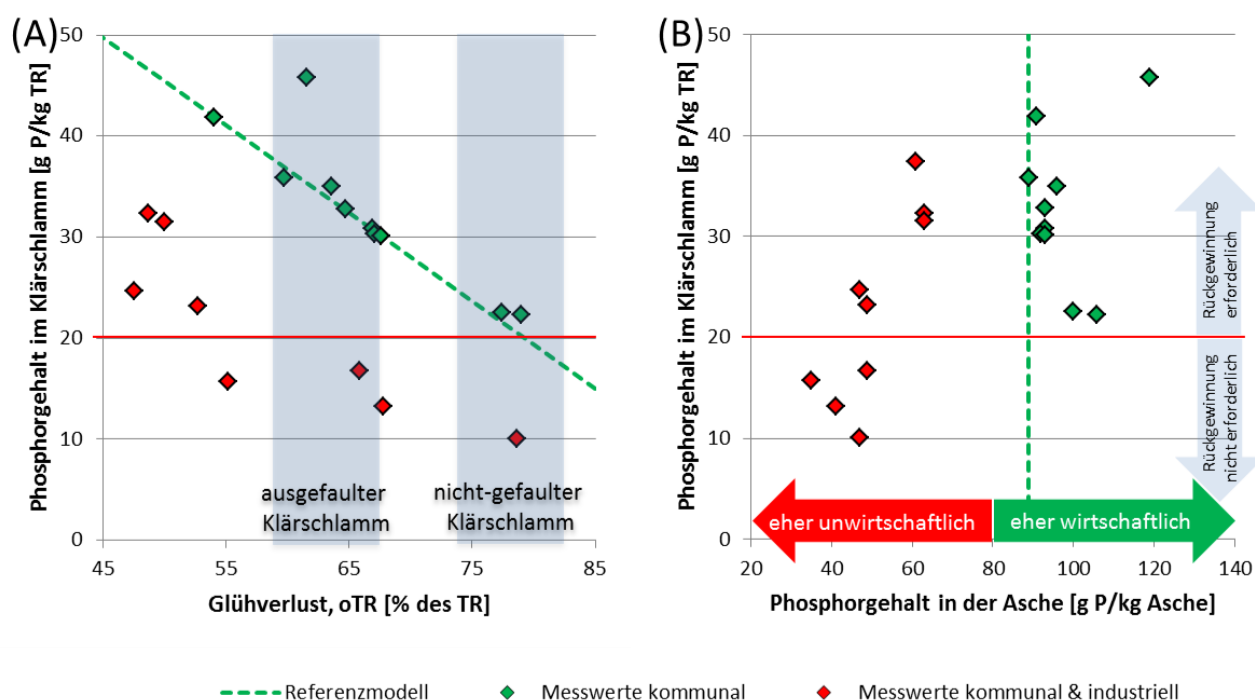
gewährleistet. Ist bei einem Phosphorgehalt von mehr als 40 Gramm je Kilogramm Trockenmasse ein Rückgewinnungsverfahren nicht geeignet den Phosphorgehalt des behandelten Klärschlammes auf weniger als 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse zu reduzieren, findet Satz 1 Nummer 2 keine Anwendung.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507)

Bei der Konzentration 20 g P/kg TR handelt es sich mathematisch um einen Quotienten, der von der Masse an Phosphor und von der Masse an TR in einer Probe oder im Klärschlamm abhängig ist. Der „gemessene Phosphorgehalt“ welcher um mindestens 50 % reduziert werden muss ist ebenfalls eine Konzentration. Von einer bezogenen Größe wie der Konzentration, kann nur bedingt auf eine Fracht bzw. eine Rückgewinnungsrate geschlossen werden.

Gefaulte Klärschlämme enthalten i. d. R. zwischen 30-40 g P/kg TR. Der TR stellt die Summe aus anorganischen Elementen (insbesondere Ca, Si, P, Fe und Al) und dem oTR – der Organik – dar. Der oTR, und damit auch der TR und der Quotient g P/kg TR hängt in hohem Maße vom Abbaugrad in der Fau-

lung ab. Je höher der Abbaugrad, desto höher der Quotient. Der Zusammenhang ist in Abbildung 9-1 A dargestellt. Für das Referenzmodell steigt der Phosphorgehalt, mit geringerem oTR (steigenden Abbaugrad). Dies wird ebenfalls durch Messwerte des UBA-Klärschlammasschemonitoring (Krüger und Adam, 2014) bestätigt. Hier sind rein kommunale Klärschlämme von Mischschlämmen aus kommunalen und industriellen Anlagen gesondert zu unterscheiden. Mischschlämme weisen geringere Phosphorgehalte und geringere Glühverluste auf (höherer Anteil an anorganischen Stoffen). Nach der Monoverbrennung (Abbildung 9-1 B) weisen rein kommunale Klärschlämme unabhängig vom Phosphorgehalt im Klärschlamm hohe Phosphorgehalte in der Asche auf, während Mischschlämme aus kommunalen und industriellen Anlagen geringe Phosphorgehalte aufweisen. Da der Phosphorgehalt in der Klärschlamm asche ein relevantes Kriterium ist, um eine Phosphorrückgewinnung aus der Asche wirtschaftlich durchzuführen, ist eine Verdünnung mit Anorganik vor der Verbrennung zu vermeiden. Abbildung 9-1 B zeigt auch, dass der in der AbfKlärV gewählte Benchmark von 20 g P/kg TR ein ungünstiges Kriterium hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit ist. Für rein kommunale Klärschlämme gilt, dass der Abbaugrad bzw. das Vorhandensein einer Faulung maßgeblich für die Höhe der Phosphatkonzentration im Klärschlamm bestimmend ist. Dieser hat jedoch keinen Einfluss auf den Phosphorgehalt der Asche und damit auf die Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Asche.

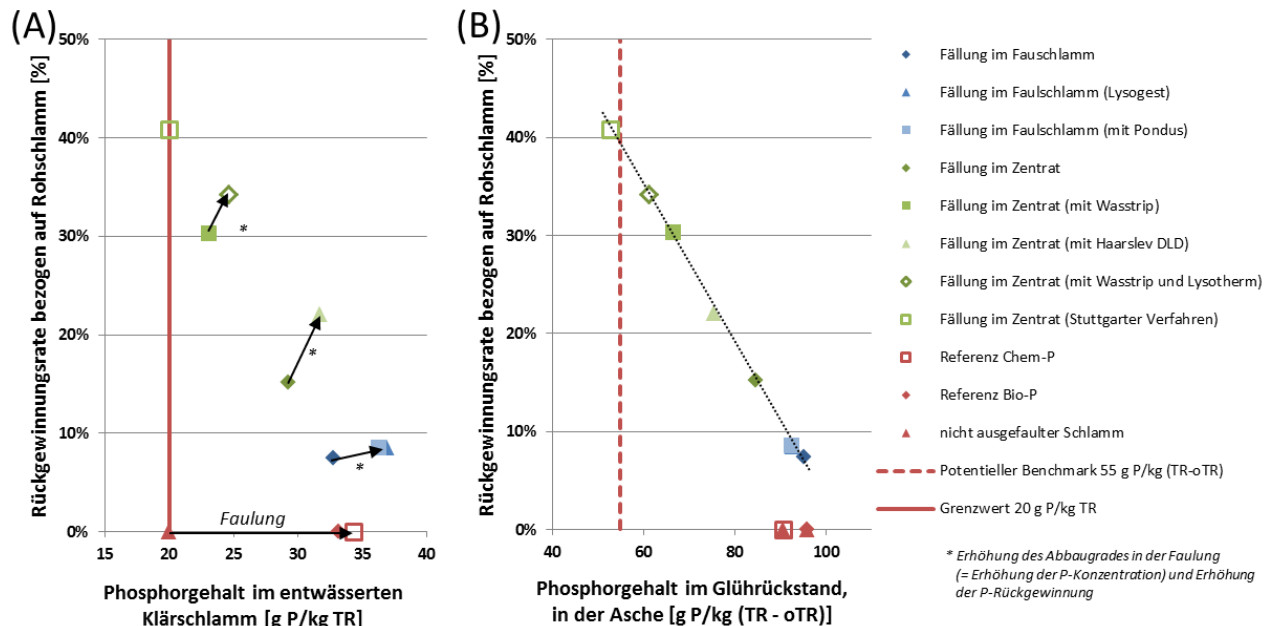
Abbildung 9-1: Zusammenhang zwischen Phosphorgehalt im Klärschlamm und Glühverlust, sowie Auswirkungen auf Phosphorgehalt in der Asche



Messwerte aus (Krüger und Adam, 2014). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 9-2 A zeigt das Verhalten der bilanzierten Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm bzw. Zentrat hinsichtlich der Kriterien der AbfKlärV im Referenzmodell.

Abbildung 9-2: Verhalten der Rückgewinnungsverfahren aus Faulschlamm bzw. Zentrat hinsichtlich der Kriterien der AbfKlärV



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Ein nicht ausgefauter Klärschlamm hält mit etwa 20 g P/kg TR möglicherweise bereits ohne P-Rückgewinnung den Schwellenwert der AbfKlärV ein. Durch die Faulung wird der TR deutlich verringert, sodass der Phosphorgehalt bei etwa 34 g P/kg TR im Referenzmodell liegt. Durch verschiedene Phosphorrückgewinnungsverfahren ohne Hydrolysen verringert sich der Phosphorgehalt. Wird das Phosphorrückgewinnungsverfahren durch eine Hydrolyse ergänzt, erhöht sich die Rückgewinnungsrate jeweils, jedoch erhöht sich ebenso der Abbaugrad in der Faulung, wodurch der TR sich verringert und der relative Phosphorgehalt ansteigt. Somit sind die Vorgaben des §3a AbfKlärV mit einer guten Faulung, d. h. ein hoher Abbaugrad mit entsprechend hoher Energierückgewinnung aus Schlamm, sowie eine Schlammreduktion bzgl. TR, schwerer zu erfüllen. Entsprechende Verfahren sind allerdings aus ökonomischen und ökologischen Aspekten vorteilhaft. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob dem Gesetzgeber der Effekt bewusst ist, dass ein höherer Abbaugrad in der Faulung höhere Ansprüche an die Phosphorrückgewinnung aus dem Schlamm stellt.

Abbildung 9-2 B zeigt die Rückgewinnungsrate gegenüber dem Phosphorgehalt nach einer Phosphorrückgewinnung im Glührückstand bzw. in der Asche. Hier zeigen die Rückgewinnungsraten unabhängig vom Abbaugrad in der Faulung eine stabile Korrelation zum Phosphorgehalt. Zudem könnte mit einem solchen Benchmark sichergestellt werden, dass ausschließlich Klärschlammaschen hergestellt bzw. einer Phosphorrückgewinnung zugeführt werden müssen, welche hohe Phosphorgehalte aufweisen (und somit eine Wirtschaftlichkeit eher gegeben ist). Wird der aktuelle Grenzwert von 20 g P/kg TR bei einem GV von 62 bis 65 % (typischer Wert für ausgefauten Klärschlamm) auf die Asche übertragen, erhält man einen Benchmark von 55 g P/kg Asche, welche mit Blick auf die Wirtschaftlichkeit von Phosphorrückgewinnungsverfahren zu gering erscheint (vgl. Kapitel 7.3.4).

Der Phosphorgehalt im Glührückstand ist zudem ein leicht messbares Kriterium, da der Glührückstand ohnehin zur Bestimmung des Glührückstandes bestimmt werden muss.

Des Weiteren gilt nach Artikel 5 §3:

„Artikel 5 §3 (2) Der Betreiber einer Klärschlammverbrennungsanlage und der Betreiber einer Klärschlammmitverbrennungsanlage haben die Klärschlammverbrennungsasche und den koh-

lenstoffhaltigen Rückstand, die nach einer Vorbehandlung des Klärschlammes nach Absatz 1 Nummer 2 anfallen, unmittelbar

- 1. einer Phosphorrückgewinnung oder*
- 2. einer stofflichen Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts der Verbrennungsasche oder des kohlenstoffhaltigen Rückstands*

nach Maßgabe des §3b Absatz 1 zuzuführen. Von der Pflicht nach Satz 1 sind ausgenommen Betreiber einer Klärschlammverbrennungsanlage und Betreiber einer Klärschlammmitverbrennungsanlage, in denen ausschließlich Klärschlamm mit einem Phosphorgehalt von weniger als 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse eingesetzt wird. Wurde bereits eine ordnungsgemäße Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm nach Absatz 1 Nummer 1 durchgeführt, ist im Fall einer Zuführung des Klärschlammes in eine Klärschlammverbrennungsanlage oder eine Klärschlammmitverbrennungsanlage eine Phosphorrückgewinnung nach Satz 1 nicht erforderlich.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507)

Artikel 3b bedeutet, die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung aus der Asche oder stofflichen Verwertung der Asche obliegt dem Klärschlammverbrenner. Der Kläranlagenbetreiber hat allerdings bzgl. der Phosphorrückgewinnung eine Berichtspflicht. Somit stehen Kläranlagenbetreiber, die ihren Klärschlamm von Dritten mono- oder mitverbrennen lassen, nicht in der Pflicht Phosphor zurück zu gewinnen aber nach wie vor in der Verantwortung dass die Rückgewinnung durchgeführt wird.

Sofern der Klärschlamm vor der Verbrennung bereits eine Konzentration von weniger als 20 g P/kg TR enthält (nicht ausgefallter Klärschlamm mit hohem Glühverlust) bzw. eine Phosphorrückgewinnung nach Artikel 5 §3a durchgeführt wurde, ist keine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche erforderlich. Das gilt auch dann, wenn die Klärschlammasche aufgrund des hohen Glühverlustes einen hohen Phosphorgehalt (z. B. 90 g P/kg Asche) aufweist. Im Gegensatz dazu muss aber beispielsweise aus Asche aus einem Kohlekraftwerk (i. d. R. weniger als 50 g P/kg Asche), welches Klärschlamm mit einem Phosphorgehalt von mindestens 20 g P/kg TR mitverbrennt bzw. keine Phosphorrückgewinnung vor der Verbrennung nach Artikel 5 §3a durchgeführt wurde, eine Phosphorrückgewinnung aus phosphorärmeren Asche durchführen. Ergänzend regelt Artikel 5 §3b Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammverbrennungsasche und aus kohlenstoffhaltigen Rückständen:

„Artikel 5 §3b (1) Zur Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammverbrennungsasche und aus kohlenstoffhaltigem Rückstand nach §3 Absatz 2 Satz 1 Nummer 1 ist ein Verfahren anzuwenden, durch das mindestens 80 Prozent des Phosphorgehalts der Verbrennungsasche oder des kohlenstoffhaltigen Rückstands zurückgewonnen werden.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507)

Auch wenn der „Phosphorgehalt“ in diesem Kontext als Fracht verstanden werden kann, ist in Artikel 5 Abschnitt 1 „Nachweis über Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm“ unter 5. explizit nach einer Konzentration in Klärschlammasche nach der Durchführung der Phosphorrückgewinnung gefragt. Sofern die Klärschlammasche vor und nach der Durchführung (bzw. besser der Rückstand nach der Durchführung) einer Phosphorrückgewinnung nicht die gleiche Masse aufweist ergibt sich wiederum ein Problem mit bezogenen Einheiten. Zum Beispiel gewinnt das Ashdec Verfahren 98 % der Phosphorfracht aus Klärschlammasche zurück und reduziert den zu entsorgenden Rückstand auf 3 % der Klärschlammaschemenge. Faktisch ändert sich die Konzentration im zu entsorgenden Rückstand (mit 2 % der Phosphorfracht) gegenüber der Konzentration in der Klärschlammasche kaum. Um die Klärschlammverordnung einzuhalten wäre für dieses Verfahren ein frachtbezogenes Kriterium sinnvoller. Durch das Konzentrationskriterium werden Verfahren benachteiligt, welche gezielt die Menge an zu entsorgendem Rückstand reduzieren, was aus dem Sinne der Abfallhierarchie mit Blick auf die Abfallverringerung kontraproduktiv ist.

Darüber besteht nach Artikel 5 §3b Absatz 3 die Möglichkeit der Langzeitlagerung:

„Artikel 5 §3b (3) Vor Durchführung einer der in §3 Absatz 2 Satz 1 genannten Maßnahmen ist die Lagerung der Klärschlammverbrennungsasche und des kohlenstoffhaltigen Rückstandes in einem Langzeitlager nach § 23 Absatz 6 der Deponieverordnung nur zulässig, sofern

- 1. eine Vermischung mit anderen Abfällen, Stoffen oder Materialien und ein oberflächiger Abfluss der Klärschlammverbrennungsasche und des kohlenstoffhaltigen Rückstands ausgeschlossen sind und*
- 2. die Möglichkeit einer späteren Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammverbrennungsasche und dem kohlenstoffhaltigen Rückstand oder die Möglichkeit einer stofflichen Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts der Klärschlammverbrennungsasche und des kohlenstoffhaltigen Rückstands gewährleistet bleibt.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507f.)*

Durch die Deponieverordnung (Teil 5 § 23) ist die Landzeitlagerung von Aschen aus der Klärschlammverbrennung auf 5 Jahre begrenzt, kann allerdings befristet verlängert werden. Die Pflicht der P-Rückgewinnung nach einer Langzeitlagerung liegt bei dem Betreiber der Verbrennungsanlage. Allerdings besitzt der Klärschlammherzeuger die Verantwortung über die Phosphorrückgewinnung Bericht zu erstatten.

Bezüglich kleinerer Kläranlagen definiert Artikel 5 §3 Absatz (3):

„Artikel 5 §3 (3) Abweichend von Absatz 1 kann der Klärschlammherzeuger, der eine Abwasserbehandlungsanlage mit einer genehmigten Ausbaugröße von bis zu 100 000 [ab 2032: 50 000] Einwohnerwerten betreibt, den in dieser Anlage anfallenden Klärschlamm unabhängig vom Phosphorgehalt nach Maßgabe der in den Teilen 2 und 3 genannten Anforderungen auf oder in Böden verwerten oder nach Zustimmung der zuständigen Behörde einer anderweitigen Abfallentsorgung im Sinne des Kreislaufwirtschaftsgesetzes zuführen. Eine Verwertung des Klärschlammes auf oder in Böden ist nicht zulässig, sofern der Klärschlamm einer ordnungsgemäßen Phosphorrückgewinnung nach Absatz 1 Nummer 1 zugeführt wurde.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507)

Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von bis zu 100.000 EW (ab 2029) bzw. bis zu 50.000 EW (ab 2032) sind von der Pflicht zur Phosphorrückgewinnung ausgenommen und können ihren Klärschlamm landwirtschaftlich zu verwerten. Anderweitige Abfallentsorgungen im Sinne des KrWG (z. B. auch jede Art der thermischen Verwertung) benötigen die Zustimmung der zuständigen Behörde. Das Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von bis zu 50.000 EW verpflichtet sind eine Phosphorrückgewinnung vorzunehmen, wie z. T. spekuliert, geht nicht eindeutig aus Artikel 5 §3 (3) hervor. Dies liegt im Ermessensspielraum der zuständigen Behörde.

Abschließend regelt Artikel 5 §3 (4) die als „Mitverbrennungsoption“ bekannte Möglichkeit den Klärschlamm in einer beliebigen thermischen Verwertung sofern o. g. Kriterien erfüllt sind:

„Artikel 5 §3 (4)

Der Klärschlammherzeuger, der eine Abwasserbehandlungsanlage mit einer genehmigten Ausbaugröße von mehr als 100 000 [ab 2032: 50 000] Einwohnerwerten betreibt, kann den in dieser Anlage anfallenden Klärschlamm einer anderweitigen Abfallentsorgung zuführen, sofern der Klärschlamm

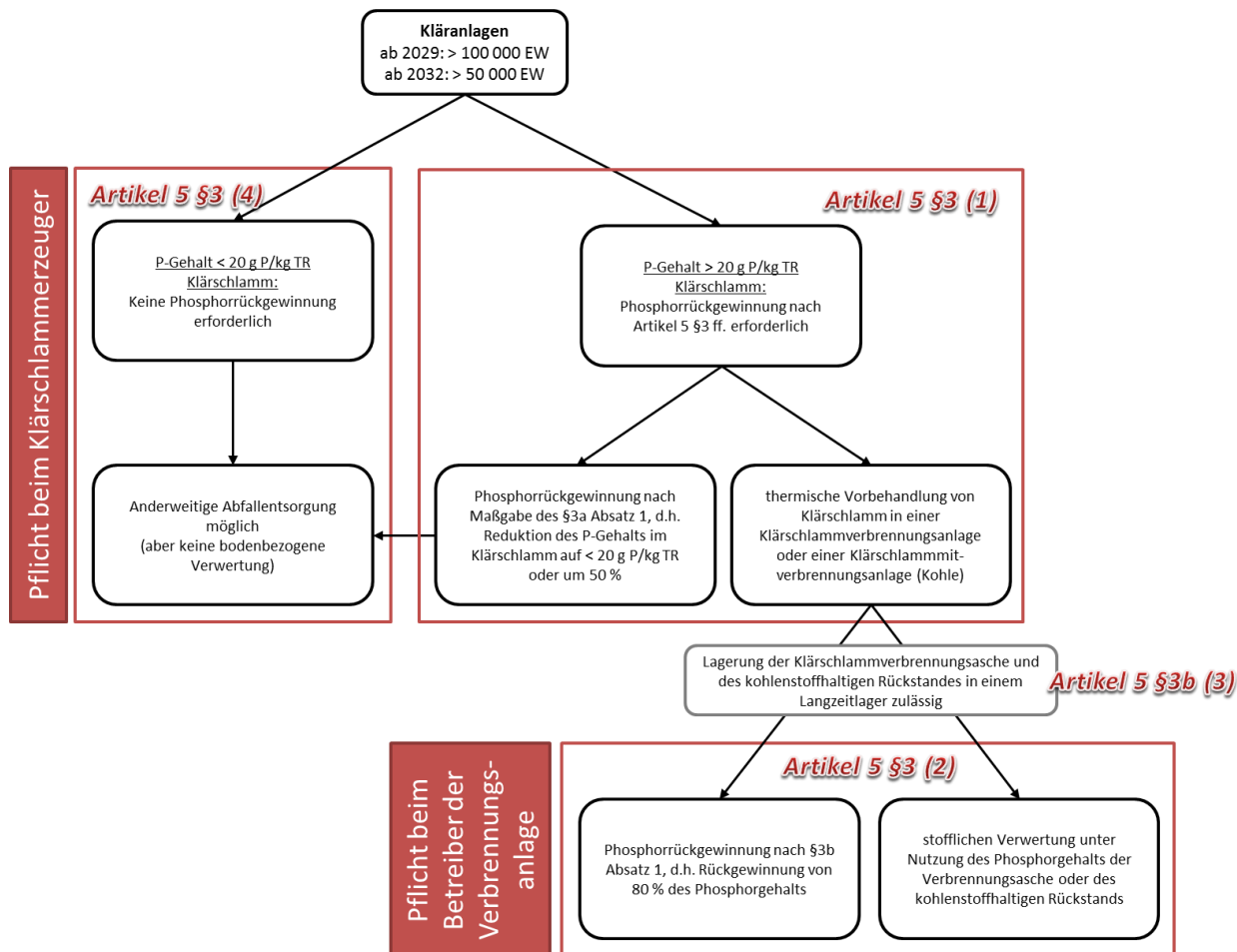
- 1. einen Phosphorgehalt von weniger als 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse aufweist oder*
- 2. bereits eine Phosphorrückgewinnung nach Absatz 1 Nummer 1 unterzogen wurde.*

Eine Verwertung des Klärschlammes auf oder in Böden ist nicht zulässig.“ (AbfKlärV, 2017 Seite 3507)

In diesem Kontext schließt die anderweitige Abfallentsorgung eine Mitverbrennung im Zementwerk oder in einer Müllverbrennung ein.

Eine kurze schematische Darstellung hinsichtlich der Vorgaben der AbfKlärV für Kläranlagen > 100.000 EW (ab 2029) bzw. > 50.000 EW (ab 2032) ist in Abbildung 9-3. Tabelle 9-1 gibt zusätzlich einen Überblick über die Klärschlammklassifizierung und die Verwertungsoptionen nach den heutigen und zukünftigen Regelungen der AbfKlärV.

Abbildung 9-3: Schematische Darstellung der Vorgaben von Artikel 5 der Klärschlammverordnung



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

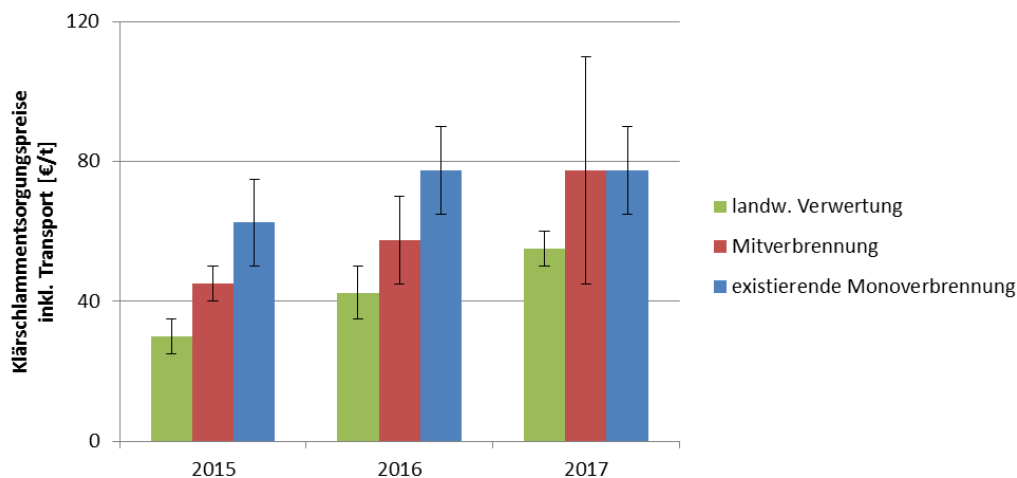
Tabelle 9-1: Klärschlammklassifizierung und –verwertungsmöglichkeiten (unabhängig der DüV) heute und ab 2029

Heute	Ab 2029 (ab 2032 ist 100.000 EW durch 50.000 EW zu ersetzen)
- Klärschlamm hält Grenzwerte DüMV & AbfKlärV nicht ein → beliebige thermische Verwertung - Klärschlamm hält Grenzwerte DüMV & AbfKlärV ein → bodenbezogene oder thermische Verwertung	- Klärschlamm, der thermisch verwertet werden muss (allerdings nicht in Müllverbrennung oder Zementwerk) und die Asche o.ä. einer P-Rückgewinnung zugeführt werden muss: - Ausbaugröße > 100.000 EW, P-Gehalt ≥ 20 g/kg TR oder <u>keine</u> P-Rückgewinnung nach §3a mit 50 % Konzentrationsreduktion - Klärschlamm, der beliebig thermisch verwertet werden muss und die Asche o.ä. <u>nicht</u> einer P-Rückgewinnung zugeführt werden muss: - Ausbaugröße > 100.000 EW, P-Gehalt < 20 g/kg TR oder <u>eine</u> P-Rückgewinnung nach §3a mit 50 % Konzentrationsreduktion - Ausbaugröße ≤ 100.000 EW & Klärschlamm hält Grenzwerte DüMV & AbfKlärV <u>nicht</u> ein - Klärschlamm, der bodenbezogen verwertet werden kann: - Ausbaugröße ≤ 100.000 EW, <u>keine</u> P-Rückgewinnung nach §3a durchgeführt, Klärschlamm hält Grenzwerte DüMV & AbfKlärV ein

9.4 Folgenabschätzung

Durch die bereits geltende Düngeverordnung wird aktuell der Klärschlamm aus der landwirtschaftlichen Verwertung verdrängt. Dies führt in einigen Gebieten Deutschlands zu einem Entsorgungsengpass, sodass aufgrund kurzfristig mangelnder Verbrennungskapazitäten Klärschlammlager errichtet werden müssen. Ebenso hat sich dies gravierend auf die Klärschlamm Entsorgungspreise ausgewirkt. Abbildung 9-4 zeigt exemplarisch die Entwicklung der Entsorgungspreise für den Raum Mitteldeutschland. Durch die zunehmende Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertung steigen die Entsorgungspreise sowohl bei der stofflichen Verwertung, als auch bei der thermischen Verwertung. Die Preise schwanken regional stark, z. T. sind die Preise der landwirtschaftlichen Verwertung äquivalent zu denen in der Verbrennung.

Abbildung 9-4: Schematische Entwicklung der Entsorgungspreise



Nach (Staub, 2018). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Mit Blick auf AbfKlärV Artikel 5 §3a Absatz 1 wird eine wirtschaftliche Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm erschwert, d. h. ab 2029/ 2032 ist der Klärschlamm nach AbfKlärV Artikel 5 §3 Absatz 1 Nummer 2 i. d. R. einer thermischen Vorbehandlung zuzuführen. Es ist zu bezweifeln, dass die Mitverbrennung im Kraftwerk hierbei perspektivisch eine signifikante Rolle übernehmen wird, da der Kraftwerksbetreiber nach AbfKlärV Artikel 5 §3 Absatz 2 in der Pflicht steht die entstehende Asche einer Phosphorrückgewinnung oder einer stofflichen Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts zuzuführen. Daher bleibt als Entsorgungsweg vorwiegend die Monoverbrennung. Entsprechende Monoverbrennungskapazitäten sind bis 2029 zu schaffen, wobei die AbfKlärV eine Vielzahl an thermischen Verfahren ermöglicht.

Mit Blick auf die DüMV ist eine direkte Verwertung von Klärschlammasche oder kohlenstoffhaltigen Rückstände ggf. eingeschränkt bzw. stark von der Qualität der Klärschlämme abhängig. Wie in der Ökobilanz (Humantoxizitätspotential) (vgl. Kapitel 6.3) bzw. in der Risikobewertung (vgl. Kapitel 8.4) gezeigt, ist eine Verringerung der Schwermetalle geboten. Nur wenn schwermetallarme Dünger hergestellt werden, birgt die Implementierung der AbfKlärV ein tatsächliches Umweltentlastungspotential bzgl. der Schadstoffe gegenüber der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Hierbei sind nasschemische Verfahren (z. B. EcoPhos, TetraPhos oder ggf. Ash2Phos) klar besser zu bewerten als thermische Verfahren. Nasschemische Verfahren haben prinzipiell Schwierigkeiten mit erhöhten Kohlenstoffgehalten. Somit ist als thermisches Verbrennungsverfahren ein bzw. das am weitesten verbreitete Klärschlammmonoverbrennungsverfahren – die stationäre Wirbelschicht – klar gegenüber Teilverbrennungsverfahren o.ä. zu bevorzugen, da es die Valorisierungsmöglichkeiten der Asche nicht einschränkt.

Von der Pflicht zur Phosphorrückgewinnung sind ab dem Jahr 2029 etwa 200 und ab dem Jahr 2032 etwa 500 Kläranlagen betroffen. Dies entspricht etwas über 1-1,2 Mio t TR/a bzw. etwa 40.000 t P/a. Bereits vor der Verabschiedung der AbfKlärV stellten (Kraus und Kabbe, 2016) in einer Veröffentlichung, die Monoverbrennung der Klärschlämme mit anschließender P-Rückgewinnung volkswirtschaftlich eine günstigere Variante, als die P-Rückgewinnung aus Klärschlamm nach den Vorgaben der AbfKlärV bei den in dieser Studie berücksichtigten Optionen (Stuttgarter Verfahren), dar. Unter Berücksichtigung der bereits verfügbaren Monoverbrennungskapazitäten inkl. entsprechender Redundanzen sind die Monoverbrennungskapazitäten bis 2029 bzw. 2032 zu verdoppeln. Es kann in etwa von 1 Mio EUR/1.000 t TR Investitionskosten ausgegangen werden. Bei Berücksichtigung von Planungskosten kann grob von einem gesamten Investitionsaufwand von über 1 Mrd EUR ausgegangen werden. Dabei sind Instandsetzungen und Erneuerungen bestehender Monoverbrennungsanlagen nicht berücksichtigt.

Unter Berücksichtigung der laufenden Entsorgungskosten und der Abschreibung von Investitionen kann allein für die Schlamm Entsorgung von einem zusätzlichen Aufwand 100-200 Mio EUR/a für Deutschland ausgegangen werden. Sofern vom Nettowert kostenneutrale Phosphatrückgewinnungsverfahren deutschlandweit eingesetzt werden, errechnet sich ein Zusatzaufwand von 2,5-5 EUR/kg P welcher zusätzlich zu dem P-Marktpreis von etwa 1,5 EUR/kg P auf Basis der Verbrennungsanlagen volkswirtschaftlich aufzuwenden ist, was in etwa inklusive der Kosten für die P-Rückgewinnung einem Aufwand im Durchschnitt von 2-4 EUR/(EW a) entspricht. Hierbei wird angenommen, dass das ein Preisniveau für die Klärschlamm Entsorgungskosten von etwa 80 €/t gehalten werden kann. Für den Fall, dass es weitere Preissteigerungen bei der Klärschlamm Entsorgung gibt steigt der Erfüllungsaufwand pro Einwohner und Jahr.

Zudem sind mit Blick auf die Klärschlamm Entsorgung holistisch zusätzlich 2.000 TJ/a und 300 kt CO₂-Eq/a (etwa 100 kt CO₂-Eq/a durch N₂O-Direktemissionen der Monoverbrennung) aufzuwenden. Dies entspricht etwa einer Steigerung von 0,2 Promille in Bezug auf den gesamten fossilen und nuklearen Energieaufwand bzw. einer Steigerung von 0,3 Promille in Bezug auf das gesamte Treibhausgaspotential Deutschlands. Für den Fall eines Ausstiegs aus der Kohleverstromung (und dem consequenten Wegfall der Mitverbrennungsoption für Klärschlamm) ergibt sich allerdings holistisch gesehen ein höheres Umweltentlastungspotential.

Die Klärschlammverordnung kann zu einer starken Verringerung des Eintrags abwasserseitiger Schwermetalle in Böden führen. Im Idealfall (schwermetallarme Produkte aus Klärschlamm asche wie z. B. Produkte aus technischer Phosphorsäure oder sauberen Hydroxylapatit) ergibt sich ein Entlastungspotential bzgl. der Humantoxizität von etwa – 350 kt 1,4-DCB-Eq/a. Wird keine Schwermetallanreicherung aus Klärschlamm aschen verfolgt (direkte Düngung mit Klärschlamm aschen oder hinsichtlich der Schwermetallkonzentrationen klärschlamm ascheähnlichen Produkten) erhöhen sich gegenüber der Klärschlamm Entsorgung vor dem Jahr 2017 mit ca. 40 % stofflicher Verwertung die Einträge einiger abwasserseitiger Schwermetalle in Böden gegenüber dem jetzigen Zustand, sodass von einem zusätzlichen Humantoxizitätspotential von etwa + 200 kt 1,4-DCB-Eq/a trotz Reduktion der Schwermetalleinträge aus Substituierten mineralischen P-Düngern ausgegangen werden kann. Letztlich ist die Humantoxizitätsbewertung (bzgl. Schwermetallen) in der Ökobilanz äußerst diskutabel und eine Hochrechnung mit immensen Unsicherheiten belastet. Jedoch konnte auch durch die Risikobewertung die Relevanz von Schwermetallen bei der Düngung gegenüber organischen Schadstoffen hinsichtlich potentieller Risiken für Mensch und Umwelt dargestellt werden. Die AbfKlärV erlaubt ausdrücklich die direkte Verwertung von Asche und ähnlichen Produkten, vorbehaltlich der Grenzwerte der DüMV. Inwieweit bei keiner oder unzureichender Schwermetallentfernung aus Klärschlamm oder Klärschlamm aschen der Aufwand einem tatsächlichen Entlastungspotential im Verhältnis gegenübersteht ist fragwürdig.

Nichtsdestotrotz wird die AbfKlärV die Phosphorrückgewinnung entscheidend vorantreiben und kann durch die Rückgewinnung von 30.000-40.000 t P/a die Importabhängigkeit Deutschlands hinsichtlich Phosphatdüngern und anderen P-Produkten entscheidend reduzieren. Mit Blick auf die Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung sei angemerkt, dass es sich in der Summe um eine marktrelevante Menge an P handelt. Die Besetzung von Marktnischen (z. B. im Ökolandbau), wie sie derzeit mit Rezyklaten wie Struvit verfolgt wird, ist nicht für alle Erzeuger eines rückgewonnen P-Düngers möglich. D. h. Verfahren und Produkte, welche auf Marktnischen abzielen, sind prinzipiell auch in Zukunft vielversprechend, aber auch nur in einem gewissen Umfang (jeder Erzeuger eines rückgewonnen P-Produktes kann eine Marktnische bedienen, aber nicht alle). Die Mehrzahl der rückgewonnenen P-Produkte wird sich am Markt etablieren müssen und ist demnach in die bestehenden industriellen Produktionsprozesse zu integrieren. Marktgängige Produkte, wie z. B. Phosphorsäure oder technische Calciumphosphate, haben somit einen deutlichen Vorteil gegenüber neuartigen Rezyklaten, welche z. Z. nicht von der Industrie benötigt werden. Eine regionale Direktvermarktung bei dem Klärschlammherzeuger ihre P-Produkte direkt vermarkten ist denkbar, wird allerdings unter den derzeitigen Rahmenbedingungen ebenfalls für den Großteil der Rezyklate als unwahrscheinlich erachtet. In diesem Zuge ist zu beachten, dass die P-Düngemittelindustrie und andere P-basierte Industrien Teil des Recyclingkonzeptes sind und nicht unnötige Parallelstrukturen aufgebaut werden. Faktisch werden sich rückgewonnene P-Produkte am Markt mit konventionell hergestellten P-Produkten unter ökonomischen Aspekten messen müssen.

10 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Studie wurden verschiedene ökologische und ökonomische Aspekte der konventionellen P-Düngemittelherstellung und -anwendung, sowie der Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad und die Anwendung der Rezyklate in der Landwirtschaft mittels verschiedenen Umweltbewertungsmethoden beleuchtet.

10.1 Konventionelle P-Dünger

Mit Blick auf die konventionellen P-Dünger (sowie deren Produktion bzw. Anwendung) wurde festgestellt, dass deren Herstellung – natürlicherweise – prinzipiell mit Umweltaufwendungen bzw. -emissionen verbunden ist. Oft hat der Stickstoffanteil von Mehrnährstoffdüngern eine wesentlich erheblichere globale Umweltwirkung als der Phosphoranteil (so u. a. in dem Energieaufwand zur Herstellung, sowie Treibhausgas- und terrestrischem Versauerungspotential bei Herstellung und Anwendung). Die Schwefelquelle beeinflusst maßgeblich den fossilen Energieaufwand, sowie das terrestrische Versauerungspotential der P-Dünger. Je nach Schwefelquelle und Allokation weichen die Ergebnisse um +/- 40 % ab. Die Herstellung von verwertbaren Nebenprodukten (wie z. B. durch die Nitrophosphatrouten) bei der P-Düngerproduktion senkt die phosphatspezifischen Aufwendungen und Emissionen. Auf Basis der normalisierten Ergebnisse der Ökobilanz konnte insbesondere die Düngemittelanwendung als entscheidend hinsichtlich der Umweltfolgen herausgearbeitet werden. Mit Blick auf potentielle Langzeitemissionen aus Gipshalden, aber auch bereits kurzfristig, sind Phosphorgipshalden als problematisch hinsichtlich lokaler Umweltfolgen zu nennen. Beide Punkte – die Düngemittelanwendung und die Phosphorgipshalden – werden anschließend vertiefend diskutiert.

- ▶ **Düngemittelanwendung in der Ökobilanz entscheidender als Produktion:** Die Phosphat- und Schwermetallemissionen in die Umwelt bei Düngemittelanwendung sind in der Normalisierung deutlich höher als sämtliche produktionsbedingte Umweltwirkungen bewertet worden. Folglich ist einerseits eine höhere Nutzungseffizienz von konventionellen P- (und N-) Düngern anzustreben. Andererseits ist bei stark mit Cadmium und Uran belasteten Düngern aus sedimentären Rohphosphaten eine Schwermetallentfernung in der Produktionskette empfehlenswert, welche mit eher geringeren Aufwendungen und Emissionen verbunden ist. Cadmium in konventionellen Düngern sedimentären Ursprungs und sedimentären Rohphosphaten weist in der Risikobewertung hinsichtlich der menschlichen Gesundheit den höchsten Risikoquotienten (Median des RQ = 0,18) aller betrachteten Stoffe auf und stellt in der Bewertung der Humantoxizität der Ökobilanz den maßgeblichen Beitrag dar. Zwar stellt dies bei dem derzeit gültigen TDI der WHO für Cadmium ein akzeptables Risiko für den Menschen dar, nichtsdestotrotz wäre ein EU-weit geltender und angewandeter Cadmium-Grenzwert im Hinblick auf die Phosphatrückgewinnung und das Umweltentlastungspotential sinnvoll. Hinsichtlich der zusätzlichen Aufwendungen für eine Decadmierung sedimentärer Rohphosphate (durch Kalzinierung) konnte festgestellt werden, dass diese sowohl ökologisch (mit zusätzlichen 2 MJ/kg P_2O_5 bzw. etwa 0,15 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5) als auch ökonomisch (mit zusätzlichen 50 EUR/t P_2O_5) zu einem Mehraufwand von etwa 10 % führt. Zieht man jedoch die Normalisierung der Ökobilanz als Bewertungskriterium von Aufwand und Nutzen heran, so überwiegt der Nutzen der Decadmierung. Eine Aufreinigung der Phosphorsäure durch Solvent-Extraktion stellt gegenüber der Decadmierung durch Kalzinierung eine weitergehende Form der Schadstoffentfernung dar, bei der sämtliche Schwermetallgehalte entscheidend reduziert werden können. Jedoch ist diese auch mit höheren Aufwendungen verbunden (etwa + 3 MJ/kg P_2O_5 ; etwa + 0,30 kg CO_2 -Eq/kg P_2O_5 bzw. etwa + 300 EUR/t P_2O_5).
- ▶ **Phosphorgips – globale Ursache, lokale Umweltfolgen:** Die auf Phosphorsäure basierende P-Düngemittelproduktion verursacht mit zum Teil nicht gesicherten Gipshalden lokale Umweltprobleme, welche schwer mit den globalen Bewertungsmaßstäben der Ökobilanz darzu-

stellen sind. Bereits heute sind in einigen Staaten negative Folgen insbesondere für das aquatische Ökosystem erkennbar. So sind die P-Konzentrationen einiger erfasster Sickerwässer der Gipshalden derart hoch, dass eine P-Rückgewinnung aus diesen unter Annahme eines Erlöses für den gewonnenen P-Dünger u. U. wirtschaftlich darstellbar wäre. Lokal stellen diese Sickerwässer eine große Umweltbelastung dar, da sie zur Eutrophierung von Gewässern beitragen. In diesem Kontext ist eine gesetzlich vorgeschriebene Nachsorge der Halden für die (teilweise ehemaligen) Gipsproduzenten wünschenswert. In einigen Ländern, welche für die in Deutschland abgesetzten P-Düngemittel eher unbedeutend sind, wird der Gips zudem direkt im Meer entsorgt. Langfristig stellt sich die Frage, inwieweit die Produktion eines nicht verwertbaren Abfalls (Phosphorgips), welcher die Produktionsmenge des eigentlichen Produktes (Phosphorsäure) um den Faktor 4 übersteigt, überhaupt mit den Aspekten von Abfallvermeidung vereinbar ist. Somit sind Verfahren, die ausschließlich verwertbare (Neben-) Produkte herstellen, anzustreben. Hier sei die Herstellung von reinem Gips (der Gipsmarkt ist allerdings gesättigt), von Calciumchlorid mittels Salzsäureaufschluss oder von Calciumnitrat (bzw. einem Folgeprodukt) mittels Salpetersäure (die Nitrophosphat Route) genannt. Neben dem vermiedenen Abfall sinkt der Energieaufwand für die Phosphatdüngemittelproduktion, da auch das Säureanion valorisiert und der Energieaufwand entsprechend zwischen zwei Produkten allokiert werden kann.

- **Ausblick:** In der Studie wurden z. T. 100 Jahre alte Verfahren betrachtet, welche „high grade“ Rohphosphat (30-40 % P_2O_5) zur Düngemittelherstellung verwenden. In den vergangenen Jahrzehnten wurden vielfältige Verfahren entwickelt, welche niederwertige Erze (sogenannte „low grade“ Rohphosphate mit ca. 20 % P_2O_5 oder auch Rückstände aus der Eisenerzverarbeitung mit ca. 5 % P_2O_5) ökonomisch in marktfähige Produkte überführen und zugleich vergleichsweise reine Produkte produzieren können. Diese Verfahren sind den nasschemischen Verfahren für Klärschlammasche (ca. 20 % P_2O_5) sehr ähnlich. Insofern können hier einerseits gewisse Synergien bei niederwertigen Phosphaterzen und Klärschlammasche genutzt werden und andererseits können mit diesen Verfahren weitere Weltressourcen in Reserven umgewandelt werden. Bezüglich der Herstellung sauberer Dünger kommt jedoch auch dem Gesetzgeber eine maßgebliche Rolle mit Blick auf die Implementierung neuartiger Verfahren zu. Es kann davon ausgegangen werden, dass Schwermetalle nur in dem Maße entfernt werden, in dem es gesetzlich erforderlich oder wirtschaftlich ist. Das häufig angebrachte Argument, welches eine Verschlechterung der Rohphosphatqualitäten vorhersagt bezieht sich in erster Line auf den reduzierten Phosphatgehalt. Es kann daraus nicht zwingend auf die Schwermetallbelastung zukünftiger P-Dünger geschlossen werden. Im Sinne einer zukunftsorientierten Aufstellung der Industrie und zum Schutze von Mensch und Umwelt sollten beide Akteure - Düngemittelindustrie und Gesetzgeber - die Innovationen der letzten Jahrzehnte anwenden bzw. einfordern.

10.2 Phosphatrezyklate aus dem Abwasserpfad

10.2.1 Struvit und andere Salze aus Faulschlamm und Schlammwasser

- **Ökonomische und ökologische Bewertung der großtechnischen Umsetzung:** Die großtechnische Rückgewinnung von Struvit ist in der Regel mit operativen Vorteilen verknüpft bzw. wurde eine großtechnische Rückgewinnung von Struvit dann umgesetzt, wenn operative Vorteile im Kläranlagenbetrieb sowohl Investitionen als auch laufende Kosten rechtfertigen. Diese sind i. d. R. ein verbesserter Entwässerungsgrad, z. T. Einsparung von Polymeren, eine verminderte Rückbelastung oder in Kombination mit Hydrolysen ein höherer Gasertrag und besserer Abbaugrad des Schlammes. Insbesondere die verringerte Klärschlammmenge ist im Zuge steigender Schlammmentsorgungskosten die entscheidende ökonomische Triebkraft für die Implementierung eines solchen Verfahrens. Hinsichtlich energetischer Aspekte und mit

Fokus auf das Treibhausgaspotential sind das Entwässerungsergebnisses und insbesondere die zusätzliche Rückgewinnung erneuerbarer Energie aus dem Schlamm bei Kombinationsverfahren mit Hydrolysen vorteilhaft. Diese Einsparungen rechtfertigen ein solches Verfahren aus ökologischer Sicht vielmehr als die Rückgewinnung eines Phosphatdüngers. Die Substitution konventioneller Dünger rechtfertigt i. d. R. nicht die energetischen Aufwendungen für die Rückgewinnung (Einsatz zusätzlicher Energie und Chemikalien). Durch die Ausschleusung von gelöstem Phosphat (und Ammonium) bieten die Struvitverfahren auch eine Entlastung hinsichtlich des Eutrophierungspotentials.

Zusammenfassend ist die Rückgewinnung von Struvit sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll und vielmehr ein Nebeneffekt eines holistischen Ansatzes zur Optimierung der Schlammbehandlung. Die Verfahren sind i. d. R. auf Kläranlagen mit hohen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Faulschlamm/Schlammwasser, d. h. auf BIO-P Kläranlagen, begrenzt. Die Rückgewinnungsraten der in dieser Studie bilanzierten Verfahren liegen zwischen 5 und 35 %.

- **Ausblick und weitere Entwicklungen:** Einige noch nicht großtechnisch implementierte Ansätze haben das Potential 50 % des Phosphats zurückzugewinnen. Genannt sei hier eine Kombination von Brushit (Calciumhydrogenphosphat)-Rückgewinnung nach einer sauren Faulung und Zwischenentwässerung des angesäuerten Schlamms (CalPrex®/PHOSFORCE®). Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass direkt nach der Hydrolyse im Überschussschlamm sehr hohe $\text{PO}_4\text{-P}$ -Frachten vorliegen, welche in der Faulung sinken. Eine gezielte Entwässerung von ÜS-Hydrolysat und anschließende Fällung als Brushit oder Struvit hat ebenfalls das Potential eine Rückgewinnungsrate von 50 % mit ökonomisch vertretbarem Aufwand zu erreichen (Struvex®). Entsprechende Verfahren müssen allerdings erst großtechnisch demonstriert werden um die prognostizierten Rückgewinnungsraten und Betriebskosten in der Praxis verifizieren zu können. Ob die Implementierung dieser aus ökologischer und wirtschaftlicher Sicht vielversprechenden Ansätze in Deutschland stattfinden wird, kann aufgrund der Vorgaben der AbfKlärV nicht vorausgesagt werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich die Kläranlagenbetreiber eher für eine Monoverbrennung entscheiden werden um die gesetzlichen Vorgaben sicher zu erfüllen. Prinzipiell würden sich die Verfahren für „kleinere“ Abwasserverbände/Kläranlagen (< 200.000-300.000 EW) anbieten, welche primär in ländlich geprägten Gebieten zu finden sind. Diese sind i. d. R. zu klein, um eine eigene Monoverbrennung zu bauen (Economy-of-scale) und sind somit auf die Schlamm Entsorgungspreise des Entsorgungsmarktes angewiesen. Zudem können je nach Distanz zum Schlamm Entsorger (Verbrennungsanlage) in ländlich geprägten Gebieten hohe Transportkosten auftreten, wodurch eine Phosphatrückgewinnung in Verbindung mit einer Reduktion des Schlammvolumens einen zusätzlichen ökonomischen Anreiz bietet (insbesondere dann, wenn die Kriterien der AbfKlärV erfüllt werden können).
- **Produktqualität bzgl. Kontaminationen:** Bezüglich qualitativer Aspekte weisen Struvit und andere Salze aus Faulschlamm oder Schlammwasser der Kläranlagen unabhängig vom Ort der Fällung sehr geringe Kontaminationen mit Schadstoffen auf (sowohl Schwermetalle als auch polare und unpolare organische Schadstoffe). So ist nach der durchgeführten Risikobewertung bei Zuführung des vollständigen Phosphatbedarfs via Struvit die atmosphärische Deposition von Schwermetallen und unpolaren organischen Schadstoffen auf den Ackerboden um den Faktor 10 höher als der Schadstoffeintrag durch die Düngung mit Struvit. Hinsichtlich der in dieser Studie untersuchten polaren organischen Schadstoffe (Pharmakarückstände) wird das Risiko durch die Struvitdüngung als vernachlässigbar eingestuft.
- **Marktpotentiale:** Die Einspeisung von Struvit in den Wirtschaftskreislauf ist i. d. R. aufgrund der operativen Vorteile im Sinne einer holistischen Optimierung der Schlammbehandlung und daraus resultierenden geringen bis vernachlässigbaren Produktionskosten gegeben. Für das

Produkt sind keine hohen Erlöse zu erwarten und eine Abnahmegarantie ist für den einzelnen Kläranlagenbetreiber entscheidender als der dafür zu erwartende Erlös. Einer der Struvit-Pioniere, die kanadische Firma Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., hat diesen Weg erfolgreich vorgezeigt und nimmt ihren Kunden (den Kläranlagenbetreibern) das Produkt zu einem attraktiven Off-take Preis ab. Die Preisspanne pro Tonne Struvit bewegt sich zwischen niedrigen zweistelligen Euro-Werten bis zu hohen dreistelligen Werten, deutlich über 500 Euro. Ostara zeigt das Potential von Rezyklaten, allerdings mit der Maßgabe, dass viel Engagement, Expertise und Kapital in Versuchsserien zum Nachweis von Produktvorteilen, sowie in die Beratung und Vermarktung der Produkte investiert wurden. Zudem gibt es Anstrengungen Struvit als Dünger im Ökolandbau zuzulassen, da sowohl die energetischen Aufwendungen bei der Rückgewinnung, als auch die Schadstoffbelastung sehr gering sind und Struvit ein nicht-wasserlöslicher aber dennoch pflanzenverfügbarer Dünger ist. Somit weist dieses Rezyklat wesentliche Vorteile gegenüber dem in Teilen des Ökolandbaus verwendeten Rohphosphat auf.

10.2.2 Gängige Zwischenprodukte aus Klärschlammasche mittels nasschemischer Verfahren

- **Ökonomische und ökologische Bewertung:** Eine Rückgewinnung hochwertiger Produkte (wie z. B. technischer Phosphorsäure oder technischem Hydroxylapatit) aus Klärschlammasche erscheint unter Berücksichtigung der legislativen Vorgaben für den Großteil der Kläranlagenbetreiber ein sicherer Weg, die Phosphatrückgewinnung zum Erfolg zu führen. Neben Aspekten der Entsorgungssicherheit, hat die Herstellung klassischer Zwischenprodukte aus Klärschlammasche den Vorteil, dass diese Produkte sich in die bestehenden Produktionsprozesse der Düngemittelindustrie einspeisen lassen. Sowohl aus ökobilanzieller als auch als wirtschaftlicher Sicht sind die Verfahren positiv zu beurteilen, d. h. die hohen Rückgewinnungsraten der Produkte und die gleichzeitige Rückgewinnung von Nebenprodukten (wie u. a. von Fällmitteln) rechtfertigen in Summe den energetischen Aufwand für die Rückgewinnung. Die Verfahren sind in Abhängigkeit von den Faktoren Anlagengröße und P-Konzentration in der Klärschlammasche wirtschaftlich zu betreiben, insbesondere auch weil für technische Phosphorsäure ein höherer Marktpreis erzielt werden kann als für Phosphatdünger.
- **Ausblick und weitere Entwicklungen:** Neben den in dieser Studie bewerteten Verfahren (EcoPhos und TetraPhos) zur Rückgewinnung technischer Phosphorsäure, sei noch auf das vielversprechende Ash2Phos-Verfahren hingewiesen, welches die Rückgewinnung eines technischen Hydroxylapatits (mit geringen Schwermetallgehalten), sowie die separate Rückgewinnung von Eisen- und Aluminiumhydroxid bei geringem Chemikalieneinsatz und verfahrensinternem Recycling von Chemikalien ermöglicht. Hervorzuheben ist zudem, dass keine technisch anspruchsvollen Aggregate (wie Ionenaustauscher oder Membranen), sondern lediglich Fällungs- und Lösungsreaktoren, sowie Fest-Flüssig-Trennungen zum Einsatz kommen. Das Ash2Phos-Verfahren wurde bislang nicht großtechnisch umgesetzt und in dieser Studie nicht bewertet, da der Technologie-Anbieter dieses erst kürzlich aktiv promotet und die Prozessdetails nicht öffentlich kommuniziert.
- **Produktqualität bzgl. Kontaminationen:** Hinsichtlich qualitativer Aspekte bezüglich Kontaminationen sind sowohl die technische Phosphorsäure und der technische Hydroxylapatit aus Klärschlammasche sehr positiv zu bewerten. Schwermetalle werden entscheidend reduziert und als gesonderter Abfall aus dem Kreislauf ausgeschleust.
- **Marktpotentiale:** Die Marktchancen für technische Phosphorsäure oder Hydroxylapatit sind positiv zu bewerten, weil beide Produkte gleichermaßen für die Produktion von technischen Phosphatchemikalien und für Düngemittel einsetzbar sind. Dennoch muss voraussichtlich mit einem Abschlag auf die gängigen Marktpreise gerechnet werden, weil der Abnehmer weiß, dass infolge des kontinuierlichen Anfalls des Rohstoffs Asche der Hersteller die Produkte absetzen muss und daher die bessere Verhandlungsposition hat. Die Tatsache, dass Recycling-

produkte aus Kläranlagen grundsätzlich ein schlechteres Image haben, als Produkte aus primären Rohstoffquellen, erhöht den Preisdruck auf den Anbieter. Nichtsdestotrotz kann angenommen werden, dass diese Produkte zu weitgehend marktüblichen Preisen verkauft werden können, wobei anzumerken ist, dass technische Phosphorsäure mit etwa 1.500 EUR/t P_2O_5 einen deutlich höheren Marktwert aufweist als Hydroxylapatit (ca. 300 EUR/t P_2O_5).

10.2.3 Klärschlammasche bzw. thermische Rezyklate mit Abreicherung einzelner Schwermetalle

- **Ökonomische und ökologische Bewertung:** Der direkte Einsatz von Klärschlammasche als P-Düngersubstitut wird aufgrund der begrenzten Pflanzenverfügbarkeit (Wilken et al., 2015a) und der hohen Schwermetallgehalte (siehe Kapitel 6.2.3 in Tabelle 6-7 und Kapitel 16.3.1 in Tabelle 16-2) kritisch gesehen. Durch thermische oder thermochemische Behandlung (Ash-Dec) lässt sich die Pflanzenverfügbarkeit erhöhen und die Gehalte einiger Schwermetalle reduzieren. Die ökologischen Aufwendungen sind prinzipiell vertretbar, jedoch sind die Produktqualitäten im Gegensatz zu nasschemischen Verfahren stark von der Ausgangsmatrix (der Klärschlammasche) abhängig. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren ist somit stark mit dem Abnahmepreis des Produktes verknüpft, welcher aufgrund des überschaubaren P-Gehalts und hohen Gehalts an Matricelementen (Si, Fe, Al) deutlich geringer als der von konventionellen Phosphatdüngern ausfallen dürfte.
- **Ausblick und weitere Entwicklungen:** Zurzeit werden in verschiedenen Projekten unterschiedliche thermische Verfahren entwickelt bzw. weiterentwickelt. Ein besonders aussichtsreiches Verfahren kann nach Ansicht der Autoren nicht hervorgehoben werden, da keines dieser Verfahren im Stande ist ein Produkt zu erzeugen, welches ein weites Anwendungsfeld (neben der Direktverwertung) und ein klares End-of-Waste-Kriterium aufweist.
- **Produktqualität bzgl. Kontaminationen:** Die Gehalte einiger Mikronährstoffe wie z. B. Kupfer und Zink sind verhältnismäßig hoch, sodass es bei vollständiger Deckung des P-Bedarfs nach Düngeempfehlung zu einer signifikanten Anreicherung mit diesen Stoffen kommt. Hinsichtlich der legislativen Vorgaben bzgl. Klärschlamm und Klärschlammasche ist es denkbar, dass Klärschlamm, der aufgrund qualitativer Kriterien (Schwermetallgehalte) nicht aufgebracht, nach der Verbrennung als Asche direkt verwertet werden darf. Die AbfKlärV lässt eine Direktverwertung von Klärschlammasche ausdrücklich zu. Eine Direktverwertung ist aufgrund der hohen Schwermetallgehalte kritisch zu sehen. Die Entscheidung bezüglich des Ausstiegs aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung bietet natürlicherweise ein Entlastungspotential hinsichtlich des Eintrags von Schadstoffen in Ackerböden. Diese Entlastung ist jedoch nur unwesentlich gegeben, wenn an Stelle der Klärschlammdüngung die direkte Düngung mit Klärschlammasche oder Rezyklaten mit unzureichender Schwermetallabreicherung verfolgt wird.
- **Marktpotentiale:** Inwieweit die Düngung mit Klärschlammasche oder Rezyklaten, die nicht Phosphor aus der Asche tatsächlich extrahieren ein mengenmäßig relevantes Marktpotential hat, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Entsprechende Produkte benötigen aktives Marketing von Spezialisten für Phosphatrezyklate, da es vom klassischen Düngerhandel nur dann angenommen werden wird, wenn es von den Landwirten nachgefragt wird. Die Nachfrage muss somit aktiv generiert werden. Bei thermischen Rezyklaten wird es als wahrscheinlich erachtet, dass die Erlöse die Produktionskosten nicht vollständig decken können und letztere über die Abwasserabgabe finanziert werden müssen.

10.2.4 Zusammenfassung

Prinzipiell haben alle betrachteten Produkte das Potential am Markt etabliert zu werden. Das setzt allerdings voraus, dass im Anschluss an die Entwicklung der Technologien, die Eigenschaften der Produkte und die Bedürfnisse der potentiellen Anwender angepasst werden. Von der Intensität und vom

Erfolg dieser Anstrengungen wird es abhängen, ob die Rezyklate mit den konventionellen Produkten vergleichbare oder sogar höhere Marktpreise erzielen können oder ob sie unterhalb der Produktionskosten verkauft werden müssen.

10.3 Handlungsfelder

- **Die Phosphatrückgewinnung im Gesamtkontext sehen:** Die Phosphatrückgewinnung ist nicht getrennt von anderen Zielen der Abwasserreinigung zu sehen, sondern als integrierter Bestandteil. Zu den zukünftigen zusätzlichen Herausforderungen der Abwasserreinigung gehört u. a. eine weitergehende Nährstoffelimination, die Spurenstoffentfernung, die Energieeffizienz (bis hin zu energieneutralen oder gar –positiven Systemen der Abwasserreinigung), der Klimaschutz u. v. m. Die Praxis sollte diesen verschiedenen und z. T. gegensätzlichen Zielen nicht einzeln betrachtet, sondern in der Gesamtheit gerecht werden. Es müssen unter anderem zwischen verschiedenen Zielen Kompromisse gefunden und bei einzelnen Zielen Abstriche gemacht werden. Eine gewisse Flexibilisierung bzgl. der Vorgaben zur P-Rückgewinnung und die Fokussierung auf sogenannte „*lowest hanging fruits*“ ist im Sinne der Gesamtheit der Herausforderungen zielführend, da eine Kläranlage beispielsweise mit nahezu 100 % Phosphatrückgewinnung, nahezu 100 % Spurenstoffentfernung und nahezu 100 % Energie- bzw. Treibhausgasneutralität faktisch eine Illusion ist. Es ist wichtig von Kläranlage zu Kläranlage zwischen verschiedenen Zielen zu priorisieren und eine, in der Gesamtheit, sinnvolle Lösung zu entwickeln.

In diesem Kontext ist hervorzuheben, dass die BIO-P-Elimination (d. h. ein weitgehender Verzicht auf Fällmittel) sowohl die Struvitfällungsverfahren in der Kläranlage als auch die P-Gehalte in der Klärschlammasche und damit jede Methode der Phosphatrückgewinnung begünstigt.

- **Die Rezyklat-Verwertung in den Vordergrund rücken:** In der Diskussion über Phosphatrückgewinnung liegt der Schwerpunkt auf verschiedenen Verfahren bzw. Technologien, jedoch spielen Wertschöpfungsketten in der Debatte kaum eine Rolle. Das wird durch die Tatsache verdeutlicht, dass die P-Rückgewinnung gesetzlich vorgeschrieben ist, das tatsächliche Recycling (d. h. die Anwendung von rückgewonnenen Produkten) allerdings nicht. Es ist im Bereich des Möglichen, dass die Rückgewinnung ab 2029 stattfindet (weil gesetzlich vorgeschrieben), aber die daraus folgenden Produkte durch den Markt nicht angenommen werden. Die Bedienung von Marktnischen ist nicht durch alle betroffenen Kläranlagen möglich, da durch die Vorgaben der AbfklärV voraussichtlich signifikante Phosphatmengen zurückgewonnen werden und diese sich nicht alle in Marktnischen etablieren können. Zwischenprodukte, welche direkt in die Düngemittelindustrie eingespeist werden können (z. B. Phosphorsäure oder Hydroxylapatit) haben in großen Mengen von vornherein die besseren Marktchancen als z. B. thermische Rezyklate mit hohem Silikat-Gehalt oder vom Inputmaterial abhängigen Produktqualitäten. Im Hinblick auf die Anwendung von Rezyklaten, stellt sich somit nicht nur die Frage nach den richtigen Verfahren, sondern auch nach den richtigen Produkten/Zwischenprodukten.
- **Rechtliche Barrieren der Rezyklat-Verwertung abbauen:** In den Warenverkehr gebrachte Chemikalien (d. h. auch Dünger) benötigen eine REACH-Registrierung, welche jedoch kein Hinderungsgrund für die Rezyklat-Verwertung sein wird. Problematischer ist das Nachweisen des Endes der Abfalleigenschaft (sog. End-of-Waste-Criteria), welche für einzelne Rezyklate (insbesondere für Asche und ascheähnliche Produkte) kritisch zu sehen ist. Düngemittelrechtlich müssen die Produkte in der DüMV bzw. in der zukünftigen EC-Düngemittelverordnung (Nachfolge der EC 2003/2003) gelistet sein. In der deutschen DüMV sind in Anlage 2 Tabelle 6 (6.2.3 Verbrennung von Klärschlämmen, 6.2.4 Phosphatfällung) Produkte wie Klärschlammaschen bzw. Struvite zugelassen. Die überarbeitete EC-Düngemittelverordnung transportiert den Geist der Kreislaufwirtschaft und wird voraussichtlich die gleichen Voraussetzungen für

Dünger aus primären und sekundären Rohstoffen schaffen. Mit dieser Verordnung sollten die Barrieren für Rezyklate in der gesamten EU ausgeräumt werden. Mit der Erfüllung der Voraussetzungen der Verordnung verlieren die Produkte die Abfalleigenschaft und können in der EU grenzenlos vermarktet werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Markteinführung von Rezyklaten, sofern Sie die Grenzwerte einhalten, i. d. R. nicht an rechtlichen Barrieren scheitert.

- **Europäisch einheitliche (und strenge) Vorgaben für Düngemittel schaffen:** Die Novellierung der EC 2003/2003 wird für Europa einheitliche Vorgaben und Grenzwerte für Düngemittel schaffen und garantiert einen Mindeststandard (z. B. hinsichtlich der Grenzwerte). Die jetzige Zertifizierung von EC-Düngern erfolgt im jeweiligen Herstellungsland. Für als EC-Dünger zertifizierte Düngemittel gilt die Warenverkehrsfreiheit. D. h. es können beispielsweise in Deutschland P-Dünger mit 200 mg Cd/kg P_2O_5 verkauft werden, wenn sie in einem Mitgliedsstaat der EU mit einem entsprechend niedrigen oder keinem Cd-Grenzwert hergestellt und zertifiziert wurden. Somit wird die deutsche DüMV (mit 50 mg Cd/kg P_2O_5) ausgehebelt. In Deutschland produzierte Dünger (auch Rezyklate) müssen diesen Grenzwert jedoch einhalten.

Besonders für Cadmium werden in der EU verschiedene Grenzwerte diskutiert. Vorschläge reichen über keinen Cadmium-Grenzwert (Vorschlag einiger Mitgliedsstaaten u.a. Polen, Spanien) bis hin zu 60 mg Cd/kg P_2O_5 , sowie mittelfristig 40 und langfristig 20 mg Cd/kg P_2O_5 (Vorschlag der Kommission und unterstützt durch die Nordeuropäischen Mitgliedsstaaten). Die großen Mitgliedsstaaten (Deutschland, Frankreich, Italien) verhalten sich weitestgehend neutral und ergreifen für keine Seite Partei. Hinsichtlich der deutschen „Phosphorstrategie“ wäre Deutschland gut beraten, den Vorschlag der Kommission zu unterstützen, da einerseits die eigene nationale Gesetzgebung (DüMV) weniger unterlaufen wird und das Interesse für cadmiumarme Rezyklate innerhalb der Düngemittelindustrie gestärkt wird. Zudem müsste bei sedimentären Rohphosphaten und einem perspektivischen Cadmium-Grenzwert von 20 mg Cd/kg P_2O_5 eine Cadmiumentfernung oder Verdünnung (z. B. mit Rezyklaten) vorgenommen werden, sodass entweder der konventionelle P-Düngemittelpreis geringfügig steigt oder eine aktive Nachfrage nach Rezyklaten generiert wird. Beides ist mit Blick auf die Verwertung von Rezyklaten dienlich.

Eine verstärkte Abhängigkeit Europas von magmatischen Rohphosphatvorkommen Russlands ist mit Blick auf die verfügbaren Technologien zur Cadmiumentfernung nicht gegeben. Insbesondere das in Kapitel 3.8.4 erwähnte CleanMAP-Verfahren ermöglicht die Herstellung eines cadmiumarmen Düngers bei gleichzeitiger Einsparung von Energie.

- **Schwermetalle insb. bei Klärschlammasche in den Fokus der Betrachtung stellen:** Hinsichtlich der Kontamination organischer Schadstoffe im Klärschlamm oder Struvit konnte in der Risikobewertung gezeigt werden, dass diese unter den hier getroffenen Annahmen eher geringfügig ist und Schwermetalle prioritär zu betrachten sind. In den Toxizitätsindikatoren der Ökobilanz und der Risikobewertung werden für Klärschlämme bzw. Klärschlammaschen die Schwermetalle Kupfer und Zink als prioritär bewertet. Diese liegen in sehr hohen Konzentrationen vor. Auch wenn es sich bei diesen Metallen um Mikronährstoffe handelt übersteigen die Aufbringungsmengen via Klärschlammasche den Bedarf bei weitem. Die sonst in P-Düngern auf Basis von sedimentärem Rohphosphat als prioritär erachtete Schwermetalle Cadmium und Uran sind dagegen bei Klärschlammasche unbedeutend. DüMV und AbfKlärV ermöglichen jedoch die direkte Düngung mit Klärschlammasche.

Struvit und technische Phosphorsäure aus Klärschlammasche weisen vernachlässigbare Schwermetallgehalte und Spurenstoffgehalte auf, sodass entsprechende Technologien ein tatsächliches Upcycling darstellen.

- **Konsequenzen der gegenwärtigen AbfKlärV:** Wie in Kapitel 9 diskutiert sind gegenwärtigen Formulierungen der AbfKlärV im Kontext des Zieles der Phosphatrückgewinnung zu überdenken. Für die in der Studie betrachteten Verfahren wäre ein Frachtkriterium oder alternativ ein Kriterium bei dem die P-Konzentration bezogen auf den Glührückstand angegeben wird, sowohl hinsichtlich der Rückgewinnung aus Schlamm, als auch der Rückgewinnung aus Asche dienlicher. Nach Ansicht der Autoren ist, sofern die AbfKlärV in der jetzigen Form gültig bleibt, die Wahlfreiheit nicht wirklich gegeben und es wird vermutlich in der Praxis vorwiegend der Aschepfad beschritten. Es sei darauf hingewiesen, dass ökologisch vorteilhafte und wirtschaftlich umsetzbare Verfahren mit geringeren Rückgewinnungsraten kaum Einsatz und Weiterentwicklung in Deutschland erfahren werden.
- **Minderungsmaßnahmen bzgl. Lachgasemissionen bei der Monoverbrennung durchsetzen:** Lachgasemissionen bei Verbrennungstemperaturen von 850 °C (stationäre Wirbelschicht und andere Verbrennungsverfahren bei entsprechender Verbrennungstemperatur) sind seit über 20 Jahren bekannt (ATV, 1996; Sängler et al., 2001; Svoboda et al., 2006) und konnten kürzlich erneut bestätigt werden (Stöcklein et al., 2017). Da in mittelfristiger Zukunft neue Monoverbrennungsanlagen geplant sind, bietet es sich an Minderungsmaßnahmen bzgl. Lachgasemissionen bereits bei der Planung neuer Monoverbrennungsanlagen durchzusetzen, da bei einer Nachrüstung mit einem höheren Aufwand zu rechnen ist. Im Vergleich zu den Lachgasemissionen der landwirtschaftlichen Klärschlammdüngung handelt es sich bei den Lachgasemissionen der Monoverbrennung um Punktquellen, welche gut behandelt werden können.
- **Das System Dünger-Boden-Pflanze besser verstehen und das erlangte Wissen in die Praxis umsetzen:** Wenn der Weg zur Ressourcensuffizienz und einem (teil-) geschlossenen P-Kreislauf beschritten werden soll, ist dies mit der Rückgewinnung und dem Recycling nicht getan. Die größten Nährstoffverluste (auch P-Verluste) sind nicht der Abwasserentsorgung sondern dem Ackerbau (d. h. der Düngemittelanwendung von organischen und mineralischen Düngern) zuzuschreiben (Leip et al., 2014; van Dijk et al., 2016). Diese Annahme wird durch die Normalisierung dieser Studie bestätigt (siehe Abbildung 5-14). Es ist daher essentiell Dünger dementsprechend zu modifizieren, sodass sie eine höhere Nutzungseffizienz aufweisen, und gleichzeitig Emissionen in die Atmosphäre (nur N-bedingt), sowie in die Hydrosphäre (N- und P-bedingt) zu minimieren. In diesem Kontext ist zu klären, in wieweit Rezyklate (wie z. B. Struvit oder thermische Rezyklate mit geringer Wasserlöslichkeit und hoher Pflanzenverfügbarkeit) möglicherweise geringere Nährstoffverluste als konventionelle Dünger aufweisen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Pauschalisierungen, wie z. B. die Phosphatrückgewinnung sei ökologisch besser zu bewerten als die konventionelle Phosphatdüngemittelproduktion oder Klärschlammdüngung oder umgekehrt i. d. R. nicht zutreffend sind. Jedoch ist die Kreislaufführung von Phosphat im Hinblick auf die Schonung natürlicher Ressourcen sehr positiv zu bewerten. Im konkreten Fall muss eine spezifische Einzelfallprüfung unter Berücksichtigung der lokalen Randbedingungen durchgeführt werden. Diese lokalen Randbedingungen sind innerhalb Deutschlands sehr unterschiedlich (u. a. Gebiete mit Nährstoffüberschüssen und -defiziten, urbane vs. rurale Gebiete, unterschiedlicher Fällmittel-Einsatz auf Kläranlagen), sodass die technische Phosphatrückgewinnung aus dem Abwasserpfad ökologisch und wirtschaftlich sinnvoll sein kann aber nicht muss. Insofern ist die Verpflichtung vieler Kläranlagen > 50.000 EW zur technischen Phosphatrückgewinnung unter Berücksichtigung der entsprechenden Vorgaben nicht zwingend mit einem Umweltentlastungspotential verbunden. Vielmehr wäre die gezielte Förderung von großtechnischen Umsetzungen (i. d. R. in Ballungsräumen oder Gebieten mit Nährstoffüberschüssen) ratsam, bei denen die beste Verhältnismäßigkeit zwischen Aufwendungen und Ertrag besteht.

Weder die Rückgewinnungsrate, noch eine Abreicherungsrate bzgl. der Phosphatkonzentration entscheiden über die Wirtschaftlichkeit, den ökologischen Fußabdruck und das Marktpotential des zu-

rückgewonnenen Produkts. Eine Anpassung der derzeitigen Vorgaben für die Implementierung vielfältiger Ansätze zur Phosphatrückgewinnung wünschenswert, da in der Studie gezeigt werden konnte, dass Verfahren mit geringeren Rückgewinnungsraten geringere ökologische Fußabdrücke und oft eine bessere Wirtschaftlichkeit bezogen auf das Produkt aufweisen. So stellt beispielsweise eine Kopplung von Nährstoff- und verstärkter Energierückgewinnung auf der Kläranlage einen wirtschaftlich gangbaren und ökologisch sinnvollen Weg dar, selbst wenn der Erlös für das entsprechende Phosphatrezyklat gering ist.

Hinsichtlich der konventionellen P-Düngemittelproduktion stellen die Gipshalden bzw. das Gipsmanagement ein meist lokales Umweltproblem in Drittländern dar. Mit Blick auf die Phosphatrückgewinnung lassen sich ökologische Nachteile, wie z. B. relevante Lachgasemissionen bei der Monoverbrennung mit relativ einfachen Maßnahmen reduzieren, sofern der Gesetzgeber dies verlangt. Als potentiell negative Umwelt- bzw. Gesundheitsfolgen sind hauptsächlich die mit der Düngemittelanwendung einhergehenden Emissionen aufzuführen. Diese hängen primär von der Verwendung der Produkte und den Produkteigenschaften ab und nicht von der Phosphatquelle bzw. den Aufwendungen und Emissionen bei der Produktion von Düngern.

11 Quellenverzeichnis

- Abdalbake, M., Shino, O., 2004. Removing the cadimium, arsenic and sulfate ions from wet process phosphoric acid. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 48, 63-71.
- AbfKlärV, 2017. Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung, in: Bundesministerium für Umwelt, N., Bau und Reaktorsicherheit (Ed.). *Bundesanzeigblatt Jahrgang 2017*, Bonn.
- Acron, 2016. Annual Report. JSC Acron, Moscow.
- Acron, 2018. In 2013, Acron Group has completed vertical integration in the phosphate sector, http://www.acron.ru/en/about_group/business_geography/mining/szfk/, Zugriff: 14.05.2018.
- agrarheute, 2018. Marktpreise Phosphordünger, <https://markt.agrarheute.com/duengemittel-4/phosphorduenger-21> , Zugriff: 21.03.2018.
- AGROLAB, 2017. Prüfbericht der Laboruntersuchen von Struvit aus Salzgitter, Kiel.
- Akkan, Z., Ottmans, J., Kalberlah, F., 2004. Literaturstudie zur Ermittlung des Depositionswertes von Dioxinen, Furanen und dioxinähnlichen PCB. Landesanstalt für Umwelttechnik Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- Alexy, R., Kumpel, T., Kummerer, K., 2004. Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere* 57, 505-512.
- Allison, J.D., Allison, T.L., 2005. Partition Coefficients for metals in surface water, soil, and waste, Washington D.C.
- Althaus, H.-J., Chudacoff, M., Hischier, R., Jungbluth, N., Osses, M., Primas, A., 2007. Life Cycle Inventories of Chemicals ecoinvent report No. 8, v2.0. Swiss Centre for Life Cycle Inventories (ecoinvent centre), Dübendorf.
- Amann, A., Zoboli, O., Krampe, J., Rechberger, H., Zessner, M., Egle, L., 2018. Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. *Resources, Conservation & Recycling* 130, 127-139.
- Andriamalala, A., Vieuble-Gonod, L., Dumeny, V., Cambier, P., 2018. Fate of sulfamethoxazole, its main metabolite N-ac-sulfamethoxazole and ciprofloxacin in agricultural soils amended or not by organic waste products. *Chemosphere* 191, 607-615.
- Asimov, I., 1959. Life's bottleneck. *The Magazine of Fantasy and Science Fiction* 95.
- Astley, V., 2010. Phosphogypsum and Pond waters, International Symposium on PG Utilization, Beijing.
- ATV, 1996. Klärschlamm 4. Auflage ed. Ernst & Sohn Verlag, Berlin.
- ATV, 2000. A131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Abwassertechnische Vereinigung e.V., Hennef.
- Audsley, E., Alber, S., Clift, R., Crettaz, P., Gaillard, G., Hausheer, J., Jolliett, O., Kleijn, R., Mortensen, B., Pearce, D., Roger, E., Teulon, H., Wiedema, B., van Zeijts, H., 1997. Harmonisation of Environmental Life Cycle Assessment for Agriculture - Final Report - Concerted Action AIR3-CT94-2028. European Commission DG VI Agriculture, Bedford.
- Barber, W.P., 2016. Thermal hydrolysis for sewage treatment: A critical review. *Water research* 104, 53-71.
- Bardtke, D., Müller, W.R., Schäfer, C., 1994. Untersuchungen zur Optimierung der Denitrifikation hinsichtlich der Entwicklung von elementarem Stickstoff und Distickstoffoxid (Lachgas) (Investigations to optimize denitrification concerning the formation of elementary nitrogen and dinitrogenmonoxide). Umweltbundesamt, Berlin.
- Baumgarten, A., Eder, A., Dersch, G., Großgut, G., Humer, F., Herndl, M., Katzlberger, C., Kumpan, M., Ladstetter, C., 2016. Verhalten von Uran aus Phosphat haltigen Düngern im System Boden-Wasser-Pflanze, Irdning-Donnersbachtal.

- Becker, P., 1989. Phosphates and Phosphoric Acid. Raw Materials, Technology and Economics of the Wet Process. Marcel Dekker Inc, New York.
- Beltz, K., Frankenfeld, K., Götzmann, K., 1975. Process for the extractive purification of phosphoric acid containing cationic impurities, in: United States Patent (Ed.). Chemische Fabrik Budenheim, Germany.
- Bergmann, A., Fohrmann, R., Weber, F.-A., 2011. Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, UBA Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Berliner Senat, 2007. Grundwasser in Berlin: Gesamtausgabe. Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt, Berlin.
- Bircher, S., Card, M.L., Zhai, G., Chin, Y.P., Schnoor, J.L., 2015. Sorption, uptake, and biotransformation of 17beta-estradiol, 17alpha-ethinylestradiol, zeranol, and trenbolone acetate by hybrid poplar. *Environmental Toxicology Chemistry* 34, 2906-2913.
- Biswas, S., Shapiro, C.A., Kranz, W.L., Mader, T.L., Shelton, D.P., Snow, D.D., Bartelt-Hunt, S.L., Tarkalson, D.D., van Donk, S.J., Zhang, T.C., Ensley, S., 2013. Current knowledge on the environmental fate, potential impact, and management of growth-promoting steroids used in the US beef cattle industry. *Journal of Soil and Water Conservation* 68, 325–336.
- BJC, 1998. Empirical Models for the Uptake of Inorganic Chemicals from Soil by Plants. Bechtel Jacobs Company LLC Oak Ridge.
- Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Schwertmann, U., Horn, R., Kögel-Knabner, I., Stahr, K., Auerswald, K., Beyer, L., Hartmann, A., Litz, N., 2002. Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, 15 ed. Spektrum, Heidelberg.
- BMEL, 2015. Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV). Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Bonn.
- Bourdat-Deschamps, M., Ferhi, S., Bernet, N., Feder, F., Crouzet, O., Patureau, D., Montenach, D., Moussard, G.D., Mercier, V., Benoit, P., Houot, S., 2017. Fate and impacts of pharmaceuticals and personal care products after repeated applications of organic waste products in long-term field experiments. *Science of the Total Environment* 607-608, 271-280.
- Brentrup, F., Pallière, C., 2014. Energy Efficiency and Greenhouse Gas Emissions in European Nitrogen Fertilizer Production and Use. *Fertilizers Europe*, Yara International.
- Budewig, S., 2014. DWA-Arbeitsgruppe BIZ-1.1 "Kläranlagen-Nachbarschaft": 26. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen - Phosphor im Visier. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 11/2014.
- CEPCI, 2017. Chemical engineering plant cost index (CEPCI). *Chemical Engineering* 164, 80.
- Checkoway, H., Heyer, N.J., Demers, P.A., 1996. An updated mortality follow-up study of Florida phosphate industry workers. *American Journal of Industrial Medicine*, 452-460.
- Checkoway, H., Mathew, R.M., Hickley, J.L., Shy, C.M., Harris, R.L.J., Hunt, E.W., Waldmann, G.T., 1985. Mortality among workers in the Florida phosphate industry. I. Industry-wide casue-specific mortality patterns. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 885-892.
- Chefetz, B., Mualem, T., Ben-Ari, J., 2008. Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73, 1335-1343.
- Chiao, F.F., Currie, R.C., McKone, T.E., 1994. Intermedia Transfer Factors for Conatminants Found at Hazardous Waste Sites. 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), Risk Science Programm (RSP) University of California, Davis.
- Christou, A., Karaolia, P., Hapeshi, E., Michael, C., Fatta-Kassinos, D., 2017. Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment. *Water research* 109, 24-34.

- Chu, H., Hosen, Y., Yagi, K., 2007. NO, N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes in winter barley field of Japanese Andisol as affected by N fertilizer management. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 330-339.
- Clever, L.H., 1987. Mercury in liquids, compressed gases, molten salts and other elements. Pergamon, Amsterdam.
- Cohen, Y., 2017. Persönliches Gespräch. Development Manager bei EasyMining Sweden, Berlin.
- Croset, P., Drissi, A., 2012. OCP : Anatomie d'une transformation radicale. *Le journal de l'école de Paris du management*, no 98, 22-29.
- Davis, J., Haglund, C., 1999. Life Cycle Inventory (LCI) of Fertiliser Production - Fertiliser Products Used in Sweden and Western Europe. SIK, Gothenburg.
- de Ruijter, R., 2015. From ash to fertilizer - The biggest step in P-Recycling so far, in: ESPP, E. (Ed.), European sustainable phosphorus conference 2, Berlin.
- Dehandschutter, B., Biermans, G., Pepin, S., Sonck, M., 2017. Radon in the NORM industry in Belgium. EU NORM symposium, National Physical Laboratory, Teddington.
- Delschen, T., Hembrock-Heger, A., Necker, U., 1996. Systematische Untersuchungen zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze auf der Lysimeteranlage Waldfeucht (1989-1994), Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze.
- DESTATIS, 2016a. Haushaltsübliche Kosten nach Tariftypen im Abwasserbereich, Wiesbaden.
- DESTATIS, 2016b. Produzierendes Gewerbe: Düngemittelversorgung - Wirtschaftsjahr 2015/2016. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.
- DESTATIS, 2017. Anteil des verbrannten Klärschlammes 2016 weiter gestiegen. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden.
- DESTATIS, 2018. Preise - Daten zur Energiepreisentwicklung (Lange Reihen von 01.2000 - 01.2018), Wiesbaden
- Dickson, J.S., 2015. EuroChem reveals phosphate expansion plans at Kovdor and beyond. *Industrial Minerals*.
- Dienemann, C., Utermann, J., 2012. Uran in Boden und Wasser, UBA Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlach.
- DKL Engineering Inc, 2017. Sulphuric Acid on the Web TM - Acid Plant Database, http://www.sulphuric-acid.com/sulphuric-acid-on-the-web/acid%20plants/Acid_Plant_Index.htm, Zugriff: 05.05.2017.
- Dodgen, L.K., Li, J., Parker, D., Gan, J.J., 2013. Uptake and accumulation of four PPCP/EDCs in two leafy vegetables. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* 182, 150-156.
- Donsimoni, M., Labaronne, D., 2014. L'OCP sur ses territoires, L'économie territoriale en questions. A. Silhem, J. Fontanel, B. Pecqueur, L'Harmattan, pp. 295-309.
- Drillia, P., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034-1044.
- Dünnebeil, A., 2018. Persönliches Gespräch. Geschäftsführer bei Pondus Verfahrenstechnik GmbH, Berlin.
- DüV, 2017. Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung - DüV). Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, Bonn.
- Düwel, O., Siebner, C.S., Utermann, J., Krone, F., 2007. Gehalte an organischer Substanz in Oberböden Deutschlands. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover.
- DWA, 2007. Merkblatt DWA-M 381 - Eindickung von Klärschlamm. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.

DWA, 2011. Merkblatt DWA-M 366 - Maschinelle Schlammentwässerung. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.

EC, 2007. Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volumen Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers. European Commission, Integrated Pollution Prevention and Control, Brussels.

ECHA, 2011. Guidance on information requirements and chemical safety assessment: Part B: Hazard assessment. European Chemicals Agency, Helsinki.

ECI, 2009. European Union Risk Assessment Report - Voluntary Risk Assessment of Copper, Copper II Sulphate Pentahydrate, Copper(I)oxide, Copper(II)oxide, Dicopper Chloride Trihydroxide - Chapter 3 - Environmental Exposure - Part 2. European Copper Institute, Brussels.

EEA, 2016. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook - 2016 - Part 3 D Crop production and agricultural soils. European Environmental Agency, Brussels.

EFMA, 2000a. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry - Booklet No. 4 of 8: Production of Phosphoric Acid. EFMA - European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels, Belgium.

EFMA, 2000b. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry - Booklet No. 7 of 8: Production of NPK Fertilizers by the Nitrophosphate Route. European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels, Belgium.

EFMA, 2000c. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry - Booklet No. 8 of 8: Production of NPK Fertilizers by the Mixed Acid Route. European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels, Belgium.

EFSA, 2008. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. European Food Safety Authority, Brussels.

EFSA, 2009. Scientific Opinion on Arsenic in Food - EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). European Food Safety Authority, Brussels.

Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., Zessner, M., 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. Science of the Total Environment 571, 522-542.

Egle, L., Rechberger, H., Zessner, M., 2014. Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Vienna.

Eionet, 2017. Submission under the United Nations Framework Convention on Climate Change and the Kyoto Protocol 2016 - National Inventory Report for the German Greenhouse Gas Inventory - 1990 - 2014. European Environment Information and Observation Network, <https://www.eionet.europa.eu>, Zugriff: 19.05.2017.

Engesser, B., 2011. Die Berücksichtigung des Einmischprozesses von Sickerwasser im Rahmen der bodenschutzrechtlichen Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Hannover.

ESA, 2000. Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Sulphuric Acid and Fertilizer Industries - Booklet No. 3 of 8: Production of Sulphuric Acid. European Sulphuric Acid Association (ESA), A sector group of CEFIC; EFMA - European Fertilizer Manufacturers' Association, Brussels.

EU, 1993. Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe, in: Rat der Europäischen Gemeinschaften (Ed.), 793/93, Brussels.

Eurochem, 2016. Annual Report 2016. Eurochem Group, Zug.

Eurostat, 2016. Electricity production, consumption and market overview Eurostat, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Electricity_production,_consumption_and_market_overview, Zugriff: 28.11.2016.

EUWID, 2017. Der Pilotbetrieb hat gezeigt, dass das Herauslösen von Phosphaten gut funktioniert, <https://www.euwid-wasser.de/news/wirtschaft/einzelansicht/Artikel/der-pilotbetrieb-hat-gezeigt-dass-das-herausloesen-von-phosphaten-gut-funktioniert.html>, Zugriff: 14.03.2018.

EUWID, 2018a. Entsorgungsengpässe bei Klärschlamm: BMU sieht keinen rechtlichen Änderungsbedarf, <https://www.euwid-wasser.de/news/politik/einzelansicht/Artikel/entsorgungsengpaesse-bei-klarschlamm-bmu-sieht-keinen-rechtlichen-aenderungsbefarf.html>, Zugriff: 21.11.2018.

EUWID, 2018b. VKU: Entsorgungsnotstand für Klärschlamm ist in einigen Regionen Deutschlands Realität, <https://www.euwid-wasser.de/news/politik/einzelansicht/Artikel/vku-entsorgungsnotstand-fuer-klarschlamm-ist-in-einigen-regionen-deutschlands-realitaet.html>, Zugriff: 15.07.2018.

Ewert, W., 2017. Persönliches Gespräch. Geschäftsführer Ewert Consult GmbH, Hamburg.

Ewert, W., Kalauch, B., 2018. Persönliches Gespräch. PCS, Hamburg.

Fehrenbach, H., Reinhardt, J., Pinnekamp, J., Everding, W., Gethke, K., Montag, D., Weinfurter, K., Sartorius, C., Von Horn, J., Felix, T., Gäth, S., Waida, C., 2011. Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. RWTH Aachen, Fraunhofer IME, Fraunhofer ISI, JLU Giessen.

Figuerola-Diva, R.A., Vasudevan, D., MacKay, A.A., 2010. Trends in soil sorption coefficients within common antimicrobial families. *Chemosphere* 79, 786-793.

Fixen, P., Brentrup, F., Bruulsema, T., Garcia, F., Norton, R., Zingor, S., 2014. Nutrient/Fertilizer Use Efficiency: Measurement, Current Situation and Trends, in: Drechsel, P., Patrick, H., Magen, H., Mikkelsen, R., Wichelns, D. (Eds.), *Managing Water and Fertilizer for Sustainable Agricultural Intensification*. International Fertilizer Industry Association, International Water Management Institute, International Plant Nutrition Institute, International Potash Institute, Paris.

Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Dones, R., Heck, T., Hellweg, S., Hischer, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., 2005. The ecoinvent database: Overview and methodological framework, *International Journal of Life Cycle Assessment*, pp. 3-9.

Fuchs, S., Scherer, U., Wander, R., Behrendt, H., Venohr, M., Opitz, D., Hillebrand, T., Marscheider-Weidemann, F., 2010. Berechnung von Stoffeinträgen in die Fließgewässer Deutschlands mit dem Modell MONERIS. Nährstoffe, Schwermetalle und Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe UFOPLAN. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Gilbertson, T.J., Hornish, R.E., Jaglan, P.S., Koshy, K.T., Nappier, J.L., Stahl, G.L., Cazars, A.R., Nappier, J.M., Kubicek, M.F., Hoffman, G.A., Hamlow, P.J., 1990. Environmental fate of ceftiofur sodium, a cephalosporin antibiotic. Role of animal excreta in its decomposition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38, 890 - 894.

Giradi, C., Greve, J., Lamshöft, M., Kaestner, M., 2011. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of hazardous materials* 198, 22-30.

Goedkoop, M.J., Heijungs, R., Huijbregts, M.A.J., De Schryver, A., Struijs, J., Van Zelm, R., 2009. ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. Ministerie Van Volkshuisvesting, Den Haag.

Google, 2018. Google-Maps, maps.google.de, Zugriff: 08.02.2018.

Gras, B., Jaegerm, C., Sivers, S., 2000. Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Oberböden Hamburgs. *Umweltchemical Ökotoxikology* 12 (2), 75 - 82.

Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T., Chefets, B., 2013. Biodegradability of pharmaceutical compounds in agricultural soils irrigated with treated wastewater. *Environmental Pollution* 185, 168 - 177.

Grupa Azoty, 2017. Grupa Azoty Police resolves its business issues in Africa <http://tarnow.grupaazoty.com/en/wydarzenia/sprawy-afrykanskie.html>, Zugriff: 21.03.2017.

GSK, 2013. Safety Data Sheet. GlaxoSmithKline (GSK).

Gysin, A., 2017. Persönliches Gespräch. Business Development Europe bei Ostara Nutrient Recovery Technologies, Berlin, London.

Hauenstein, M., Goldschmitt, M., Messerschmidt, K., 2008. Hintergrundwerte der Böden von Rheinland-Pfalz. Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Mainz.

Health Canada, 2010. Non-Carcinogen Tolerable Daily Intake (TDI) Values from Health Canada. Health Canada.

Hennecke, D., Becker, R.-A., 2011. Expositionsbeurteilung und Beurteilung des Transfers von Dioxinen, dioxinähnlichen PCB und PCB – Literaturstudie, UBA Texte. JLU Giessen, Fraunhofer IME, Dessau-Roßlau.

Hermann, L., Orth, A., 2014. Potential of CFB Processes for Cadmium Removal from Phosphate Rock, 11th International Conference on Fluidized Bed Technology. Jinghai Li, Fei Wei, Xiaojun Bao, Wei Wang (editors), Chemical Industry Press, Beijing, pp. 535-540.

Hermann, L., Schipper, W., Langeveld, K., Reller, A., 2014. Processing node: what improvements for what product, in: R.W. Scholz, A.H.R., F.S. Brand, D.T. Hellums, A.E. Ulrich (Ed.), Sustainable phosphorus management: A global transdisciplinary roadmap. Springer Netherlands, Dordrecht.

Hermann, T., Goldau, K., 2004. Daten zur Anlagentechnik und zu den Standorten der thermischen Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Broschüren. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Herrmann, L., 2017. Persönliches Gespräch. Senior Researcher Proman Consulting, Berlin.

Herter, U., Külling, D., 2001. Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft - Teil 1: Grobbeurteilung. Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau Zürich.

Herwijnen, R.v., Verbruggen, E.M.J., 2014. Water quality standards for uranium: Proposal for new standards according to the Water Framework Directive. National Institute for Public Health and the Environment, Bilthoven.

Herzel, H., 2014. Assessment of first thermochemical SUSAN plant: Report on operation and mass balance (unveröffentlicht), Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.

Hilton, J., 2013. What is Comprehensive Extraction. Colegio de Ingenieros de Chile, IAEA/ UNECE/ CYTED UNFC Workshop, Santiago de Chile.

HLNUG, 2013. PAK-Depositionsmessprogramm 2013.

Hornburg, V., Brümmer, G.W., 1989. Untersuchung zur Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden, Mitteilungen der Bodenkundlichen Gesellschaft, pp. 727 -732.

Huber, M.L., Laesecke, A., Friend, D.G., 2006. Correlation for the Vapor Pressure of Mercury. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (21), 7351-7361.

Hüer, L., 2015. Thermische Hydrolyse mit dem Lysotherm Verfahren - Praxisbeispiel Kläranlage Lingen, in: DWA (Ed.), 9. Klärschlammstage, Potsdam.

Hüer, L., Siemen, S., 2017. Persönliches Gespräch. Betreiber Kläranlage Lingen, Lingen.

IAEA, 2013. Radiation protection and management of norm residues in the phosphate industry. International Atomic Energy Agency, Wien.

IARC, 2014. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Outdoor air pollution. Volume 109. International Agency for Research on Cancer, Lyon.

IAT, 2014. Klärwert Göppingen: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm - eine Machbarkeitsstudie. iat - Ingenieurberatung GmbH, Göppingen.

ICL, 2016a. Corporate Responsibility Report. ICL Group, Tel-Aviv.

ICL, 2016b. ICL Annual Report. ICL Group, Tel-Aviv.

IFA, 2016. International Fertilizer Association,

https://www.fertilizer.org/En/Statistics/PIT_Excel_Files.aspx, Zugriff: 15.04.2018.

IHCP, 2003a. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part II: Environmental Risk Assessment. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2003b. Technical Guidance Document on Risk Assessment - Part III: Use of (Quantitative) Structure Activity Relationships, Use Categories & Risk Assessment Report Format. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2005. European Union Risk Assessment Report - Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate and potassium dichromate. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2007. European Union Risk Assessment Report - Cadmium oxide and cadmium metal - Part I - Environment. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2008a. European Union Risk Assessment Report - Coal-tar pitch, High Temperatur - Risk Assessment. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2008b. European Union Risk Assessment Report - Lead metal, lead oxide, lead tetroxide, lead stabiliser compounds - Exposure assessment. European Union - Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2008c. European Union Risk Assessment Report - Nickel. Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IHCP, 2010. European Union Risk Assessment Report - Zinc. Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg.

IPCC, 2006. Chapter 5: Incineration and open burning of waste, in: Guendehou, S.G.H., Koch, M., Hockstad, L., Pipatti, R., Yamada, M. (Eds.), IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 5: Waste, Hayama.

IPCC, 2007. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, Geneva.

ISO 14040, 2006. Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and framework. International Standardisation Organisation, Geneva.

ISO 14044, 2006. Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. International Standardisation Organisation, Geneva.

IUPAC, 2016. Atomic weights of the elements 2013 IUPAC Technical Report, pp. 265–291.

IVA, 2016. Wichtige Zahlen - Düngemittel - Produktion, Markt, Landwirtschaft - 2015-2016. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt am Main.

Jäger, U., Thorwarth, H., Acuna-Caro, C., Scheffknecht, G., 2006. Verhalten von Quecksilber und seinen Verbindungen in staubhalten Rauchgasen. Universität Stuttgart - Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen.

Janssen, R.P.T., Peijnenburg, W.J.G.M., Posthuma, L., Hoop, M., A.G.T.van den, 1997. Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. Environmental Toxicology and Chemistry 16, 2470 - 2478.

Kibbey, T.C.G., Paruchuri, R., Sabatini, D.A., Chen, L., 2007. Adsorption of Beta Blockers to Environmental Surfaces. Environmental Science & Technologie 41, 5349 - 5356.

Kijkowska, R., Pawlowska-Kozinska, D., Kowalski, Z., Jodko, M., Wzorek, Z., 2002. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals. Separation and Purification Technology 28, 197-205.

- Kim, S., Thiessen, P.A., Bolton, E.E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B.A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J., Bryant, S.H., 2016. PubChem Substance and Compound databases. *Nucleic acids research* 44, D1202-1213.
- Klöppfer, W., 2012. Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien - Physikalisch-chemische Grundlagen. WILEY-VCH, Frankfurt am Main.
- Knörle, U., Buchmüller, M., Hüer, L., 2016. Betriebserfahrungen mit der thermischen Schlammdeintegration auf der Kläranlage Lingen/Ems. KA - Abwasser, Abfall 63, 193-201.
- Knuuttila, S., 2014. Phosphorus discharges at Yara Finland's Uusikaupunki site. HELCOM, Helsinki.
- Koba, O., Golovko, O., Kodesova, R., Klement, A., Grabic, R., 2016. Transformation of atenolol, metoprolol, and carbamazepine in soils: The identification, quantification, and stability of the transformation products and further implications for the environment. *Environmental Pollution* 218, 574-585.
- Koch, M., Adam, C., Krüger, O., 2017. Untersuchung der Anwendbarkeit der im Rahmen des CEN-Projekts HORIZONTAL entwickelten Analyseverfahren auf Düngemittel und Klärschlamm/-aschen. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin.
- Kodesova, R., Grabic, R., Kocarek, M., Klement, A., Golovko, O., Fer, M., Nikodem, A., Jaksik, O., 2015. Pharmaceuticals' sorptions relative to properties of thirteen different soils. *Science of the Total Environment* 511, 435-443.
- Kopp, J., 2016. Eindicken, Konditionieren, Entwässern kommunaler Klärschlämme. Kläranlagen Beratung Kopp.
- Kratz, S., Schick, J., Schnug, E., 2016. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. *Science of the Total Environment* 542, 1013-1019.
- Kraus, F., 2015. Phosphorus recovery from wastewater – Risk assessment for recycling in agriculture, Fachgebiet Bodenkunde. Technische Universität Berlin, Berlin.
- Kraus, F., Kabbe, C., 2016. Klärschlamm: Phosphorstrategie infolge neuer rechtlicher Regelungen, DWA: Klärschlammbehandlung, Wasserwirtschafts-Kurs P/4 mit begleitender Fachausstellung. DWA, Kassel, pp. 50-70.
- Kraus, F., Seis, W., 2015. P-REX: D 9.1 Quantitative risk assessment of potential hazards for humans and the environment: quantification of potential hazards resulting from agricultural use of the manufactured fertilizers. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH Berlin.
- Kraus, F., Seis, W., Remy, C., Güell, I.J., Espí, J.J., Clarens, F., 2016. DEMOWARE - D 3.2 Show case of the environmental benefits and risk assessment of reuse schemes. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH Berlin.
- Krüger, O., Adam, C., 2014. Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik, UBA Texte. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Kühnen, V., Goldbach, H.E., 2004. Schwermetallbilanzen verschiedener Betriebstypen: Eintragswege, Flüsse, Minderungspotential. Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- LABO, 2003. Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. Beschlussfassung der 33. StAA4-Sitzung 29./30. Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, p. 58.
- Lai, K.M., Johnsson, K.L., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2000. Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems. *Environmental Science & Technologie* 34, 3890 - 3894.
- Landbank, 1994. The Phosphate Report. A Life Cycle Study to Evaluate the Environmental Impact of Phosphates and Zeolite A-PCA as Alternative Builders in UK Laundry Detergent Formulations. Landbank Environmental Research & Consulting, London.

- Langeveld, C.P., 2015. Schriftliche Mitteilung. Vice President Of Business Development bei ICL Group.
- Langeveld, C.P., 2017. Schriftliche Mitteilung. Vice President Of Business Development bei ICL Group.
- Langeveld, C.P., 2018. Persönliches Gespräch. Vice President Of Business Development bei ICL Group, Amsterdam.
- LANUV, 2017. Jahresmittelwerte der PCDD/PCDF - Deposition in NRW ab 1992
https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/immissionen/ber_trend/Deposition-Trend_bis_2016-PCDD_PCDF_PCB.pdf, Zugriff: 15.03.2017.
- LAWA, 2005. Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin.
- LAWA, 2015. Hydrogeochemische Hintergrundwerte im Grundwasser und ihre Bedeutung für die Wasserwirtschaft. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser Berlin.
- LAWA, 2017. Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser: Aktualisierte und überarbeitete Fassung 2016. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser Berlin.
- Lebek, M., Hanßen, H., 2017. P-Recycling aus Klärschlammaschen in Hamburg nach dem REMONDIS TetraPhos-Verfahren. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Hamburg.
- Lee, J.E., Rahman, M.M., Ra, C.S., 2009. Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. Journal of Hazardous Materials 169, 801-807.
- Leip, A., Weiss, F., Lesschen, J.P., Westhoek, H., 2014. The nitrogen footprint of food products in the European Union. Journal of Agricultural Science 152, 20-33.
- Lengemann, A., 2017. Persönliches Gespräch. Ingenieur Berliner Wasser Betriebe, Berlin.
- Lengemann, A., 2018. Persönliches Gespräch. Ingenieur Berliner Wasser Betriebe, Berlin.
- LfU, 2011. Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden. Bayerisches Landesamt für Umwelt Augsburg.
- LfU, 2015. Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen – Abschlussbericht. Bayerisches Landesamt für Umwelt Augsburg.
- Lin, K., Gan, J., 2011. Sorption and degradation of wastewater-associated non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics in soils. Chemosphere 83, 240-246.
- Lisiansky, L., Baker, M., Larmour-Ship, K., Elyash, O., 2015. A Tailor Made Approach for the Beneficiation of Phosphate Rock, Beneficiation of Phosphates VII Engineering Conferences International, Melbourne.
- Liu, J.B., 2000. Study on regulations that harmful elements are absorbed in soil-crop (rice, wheat) system in the four sorts of irrigation fields in the suburb of Zhengzhou city. Henan Agricultural University, Zhengzhou.
- Lloyd, M., Stana, R., 2007. Stack Free by 53. American Institute of Chemical Engineers - Central Florida Section, Lakeland.
- LUBW, 2003. Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs, Bodenschutz 14. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LVLf, 2008. Richtwerte für die Untersuchung und Beratung sowie zur fachlichen Umsetzung der Düngeverordnung Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung Potsdam.
- LWK NS, 2018. Mindestwerte für die Wirkung des Stickstoffs in organischen Nährstoffträgern. Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Oldenburg.
- Lycke, D., Morgenschweis, C., Prasad, R., Meilenkamp, R., Steensma, W., 2017. Combining Phosphorus Recovery and Ammonia Removal in the Ozmet.Amersfoort Project. Ostara, SWECO Nederland bv, Waterschap Vallei en Veluwe.

- Malchi, T., Maor, Y., Tadmor, G., Shenker, M., Chefetz, B., 2014. Irrigation of root vegetables with treated wastewater: Evaluating uptake of pharmaceuticals and the associated human health risks. *Environmental Science & Technology* 48, 9325–9333.
- Mao, X.Y., Sun, K.J., Wang, D.H., Liao, Z.W., 2005. Controlled-release fertilizer (CRF): A green fertilizer for controlling non-point contamination in agriculture. *Journal of Environmental Sciences* 17, 181-184.
- Marsoni, M., De Mattia, F., Labra, M., Bruno, A., Bracale, M., Vannini, C., 2014. Uptake and effects of a mixture of widely used therapeutic drugs in *Eruca sativa* L. and *Zea mays* L. plants. *Ecotoxicology and environmental safety* 108, 52-57.
- Mastrandrea, M.D., Field, C.B., Stocker, T.F., Edenhofer, O., Ebi, K.L., Frame, D.J., Held, H., Kriegler, E., 2010. Guidance Note for Lead Authors of the IPCC Fifth Assessment Report on Consistent Treatment of Uncertainties. Intergovernmental Panel on Climate Change Stanford.
- Mertsch, V., Herbst, H., Alt, K., 2013. Kosten der Elimination von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen (Costs of elimination of trace substances in municipal wastewater treatment plants), Essener Tagung 2013. RWTH Aachen, Aachen.
- Meyer, C., 2018. Telefonisches Gespräch. Wissenschaftlicher Mitarbeiter Universität Stuttgart.
- Miehe, U., Stüber, J., Remy, C., Langer, M., Godehardt, M., Boulestreau, M., 2013. Oxeram 2: Optimization of flocculation for tertiary filtration processes and evaluation of sustainability of tertiary wastewater treatment. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Berlin.
- MLUL, 2000. Rahmenempfehlungen zur Düngung 2000 im Land Brandenburg. Ministerium für Landwirtschaft Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg, Potsdam.
- Moerman, W., 2012. Telefonisches Gespräch. NuReSys.
- Mohn, E., Schönberger, H., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W., Poppe, B., 2017. Pilotanlage (AVZ Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm. Abwasserzweckverband Raum Offenburg, Offenburg.
- Mousa, M.A., Gado, H.S., Abdelfattah, M.M.G., Madi, A.E., Taha, M.H., Roshdy, O.E., 2013. Removal of Uranium from Crude Phosphoric Acid by Precipitation Technique. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications* 46 (5), 38-47.
- MRI, 2008. Ergebnisbericht Teil 2 - Nationale Verzehrsstudie II - Die bundesweite Befragung zur Ernährung von Jugendlichen und Erwachsenen. Max Rubner-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Karlsruhe.
- Müller, P., 2016. N2O-Vernichtung bei der Schlammverbrennung der ARA Rhein AG. ARA Rhein Ag, Pratteln, Schweiz.
- MUNLV, 1999. Handbuch Energie in Kläranlagen Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf.
- Nace, T., 2016. Massive Sinkhole Leaks Radioactive Water Into Florida's Aquifer, <https://www.forbes.com/sites/trevornace/2016/09/23/massive-sinkhole-leaks-radioactive-water-into-floridas-aquifer/#619e4db95ed8>, Zugriff: 23.09.2017.
- Naidu, R., Smith, E., Owens, G., Bhattacharya, P., Nadebaum, P., 2006. Managing Arsenic in the environment: From soil to human health. CSIRO Publishing, Clayton.
- Nättorp, A., Remmen, K., 2015. P-REX: D 10.1 Life Cycle Cost analysis of P recovery paths: conclude on the trade-off between costs and environmental performances for each technology. Fachhochschule Nordwestschweiz Basel.
- Nemecek, T., Kägi, T., 2007. Life Cycle Inventories of Agricultural Production Systems, ecoinvent report, v2.0. Swiss Centre for Life Cycle Inventories (ecoinvent centre), Dübendorf.
- NIH, 2004. PubChem Database. National Instituts of Health, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, Zugriff: 01.08.2017.

- Ober, J.A., 2002. Materials Flow of Sulfur. U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston.
- OCP, 2013. Sustainability Report - People, Planet, Phosphate. OCP Group, Casablanca.
- OCP, 2016. Annual Report. OCP Group, Casablanca.
- Ortwein, B., 2018. Persönliches Gespräch. Sales Manager bei CNP, Hamburg, Berlin.
- Patyk, A., Reinhardt, G., 1997. Düngemittel - Energie- und Stoffstrombilanzen. Springer Verlag, Wiesbaden.
- Pérez-López, R., Macias, F., Ruiz-Cánovas, C., Migue-Sarmiento, A., Pérez-Moreno, S.M., 2016. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures. *Science of the Total Environment* 553, 42-51.
- Peters, U., Schückes, M., 2016. Vorstellung des RWE-Vorhabens: Klärschlamm-Lagerhalle Knapsacker Hügel, Stadt Hürth. Sitzung des Ausschusses für Bauen, Verkehr und Umwelt, Stadt Frechen, 06.10.2016.
- Phosagro, 2016. Annual Report. Phosagro AG, Moscow.
- Prasad, R., 2011. Development of factored cost estimates - as applied in engineering, procurement, and construction for the process industries. AACE® International Recommended Practice 59R-10.
- Prayon, 2017. Dihydrate, <http://www.prayon.com/en/our-activities/technologies/dihydrate.php>, Zugriff: 07.02.2018.
- Preisig, W., Bühler, A., 2015. Lachgas-Reduktion Schlammverbrennungsanlage REAL Abwasser, WASCAM AG, Emmen.
- Rahman, M.M., Liu, Y., Kwag, J.-H., Ra, C., 2011. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *Journal of Hazardous Materials* 186, 2026-2030.
- Räike, A., Koskela, J., Knuuttila, S., Lehtoranta, J., Pitkänen, H., Risto, M., Vuorinen, J., 2015. Joint Polish-Finnish sampling of surface waters around the phosphogypsum waste stacks in Gdańsk and Police from 1 to 3 July 2013. Finnish Environment Institute, Helsinki.
- ReCiPe, 2012. ReCiPe 2008 Version 1.08 - Characterization factors belonging to the report, from excel-file "ReCiPe108.xlsx".
- ReCiPe, 2015. Normalization factors for Europe, from "excel-file ReCiPe111.xls".
- Reinhardt, J., Fehrenbach, H., Montag, D., Everding, W., Malms, S., Pinnekamp, J., Arnold, U., Trimborn, M., Goldbach, H., Klett, W., Lammers, T., 2014. Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz, in: Umweltbundesamt (Ed.), UBA-FB-002120. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- Remy, C., 2010. Life Cycle Assessment of conventional and source-separation systems for urban wastewater management, Fakultät III - Prozesswissenschaften. TU Berlin.
- Remy, C., Diercks, K., 2016. POWERSTEP: D 3.1 Best practices for improved sludge digestion, report in the POWERSTEP project. Kompetenzzentrum Wasser gGmbH, Berlin.
- Remy, C., Jossa, P., 2015. P-REX: D 9.2 Comparative, technology-specific Life Cycle Assessment (LCA) of recovery paths: quantification of real environmental impacts of the technologies, and recommendations for optimization. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH Berlin.
- Revitt, D.M., Balogh, T., Jones, H., 2015. Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils *Journal of Soils and Sediments* 15, 594 - 606.
- Rivas, M.d.C., 2005. Interactions between soil uranium contamination and fertilization with N, P and S on the uranium content and uptake of corn, sunflower and beans, and soil microbiological parameters. Institute of Plant Nutrition and Soil Science, Braunschweig.

- Römer, W., 2013. Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall 13, 202-215.
- Ronchetti, C., Bienz, P., Pridal, R., 2002. Ökobilanz Klärgasverstromung. Bundeamt für Energie Bern.
- Rosenbaum, R.K., Bachmann, T.M., Gold, L.S., Huijbregts, M.A.J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H.F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T.E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., Hauschild, M.Z., 2008. USEtox - the UNEP - SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. Int J Life Cycle Ass 13, 532-546.
- Roth, N., FitzGerald, R., 2015. Human and environmental impact of uranium derived from mineral phosphate fertilizers. Swiss Centre for Applied Human Toxicology, Basel.
- Saez, S., 2017. Toxic trouble: Huelva's radioactive waste. Deutsche Welle, <http://www.dw.com/en/toxic-trouble-huevas-radioactive-waste/a-38797446>, Zugriff: 15.01.2018.
- Samet, J.M., 2014. Human Health Considerations Related to the Siting and Operation of an Open-Pit Phosphate Mine at Sdeh Barrir. Ministry of Health in Israel, Jerusalem.
- Sänger, M., Werther, J., Ogada, T., 2001. NOx and N2O emission characteristics from fluidised bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. Fuel 80, 167-177.
- Sattouf, M., 2007. Identifying the Origin of Rock Phosphates and Phosphorus Fertilisers Using Isotope Ratio Techniques and Heavy Metal Patterns, Fakultät für Lebenswissenschaften. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden, and Organic Matter. Environmental Science & Technology 34, 1125 - 1131.
- Schaaf, T., 2017. Persönliches Gespräch. Berlin, Frankfurt.
- Schäfer, A., 2017. Persönliches Gespräch. Betriebsleiter bei Hamburg Wasser, Hamburg.
- Scholz, R.W., Wellmer, F.-W., 2015. Losses and use efficiencies along the phosphorus cycle. Part 1: Dilemmata and losses in the mines and other nodes of the supply chain. Resources, Conservation and Recycling 105, 216-234.
- Schütze, G., Farret, R., Hettelingh, J.-P., Spranger, T., 2003. Expert Meeting on Critical Limits for Heavy Metals and Methods for their Application, in: Umweltbundesamt (Ed.), UBA Texte, Berlin.
- Serkiz, S.M., Johnson, W.H., 1994. Uranium geochemistry in soil and groundwater at the F and H seepage basins (U). Westinghouse Savannah River Company, U.S. Department of Energy, Aiken.
- Seth, R., MacKay, D., Muncke, J., 1999. Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals. Environmental Science & Technology 33, 2390 - 2394.
- Sheppard, S.C., Evenden, W.G., 1988. The assumption of linearity in soil and plant concentration ratios: An experimental evaluation. Journal of Environmental Radioactivity 7, 221 - 247.
- Sheppard, S.C., Sheppard, M.I., Gallerand, M.-O., Sanipelli, B., 2005. Derivation of ecotoxicity thresholds for uranium. Journal of Environmental Radioactivity 79, 55-83.
- Siemers, J.-C., 2016. Persönliches Gespräch. Betriebsleiter bei SE|BS, Braunschweig.
- Six, J., 2018. Persönliche Mitteilung an UBA (P. Heidecke).
- Six, J., Lehrmann, F., 2016. Thermische Klärschlammverwertung in Deutschland - Eine Bestandsaufnahme und ein Blick in die Zukunft für den Aufbau weiterer Kapazitäten. KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall 10/2016, 878-885.
- Skowrońska, M., Filipek, T., 2014. Life cycle assessment of fertilizers: A review. International Agrophysics 28, 101-110.

- Société Chimique de France, 2010. Société Chimique de France, Archive, http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/archives/donnees%208eme%20edition%202005_13/mine/acph/texacph.htm, Zugriff: 07.02.2018.
- Sones, M., 2017. Acid leaks found at Dead Sea chemical site, Arutz Sheva 7 - Israel National News, Beit El.
- Sponagel, H., Grottenthaler, W., Hartmann, K.J., Hartwich, R., Janetzko, P., Joisten, H., 2005. Bodenkundliche Kartieranleitung: Mit 103 Tabellen, 5., verb. und erw. Aufl. ed. Schweizerbart, Stuttgart.
- SRC, 2013. PHYSPROP Database, <https://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html>, Zugriff: 16.03.2017.
- Stäb, J., 2011. Persistente organische Spurenstoffe in Kompost und Rückständen der Biomassevergärung - Belastungssituation, Abbau und Bewertung, Fakultät Chemie. Universität Stuttgart, Stuttgart.
- Stamen, 2018. <http://maps.stamen.com/toner/#12/37.7706/-122.3782>, Zugriff: 28.06.2018.
- Staub, M., 2018. Schriftliche Mitteilung. Geschäftsführer bei TVF Waste Solutions GmbH.
- Stenzel, F., Dexheimer, K., 2017. Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen: (unveröffentlicht). Fraunhofer UMSICHT Wessling GmbH.
- Stockhoff, P., 2017. Persönliches Gespräch. Ingenieur Thyssenkrupp Industrial Solutions AG, Marrakesch.
- Stöcklein, F., Tebert, C., Töfge, K., 2017. Evaluation und Minderung klimarelevanter Gase aus Abfallverbrennungsanlagen, FKZ 3714 42 313 3. Müller BBM GmbH, Ökopool GmbH, Umweltbundesamt.
- Sulfuric Acid Today, 2016. Fertilizer giant OCP integrates growth with environmental, social stewardship. Sulfuric Acid Today, 7-9.
- Svoboda, K., Baxter, D., Martinec, J., 2006. Nitrous oxide emissions from waste incineration. Chemical Papers 60, 78-90.
- Tebaay, R.H., Welp, G., Brümmer, G.W., 1993. Gehalte an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde 156, 1 - 10.
- Terrab, M., 2014. World's largest exporter of phosphate undergoes major transformation, <https://www.youtube.com/watch?v=41ORMwrGoqU>, Zugriff: 13.04.2018.
- Tomiyasu, T., Matsuo, T., Miyamoto, J., Imura, R., Anazawa, K., Sakamoto, H., 2005. Low level mercury uptake by plants from natural environments-mercury distribution in Solidago altissima L.-. Environmental science 12, 231-238.
- TrinkwV, 2016. Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBl. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 3. Januar 2018 (BGBl. I S. 99) geändert worden ist.
- TSI, 2016. Where does sulphur come from? The Sulphur Institute.
- Tunks, D.S., 2010. DAP Plant Optimization, Clearwater Convention, Clearwater.
- Tyler, G., Olsson, T., 2001. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. European Journal of Soil Science 52, 151-165.
- UBA, 2007. Merkblatt über die besten verfügbaren Techniken für die Herstellung Anorganischer Grundchemikalien: Ammoniak, Säuren und Düngemittel, Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

UBA, 2014. Novellierung der Düngeverordnung - Kurzstellungnahme der Kommission Landwirtschaft beim Umweltbundesamt UBA Position. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

UBA, 2016. Depositions-Messprogramm, in: Umweltbundesamt (Ed.).

UBA, 2017. Dioxine und dioxinähnliche PCB in Umwelt und Nahrungsketten, UBA Hintergrund. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

UQN, 2013. Richtlinie 2013/39/EU Des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12 August 2013, 2013/39/EU. Europäische Union, Brüssel.

US EPA, 1996. AP-42 Section 5.11 - Phosphoric Acid, Background Report U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.

US EPA, 1999. Understanding variation in partition coefficient, K_d , values - Volume II: Review of geochemistry and available K_d values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium, and Uranium. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C.

US EPA, 2009. Integrated Science Assessment for Particulate Matter (final report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

US EPA, 2015. Mosaic Fertilizer, LLC Settlement, Enforcement. U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

US EPA, 2018. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). U.S. Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>, Zugriff: 02.03.2017.

US GS, 2005. Sulfur End-Use Statistics. U.S. Geological Survey, Reston.

US GS, 2018. Phosphate Rock. U.S. Geological Survey, Reston.

Utermann, J., Fuchs, M., Düwel, O., 2008. Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht. Bundestanalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

Utermann, J., Meyenburg, G., Altfelder, S., Gäbler, H.-E., Duijnisveld, W.H.M., Bahr, A., Streck, T., 2005. Entwicklung eines Verfahrens zur Quantifizierung von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser auf Grundlage chemischer und physikalischer Pedotransferfunktionen. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hg.) Hannover.

van Dijk, K.C., Lesschen, J.P., Oenema, O., 2016. Phosphorus flows and balances of the European Union Member State. Science of The Total Environment 542, 1078–1093.

van Leeuwen, C.J., Vermeire, T.G., 2007. Risk Assessment of Chemicals - An Introduction. Springer Netherlands, Dordrecht.

Vasudevan, D., Bruland, G.L., Torrance, B.S., Upchurch, V.G., MaxKay, A.A., 2009. pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. Geoderma 151, 68 - 76.

VDI, 2012. VDI-Richtlinie 4600: 2012-01: Kumulierter Energieaufwand - Begriffe, Berechnungsmethoden Beuth Verlag, Berlin.

VDLUFA, 2000. Bestimmung des Kalkbedarfs von Acker- und Gründlandböden. Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V., Speyer.

Walters, E., McClellan, K., Halden, R.U., 2010. Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. Water research 44, 6011-6020.

Wang, S., Wu, W., Liu, F., Liao, R., Hu, Y., 2017. Accumulation of heavy metals in soil-crop systems: a review for wheat and corn. Environmental Science and Pollution Research 24, 15209-15225.

- Watson, I., van Straaten, P., Katz, P., Bouw, L., 2014. What mining to what costs and benefits?, in: Scholz, R.W., Roy, A.H., Brand, F.S., Hellums, D.T., Ulrich, A.E. (Eds.), Sustainable phosphorus management: A global transdisciplinary roadmap. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E., Weideman, B., 2016. The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology, *Int J Life Cycle Ass*, pp. 1218–1230.
- Wetterkontor, 2017. Wetter in Deutschland, <https://www.wetterkontor.de>, Zugriff: 09.01.2018.
- WHO, 2006. Air Quality Guidelines; Global Update 2005 - Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. World Health Organization, Copenhagen.
- WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality: Fourth Edition. World Health Organisation.
- WHO, 2013. Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP. World Health Organization, Copenhagen.
- Wicht, H., 1996. N₂O-Emissionen durch den Betrieb biologischer Kläranlagen Institut für Siedlungswasserwirtschaft. TU Braunschweig, Braunschweig, p. 189.
- Wiesenberger, H., 2002. State-of-the-art for the production of fertilizers with regard to the IPCC-Directive, Monographien. Umweltbundesamt Österreich, Wien.
- Wiesenberger, H., Kirchner, J., 2001. Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPCC-Richtlinie, Monographien. Umweltbundesamt Österreich, Wien.
- Wijk, D.v., 2004. Euro Chlor: Combining it all: Mercury risk assessment - local WCC Science Ambassador Programme, Buenos Aires.
- Wild, S.R., Berrow, M.L., Jones, K.C., 1991. The persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended agricultural soils. *Environmental Pollution* 72, 141 - 157.
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1993. Biological and abiotic losses of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) from soils freshly amended with sewage sludge. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 5 - 12.
- Wilken, V., Gerhardt, A., Rastetter, N., Stemann, J., 2015a. P-REX: D 8.1 Quantification of nutritional value and toxic effects of each P recovery product. Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin Berlin.
- Wilken, V., Zapka, O., Muskolus, A., 2015b. P-REX: Product quality: fertilizing efficiency, results of pot and field tests. Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin Berlin.
- Williams, R.J., Jürgens, M.D., Johnson, A.C., 1999. Initial predictions of the concentrations and distribution of 17 β -oestradiol, oestrone and ethinyl oestradiol in 3 English rivers. *Water research* 33, 1663–1671.
- Worldbank, 2017. Cereal yield. The World Bank, <https://data.worldbank.org/indicator/AG.YLD.CREL.KG?locations=DE>, Zugriff: 16.7.2017.
- Wu, X., Dodgen, L.K., Conkle, J.L., Gan, J., 2015. Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: a review. *The Science of the total environment* 536, 655-666.
- Wu, X., Ernst, F., Conkle, J.L., Gan, J., 2013. Comparative uptake and translocation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by common vegetables. *Environment International* 60, 15–22.
- Yang, J.M., 2005. Pollution risks of heavy metals in irrigated water on soils and crops. Southwest Agricultural University, Chongqing.
- YARA, 2016. Annual Report. YARA International ASA, Oslo.
- Yu, L., Fink, G., Wintgens, T., Melin, T., Ternes, T.A., 2009. Sorption behavior of potential organic wastewater indicators with soils. *Water research* 43, 951-960.

Zhu , P.L., 2013. Distribution of heavy metals in food crops and soil in some areas of Beijing. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an.

12 Anhang A: Allgemeiner Anhang zu den Ökobilanzen und der Kosten-schätzung

12.1 Ökobilanz der industriellen Produktion konventioneller Düngemittel

12.1.1 Wärmemanagement und Sensitivitätsanalyse zur Schwefelsäure

Bezüglich der Schwefelquelle bei der Schwefelsäureproduktion sind gesonderte Wärmeüberschüsse für die Schwefelsäureherstellung und die Folgeketten auszuweisen. Für den Fall, dass Schwefelsäure ausschließlich aus molekularem Schwefel hergestellt wird, entsteht der Wärmeüberschuss aus den exothermen Prozessen der „Schwefelverbrennung zu Schwefeldioxid“ und der „Oxidation des Schwefeldioxids zu Schwefeltrioxid“. Somit ist in diesem Fall der Wärmeüberschuss aus der Schwefelsäureproduktion wesentlich höher als wenn Schwefeldioxid aus Röstabgasen oder gar Abfallsäure zur Schwefelsäureproduktion verwendet wird (vgl. Abbildung 3-2). Tabelle 12-1 zeigt den Wärmebedarf bzw. -überschuss für die verschiedenen P-Dünger (ohne Nitro-P Route). Wärmebedarf bzw. -überschuss für den angenommenen Schwefelsäure-Mix wurden bereits im Kapitel 5.2.4 diskutiert.

Tabelle 12-1: Prozesse mit Wärmebedarf und exotherme Prozesse in der Vorkette

Prozesse mit Wärmebedarf	Wärmebedarf (brutto) [MJ/(kg P ₂ O ₅)]	Exotherme Prozesse in der Vorkette	Netto-Wärmebedarf (negativ) bzw. -überschuss (positiv) unter Einbeziehung der Vorkette [MJ/(kg P ₂ O ₅)]			
			H ₂ SO ₄ -Mix	100 % molekular S	100 % Röstabgas SO ₂	100 % Abfallsäure
H ₃ PO ₄ (merchant grade)	- 4,91	H ₂ SO ₄	- 0,74	+ 2,02	- 3,14	- 4,91
SSP (0-21-0)	- 3,20	H ₂ SO ₄	- 0,57	+ 1,18	- 2,08	- 3,20
PK (0-12-20)	- 5,61	H ₂ SO ₄	- 2,98	- 1,23	- 4,49	- 5,61
TSP (0-48-0)	- 1,46	(H ₂ SO ₄)*	- 1,46	- 0,04	- 1,46	- 1,46
MAP (11-52-0)	- 0,63	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃	+ 0,30	+ 2,32	+ 0,30	+ 0,30
DAP (18-46-0)	- 0,63	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃	+ 1,10	+ 3,12	+ 1,10	+ 1,10
Mixed Acid NP (20-20-0)	- 1,00	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 7,53	+ 9,55	+ 7,53	+ 7,53
Mixed Acid NPK (15-15-15)	- 1,33	(H ₂ SO ₄)*, NH ₃ , HNO ₃ , AN	+ 7,17	+ 9,19	+ 7,17	+ 7,17

Netto-Wärmebedarf bzw. -überschuss für die Sensitivitätsanalyse zur Schwefelsäure; *Für die Basis-Variante „H₂SO₄-Mix“ und die Varianten „100 % H₂SO₄ aus Röstabgasen“ und „100 % H₂SO₄ aus Abfallsäure“ ist die Abwärme aus der H₂SO₄-Produktion bereits vollständig in der H₃PO₄-Produktion der Vorkette verbraucht.

Für den Fall der ausschließlichen H₂SO₄-Produktion aus molekularem Schwefel werden höhere Wärmeüberschüsse erzielt, wodurch sowohl bei der Phosphorsäureproduktion als auch der SSP-Produktion ein Wärmeüberschuss entsteht. Der Wärmebedarf für die PK- und TSP-Produktion wird bedeutend reduziert. Die verbleibende Überschusswärme der H₂SO₄-Produktion abzüglich der H₃PO₄-Produktion wirkt sich auf den netto-Überschuss bei der Ammoniumphosphat-, der NP- und der NPK-Produktion aus.

Im Falle der ausschließlichen H₂SO₄-Produktion aus Röstabgasen ist der netto-Wärmebedarf für die Phosphorsäure-, für die Superphosphat- und für die PK-Produktion höher als im Referenzfall, da der nutzbare Wärmeüberschuss der H₂SO₄-Produktion geringer ist.

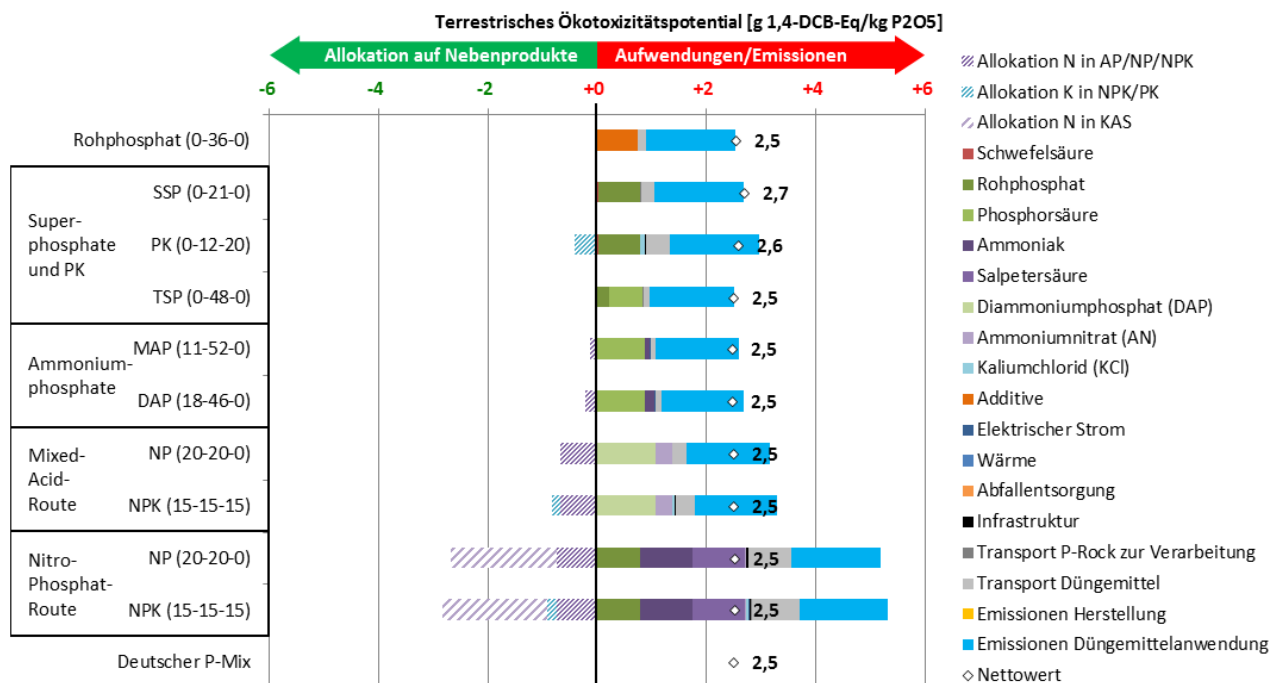
Wird Abfallsäure verwendet, erfolgt kein Wärmeüberschuss und der netto-Wärmebedarf entspricht für die Phosphorsäure-, die Superphosphat- und die PK-Produktion dem brutto-Wärmebedarf.

12.1.2 Weitere Wirkungsindikatoren

Im Folgenden werden die weiteren Wirkungsindikatoren kurz diskutiert. U. u. sind einzelne Chemikalien in der Produktionskette maßgeblich für die Gesamtwirkung verantwortlich, welche nicht im Einzelnen geprüft wurden konnten.

Das terrestrische Ökotoxizitätspotential (TETP) wird durch die Düngemittelanwendung (u. a. Zink 43 %, Kupfer 35 %, Cadmium 14 %) beeinflusst. Zudem wird das Biozid Cypermethrin aus der Vorkette der Palmölherstellung für die Flotation bei der Rohphosphatherstellung relativ hoch bewertet. Bzgl. der Ammoniakherstellung sind Vanadium-Emissionen aus dem Katalysator relevant.

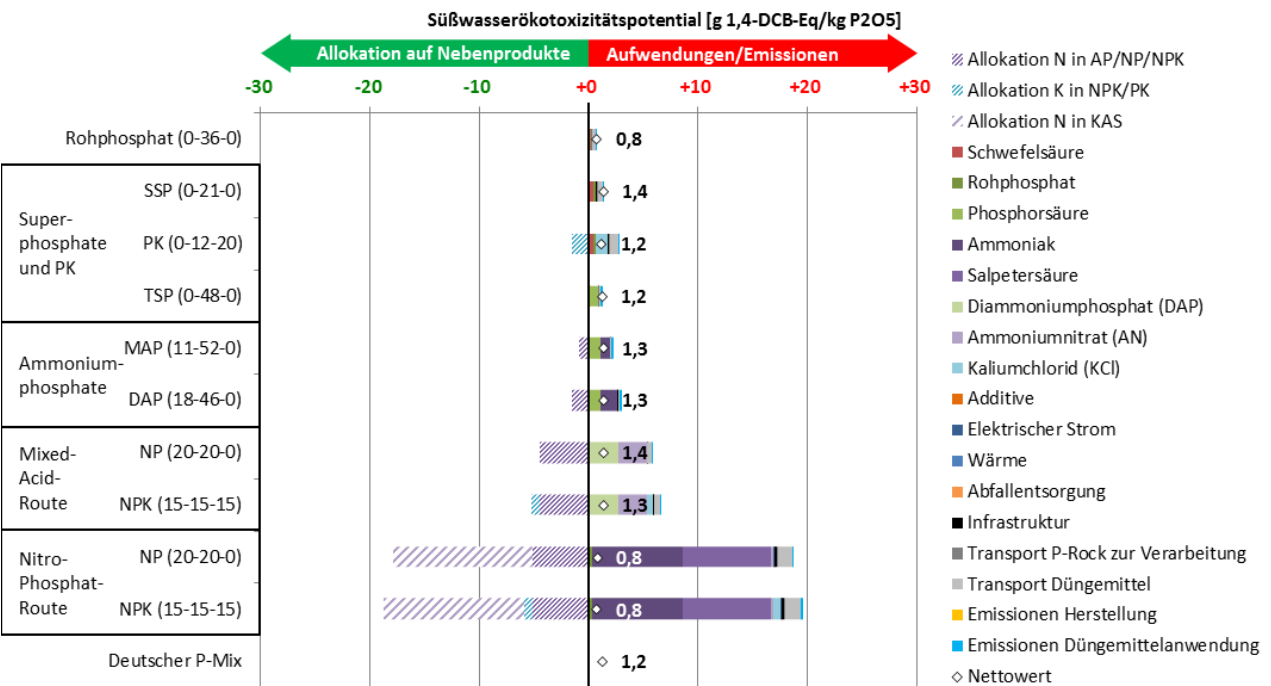
Abbildung 12-1: Terrestrisches Ökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Süßwasserökotoxizitätspotential (FETP) wird durch Bromid-Emissionen beim Transport, der Schwefelherstellung in der Raffinerie sowie durch Arsen-Emissionen beeinflusst. Der verhältnismäßig hohe FETP-Aufwand für Ammoniak ist ebenfalls durch Bromid-Emissionen bei der Rohölherstellung, das bei der Ammoniakherstellung eingesetzt wird, bedingt.

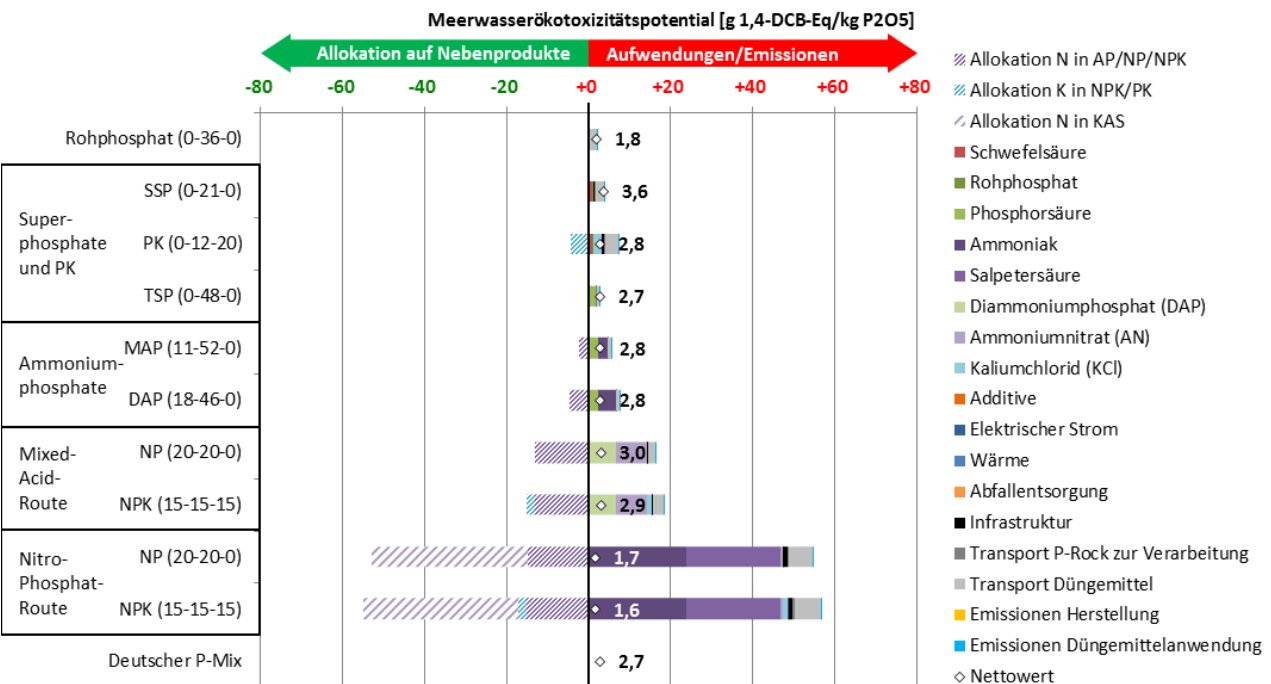
Abbildung 12-2: Süßwasserökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Meerwasserökotoxizitätspotential (METP) wird durch den Transport z. B. mit dem Schiff durch die Emission von Tributylin-Komponenten sowie durch die Zink- und Kuper-Emissionen bei der SO₂-Herstellung beim Rosten beeinflusst. Hinsichtlich der Ammoniakherstellung sind wiederum Vanadium-Emissionen entscheidend.

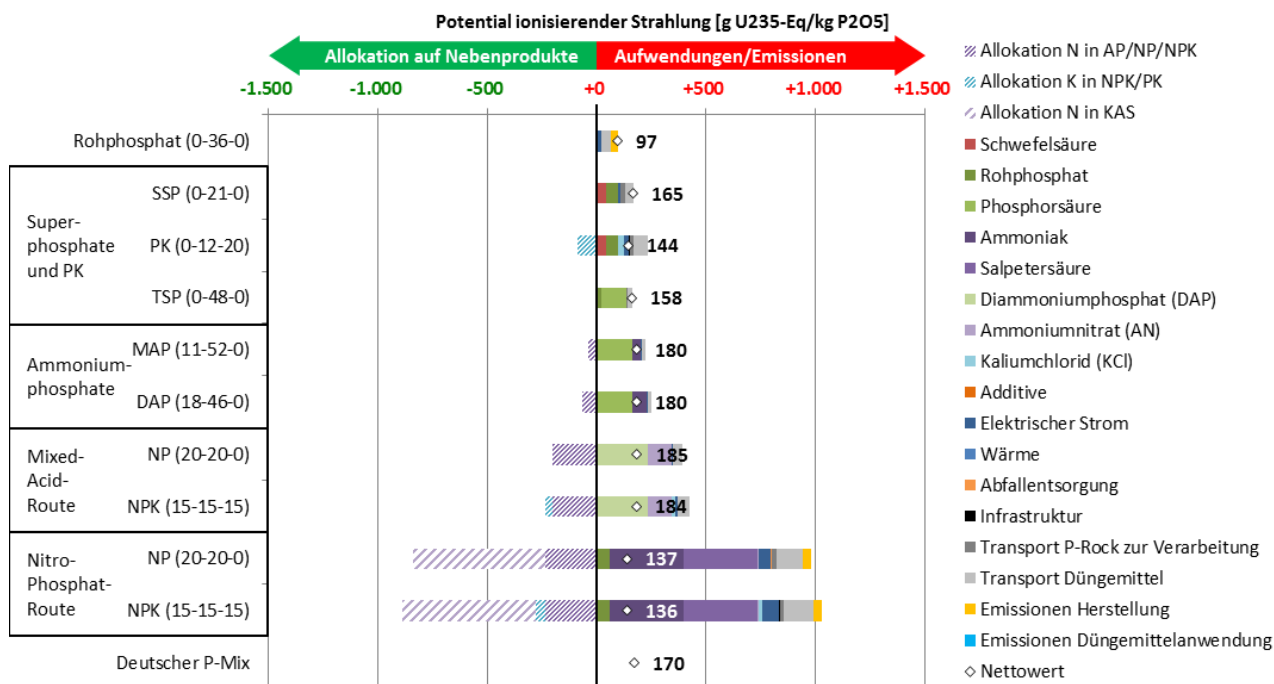
Abbildung 12-3: Meerwasserökotoxizitätspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Potential ionisierender Strahlung (IRP) ist hinsichtlich des Rohphosphats durch die Emissionen der Isotope in die Luft durch aufgewirbelten Staub beeinflusst. Desweiteren ist die Emission des Kohlenstoffisotops C-14 im Rohöl, das für die Schwefel- und Ammoniakherstellung sowie für den Transport benötigt wird, relevant. Die Düngemittelanwendung wurde nicht betrachtet, da in der verwendeten EcoInvent-Datenbank keine Charakterisierungsfaktoren für die U-Isotope in den Böden vorhanden sind.

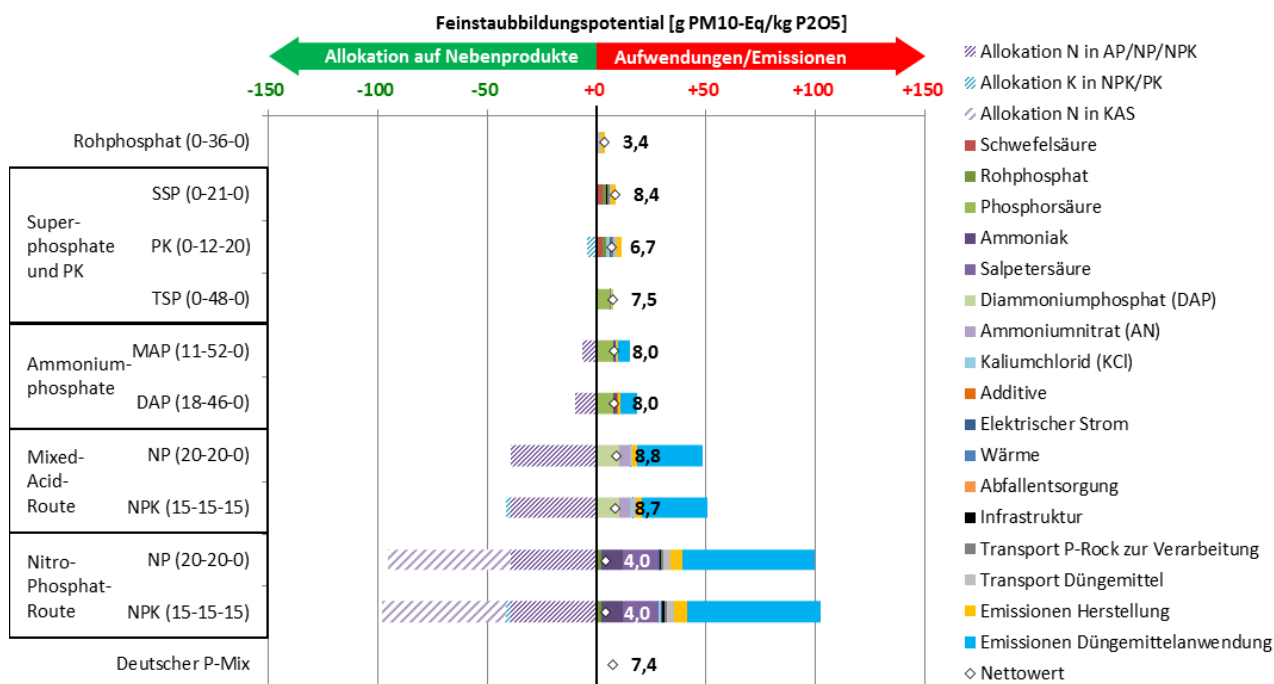
Abbildung 12-4: Potential ionisierender Strahlung für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Feinstaubbildungspotential (PMFP) wird in der Produktion durch Staubemissionen beeinflusst, des Weiteren stellen SO₂- und NH₃-Emissionen bei der Schwefelsäure- und Ammoniakherstellung relevante Staubbildner da. Das PMFP in der Düngemittelanwendung resultiert überwiegend aus NH₃-Emissionen.

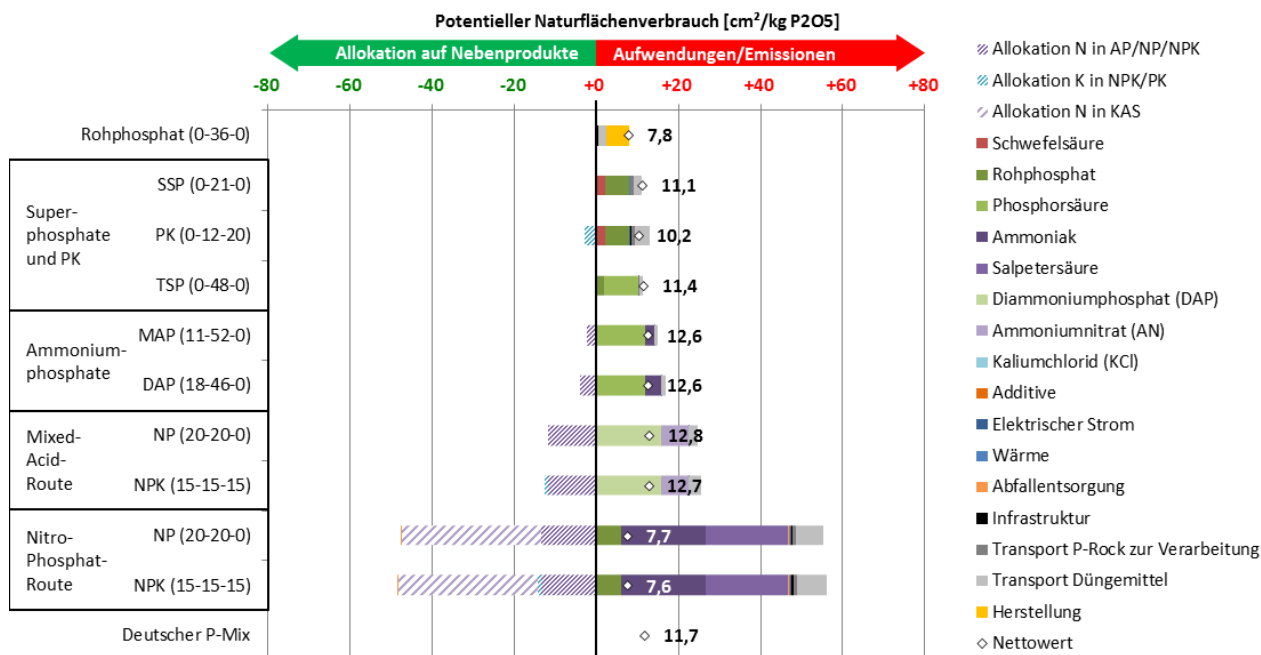
Abbildung 12-5: Feinstaubbildungspotential für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der potentielle Naturflächenverbrauch (NLTP) wird durch den Flächenverbrauch der Mine für die Rohphosphatgewinnung und den Flächenverbrauch der Gipshalden für den Gips aus der Phosphorsäureproduktion beeinflusst. Hinsichtlich der Ammoniakherstellung ist der Flächenverbrauch für die Ölförderung relevant.

Abbildung 12-6: Potentieller Naturflächenverbrauch für konventionelle P-Dünger



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

12.2 Ökobilanz zur P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser

12.2.1 Abschätzung der zusätzlichen Infrastruktur für P-Rückgewinnungsverfahren

Die Reaktorgrößen wurden aus den Volumenströmen des Referenzsystems und den hydraulischen Aufenthaltszeiten in den Reaktoren abgeschätzt. Chemikaliertanks aus PVC wurden mit je 60 m³ pro benötigte Chemikalie angesetzt. Die Mengen an Beton und Bewehrungsstahl wurden vorwiegend für die Fundamente sowie für die Wasstrip-Reaktoren anhand von Literaturangaben für ähnliche Konstruktionen geschätzt. Bau- und Edelstahl wurden anteilig für die Reaktoren und weitere technische Aggregate geschätzt. Für die Lysotherm-Hydrolyse und die Vorentwässerung wurden ausschließlich Konstruktionen aus Edelstahl angenommen. Die aggregierten Daten sind Tabelle 12-2, Tabelle 12-3 und Tabelle 12-4 zu entnehmen. Ebenfalls wurden die Transportwege der Materialien zur Anlage abgeschätzt. Für den Beton, den Bewehrungsstahl und den Baustahl wurden Lebensdauern von 30 Jahren und für Edelstahl und PVC Lebensdauern von 12 Jahren angenommen.

Tabelle 12-2: Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Fällung im Faulschlamm

Parameter	Einheit	Fällung im Faulschlamm		
		1. ohne Rücklösung	2. Lysogest	3. mit Pondus
Lysotherm/ Pondus				
Reaktorgröße	m ³	-	-	63
Chemikaliertankgröße	m ³	-	-	1x 60
Beton	m ³	-	30	7
Bewehrungsstahl	t	-	2,1	0,5
Baustahl	t	-	-	5
Edelstahl	t	-	100	5
PVC	t	-	-	4,5
Fällung				
Reaktorgröße	m ³	375	187	375
Chemikaliertankgröße	m ³	1x 60	1x 60	1x 60
Beton	m ³	22	16	22
Bewehrungsstahl	t	1,5	1,1	1,5
Baustahl	t	17	10	17
Edelstahl	t	17	10	17
PVC	t	4,5	4,5	4,5

Tabelle 12-3: Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für die Fällung im Zentrat

Parameter	Einheit	Fällung im Zentrat				
		4. ohne Rücklösung	5. mit Wasstrip	6. mit Haarslev (DLD)	7. mit Wasstrip & Lysotherm (FS)	8. Stuttgarter Verfahren
Wasstrip						
Reaktorgröße	m ³	-	3.000	-	6.000	-
Beton	m ³	-	71	-	109	-
Bewehrungsstahl	t	-	5,1	-	7,8	-
Vorentwässerung					existierender Eindicker	
Beton	m ³	-	-	2	-	-
Bewehrungsstahl	t	-	-	0,2	-	-
Baustahl	t	-	-	-	-	-
Edelstahl	t	-	-	3	-	-
Haarslev/ Lysotherm						
Reaktorgröße	m ³	-	-	4	-	-
Beton	m ³	-	-	6	30	-
Bewehrungsstahl	t	-	-	0,4	2,1	-
Baustahl	t	-	-	5	-	-
Edelstahl	t	-	-	5	123	-
Lösungsreaktor						
Reaktorgröße	m ³	-	-	-	-	166
Chemikaliertankgröße	m ³	-	-	-	-	1x 60
Beton	m ³	-	-	-	-	21
Bewehrungsstahl	t	-	-	-	-	1,5
Baustahl	t	-	-	-	-	20
Edelstahl	t	-	-	-	-	20
PVC	t	-	-	-	-	4,5
Ultrafiltration	-					Weitgehend vernachlässigt
Chemikaliertankgröße	m ³	-	-	-	-	1x 60
PVC	t	-	-	-	-	4,5
Fällung						Fällungs- und Absetzreaktor
Reaktorgröße	m ³	27	74	30	123	40
Chemikaliertankgröße	m ³	2x 60	2x 60	2x 60	2x 60	1x 60
Beton	m ³	10	21	15	26	12
Bewehrungsstahl	t	0,7	1,5	1,1	1,8	0,8
Baustahl	t	6	17	6	16	17
Edelstahl	t	6	17	6	16	17
PVC	t	9	9	9	9	4,5

Tabelle 12-4: Schätzung der infrastrukturellen Aufwendungen für Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche

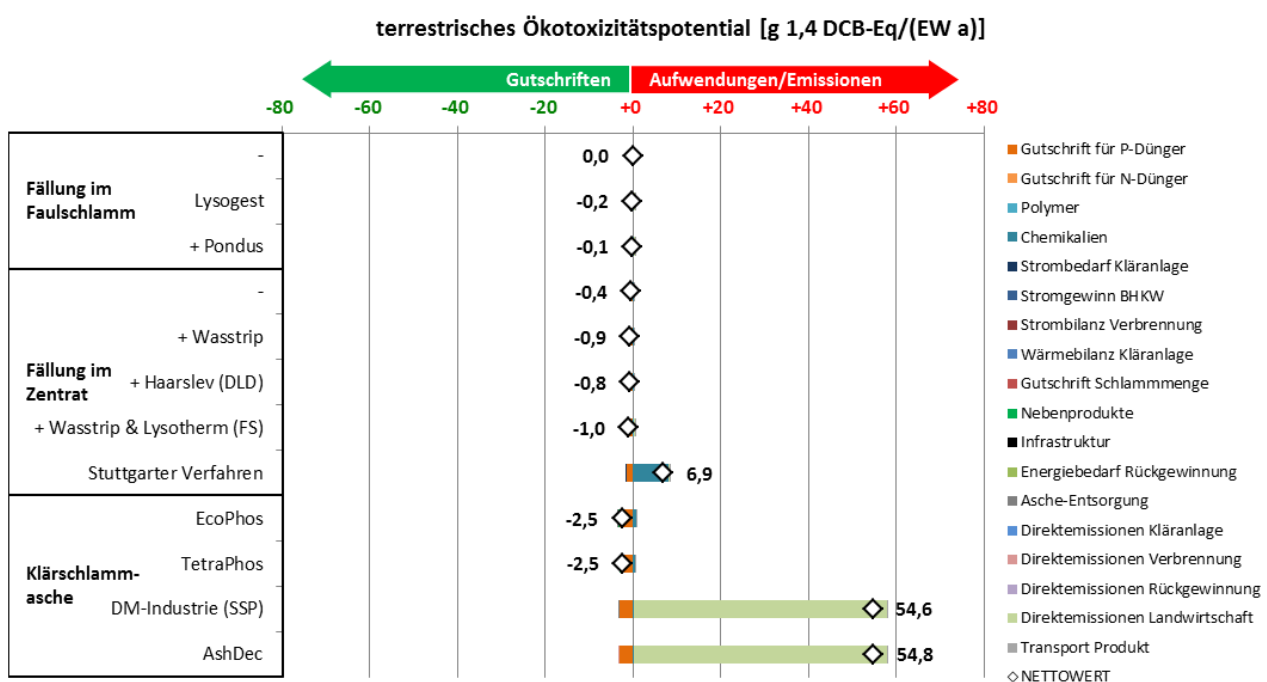
Parameter	Einheit	Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche			
		EcoPhos*	TetraPhos*	Düngemittelindustrie (SSP)	AshDec
Verfahren				Existierend	
Chemikaliertankgröße	m ³	2x 60	3x 60	-	1x 60
Beton	m ³	87	90	-	18
Bewehrungsstahl	t	5,4	5,6	-	1,1
Baustahl	t	8,2	8,2	-	9,3
Edelstahl	t	8,2	8,2	-	9,3
PVC	t	9	13,5	-	4,5

12.2.2 Weitere Wirkungsindikatoren

Im Folgenden werden die weiteren Wirkungsindikatoren kurz diskutiert. U. u. sind die Emissionen einzelner Chemikalien in der Produktionskette für die Gesamtwirkung maßgeblich verantwortlich, welche der Datenbank EcoInvent ohne weitergehende Prüfung entnommen wurden.

Das terrestrische Ökotoxizitätspotential (TETP) ist für die meisten Verfahren negativ, da konventioneller P-Dünger substituiert wird und somit im Vergleich dazu keine relevanten Emissionen auftreten. In Bezug auf die Weiterverwendung der Klärschlammasche in der Düngemittelindustrie oder für das AshDec-Verfahren sind die Emissionen der Schwermetalle Kupfer (67 %) und Zink (29 %) bei der Düngemittelanwendung für das TETP relevant. Beim Stuttgarter Verfahren sind die Emissionen des EU-weit verbotenen Biozid Atrazine, die im Datensatz für die Zitronensäure (europäischer Produktions-Mix) enthalten sind, ausschlaggebend.

Abbildung 12-7: Terrestrisches Ökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Süßwasserökotoxizitätspotential (FETP) ist für alle Rückgewinnungsverfahren relativ gering oder negativ, da konventioneller P-Dünger substituiert wird und somit im Vergleich dazu keine relevanten Emissionen auftreten. Bezüglich des Stuttgarter Verfahrens sind für die Zitronensäure Emissionen an molekularem Phosphor¹⁸ und Atrazine und bezüglich der Magnesiumoxidherstellung Kupfer- und Nickel-Emissionen ausschlaggebend.

¹⁸ Höchstwahrscheinlich ein Fehler, da Phosphat gemeint sein dürfte

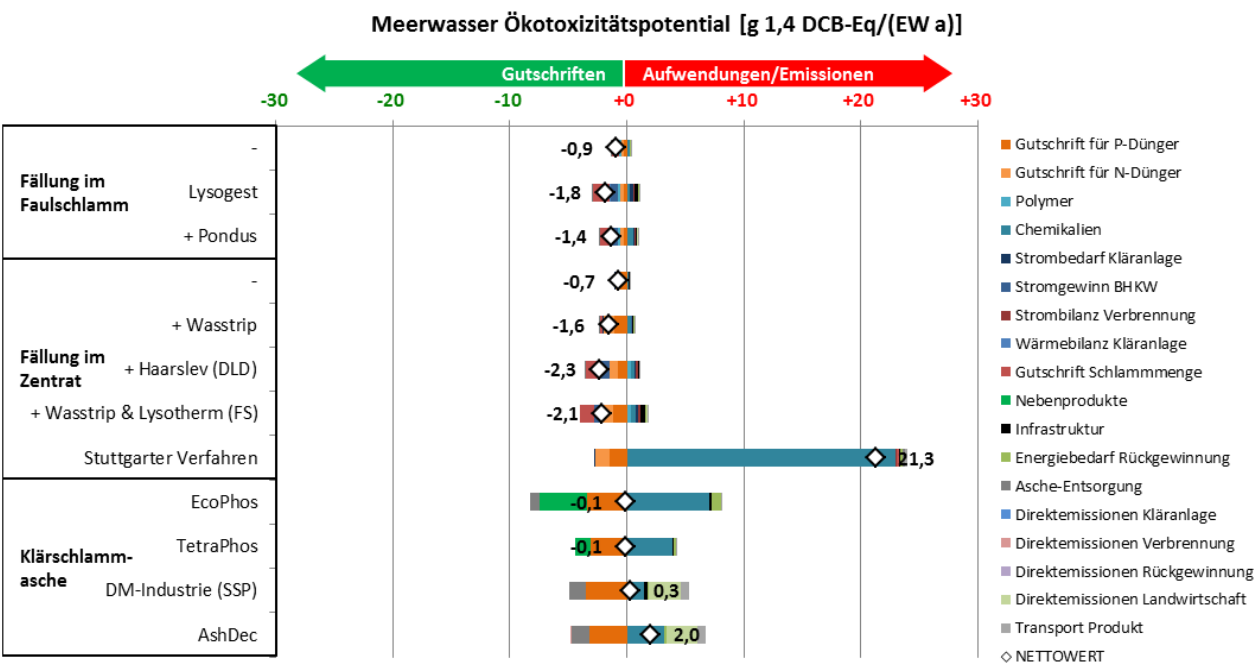
Abbildung 12-8: Süßwasserökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Meerwasserökotoxizitätspotential (METP) ist für alle Rückgewinnungsverfahren relativ gering oder negativ, da konventioneller P-Dünger substituiert wird und somit im Vergleich dazu nur geringe relevante Emissionen auftreten. Bezüglich des Stuttgarter Verfahrens sind wiederum im Datensatz der Datenbank EcoInvent zur Magnesiumoxidherstellung Kupfer- und Nickel-Emissionen ausschlaggebend.

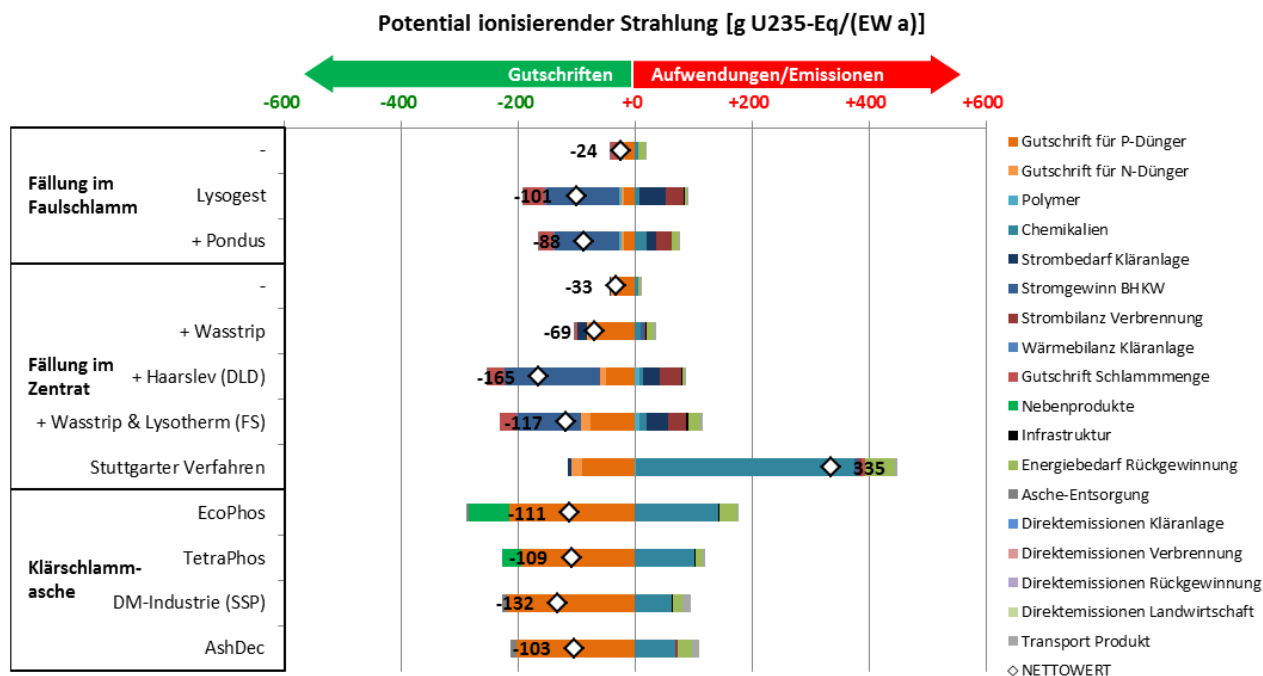
Abbildung 12-9: Meerwasserökotoxizitätspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Analog zur Ökobilanz der konventionellen Düngemittel sind in der Kategorie „Potential ionisierender Strahlung“ (IRP) die Kohlenstoffisotop C-14-Emissionen bei Strom- und Chemikalienproduktion wie auch beispielsweise bei der Zitronen- und Schwefelsäureherstellung ausschlaggebend.

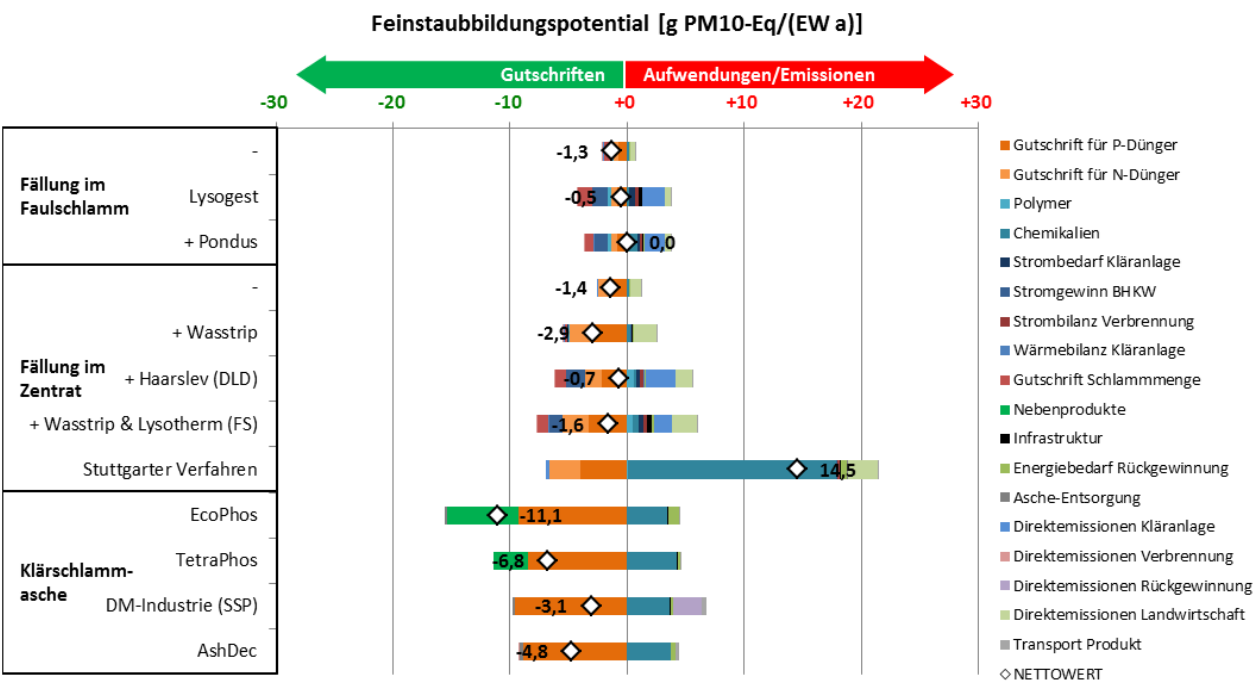
Abbildung 12-10: Potential der ionisierenden Strahlung für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Das Feinstaubbildungspotential (PMFP) ist maßgeblich durch direkte und indirekte NH_3 -Emissionen sowie z. T. durch indirekte SO_2 -Emissionen beeinflusst. Bei der direkten Weiterverarbeitung der Klärschlamm-asche in der konventionellen Düngemittelindustrie sind darüber hinaus direkte Staubemissionen wirksam.

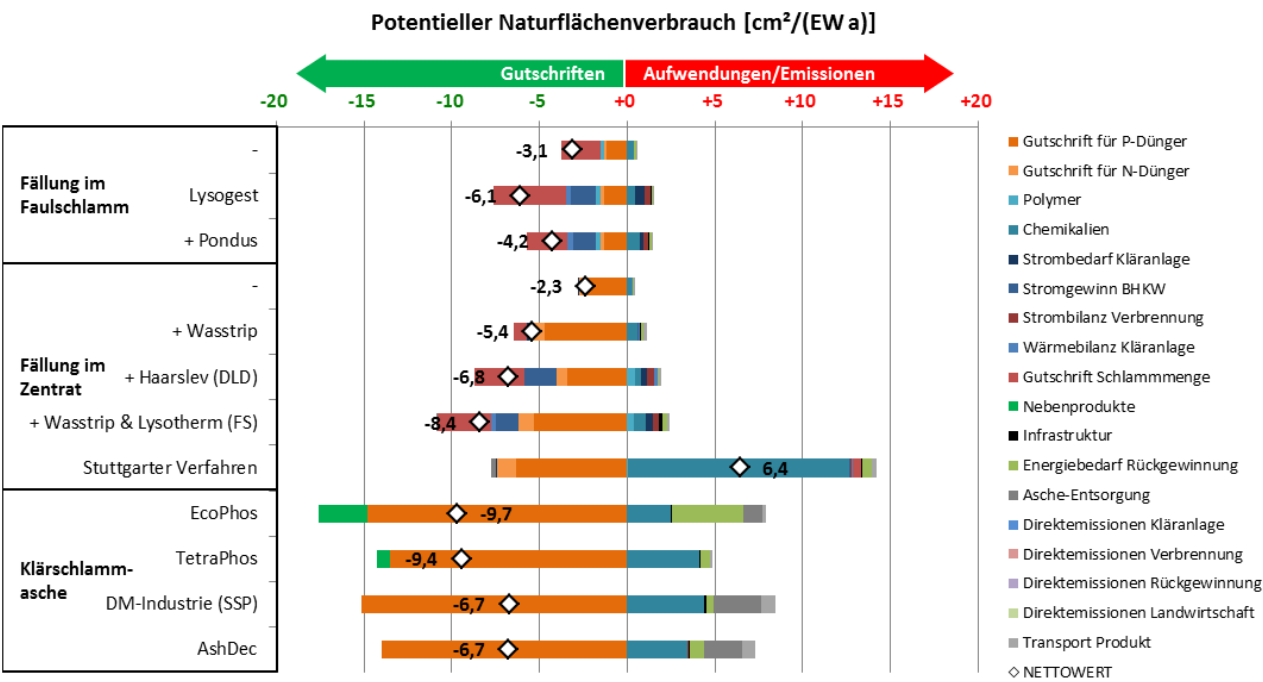
Abbildung 12-11: Feinstaubbildungspotential für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Der potentielle Naturflächenverbrauch (NLTP) für die P-Rückgewinnung ist meist deutlich geringer als für die konventionelle P-Düngemittelherstellung, alleinig aufwendige Chemikalienproduktionen (Zitronen- und Schwefelsäure) können netto einen höheren Flächenverbrauch verursachen.

Abbildung 12-12: Potentieller Naturflächenverbrauch für die Rückgewinnungsverfahren



Inkl. Gutschrift der Produktmengen für den deutschen P-Düngermix. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

12.3 Weitere Sensitivitätsanalysen zur Kostenschätzung

Die weiteren Sensitivitätsanalysen wurden in zwei Szenarien unterteilt. Diese beinhalten die „Variation der Betriebsmittelpreise (Szenario 1)“ und die „Variation der Nutzungsdauer (Szenario 2)“. Im Folgenden werden die Szenarien spezifiziert:

- ▶ Szenario 1: Erhöhung Chemikalienpreise (+ 50 %), Energiepreise (+ 50 %), Entsorgungskosten für Klärschlamm (+ 25 %) und Klärschlammasche (+ 75 %).
- ▶ Szenario 2: Variation der Nutzungsdauer von 15 auf 10 bzw. 20 Jahre.

12.3.1 Schlammwasserverfahren

Für die weitere Sensitivitätsanalyse werden jene Kostenkategorien gewählt, welche prozentual zu einem hohen Anteil für die Gesamtkosten verantwortlich sind. Dabei wird der Betrag der Ersparnisse und Kosten addiert. Die prozentualen Kostenanteile werden beispielhaft für die 1 Mio. EW Kläranlagen berechnet und sind nicht für alle Verfahren gleich aufgeteilt. Deshalb wird jede Kategorie berücksichtigt, bei der der Kostenanteil für mindestens ein Verfahren > 10 % ist.

Szenario 1: Variation der Betriebsmittelpreise

Der Energiekostenanteil (Summe aus Strom-, Wärmebedarf und Gutschrift BHKW) liegt bei Verfahren mit Rücklösung bei etwa 24 % und ohne Rücklösung bei etwa 6 %. Da Energiepreise in Zukunft voraussichtlich steigen werden, werden um 50 % erhöhte Energiepreise angenommen. Für Chemikalien (inkl. Polymere) liegt der Anteil an den Gesamtkosten bei etwa 20 %. Eine Ausnahme bildet das Stuttgarter Verfahren, dort machen die Chemikalien über 80 % der Gesamtkosten aus. Die Gutschrift Schlammmenge liegt bei den Verfahren mit einer Fällung im Schlammwasser bei 55 % und bei den Verfahren mit einer Fällung im Zentrat bei 40 % (außer „ohne Rücklösung“ und „Stuttgarter Verfahren“). Aufgrund neuer Gesetzgebungen wird mit steigenden Schlammentsorgungskosten gerechnet. Hierfür werden Entsorgungskosten von 100 EUR/ t Klärschlamm angenommen, das entspricht einer Preissteigerung um 20 %.

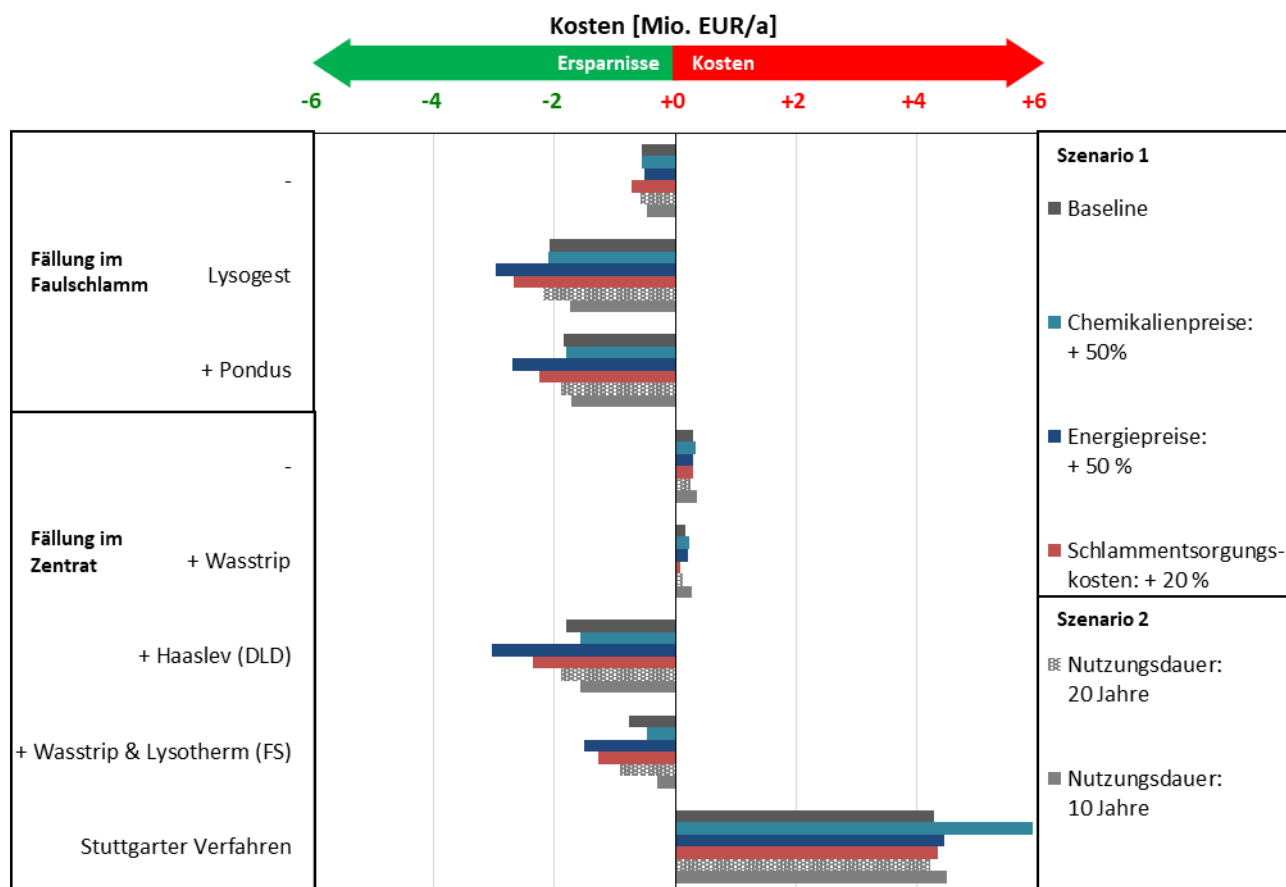
Szenario 2: Variation der Nutzungsdauer

In der Sensitivitätsanalyse wird zudem die Nutzungsdauer variiert (von durchschnittlich 15 Jahre auf 10 oder 20 Jahre). Damit verändert sich der KFAKR-Faktor, da dieser abhängig von der Nutzungsdauer ist. Zudem ist der KFAKR-Faktor abhängig vom Zinssatz (siehe Formel 12). Zum Beispiel entspricht ein KFAKR-Faktor von $0,12 \cdot 1/a$ einer Nutzungsdauer von 10 Jahren bei 3 % Zinsen oder einer Nutzungsdauer von 15 Jahren bei 8 % Zinsen. Damit deckt die Variation des Zinssatzes auch die Veränderung der Nutzungsdauer ab. Die Personalkosten liegen zwischen 1 und 6 % der Gesamtkosten und werden damit in der Sensitivitätsanalyse nicht berücksichtigt. Die Verringerung der Nutzungsdauer bzw. Erhöhung des Zinssatzes führen zu einem deutlich höheren Kapitaldienst. Besonders Verfahren mit einem hohen Kapitaldienstanteil reagieren sensitiv auf den veränderten KFAKR-Faktor.

Die Ergebnisse der Szenarien 1 (Betriebsmittel) und 2 (Nutzungsdauer) sind für 1 Mio. EW und 100.000 EW in Abbildung 12-13 und Abbildung 12-14 gemeinsam dargestellt. Für beide Bezugsgrößen zeigt die Sensitivitätsanalyse ähnliche Ergebnisse. Die Verfahren „ohne Rücklösung“ sind kaum abhängig von steigenden Betriebsmittelpreisen oder einer veränderten Nutzungsdauer. Eine Erhöhung der Energiepreise um 50 %, führt einerseits zu höheren Betriebskosten und andererseits zu einer erhöhten Gutschrift durch Energieeinsparungen auf der Kläranlage oder beim BHKW. Für die Verfahren mit Hydrolyse vergrößern sich die gesamten Ersparnisse um 50 % (1 Mio. EW) – 100 % (100.000 EW). Das Stuttgarter Verfahren wird etwas teurer (ca. 5 %). Eine Steigerung der Chemikalienpreise um 50 % wirkt sich nur auf das Stuttgarter Verfahren entscheidend (+ 40 %) aus. Steigende Schlammentsorgungskosten führen dazu, dass sich die Gutschrift „Reduktion Schlammmenge“ vergrößert. Insbe-

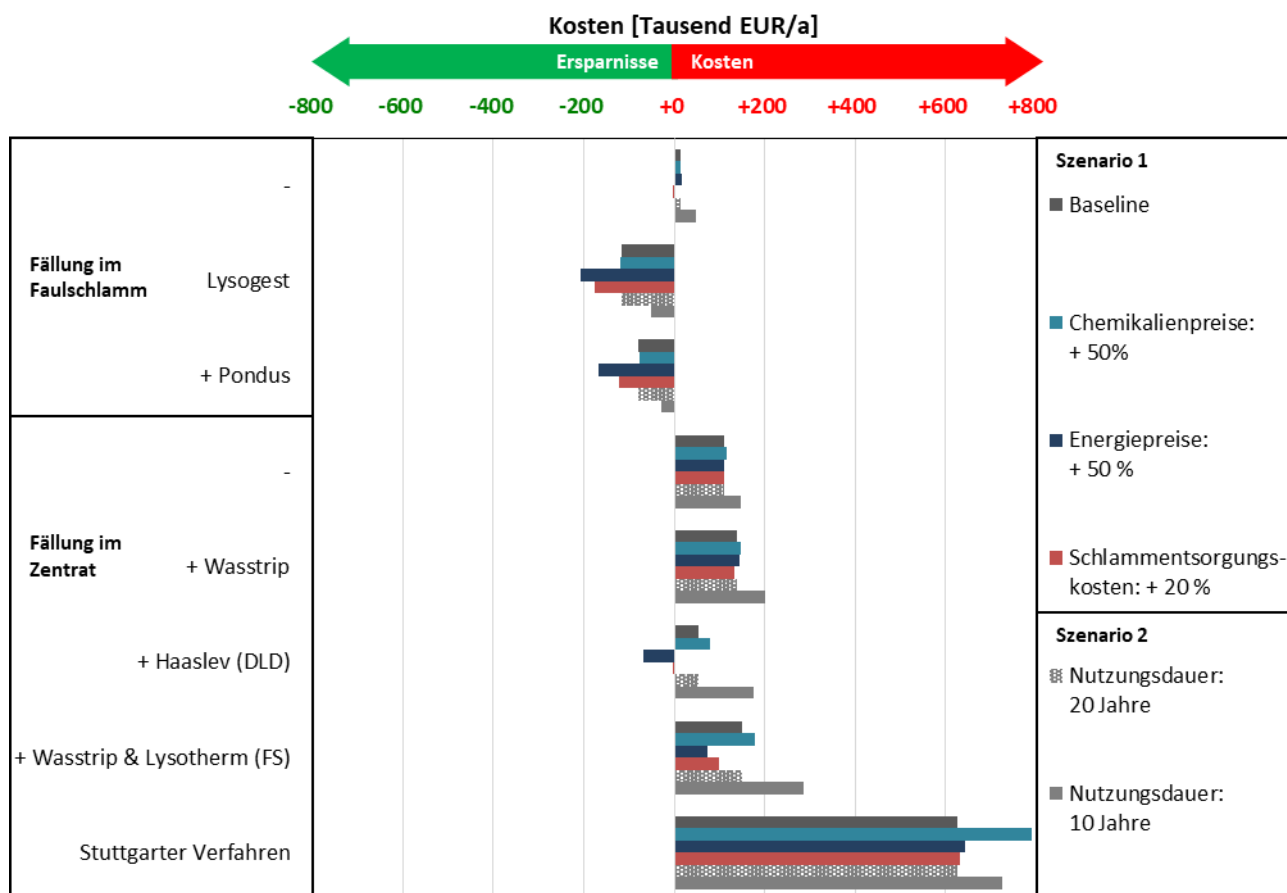
sondere die Verfahren mit Hydrolyse erhöhen die Ersparnisse um 28 – 50 % (1 Mio. EW) und 50 – 100 % (100.000 EW). Das Stuttgarter Verfahren und das Verfahren „Fällung im Zentrat ohne Rücklösung“ sind davon nicht betroffen, da keine Gutschrift für die Reduzierung der Schlammmenge gegeben wird. Die Nutzungsdauer ist vor allem für Verfahren mit einem hohen Kapitaldienstanteil von Bedeutung. Deshalb führt eine Änderung der Nutzungsdauer der kleinen Anlagen zu einer Variation von maximal ± 50 % der jährlichen Kosten. Für große Anlagen liegt die Veränderung der Kosten bei maximal ± 20 %.

Abbildung 12-13: Sensitivitätsanalysen der Szenarien 1 und 2 für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren und die Bezugsgröße 1 Mio. EW



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 12-14: Sensitivitätsanalysen der Szenarien 1 und 2 für die Faulschlamm-/ Schlammwasserverfahren und die Bezugsgröße 100.000 EW



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

12.3.2 Ascheverfahren

Für die Ascheverfahren wurden die gleichen Szenarien und Kategorien wie für die Schlammwasserverfahren gewählt. Die größten Anteile der Gesamtkosten sind auf die Chemikalien (bis knapp 50 %) und die Energie (bis zu 30 %) zurückzuführen. Die Erlöse für Nebenprodukte und die Gutschrift für die eingesparten Ascheentsorgungskosten verringern die Gesamtkosten um etwa 12 %. Der Kapitaldienst beläuft sich auf etwa 12 % der Gesamtkosten. Die Kategorie „Nebenprodukte“ stellt die Produktionskosten ohne Erlöse durch Nebenprodukte dar. Auch für die Ascheverfahren wurden die Gesamtkostenanteile beispielhaft für die große Anlage (30.000 t Asche) berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12-15 (30.000 t Asche/a) und Abbildung 12-16 (15.000 t Asche/a) dargestellt. Da sich die Kosten für beide Bezugsgrößen prozentual ähnlich entwickeln, wird die Kostenverteilung für beide Anlagengrößen gemeinsam beschrieben.

Szenario 1: Variation der Betriebsmittelpreise

Höhere Chemikalien- und Energiekosten stellen die Verfahren EcoPhos, TetraPhos und AshDec vor wirtschaftliche Herausforderungen. Werden die Energiepreise um 50 % erhöht, so steigen die jährlichen Kosten um 15 %. Höhere Chemikalienpreise führen bei allen drei Verfahren zu einer Kostensteigerung um etwa 30 %. Des Weiteren kann der Erlös für Nebenprodukte entscheidend für die Wirtschaftlichkeit sein. Entfällt dieser, so steigen die jährlichen Kosten von EcoPhos und TetraPhos um 15 %. Für beide Verfahren sollte ein Standort gewählt werden, an dem Chemikalien und Energie günstig zu erwerben sind oder bisher sogar ungenutzte Überschusswärme vorliegt, um Produktionskosten

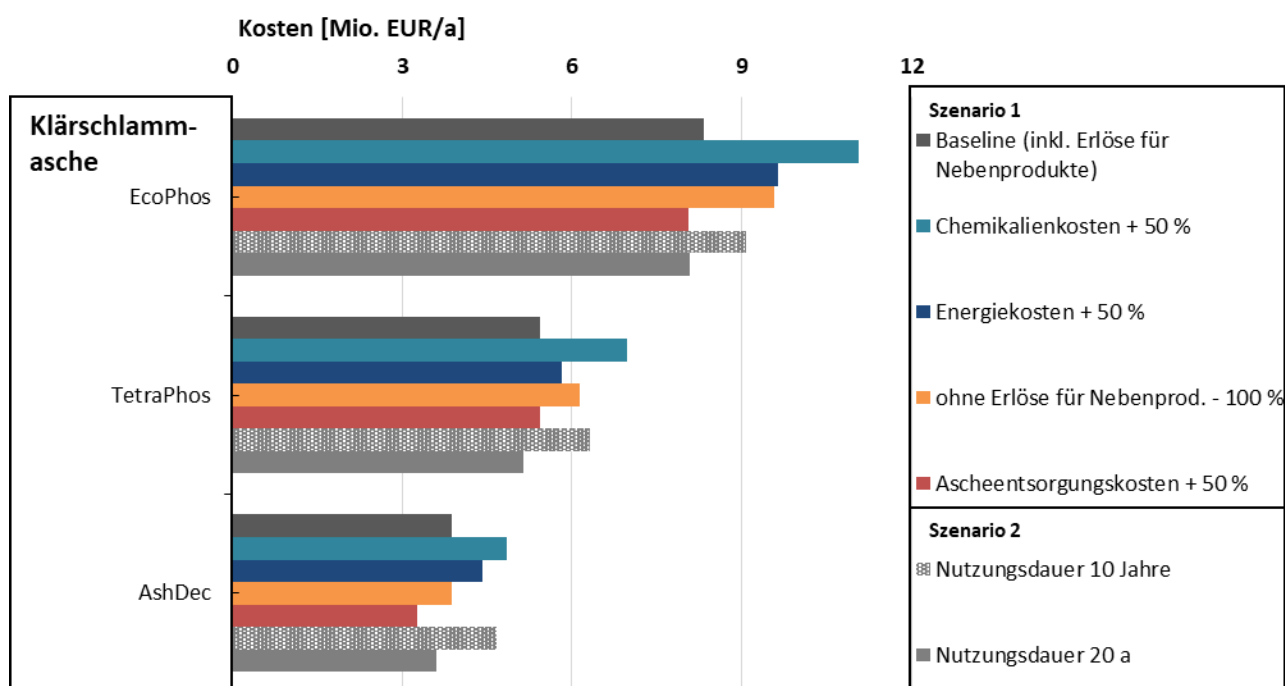
niedrig zu halten. Durch steigende Ascheentsorgungspreise (+50 %), werden die jährlichen Kosten von AshDec um 20 % und von EcoPhos um 4 % gesenkt.

Damit sind die Ascheverfahren besonders abhängig von standortspezifischen Energie- und Chemikalienpreisen. Andere untersuchte Einflussfaktoren spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Szenario 2: Variation der Nutzungsdauer

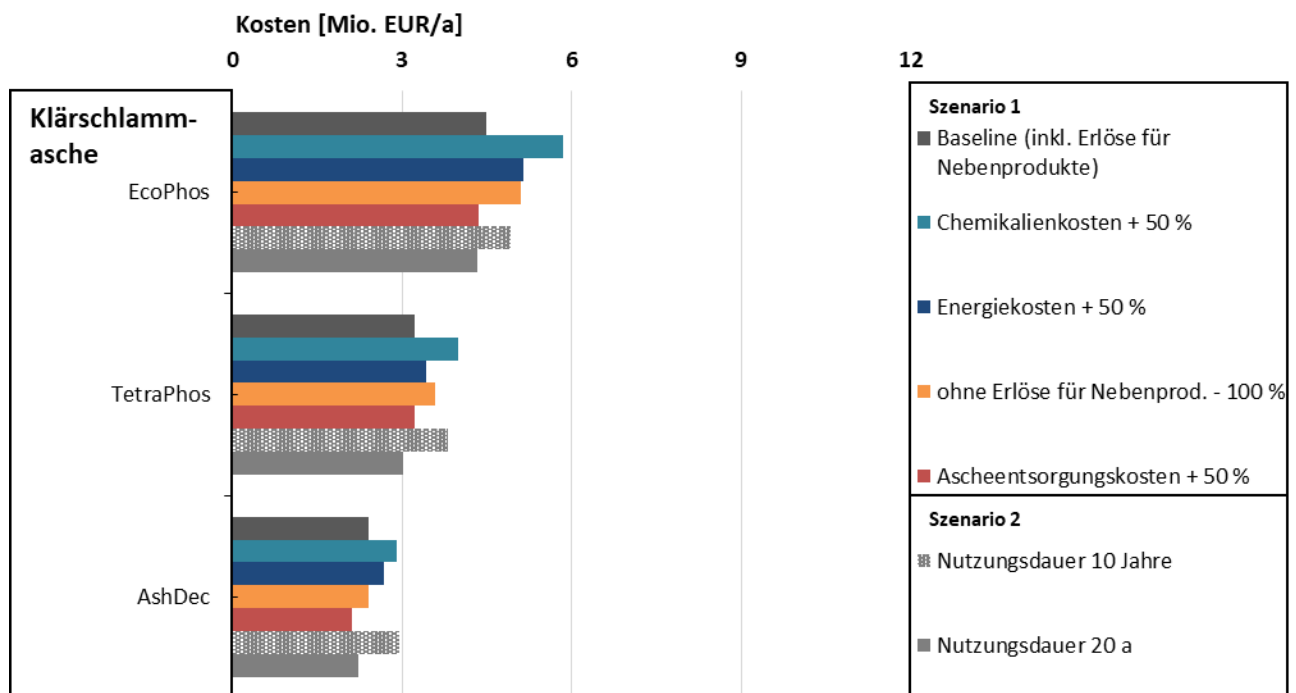
Eine Verkürzung der Nutzungsdauer um 5 Jahre, führt zu 10 – 20 % höheren Kosten, da der Kapitaldienst steigt. Eine Verlängerung der Nutzungsdauer um 5 Jahre zu durchschnittlich 6 % geringeren Kosten.

Abbildung 12-15: Sensitivitätsanalyse der Aschverfahren für die Bezugsgröße 30.000 t Asche pro Jahr.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 12-16: Sensitivitätsanalyse der Aschverfahren für die Bezugsgröße 15.000 t Asche pro Jahr.



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

13 Anhang B: Minen, Gipshalden und nicht bewertete Umwelt- und Gesundheitsfolgen

Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich mit relevanten Aspekten des Umwelt- und Arbeitsschutzes, insbesondere in Bezug auf die Entwicklung, den Betrieb und die Stilllegung von Phosphatminen, die Rohphosphate für den deutschen Düngemarkt liefern. Über die eigentlichen Umweltaspekte hinaus, gibt das Kapitel einen vertieften Einblick in den Geschäftsbetrieb der Düngerhersteller, die Methoden des Phosphatabbaus und der Aufbereitung sowie in die sozialen Aktivitäten der Betreiber.

Düngerhersteller gewinnen Phosphate hauptsächlich aus sedimentären (~75 %) und magmatischen (~23 %) Lagerstätten, die sich grundlegend unterscheiden. Sedimentäre Lager repräsentieren die Überreste von prähistorischen, marinen Lebensformen und zeichnen sich, unabhängig von ihrer geographischen Lage, im Allgemeinen durch eine ziemlich einheitliche Verteilung von P_2O_5 in definierten Bandbreiten von Partikelgrößen von extrahiertem und gebrochenem Erz aus. Dagegen bestehen Erze vulkanischen Ursprungs aus Kristallen von Magma, das sich abgekühlt hat. Dementsprechend unterscheiden sich die beiden Gesteinstypen auch in den technischen Aufbereitungsprozessen, die zur Konzentration des Phosphatgehalts auf 30-40 %, den typischen P_2O_5 -Gehalten von handelsüblichen Rohphosphatkonzentraten, führen. Sedimentäre Konzentrate liegen in der Regel bei 30-33 % P_2O_5 , während magmatische Konzentrate eher Gehalte von 36-40 % P_2O_5 aufweisen, obwohl die Konzentration im magmatischen Erz oft nur bei 4-15 % P_2O_5 liegt (Watson et al., 2014).

Die Aufkonzentration des P_2O_5 erfolgt durch eine, in der Regel aus Zerkleinerungs- und Separationsprozessen bestehende Prozesskette, die fallweise auch chemische und thermische Prozesse wie die Kalzinierung enthalten kann. Zerkleinerungsprozesse umfassen das Brechen und das Mahlen von groben zu immer feineren Fraktionen, die Klassierung (Siebe) und die mineralische Trennung (Zyklone, Flotation, Sedimentation) bis zur ökonomisch und technisch optimalen P_2O_5 -Konzentration umfassen. Diese Prozesse laufen meist im Bereich der Minen und liefern das Produkt Rohphosphat/-Konzentrat (Phosphate Rock), während die nachfolgenden, meist nasschemischen und häufig nicht am Standort der Mine betriebenen Prozesse Phosphorsäure, NPK-Dünger oder technische Phosphatprodukte herstellen.

Die Beschreibung der Standorte und der dort angewendeten Prozesse erfolgt von Norden nach Süden und von Osten nach Westen, geleitet von der Bedeutung der Regionen und Ressourcen, die Deutschland mit Phosphatgestein versorgen. Im Norden (Halbinsel Kola, Finnland/Russland) produzieren die drei großen russischen Düngerproduzenten und Yara auf magmatischen Roherzen basierte, hoch konzentrierte Rohphosphate mit geringen Schwermetallgehalten. Im Süden produzieren ICL und OCP sedimentäre Rohphosphate mit geringeren P_2O_5 -Gehalten und höheren Schadstoffgehalten.

13.1 Phosphatminen auf der Halbinsel Kola

13.1.1 Kovdor Mine (Kovdorsky GOK) der EuroChem Gruppe

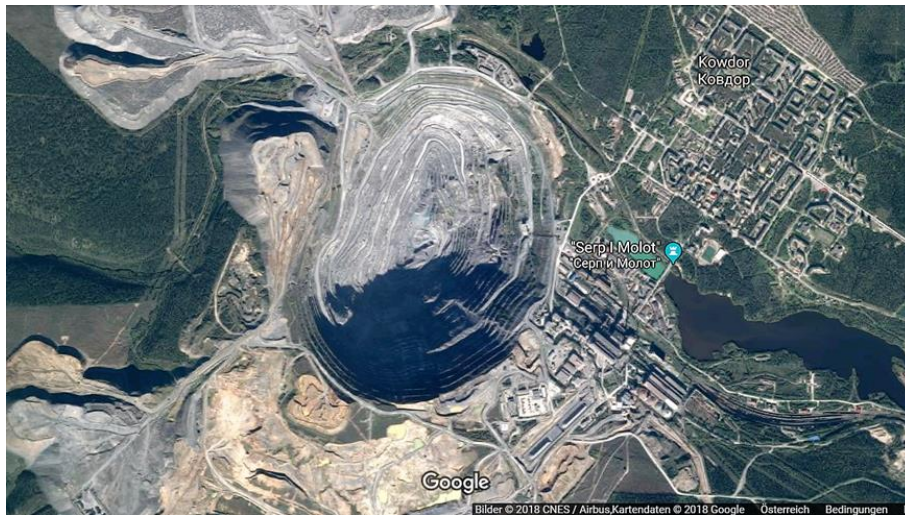
Die EuroChem Gruppe mit rund 25.000 Mitarbeitern hat ihren Hauptsitz in Zug in der Schweiz und wird von Andrej Melnichenko (90 %) und Dimitri Streznhev (10 %) über Kapitalgesellschaften auf Zypern kontrolliert. Der Jahresumsatz betrug 2016 rund 4,4 Mrd. USD mit einem EBITDA von 1,1 Mrd. USD bei einer EBITDA Marge von 25 % und einem Verkaufsvolumen von 13,6 Mt Düngemitteln. Mit einer Nährstoffkapazität von 9,7 Mt/a (N/ P_2O_5 /K₂O) rückt die EuroChem Gruppe mit der Inbetriebnahme ihrer neuen Anlagen (Baltic Ammonia und Kaliminen) auf Platz drei als globaler Nährstofflieferant nach PotashCorp und Mosaic auf (Eurochem, 2016).

Die für die EuroChem Phosphatdüngerproduktion in Antwerpen in Belgien und Kedainiai in Litauen (AB Lifosa) relevante Phosphatmine Kovdor (300 km südlich von Murmansk) ist die zweitgrößte Mine auf der Halbinsel Kola. Sie ist zurzeit 414 m tief und kann weitere 460 m in die Tiefe ausgebaut und damit bis 2049 als Open-Pit-Mine betrieben werden. Die Kovdor Mine produziert zurzeit aus rund 16

Mt/a Roherz (Magnetit-Apatit) knapp 2,5 Mt/a Konzentrat mit 39 % P_2O_5 (entspricht 75 % des Eigenbedarfs von EuroChem) und baut diese Kapazität 2018 auf 3,4 Mt/a Konzentrat aus. Bis 2027 soll die Kapazität auf 4,24 Mt/a Konzentrat ausgebaut werden. Die Phosphaterze reichen bis 2.000 m Tiefe und die offiziell geschätzten Reserven betragen 258 Mt (Dickson, 2015).

Die Kovdor-Mine liefert neben 2,5 Mt/a Rohphosphatkonzentrat zurzeit 5,6 Mt/a Eisenerz und rund 8.000 t/a Zirkonkonzentrat. Die Trennung von Magnetit und Apatit erfolgt durch eine Magnetseparation (Eurochem, 2016).

Abbildung 13-1: Satellitenaufnahme der Kovdor-Mine von Eurochem



(Google, 2018)

Darüber hinaus betreibt EuroChem noch eine Mine in Kasachstan, das Kok-Djon Depot in der Jambyl Region, mit 28 % P_2O_5 im Konzentrat. Die Produktion beträgt 600.000 t/a (Eurochem, 2016).

Zur EuroChem Gruppe gehören Phosphatdüngerproduktionsanlagen in Antwerpen (ehemals BASF) und Kedainiai (Lifosa) ebenso wie Phosphorit (Kingisepp), Nevinnomyssky Azot, Novomoskovsky Azot, EuroChem – BMU (Krasnodar) und die unter Kovdorsky GOK firmierende Minengesellschaft (Eurochem, 2016).

EuroChem ist damit einer der bedeutenden Stickstoffdüngerproduzenten mit 3,2 Mt/a Ammoniak-Kapazität. Der Energieverbrauch pro t Ammoniak in der 2018 in Betrieb gehenden Anlage in Kingisepp (Phosphorit) wurde mit 8,15 MWh spezifiziert. In den Stickstoffanlagen werden Ammoniumnitrat, Harnstoff, UAN und KAS produziert. EuroChem ist der einzige Melamin-Hersteller in Russland und produziert auch Salpetersäure, Methanol und Industriegase wie Argon, Stickstoff und Sauerstoff (Eurochem, 2016).

Aus dem Rohphosphatkonzentrat der Kovdor-Mine werden in Anlagen in Russland (Phosphorit Kingisepp), Belgien (EuroChem Antwerpen) und Litauen (AB Lifosa Kedainiai) MAP, DAP, Futterphosphate und NPK Dünger produziert. Die Anlagen können bis zu 1,2 Mt/a Phosphorsäure und 3 Mt/a Schwefelsäure produzieren. In Antwerpen werden 1,25 Mt/a NPK-Dünger und 1,15 Mt/a Ammoniumnitrat/KAS, in Kedainiai 0,94 Mt/a DAP, 0,15 Mt/a MCP, 0,46 Mt/a Phosphorsäure und 1,15 Mt/a Schwefelsäure produziert. Die Gesamtkapazität von EuroChem für Phosphatdünger beträgt 1,2 Mt/a MAP, 1,4 Mt/a DAP und 0,1 Mt/a NP. Die Kapazität für N-Dünger ist wesentlich höher mit 3,7 Mt/a AN, 2,6 Mt/a Harnstoff, 1,3 Mt/a KAS und 1,5 Mt/a UAN (Eurochem, 2016).

Wie die anderen russischen Düngemittelproduzenten verfolgt auch EuroChem die Strategie einer kompletten vertikalen Integration und entwickelt dazu zwei Kali-Minen mit insgesamt 8,3 Mt/a KCl-Kapazität. Die Minen sind VolgaKaliy nahe Volgograd und Usolskiy in der Region Perm. Einschließlich der neuen Ammoniak-Anlage in Kingisepp werden rund 8,3 Mrd. USD investiert (Eurochem, 2016).

13.1.2 Kirovsky Mine der Phosagro AG im Khibiny Depot

Die Phosagro AG mit Sitz in Luzern (CH) erzielte im Jahr 2016 Erlöse von 3,1 Mrd. USD mit einem E-BITDA von 1,2 Mrd. USD und einer EBITDA Marge von 39%. Das Unternehmen wird im Wesentlichen von Andrey G. Guryev und Familienangehörigen über Gesellschaften in Zypern kontrolliert. Die Erlöse resultieren zu 90 % aus Phosphatprodukten. Im Durchschnitt arbeiteten bei Phosagro im Jahr 2016 17.145 Mitarbeitern, um 2.500 weniger als noch 2014 (Phosagro, 2016).

Der Kirovsky Minenkomplex, rund 200 km südlich von Murmansk, betrieben von der Phosagro Tochter Apatit, ist der größte Phosphatminenkomplex in Russland. Er umfasst fünf Mining- und zwei Explorationslizenzen: die Kirovsky Mine (Kukisvumchorr und Yukspor Depots), die Vostochny Mine (Koshva und Njorpahk Depots), die Rasvumchorrsky Mine (Apatitovy Cirque und Rasvumchorr Plateau Depots) und die Tsentralny Mine (Plateau Rasvumchorr Depot) sowie die Lizenzen im Illitovy Ostrog Depot und im Plot Plateau (Phosagro, 2016).

Insgesamt werden 33,4 Mt/a Erz ober- und untertägig (74 %) extrahiert und unter anderem ein Rohphosphatkonzentrat mit 39-40 % P_2O_5 gewonnen. Das Khibiny Depot enthält Apatit-Nephelin-Erz, sodass auch 1.7 Mt/a Nephelinkonzentrat produziert werden. Es hat einen hohen Anteil von Aluminiumoxid (13,4 %) und Seltene Erden. 41 % der Reserven Russlands an Seltenen Erden sind hier konzentriert (Phosagro, 2016).

Abbildung 13-2: Apatitovy Cique Depot - Hauptabbaugebiet der Rasvumchorr Mine



(Phosagro, 2016)

Die Minen produzieren insgesamt knapp 95 Millionen Tonnen an Abbaurückständen. Rund 23 Millionen Tonnen davon wurden im Straßenbau verwertet. Erfolge des laufenden Umweltmanagementplans sind unter anderem der signifikante Rückgang an Grenzwert-Überschreitungen, die Reduktion der Emissionen pro Produkteinheit um 4,4 % (2016) und die Reduktion des Elektrizitätseinsatzes pro Produkteinheit um 4,2 % (2016). Der Eigendeckungsgrad des gesamten Energieverbrauchs der Anlagen beträgt knapp 40 %. Die Wiederverwertung von Abfällen wurde signifikant gesteigert (Phosagro, 2016).

Neben dem Engagement für die Verbesserung der Umweltstandards ist Phosagro auch sozial aktiv, unter anderem in Ausbildungsprogrammen für junge Menschen auf der Halbinsel Kola und an anderen Standorten. Darüber hinaus wurde die Entwicklung des Bolshoy Woodyavr Wintersport-Resorts ein-

schließlich der Pisten, Lifte, Hotel- und Transportinfrastruktur in Kirovsk mit 53 Mio. USD mitfinanziert (Phosagro, 2016).

Abbildung 13-3: Zentrale Grube der Rasvumchorr Mine im Khibiny Depot



(Phosagro, 2016); Die Mine liegt auf 1.050 m Seehöhe auf dem Rasvumchorr Plateau und gehört zum Kirovsky Minenkomplex.

Phosagro ist der weltgrößte Produzent von high-grade Phosphat ($>39\% \text{ P}_2\text{O}_5$) mit rund 8,5 Mt/a P_2O_5 und gleichzeitig die Nr. 3 weltweit in der Produktion von Rohphosphat nach OCP und Mosaic. Die eigenen Phosphatreserven betragen rund 2 Mrd. t mit einer durchschnittlichen P_2O_5 Konzentration von 14,78 % (Phosagro, 2016).

2016 wurde ein Büro in Hamburg für den Vertrieb in Deutschland und weitere Büros in mehreren europäischen Ländern eröffnet. Das Tochterunternehmen „Apatit“ ist zuständig für den Phosphatabbau im Khibiny Depot in Kirov. Apatit verarbeitet in Cherepovets in der Vologda Region das Phosphatkonzentrat zu Phosphatdüngern mit einer Jahreskapazität von 3,0 Mt/a Rohphosphatkonzentrat. Der Standort beherbergt auch die größte Schwefelsäureanlage Europas mit einer Gesamtkapazität von 2,7 Mt/a Monohydrat. Apatit hat dort 2011 eine Deponie mit einer Kapazität von 100 Mio. m^3 Phosphorgips kommissioniert. Alle Produkte sind ISO 9001 zertifiziert. Apatit verkauft 6,1 Mt/a (71,4 %) des Konzentrats intern an eigene Produktionsstätten. Knapp 1 Mt/a (11,7 %) Rohphosphatkonzentrat wurde an Kunden in Russland verkauft und 1,44 Mt/a (16,9 %) an Kunden außerhalb Russlands. Die wichtigsten Exportkunden waren Prayon (BE) und Yara (NO) (Phosagro, 2016). Die Verkaufserlöse von Phosagro für Rohphosphatkonzentrat liegen im Qu3/2017 bei 136 USD, also deutlich über dem durchschnittlichen „Marokko“ Marktpreis von 106 USD.

Phosagro produzierte 2016 in den eigenen Anlagen in Cherepovets, Volkhov (Metachem), und Balakovo 5,5 Mt/a Mehrnährstoffdünger, 2,3 Mt/a Phosphorsäure und 360.000 t/a Futterphosphate. Darüber hinaus produzierte das Unternehmen in Cherepovets 1,19 Mt/a Ammoniak, 0,98 Mt/a Harnstoff und 0,45 Mt/a Ammoniumnitrat.

Die durchschnittlichen DAP Preise lagen 2016 (FOB Tampa) bei 347 USD/t und die durchschnittlichen MAP Preise (FOB Baltic/Black Sea) bei 339 USD/t (Phosagro, 2016).

Neben den oben erwähnten Initiativen zur Verbesserung der Umweltstandards in den Minen und an den Produktionsstätten engagiert sich Phosagro auch für den Einsatz von schwermetallfreien Phosphatdüngern, die eigene Phosphate mit einem geringeren Cadmium-Gehalt als 1 mg/(kg Dünger) enthalten. Die Forschung und Entwicklung erfolgt auch in Zusammenarbeit mit den Universitäten Wageningen und Mailand (Phosagro, 2016).

13.1.3 Oleniy Ruchey Mine in Kirovsk der Firma Acron

Acron ist der drittgrößte russische Düngemittelhersteller und zu rund 70 % Eigentum von Redbrick Investment s. a. r. l. in Luxemburg (unter der Kontrolle von Viatcheslav Kantor über verschiedene Investmentvehikel in Zypern, auf Virgin Island, etc.). Mit dem Schwerpunkt auf Stickstoffdünger erlöste Acron im Jahr 2016 rund 1,33 Mrd USD mit einem EBITDA von 445 Mio. USD bzw. 33 % EBITDA Marge. 11.000 Mitarbeiter erzielten einen Gesamtwarenoutput von 6,5 Mt. Wie alle russischen Düngerhersteller verzeichnet auch Acron ein Wachstum weit über dem Marktwachstum mit im Durchschnitt 8,3 % pro Jahr (CAGR). In die Entwicklung der Phosphatmine wurden bisher rund 1 Mrd. USD investiert (Acron, 2016).

Zur Entwicklung der Oleniy Ruchey Mine hat Acron 2005 die North-Western Phosphorous Company (NWPC) gegründet. Im Jahr 2016 hat die Mine erstmals ihre Nennkapazität erreicht und produzierte aus 4 Mt/a Phosphat-Nephelinerz rund 1,1 Mt/a Rohphosphatkonzentrat mit einem P_2O_5 Gehalt von 39 %. Der P_2O_5 Gehalt im Erz liegt bei 11,93 %, knapp 9 Mm^3 Gestein werden bewegt, um 4 Mt Erz zu extrahieren. Auch dieses Erz wird über die wesentlichen Prozessschritte Brechen, Mahlen und Flotation gewonnen. Neben der Open Pit Mine treibt NWPC den Bau einer Untertagemine voran um die Gesamtkapazität auf 2 Mt/a Rohphosphatkonzentrat auszubauen. Die Untertagemine wird erstmals 2017 Phosphaterz fördern und damit die Phosphatkapazität weiter erhöhen. 36 % der Mitarbeiter von Acron haben einen Hochschulabschluss (Acron, 2016).

Abbildung 13-4: Anlagen des Oleniy Ruchey Minenkomplexes von NWPC



(Acron, 2018)

Acron produziert an zwei Standorten Ammoniak und Stickstoffdünger sowie Mehrnährstoffdünger mit dem Rohphosphatkonzentrat aus der Oleniy Ruchey Mine. In Veliky Novgorod (200 km südlich von St. Petersburg) werden 1,9 Mt/a Ammoniak, 1,2 Mt/a Ammoniumnitrat, 1,1 Mt/a UAN, 0,8 Mt/a Harnstoff und 1,2 Mt/a Mehrnährstoffdünger sowie einige hunderttausend Tonnen Formalin, Methanol und Aminoharze produziert. In Dorogobuzh (Kreis Smolensk) werden 0,6 Mt/a Ammoniak, 1,1 Mt/a Ammoniumnitrat und 0,7 Mt/a NPK-Dünger produziert.

Auf dem Weg zu einem vertikal integrierten Düngerproduzenten hat das ursprünglich als Hersteller von Stickstoffdüngern aktive Unternehmen die Phosphatmine auf der Halbinsel Kola erschlossen und betreibt die Entwicklung von Kali-Minen in Russland und in Saskatchewan in Kanada (Acron, 2016).

Darüber hinaus entwickelt Acron am Standort Veliky Novgorod neue Anlagen, um aus dem Apatit-Konzentrat Seltene Erden zu extrahieren. Bereits 2016 wurden rund 200 Jahrestonnen an Seltene Erden-Oxiden, Cer, Lanthan und Neodym sowie Konzentrate von leichten, mittleren und schweren Seltenen Erden gewonnen. Acron ist zurzeit der einzige russische Produzent im industriellen Maßstab (Acron, 2016).

Auch Acron hat ein globales Verkaufsnetzwerk aufgebaut mit einem Vertriebsbüro für Europa in Baar (CH). Außerdem hält Acron knapp 20 % der Aktien der polnischen Grupa Azoty (Acron, 2016).

13.1.4 Zusammenfassung zu den Phosphatminen in Russland

Die hier beschriebenen Minen produzieren magmatische Phosphatkonzentrate aus den Vorkommen der Halbinsel Kola zu einem sehr sauberen und hochgradigen (39-40 %) Phosphatkonzentrat. Mit der Beschreibung wird die gesamte Produktion Russlands mit 12,1 Mt/a Rohphosphatkonzentrat erfasst. Die Menge basiert auf den Angaben der Produzenten und liegt um 0,5 Mt/a über den Angaben von USGS (11,6 Mt/a geschätzt für 2016). Die Produktionsverfahren sind ganz ähnlich, rund 50 % werden im Tagebau und 50 % im Untertagebau abgebaut.

Die russischen Firmen zur Düngerproduktion sind durchweg in Privatbesitz, investieren im großen Stil und ihr Gewinn wächst über den Marktdurchschnitt hinaus. Alle Unternehmen haben sich vertikal integriert bzw. sind auf dem Weg dahin.

13.2 Phosphatmine in der EU

13.2.1 Siilinjärvi Mine in Finnland der Firma Yara

Die Firma Yara ist der globale Marktführer in Stickstoff- und NPK-Düngern und ein börsennotiertes Unternehmen mit dem Sitz in Oslo in Norwegen. Das Unternehmen produziert mit knapp 15.000 Mitarbeitern rund 27 Mt/a an Dünger (7 Mt/a Industrieprodukte) und erlöst damit einen Gewinn von rund 10 Mrd. EUR mit einem EBITDA von rund 1,6 Mrd. EUR und einer EBITDA Marge von rund 16 %. Der Produktionsschwerpunkt liegt auf Stickstoff- und NPK Düngern, die in 160 Ländern verkauft werden. Neben der Eigenproduktion kauft Yara rund 1,1 Mt/a Phosphatkonzentrat und 3,4 Mt/a Kalium von externen Lieferanten ein.

Die Siilinjärvi Mine ist eine von sechs Phosphatminen, die Yara in den letzten Jahren durch Firmenübernahmen in Finnland in Kemira GrowHow erworben hat. Sie liegt rund 350 km nordöstlich von Helsinki zwischen Seen und Wäldern, erstreckt sich über 3 km Länge und 1 km Breite auf 3.760 ha. Phosphaterz reicht bis in eine Tiefe von 800 m, zurzeit wird im Tagebau bis zu einer Tiefe von 240 m Erz extrahiert (YARA, 2016).

Abbildung 13-5: Überblick über die Siilinjärvi Minen und den Düngerproduktionskomplex



(YARA, 2016)

In Siilinjärvi werden rund 32 Mt/a Roherz gefördert, von dem 11 Mt/a mit einer P_2O_5 -Konzentration von 4 % nach dem Brechen und der Grobsiebung in die eigentliche Aufbereitungsanlage gehen. Nach der Aufbereitung bestehend aus dem Mahlen, der Klassierung, der Eindickung der Feinfraktion, der

jeweils separaten Flotation für die Fein- und die Grobfraktion und der Filterung werden 960.000 t/a an Konzentrat mit 36 % P_2O_5 produziert. Im Jahr 2017 wurde ein Eindicker für die Flotationsrückstände in Betrieb genommen, die den Flotationsrückstand auf 70 % Feststoff von ursprünglich 40 % Feststoff erhöht.

Abbildung 13-6: Schlammteich für Flotationsschlämme, vor der Inbetriebnahme des Eindickers



(YARA, 2016)

Für die Aufkonzentration von Rohphosphat werden 10 MWh benötigt. Die Eindickungsanlage verbraucht 2 MWh Strom. Die Gesamtanlage versorgt sich zu rund 50 % selbst mit Energie.

Die Mine wird u. a. mit Hilfe von Schlamm aus einer Papierfabrik rekultiviert. Der „Schlammteich“ (Flotationsrückstände) wird von vielen Vögeln bevölkert, der Schlamm enthält keine Schadstoffe. Das Überschusswasser darf in einen der nahen Seen eingeleitet werden. Die Mine verursacht keine Belastungen der Umwelt, was finnische Umweltbehörden bestätigen (YARA, 2016).

In der angeschlossenen Düngemittelproduktion werden aus dem Konzentrat rund 500.000 t NPK-Dünger und 300.000 t Phosphorsäure mit der Zulieferung von Ammoniak aus Russland und Schwefel aus Pyrit von einer Kupfer- und Zinkmine aus Finnland hergestellt. Darüber hinaus produziert Yara am Standort 85.000 t/a an technischem Ammoniumnitrat als Sprengstoff (YARA, 2016).

In der Düngemittelproduktion stellt Yara in Siilinjärvi 800.000 t/a an Schwefelsäure und 150.000 t/a an Salpetersäure her (YARA, 2016).

13.3 Minen im Nahen Osten

13.3.1 Phosphatminen der Rotem Amfert Negev Ltd (ICL Group)

Im Jahr 2016 produzierte Rotem Amfert Negev Ltd. aus 9 Mt Roherz rund 4 Mt Rohphosphatkonzentrat in den Arad, Oron und Zin Open Pit Minen östlich von Be'erSheva in der Wüste Negev. Daraus wurden in Israel 1,8 Mt/a Phosphatdünger (SSP, TSP, MKP, MAP und NPKs), 550.000 t/a Fertiliser Grade (grüne) Phosphorsäure und 100.000 t/a Food Grade (weiße) Phosphorsäure produziert. Das Erz in den Zin und Oron Minen enthält im Durchschnitt Urangehalte von 91-159 mg/kg und in der Arad Mine von weniger als 225 mg/kg. Zwei Schwefelsäureanlagen mit der MECS-Technologie liegen in Mishor Rotem. Sie verbrennen importierten Schwefel und produzieren im Jahr rund 800.000 t (Anlage 1) und 1.350.000 t (Anlage 2) Schwefelsäure. Die Phosphatproduktion beschäftigt rund 1.200 Mitarbeiter (ICL, 2016b).

Rotem ist ein Unternehmen der ICL Gruppe, ein global agierender Düngemittel- und Spezialchemikalienkonzern mit 13.000 Mitarbeitern und einem Jahresumsatz von rund 5,4 Mrd. USD. Die Gruppe produzierte im Jahr 2016 rund 5,3 Mt Kaliumchlorid, 5,75 Mt Rohphosphat und 2,73 Mt Düngemittel. ICL hat 4 % Anteil am Phosphatdüngemarkt und 9 % am globalen Kaliumdüngemarkt. Am globalen TSP-Markt hält ICL 15 %. In China hat ICL 2015 ein Joint Venture mit der Yuntianhua Gruppe (Yunnan Phosphate Chemicals Group) mit eigenen Phosphatminen in der Provinz Yunnan nahe Kunming unter dem Namen YPH gegründet. In Yunnan gewinnt ICL jährlich aus 2,2 Mt Roherz 1,8 Mt Rohphosphat und produziert daraus 617.000 t grüne Phosphorsäure, 790.000 t Düngemittel und 47.000 t weiße Phosphorsäure (ICL, 2016b).

Abbildung 13-7: Phosphaterz-Extraktion und -Aufbereitung in der Zin Mine, Israel



(ICL, 2016b)

Die Phosphaterz-Aufbereitung in Israel umfasst die Flotation, das Waschen und die Flash-Kalzinierung. Die Flash-Kalzinierung erreicht die Reduktion des Gehalts von organischen Substanzen und die Erhöhung der Reaktivität, was einer milden Kalzinierung bei moderaten Temperaturen (600°C) entspricht. Am Ende des Prozesses entsteht ein Konzentrat mit 31 % P_2O_5 -Gehalt (ICL, 2016b).

Nach eigenen Angaben investiert Rotem Amfert Negev pro Jahr 10-15 Mio. USD in Maßnahmen zum Schutz der Umwelt. Gegenüber 2005 wurde eine Reduktion der Partikelemissionen um 99,94 % erreicht. Im Vergleich zu einem Abwasseraufkommen von rund 2 Mio. m^3/h bis 2001 entstehen jetzt nur noch knapp 200.000 m^3/h . Die Rekultivierung der Minen erfolgt mit dem vorher abgebauten und zwischengelagerten Oberboden, sodass man nach der Rekultivierung keinen Unterschied zwischen dem natürlichen Oberboden und dem wiederaufgebrachten erkennen kann. Diese Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit dem Umweltministerium und der Israel Park Authority durchgeführt (ICL, 2016a).

Rotem Amfert Negev Ltd. engagiert sich auch sozial in den Kommunen Dimona, Yeruham und Ashdod, wo Einrichtungen für die Bürger mitinitiiert und mitfinanziert wurden (ICL, 2016b).

Die ICL Gruppe investiert jährlich rund 75 Mio. EUR in die Forschung und Entwicklung, u. a. in die Entwicklung von Düngern mit einer kontrollierten Freisetzung der Nährstoffe und in das P-Recycling aus Aschen. (ICL, 2016b).

Die Reserven an den drei Standorten reichen nur noch bis 2025. Die Weiterführung der Extraktionsaktivitäten in Israel hängt von der Entwicklung neuer Minen ab. Geplant ist die Entwicklung des Zohar Feldes und insbesondere der Vorkommen in Sdeh Barir mit einer Ausdehnung von rund 60 km^2 und Reserven von rund 500 Mt bzw. 65 Mt Phosphaterz, die 1980 entdeckt wurden. Diese Reserven wür-

den die Produktion in Israel für weitere 25 Jahre sichern. 1997 haben die lokalen Behörden von Arad und im Zeitraum bis 2005 auch die Bürger der Region dem Vorhaben zugestimmt. Bis 2013 gab es eine Diskussion mit dem Gesundheitsministerium, das dem Pilotabbau in Sdeh Barir zugestimmt hatte, eigene Zusagen aber immer wieder zurückgezogen hatte. Rotem Amfert hat zwischenzeitlich die Umweltverträglichkeitsprüfung durchgeführt und den Abbau pilotiert, alles unter Aufsicht des israelischen Umweltministeriums. Der Abbau in Barir sollte nun in einigen Jahren starten (Samet, 2014).

Abbildung 13-8: ICL Zin Mine, südliches Minenfeld nach der Rehabilitation



(ICL, 2016b)

13.4 Minen im Maghreb

13.4.1 Standorte der OCP Group in Marokko

OCP wird mit rund 75 % der globalen Reserven in ferner Zukunft zu den wenigen, verbliebenen Phosphatlieferanten gehören. Das Unternehmen extrahiert Phosphaterz seit 1921. Die erste Mine war in Khouribga, 120 km südöstlich von Casablanca. Später kamen die Minen Benguéir, 70 km nördlich von Marrakech, Youssoufia, 100 km nordwestlich von Marrakech und zuletzt die Mine Boucraâ, 100 km südöstlich der Stadt Laâyoune und 1.200 km südlich von Casablanca dazu. OCP produziert in zwei Chemieparks, JorfLasfar und Safi, Phosphatdünger und technische Phosphate (Donsimoni und Labaronne, 2014).

Mit einem P-Weltmarktanteil von 27 % verkaufte OCP 2016 mit 21.000 MitarbeiterInnen rund 27 Mt Phosphatprodukte (7 Mt Dünger und 4,9 Mt P_2O_5 als Phosphorsäure) im Wert von 4,2 Mrd. EUR mit einem EBITDA von 1,3 Mrd. EUR. Die IFA Statistik zeigt Weltmarktanteile von 30 % für Rohphosphat, 47 % für Phosphorsäure und 20 % für Phosphatdünger. 30 % der P-Importe der EU, 46 % der USA, 27 % Lateinamerikas, 24 % Süd-Westasiens, 23 % Australiens, 8 % Ostasiens und 52 % Afrikas kommen von OCP. In den Jahren 2008-2025 investiert OCP 21 Mrd. USD in eine höhere Kapazität, in Modernisierung und Umweltprojekte wie z. B. in die Pipeline von Khouribga nach JorfLasfar (OCP, 2016).

13.4.2 Khouribga Minen und Lokalität Jorf Lasfar

In Khouribga, auf 766 m Seehöhe, wurden Kapazitäten für die Aufbereitung und den Transport von 38 Mt/a an Phosphatschlamm (60 % TS) via einer Pipeline ($\varnothing$ 0,9 m) in die Chemieanlagen von JorfLas-

far über eine Distanz von 187 km (plus 48 km Zusatzleitungen) geschaffen. 2017 wurden 20 Mt transportiert. Nachdem das Phosphat vorwiegend durch das natürliche Gefälle bewegt wird, spart OCP dadurch 930.000 t/a CO₂-Äquivalente (ca. 20 % der gesamten CO₂-Emissionen in Marokko), 3.000.000 m³ Wasser und 90 % (6-7 USD/t) der Logistikkosten. Während das direkt zu Dünger verarbeitete Rohphosphat gleich vor Ort zu Phosphorsäure und Dünger verarbeitet wird, wurden in JorfLasfar zwei Wirbelschichttrockner installiert, um das für den Export bestimmte Rohphosphat zu trocknen. Die Superlative des Investitionsprogramms umfassen zehn Düngemittelanlagen, neue Hafenanlagen in JorfLasfar sowie die weltgrößte Flotationsanlage in Khouribga (Sulfuric Acid Today, 2016).

2017 wurden aus den sieben Gruben in Khouribga 20 Mt Rohphosphat gewaschen, mittels Flotation aufkonzentriert und via Pipeline zum Chemie-Logistikhub JorfLasfar transportiert. Diese Kapazität wird bis 2025 auf 38 Mt/a ausgeweitet. In JorfLasfar wird das für den Direktexport bestimmte Rohphosphat mit einer Kapazität von 10 Mt/a getrocknet und verschifft. 2016 wurden 4,6 Mt Dünger (1,91 Mt DAP, 1,14 Mt MAP, NPKs), 1,4 Mt Schwefelsäure und 1,86 Mt P₂O₅ in Form von Phosphorsäure erzeugt. Vor dem Schwefelsäureaufschluss durchläuft das Rohphosphatkonzentrat noch einen Eindicker, wo das aufbereitete Rohphosphat auf 63 % TS eingedickt wird und dadurch bei der chemischen Reaktion Schwefelsäure gespart wird. Die Energie dazu liefert u. a. eine neu installierte 62 MW Solaranlage. Die Emissionen von Phosphorsäureanlagen wurden auf 5 mg/Nm³ reduziert und Staubemissionen mit dem Ende der Trockenvermahlung gänzlich vermieden. Darüber hinaus hat OCP die erste Stufe (25 Mm³/a) einer dreistufigen Meerwasser-Entsalzungsanlage in Betrieb genommen. Im Endausbau wird diese Anlage den gesamten Wasserbedarf von JorfLasfar decken.

Als Teil eines Rekultivierungsprogramms wurden in Khouribga im Jahr 2016 über 110.000 Bäume auf 300 ha gepflanzt.

Abbildung 13-9: Mine in Khouribga nach einer teilweisen Rekultivierung



(OCP, 2016)

Khouribga verfügt über rund 43 % der Phosphatreserven Marokkos Gantour (Yousoufia und Benguéir) über 37 %, Meskala (noch kein Abbau) über 18 % und Boucraâ über 2 %. Die gegenwärtige Rohphosphatproduktion nutzt zu 70 % die Reserven aus Khouribga, zu 23 % aus Gantour und zu 7 % aus Boucraâ.

13.4.3 Gantour Minen (Yousoufia und Benguéir) und Lokalität Safi

In beiden Minen wurden 2016 rund 7,4 Mt Rohphosphat extrahiert. In Yousoufia wurden 400 ha rekultiviert und weitere 400 ha für die Extraktion vorbereitet. Auch in Benguéir wurden 240 ha rekulti-

viert und 67.000 Bäume gepflanzt, u. a. auch Obstbäume. Darüber hinaus wurde die Mzinda Mine mit einer Förderbandstrecke von 11 km mit der Aufbereitungsanlage in Youssoufia verbunden.

Safi ist das mit den Gantour Minen verbundene Produktionszentrum, wo Schwefelsäure (4,6 Mt), Phosphatsäure (1,5 Mt P_2O_5) und TSP (833.000 t) produziert werden. Am Standort wurde auch in eine Pipeline zur Entsorgung des Phosphorgipses in das Meer gebaut. Zudem wurde dort in Umweltschutzmaßnahmen wie z. B. in Abgasreinigungsanlagen für SO_2 und HF investiert.

Im Rahmen des Expansionsprogramms ist die Installation einer Rohphosphat-Pipeline von Gantour nach Safi geplant, der Neubau von Aufbereitungsanlagen einschließlich der Flotation in Benguéirir sowie integrierte Düngerproduktionsanlagen und Hafenanlagen in Safi.

13.4.4 Boucraâ Mine und Lokalität Laâyoune

In Boucraâ wurden 2016 1,9 Mt Rohphosphat gewonnen und aufbereitet. Außerdem wurden neue Minenfelder erschlossen und eine neue Phosphatwaschanlage eröffnet. Auch die südlichen Felder werden weiter erschlossen.

In den nächsten Jahren werden neue Lagereinrichtungen und eine integrierte Wasch- und Flotationsanlage in Boucraâ, sowie eine neue DAP-Anlage (1 Mt/a), eine Meerwasserentsalzungsanlage und neue Hafenanlagen in Laâyoune gebaut.

Mittlerweile verfügen alle marokkanischen Anlagen der OCP Gruppe über das «Protect and Sustain» Zertifikat der International Fertilizer Association. Damit ist OCP hinsichtlich der Umwelt- und Gesundheitsstandards auf gleicher Höhe wie 22 führende Düngemittelindustrien. Im Rahmen des Zertifikats wurden sechs Aktivitätsbereiche evaluiert: Management-System, Produktentwicklung und Planung, Beschaffungs- und Contractor-Management, Produktion, Kunden-Lieferketten sowie Marketing und wirtschaftliche Aspekte. Mit der Einführung der zwölf P&S-Prinzipien ist die gesamte Wertschöpfungskette den Anforderungen an die Produktqualität und den Standards der Umwelt- und Arbeitssicherheit unterworfen.

2016 wurde auch die Forschungskooperation mit der Universität Wageningen und mit der Universität Bayero in Kano (Nigeria) aufgenommen. Das Ziel dieser Kooperationen ist die Entwicklung neuer Düngerformeln und von Modellen, die den effektiveren Gebrauch von Düngern, insbesondere in Afrika vorantreiben sollen. OCP gründet in vielen afrikanischen Ländern wie dem Senegal, Burkina Faso, Ghana, der Elfenbeinküste, Benin, Kamerun, Sambia, Tansania, Kenia und Äthiopien eigene Filialen zur Verbesserung der Versorgung mit Düngern (OCP, 2016).

Bereits heute ist OCP der weltweit führende Exporteur von Phosphatprodukten, steht für 28 % der marokkanischen Exporte und trägt 3,5 % zum marokkanischen BIP bei. Dementsprechend agiert OCP als Motor der marokkanischen KMUs, für die ein Investitionsprogramm im Wert von knapp 1 Mrd. EUR aufgelegt wurde. Die nationale Landwirtschaft wird von OCP mit rund 250 Mio. EUR subventioniert, indem Dünger unter Marktpreisen an die Bauern verkauft werden. Darüber hinaus wird eine nationale «Fruchtbarkeitslandkarte» erstellt, indem die 8.700.000 ha große landwirtschaftliche Fläche auf Basis von Bodenproben mit Nährstoffgehalten kartographiert wird. Zusätzlich wurde ein Sozialprogramm für junge Menschen initiiert, indem i) 5.700 junge Mitarbeiter, primär aus den Regionen, wo OCP aktiv ist, neu angestellt wurden, ii) ein Ausbildungsprogramm für 15.000 junge Marokkaner organisiert und finanziert wird und iii) entsprechende Ausbildungsprojekte anderer Unternehmen unterstützt werden. Im Zusammenhang mit der Ausbildung steht auch die Gründung der Universität Mohamed VI in Benguéirir (Donsimoni und Labaronne, 2014).

Auf die Aktivitäten zur Reduktion der Emissionen und Treibhausgase wurde bereits weiter oben verwiesen. Zu erwähnen bleibt noch eine thermische Pilotanlage (1 MW), die mit konzentrierter Sonnenenergie in Benguéirir in Zusammenarbeit mit dem Energieforschungsinstitut IRESEN betrieben wird. Darüber hinaus enthält der Geschäftsbericht noch Angaben zur Vermeidung und Wiederverwertung

von industriellen Abfällen, insbesondere in Bezug auf Minenrückstände (736.000 t wurden im Jahr 2016 in Youssoufia gewaschen). Zudem findet eine Abwasserwiederverwendung statt. Das Abwasser wird u. a. in den neuen Kläranlagen in Khouribga, Youssoufia und Benguérir gereinigt bzw. in einer neuen Entsalzungsanlage in JorfLasfar, die in den nächsten Jahren durch eine weitere Entsalzungsanlage in Laâyoune ergänzt wird, aufbereitet. OCP unternimmt auch relevante Anstrengungen zur Rekultivierung von Minen (OCP, 2016), auf die in Kapitel 13.6 eingegangen wird.

Nur rudimentäre Angaben gibt es zu Versuchen, Phosphorgips in der Landwirtschaft und im Straßenbau (OCP, 2013) zu verwerten, sodass noch immer von der wahrscheinlichen Entsorgung im Meer ausgegangen wird (OCP, 2016). Allerdings hat sich der CEO Mostafa Terrab anlässlich eines Vortrags am MIT eindeutig gegen die Entsorgung von Phosphorgips im Meer ausgesprochen (Terrab, 2014)

13.5 Umwelt- und Gesundheitsfolgen der Phosphatdüngerproduktion

13.5.1 Umweltwirkung der Phosphorgipshalden

Pro Tonne Phosphat (P_2O_5) in Phosphorsäure (H_3PO_4) fallen im Durchschnitt rund 5 Tonnen Phosphorgips an. Im Jahr 2016 wurden weltweit 83 Mt Phosphorsäure mit einem P_2O_5 -Gehalt von knapp 45 Mt produziert (IFA, 2016), sodass global etwa 200-225 Mt Gips angefallen sind. Der größte Teil davon wird in Halden, den sogenannten „Phosphogypsum Stacks“, abgelagert und es wird davon ausgegangen, dass bisher weltweit zwischen 3 und 4 Gt Gips in solchen Halden deponiert wurden (Astley, 2010). Zahlreiche Methoden zur Verwertung wurden entwickelt und getestet, wobei hauptsächlich die landwirtschaftliche Verwertung in Brasilien und die Produktion von Ammoniumsulfat und Calciumcarbid (Wengfu Gruppe) sowie die Produktion von Ziegeln, Füllstoffen und Chemikalien (Kailin Gruppe) in China in der Praxis angewendet werden. Die beiden chinesischen Hersteller verwerteten 2013 bereits 40 % (Wengfu) bzw. 60 % (Kailin) des anfallenden Phosphorgipses (Hilton, 2013).

In Europa verwertet Prayon (50/50 Joint Venture von OCP und der regionalen Investitionsgesellschaft der Wallonie, 1.100 MitarbeiterInnen, 709 Mio. EUR Umsatz) 80 % des Phosphorgipses der Produktion in Engis (250.000 t P_2O_5 /a als Phosphorsäure) in Belgien (EC, 2007). Ein weitgehend schadstofffreier und trockener Gips (< 8 % Feuchtigkeit) wird mit dem sogenannten Central Prayon-Prozess (CPP), einem Dihydrat-Hemihydrat-Verfahren gezielt als Nebenprodukt erzeugt. Dabei wird die Pulpe aus dem Dihydrat-Prozess zu einem Konversionstank gepumpt, wo die Dihydrat-Kristalle mit Schwefelsäure und Dampf zu Hemihydrat-Kristallen reagieren. Die Hemihydrat-Pulpe wird gefiltert und der Filterkuchen gewaschen und neutralisiert. Das Filtrat wird in den Reaktionstank zurückgeführt. Der Prozess verwertet 38,5 % des Phosphats aus dem Konzentrat und produziert eine relativ hoch konzentrierte Säure mit 36 % P_2O_5 (Prayon, 2017).

Abbildung 13-10: Gipshalde der seit 2010 beendeten Phosphorsäureproduktion von Fertiberia in Huelva



(Saez, 2017)

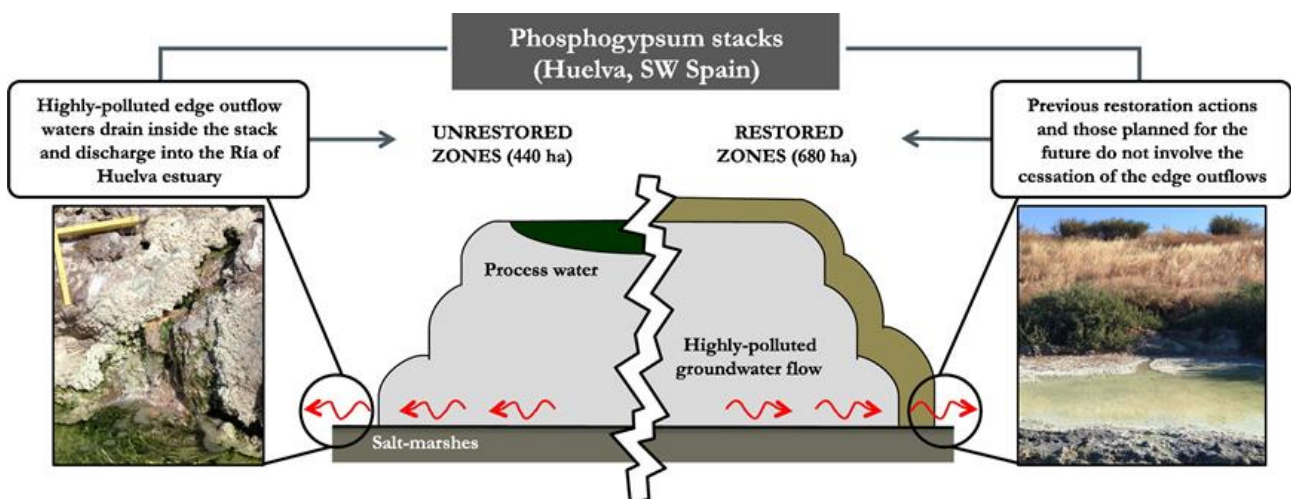
Darüber hinaus ist die Verwertung nicht gebräuchlich, primär weil in der Regel die Kosten der Separation der Schadstoffe bzw. Begleitstoffe (Radium, Fluor, saures Prozesswasser) höher sind als der meist geringe Wert des Gipses, sodass ohne den Druck durch schärfere gesetzliche Regelungen und Kontrollen keine Verbesserungen zu erwarten sind. Das auf dem Plateau der Halde bzw. in anschließenden Lagunen gestaute Prozesswasser bei der nassen Ablagerung von Phosphorgips ist auch die hauptsächliche Gefahrenquelle, was die nachfolgenden Berichte zeigen (Astley, 2010).

Gipshalden in Europa und ihre Umweltfolgen

Auch wenn in der Europäischen Union nur eine aktive Phosphatmine liegt (Siilinjärvi, FI), gibt es in mehreren Ländern der Union Phosphorgipshalden, die mit Belastungen für die Umwelt verbunden sind. Unabhängige Messungen an fast allen Gipshalden bringen erhöhte Phosphatgehalte, Belastungen mit Schwermetallen und auch erhöhte radioaktive Strahlung im Umfeld zutage, die auch viele Jahre, nachdem solche Halden nicht mehr mit neuem Phosphorgips beschickt werden, nachweisbar sind (Dehandschutter et al., 2017; Pérez-López et al., 2016; Räike et al., 2015).

So zeigen rezente Forschungsarbeiten an der Universität von Huelva (Spanien), dass auch lange nach einer Stilllegung bzw. vermeintlicher Rehabilitierung der Gipshalden permanent saures ($\text{pH} = 1,9$) Prozesswasser aus den Halden in die Umwelt gelangt. Das Prozesswasser aus der Gipshalde in Huelva, die bereits seit 2010 nicht mehr beschickt wird, enthält 6.100 mg P/L, 1.970 mg S/L, 600 mg F/L, 200 mg NH_4 /L, 100 mg Fe /L, 10-30 mg Zn /L sowie Spuren von As, Cd, Cr, Cu und U und. Das Eluat der rehabilitieren Zonen unterscheidet sich nicht vom Eluat der nassen Zonen (Pérez-López et al., 2016). Eine Phosphatrückgewinnung aus Phosphorgipshalden-Sickerwasser bietet sich aufgrund dieser Konzentrationen an. Inwieweit die praktiziert wird, ist nicht bekannt.

Abbildung 13-11: Eluat der Phosphorgips-Halde in Huelva, Spanien



(Pérez-López et al., 2016)

Ganz offensichtlich gibt es bei nur ganz wenigen Gipshalden eine funktionierende Basisabdichtung bzw. Barrieren gegen Sickerwasserverluste, die an den meisten Standorten zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme der Deponien offenbar nicht verlangt worden waren. Laut Experten würde die Anlage einer neuen Gipshalde inklusive einer vernünftigen Basisabdichtung in Florida rund 5 USD/t Gips, entsprechend rund 25 USD/t P_2O_5 , kosten (Lloyd und Stana, 2007).

Als besonders problematisch gelten die Halden bei Danzig und Stettin, die nach der Übernahme der Betreiberfirmen von der Grupa Azoty S. A. betrieben werden. Es handelt sich um eine Aktiengesellschaft mit 33 % direkter Staatsbeteiligung und einer 20 %-igen Beteiligung von Acron, über Gesell-

schaften in Luxemburg, mit 14.000 Mitarbeitern, mit 2,2 Mrd. EUR Umsatz pro Jahr und einer jährlichen Säureproduktion von 400.000 t P_2O_5 -Äquivalenten. Beide Halden, zusammen mit über 100 Mt Gips-Masse, entwässern über Flussmündungen direkt in die Ostsee, die ohnehin eutrophiert und im Sommer regelmäßig von massivem Algenwachstum betroffen ist. In einem Bericht einer finnisch-polnischen Delegation über 2013 durchgeführte Probenahmen, nahe den Haldenstandorten im Einzugsgebiet der Weichsel (Gdansk) und der Oder (Police), wurde gezeigt, dass im Kanal Piaskowy eine Phosphatkonzentration (PO_4 -P) von 5,5 mg/L, auf dem Niveau von unbehandeltem, kommunalem Abwasser, beobachtet wurde. In den Entwässerungsgerinnen nahe der Halde lag die PO_4 -P-Konzentration sogar bei 48,3 mg/L und im Nebenfluss Martwa Wisla lag die PO_4 -P-Konzentration nahe der Halde immer noch bei 879 μ g/L, was die nachstehende Abbildung 14-12 zeigt.

Abbildung 14-12: PO_4 -P-Konzentrationen an fünf Messstellen in der Martwa Wisla



(Räike et al., 2015)

In der Umgebung der 100.000 t-Halde in Police lagen die PO_4 -P-Konzentrationen mit 159-204 μ g/L deutlich tiefer, was einerseits vermutlich auf die hydraulische Barriere zurückzuführen ist, mit der die Police Halde abgesichert ist und andererseits auf die Verdünnung aufgrund der deutlich höheren Fließgeschwindigkeit und dem höheren Volumenstrom der Oder gegenüber dem Nebenarm der Weichsel. Auch in der Oder lagen die PO_4 -P-Konzentrationen flussabwärts deutlich über jenen flussaufwärts. Auffallend war zudem eine um den Faktor 2,5 höhere Cadmium-Konzentration nach der Halde, die zwar auch auf das Abwasser aus der Kläranlage zurückzuführen sein könnte, jedoch wahrscheinlich aus dem Sickerwasser der Gipshalde resultiert. Letzteres wird in der nahegelegenen Kläranlage behandelt, ehe es in die Oder geleitet wird (Räike et al., 2015). Der Anstieg des Cadmium-Gehalts könnte darauf zurückgehen, dass Grupa Azoty bis Ende 2017 an einer Phosphatmine im Senegal beteiligt war und von dort Rohphosphat mit hohen Cd-Gehalten importiert hat oder noch importiert (Grupa Azoty, 2017) und somit auch vor Ort verarbeitet hat. Grupa Azoty als Unternehmen und Polen als Mitgliedsstaat fallen in Europa als jene Stakeholder auf, die besonders intensiv gegen niedrigere Cadmium-Limits in dem Entwurf zur Europäischen Düngemittelverordnung lobbyieren. Den jüngsten Pressemeldungen kann die Auflösung des Joint Ventures mit der African Investment Group (Senegal) und Gewährung eines 145 Mio. EUR Kredites durch die EIB im Januar 2018 entnommen werden, die für Investitionen in das Unternehmen bestimmt sind. Es ist zu hoffen, dass die EIB dabei auch auf eine höhere Konformität mit Umweltschutzstandards gedrängt hat. Immerhin gibt Grupa Azoty bekannt, dass sie in die DA-HF-Technologie von Prayon zur Phosphorsäureproduktion investieren, die eine hö-

here P-Rückgewinnungsrate von 97,5-98 % und einen selbsttrocknenden Hemihydrat-Gips liefert (Grupa Azoty, 2017).

In Uusikaupunki in Finnland saniert Yara eine alte 5,5 Mt Gipshalde. Von dieser Halde sickerten durchschnittlich 200 t P/a in die Baltische See. Der Einbau mehrerer hydraulischer Barrieren senkt die Verluste auf 4 t P/a (Knuuttila, 2014). Ein Vergleich der P-Verluste dieser Halde mit den 10- bis 20-mal voluminöseren Halden von Grupa Azoty (Police), Eurochem Lifosa (Kedainiai in Litauen) und Eurochem Phosphorit (Kingisepp in Russland) lässt befürchten, dass aus diesen Punktquellen tausende Tonnen P in die Ostsee gelangen (Knuuttila, 2014).

Wie bereits weiter oben angesprochen, versickern auch in Huelva (Spanien) saure Phosphorgipsprozesswässer und gelangen in die unmittelbar angrenzenden Flüsse (Pérez-López et al., 2016). Die mittlerweile stillgelegte Halde, wo der Gips aus der Säureproduktion von FMC Foret und Fertiberia abgelaagert ist, gilt als die größte ihrer Art in der EU mit einer Fläche von 1.200 ha und einer aus 43 Jahren Phosphorsäureproduktion resultierenden Phosphorgipsmenge. Die Europäische Kommission geht von 120 Mt Phosphorgips auf der Halde aus. Der bedeutendste und singuläre Vorfall fand während eines Sturmes am 31.12.1998 statt. Saure Prozesswässer mit einem Abflussvolumen zwischen 50.000 m³ und 500.000 m³ (Saez, 2017) gelangten demnach in die Umwelt. Das Ereignis hat Interventionen von Umweltorganisationen und der Europäischen Kommission ausgelöst, die 2010 zur Schließung der Schwefel- und Phosphorsäureproduktion in Huelva geführt haben. Das Aus- und Überlaufen von sauren Abwässern aus der Halde in Huelva ist insofern besonders kritisch, weil das Naturreservat Coto de Doñana nur wenige Kilometer südöstlich der Anlage an der Atlantikküste liegt (Saez, 2017).

Rafael Gavilan von der Stadtverwaltung Huelva berichtet darüber hinaus, dass auf der Halde bis 1998 alle möglichen Abfälle deponiert wurden, u. a. Asche bzw. Staub von einem nahegelegenen Schmelzreaktor, das radioaktive Cs-137 sowie Ilmenit und andere Abfälle aus den umliegenden Industrien enthält. Das erklärt auch, warum die bei Experten der Phosphatindustrie in Florida (Lloyd und Stana, 2007) lange Zeit als exemplarisch geltende landwirtschaftliche Verwertung des Phosphorgips aus Huelva nicht nachhaltig und aus Umweltgründen inakzeptabel war. Die landwirtschaftliche Verwertung des Phosphorgips wurde von den Behörden untersagt (Saez, 2017).

Neben den beschriebenen Phosphorgipshalden gibt es in Europa noch aktive Halden an den Produktionsstandorten der russischen Unternehmen Phosagro und Acron und von Hellenic Fertilisers and Chemicals ELFE S. A. in Kavala und Thessaloniki. Halden aus längst stillgelegten Säureproduktionen gibt es in Frankreich in Grand Quevilly, Grand Couronne und Le Havre und Belgien in Nilefos und Rieume (Société Chimique de France, 2010). Die letzte Produktion in Frankreich wurde 2004 und die Nilefos Produktion in Belgien 2008 stillgelegt.

Auswahl von Gipshalden außerhalb Europas und ihre Umweltfolgen

Abgesehen vom permanenten Versickern des Prozesswassers in den Boden und den damit verbundenen Verunreinigungen der Grund- und Oberflächengewässer gibt es auch immer wieder betriebliche Unfälle. Der jüngste Vorfall war ein Dammbruch auf einer Phosphorgips-Halde in Mishor Rotem, bei dem rund 100.000 m³ saure Abwässer in ein Flusstal gelangten und in einem ausgetrockneten Flussbett 20 km in Richtung des Toten Meeres gespült wurden. Dem Unfall fielen keine Menschen, aber Tiere zum Opfer, die in dem Flusstal lebten bzw. die im Sommer die im Flussbett verbleibenden Wasserstellen nutzten. Die Erfahrungen aus Florida zeigen, dass die vollständige Renaturierung des Flussbetts voraussichtlich ein Jahrzehnt dauern wird. Nach dem Vorfall nutzt Rotem eine alte Gipshalde, die eigentlich seit 10 Jahren stillgelegt und renaturiert sein sollte, was aber bisher nicht geschehen ist. Bohrungen in der Umgebung dieser alten, nunmehr wiedergenutzten Halde zeigten einen deutlichen Anstieg des Wasserniveaus. Das deutet darauf hin, dass die alten Halden undicht sind. Rotem Amfert widerspricht der Interpretation des israelischen Umweltministeriums (Sones, 2017).

Abbildung 13-12: Dammbruch in der Rotem Gipshalde vom 30.06.2017



(Sones, 2017).

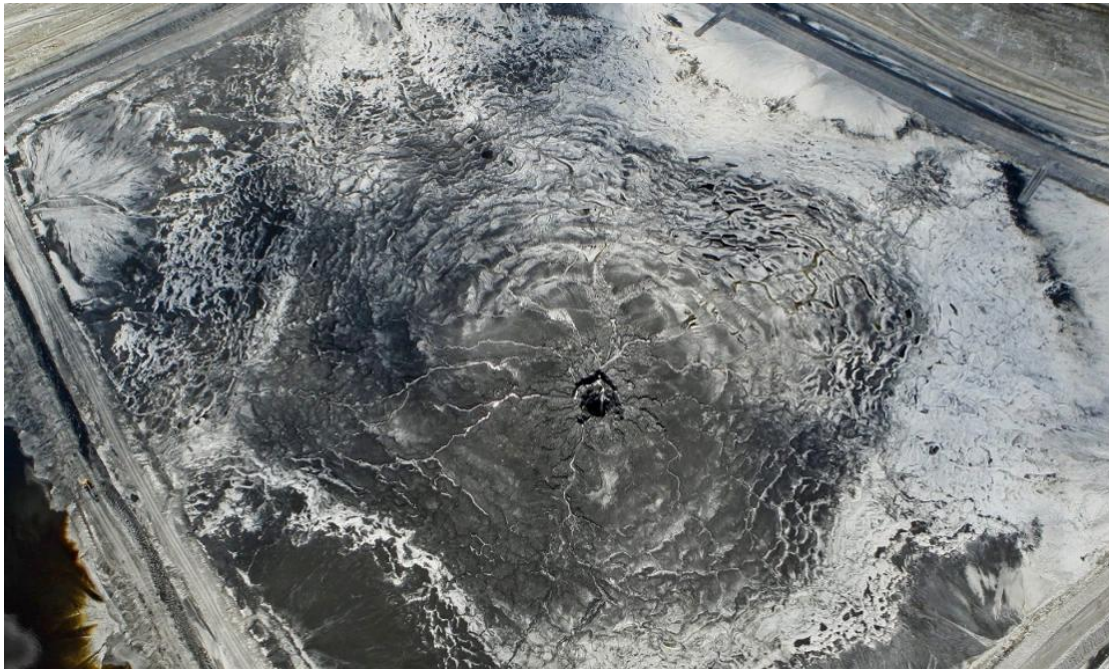
Ähnliche Schadensfälle werden aus Florida aus den Jahren 1995, 1997, 2004 und 2016 berichtet, wo ebenfalls jeweils hunderttausende Kubikmeter saure Abwässer von den Gipshalden in die Oberflächengewässer Floridas gelangten. In Florida bricht dabei meist der Boden unter den Gipshalden ein, wodurch sog. „Sinkholes“ entstehen, durch die das gesamte Prozesswasser direkt in das Grundwasser sickert (Nace, 2016).

Im Oktober 2015 einigten sich Mosaic und die U. S. Environmental Protection Agency (US EPA) auf eine Schadenersatzleistung und Strafe von 2 Mrd. USD, um eine gesetzeskonforme Behandlung von rund 30 Mt Phosphorgips sicherzustellen, nicht mehr benutzte Halden zu renaturieren und entstandene Umweltschäden zu beheben. Die Bilder zu den Vorfällen der letzten Jahre zeigen, dass auch in Florida keine Basisabdichtung der Stacks vorhanden ist. (US EPA, 2015)

Die berichteten Vorfälle zeigen, dass es neben den permanenten Schäden durch mit Schadstoffen belastetem, saurem Sickerwasser wiederholt zu Dammbrüchen bzw. zur Kraterbildung infolge von Mineralauflösungen und -auswaschungen wie in Florida in einem katastrophalen Ausmaß kommt. Die Bewertung solcher Vorfälle ist unmöglich, weil nur Gerichte beurteilen können, ob es sich um Unfälle als unvermeidbare Einzelereignisse oder um logische Folgen von systematischer Vernachlässigung der Sorgpflichten beim Betrieb der Deponien handelt. Fakt ist, dass der Betrieb und die Existenz von Deponien, die nicht nach dem Stand der Technik mit Abflussbarrieren ausgerüstet sind, zu prinzipiell vermeidbaren Umweltschäden führen.

Dass Umweltschäden vermeidbar sind, haben einzelne Unternehmen wie Yara und Prayon auch in der betrieblichen Praxis durch die Nachrüstung bestehender Gipshalden mit Abflussbarrieren und durch die Herstellung eines wirtschaftlich verwertbaren Gipses bewiesen.

Abbildung 13-13: Luftaufnahme des im September 2016 entstandenen Kraters in einer Phosphorgipshalde in Florida



(Nace, 2016)

13.5.2 Gesundheitsaspekte für Beschäftigte und im Umfeld lebende Menschen

Die Grundlage für dieses Kapitel ist ein sehr detaillierter Bericht im Auftrag des israelischen Gesundheitsministeriums. Dr. Jonathan M. Samet (Samet, 2014), ein ausgewiesener Experte für Gesundheitsfolgen durch Strahlung und Inhalation von Partikeln von der Universität Southern California hat die gesundheitlichen Risiken der Inbetriebnahme der neuen Rotem Amfert Mine in Sdeh Barir evaluiert. Der Bericht enthält auch eine Übersicht über 33 referenzierte Studien zum Thema in mehreren Ländern wie Ägypten, Jordanien, Marokko, Polen, Spanien, Syrien, den USA, etc.

In den Studien wurden die Gesundheit der Arbeiter in der Phosphatindustrie, die radiologischen Bedingungen in der Umgebung von Phosphatminen und von den Phosphor-verarbeitenden Industrien sowie die Luftqualität im Umfeld von Phosphatminen untersucht. Die Mortalität der Arbeiter wurde für zwei Kohorten von Mitarbeitern aus der Phosphatindustrie in Florida untersucht. Die Arbeiter in den untersuchten Industrien sind in der Regel deutlich höher exponiert als die Bevölkerung in der Umgebung. Wenn die Arbeiter keine statistisch signifikanten gesundheitlichen Folgen zu tragen haben, ist das ein relevanter Aspekt im Hinblick auf die Gefährdung der allgemeinen Bevölkerung in der Umgebung.

In Bezug auf die Krankheitsrisiken für die Arbeiter ist Lungenkrebs wegen der Exposition zu Radon und seiner Tochternuklide und zu langlebigen Radionukliden der Uran-Zerfallsprodukte von besonderem Interesse. Die beiden Studien geben eine vage Indikation auf ein höheres Lungenkrebsrisiko unter den Arbeitern. Jedoch zeigt die Studie von Block und Kollegen kein höheres Risiko für die Arbeiter, die nach 1960 angestellt wurden. In weiteren, bis 1992 laufenden, Studien zu Untersuchungen von großen Kohorten und in den seriellen Berichten von (Checkoway et al., 1985) wurde ebenfalls kein erhöhtes Risiko festgestellt. Die normalisierten Mortalitäts-Faktoren für Herzkrankheiten von einer Arbeiter-Kohorte lagen unter 1 % und der Bericht von (Checkoway et al., 1996) aus dem Jahr 1996 zeigte auch keine höhere Sterblichkeit wegen nicht bösartiger Krankheiten der Atemwege.

Viele der Studien adressieren den radiologischen Impact der Phosphatextraktion und enthalten Messungen von Radon, einem Gas, das beim Zerfall von ^{238}U entsteht, und seinen Tochternukliden sowie von anderen Radionukliden in der Luft, im Boden und im Wasser. Diese Literatur wurde von der In-

ternational Atomic Energy Agency in ihrem Safety Reports Series, No. 78: „Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry“ zusammengefasst (IAEA, 2013).

Die Studien enthalten Messdaten für verschiedene Minen und Abfallhalden sowie für Rohphosphat- und Phosphordünger-Proben, die aber keine allgemein gültigen Aussagen zulassen. Insgesamt zeigt die Evaluierung der Studien die bekannte, natürliche Radioaktivität des Phosphaterzes. Der Schwerpunkt der Studien liegt auf der Belastung der Minenkörper und der unmittelbar anschließenden Landstriche. Die Studien der Arbeiter-Kohorten zeigen kein relevantes Gesundheitsrisiko, aber die Daten sind limitiert und Sterblichkeitsraten sind ein relativ grobes Maß, auch wenn sie ursachenbezogen sind. In den Studien wurden die Gesundheitsfolgen für die Population, die in der Nähe der Minen leben, nicht untersucht.

Über die einschlägigen Studien hinaus, gibt es umfassende Literatur über das Risiko, mit der Atmung Partikel aus der Luft aufzunehmen, die generell wegen der Vielfältigkeit der Schadstoffquellen ein nützlicher Indikator für die Luftqualität sind. Diese Literatur wurde wiederholt revidiert und rezente Publikationen inkludieren jene der US EPA für ihre periodischen Revisionen der National Air Quality Standards (US EPA, 2018), der WHO Air Quality Guidelines (WHO, 2006) und der systematischen Revision, die für die Europäische Kommission durchgeführt wurde (WHO, 2013). Einige Ergebnisse aus diesen Dokumenten sind für die Beurteilung von Umweltfolgen der Phosphat-Gewinnung und Bearbeitung relevant:

- ▶ Kurz- und langfristige nachteilige Folgen von partikulären Luftschadstoffen in Konzentrationen, wie sie in Europa und in den Vereinigten Staaten häufig auftreten, wurden nachgewiesen.
- ▶ Der Kontakt mit partikulären Luftschadstoffen führt zu einer höheren Mortalität.
- ▶ Die Reihe der nachteiligen Folgen wird laufend umfangreicher wie auch die Liste der Bevölkerungsgruppen, die als von den Partikeln beeinträchtigt gilt.
- ▶ Die IARC hat 2013 die „Luftverschmutzung im Freien“ als karzinogen klassifiziert (IARC, 2014).
- ▶ Trotz der extensiven Forschung herrscht noch immer eine substantielle Unsicherheit über die Charakteristik von Partikeln, die ihre Toxizität bestimmen. Die Partikelgröße ist mit Sicherheit kritisch, weil sie die Wahrscheinlichkeit des Niederschlags und den Ort des Niederschlags in den Atemswegen bestimmt.
- ▶ Relativ wenige Studien haben sich nur mit Krustenteilchen beschäftigt. Es gibt Studien die andeuten, dass solche Partikel nachteilige Folgen haben. Immer mehr Studien untersuchen die sog. „grobe Masse“-Teilchen mit Durchmessern von 2,5 µm bis 10 µm (PM_{2,5-10}).
- ▶ Im Integrated Science Assessment (ISA) aus 2009 (US EPA, 2009) zu Partikeln hat die US EPA überzeugende Beweise konstatiert, die einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Exposition mit PM_{2,5-10}-Teilchen und kurzfristigen Effekten im Herz- Kreislaufsystem und in den Atemwegen sowie eine erhöhte Mortalität nahelegen. Die ISA liefert Daten zu den quantitativen Beziehungen zwischen der PM_{2,5-10}-Exposition und den Risiken für verschiedene Gesundheitsprobleme. Es gibt jedoch keine Daten über die Langzeiteffekte der Exposition zu Partikeln dieser Größe.

Aus den Untersuchungen und Luftschadstoffmodellen zum Standort Sdeh Barir lässt sich ableiten, dass das Risiko für Beeinträchtigungen der Gesundheit der Arbeiter und der Bevölkerung im näheren Umkreis der Mine steigt, sofern sich Partikel der Größenklasse PM_{2,5-10} in der Atemluft befinden. Der bei den Arbeiten in der Mine entstehende Staub wird sich jedoch tendenziell aus größeren Partikeln zusammensetzen.

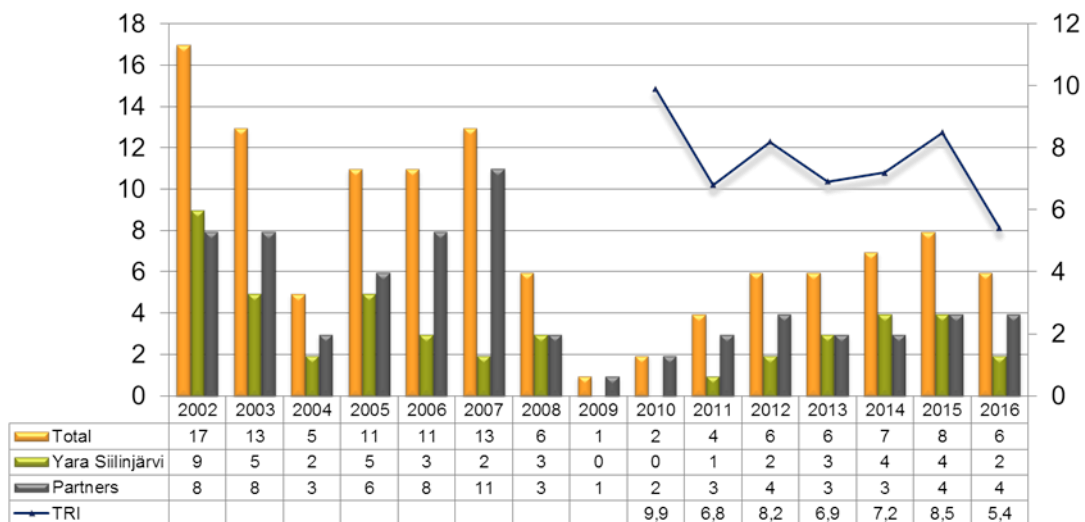
Sofern die technischen Anlagen mit Filteranlagen nach dem Stand der Technik ausgerüstet sind und diese Anlagen im Betrieb spezifikationsgemäß arbeiten, sollte die gesundheitliche Beeinträchtigung der Arbeiter und der Bevölkerung gering sein. Wenn jedoch Filteranlagen nicht dem Stand der Technik entsprechen bzw. schlecht gewartet sind, kann das mit erheblichen Gesundheitsrisiken einhergehen.

Aspekte der Arbeitssicherheit für Beschäftigte der Industrie

Alle untersuchten Unternehmen verfolgen eine „ZERO ACCIDENT“ Arbeitssicherheits-Politik, die sie mit wiederkehrenden Schulungen und einem allgegenwärtigen Bewusstseinstaining der Mitarbeiter erreichen wollen. Die internen, längerfristigen Vergleiche zeigen überall eine sinkende Unfallkurve, wobei in einzelnen Jahren auch wieder mehr Unfälle zu beklagen sind.

Die Schwierigkeit, zu einer vergleichbaren Beurteilung der Arbeitssicherheit in den Unternehmen zu kommen, liegt an den unterschiedlichen Standards und Messungen, die per se nicht vergleichbar sind. Transparent sind die Veröffentlichungen von Yara, die sogenannte „Lost Time Incidents“, d. h. Arbeitsunfälle, die zu einem Ausfall an Arbeitszeit führen und „Total Recordable Injuries“, d. h. die Gesamtheit der Vorfälle, die zu behandelten Verletzungen geführt haben pro Mio. Arbeitsstunden. Yara unterscheidet auch noch zwischen Unfällen der eigenen Mitarbeiter und Unfällen von Menschen, die im Auftrag von Subunternehmen auf dem Gelände von Yara gearbeitet haben (YARA, 2016).

Abbildung 13-14: Anzahl der Arbeitsunfälle bei YARA von 2002 bis 2016



(YARA, 2016); Yara Lost Time Incidents (LTI) = Arbeitsunfälle, die zu Arbeitsausfällen der Mitarbeiter führen; TRI = total recordable injuries = Gesamtheit der erfassten Unfälle, die zu Verletzungen geführt haben pro 1 Mio. Arbeitsstunden.

Eurochem misst die „Lost Time Injury Frequency Rate“ (LTIFR) und berichtet 2016 von einem Rückgang von 1,08 pro Million Arbeitsstunden auf 0,97 im Jahresabstand. Gleichzeitig waren zwei Todesfälle zu beklagen. Für das Jahr 2016 werden 49 Unfälle, die zu Arbeitsausfällen führten („Lost Time Injuries“) ausgewiesen, gegenüber 40 im Jahr 2015, was gegen den oben ausgewiesenen Trend spricht. Ein integriertes Sicherheits-, Umwelt- und Qualitätsmanagementsystem wird schrittweise in den Anlagen implementiert. Zusätzlich erfüllen alle neuen Anlagen den BAT-Standard für Energieverbrauch und Emissionen (Eurochem, 2016).

Auch Phosagro richtet sich nach der LTIFR-Methode beim Vergleich der durch Unfälle verlorenen Arbeitsstunden und erreicht den Wert von 0,52 pro Mio. Arbeitsstunden. Im Jahr 2013 lag der LTIFR-Wert noch bei 1,03 und ist seither kontinuierlich zurückgegangen, im letzten Jahr um 28 %. Im Berichtsjahr gab es einen tödlichen Unfall und einen Unfall, der ernsthafte Verletzungen verursachte. Die weitaus meisten Unfälle gibt es immer noch in der Mine (Phosagro, 2016).

Bei Acron haben sich nach eigenen Angaben 6.588 (von 11.201) Mitarbeiter einem Gesundheits- und Sicherheitstraining unterzogen. Acron bewertet die Arbeitsunfälle nach dem sogenannten Accident Frequency Index (AFI) pro 1.000 Mitarbeiter und kommt 2016 unternehmensweit auf einen Wert von 1,08 (-51,4 % gegenüber 2015) und bewertet diese Unfälle mit einem Accident Severity Index (ASI) von 85,8, was einer Steigerung von 9 % gegenüber dem Vorjahr entspricht. Der AFI in der Mine liegt mit 5,3 um den Faktor 5 über dem Index für das Gesamtunternehmen, allerdings bei geringerer Schwere der Unfälle, da der ASI bei den Minenarbeitern nur bei 64 liegt. Es gibt zudem einen Fall einer berufsbezogenen Krankheit (Acron, 2016).

Auch ICL hat die „Lost Time Accidents“, also Unfälle, die zu Arbeitsausfällen führten, zwischen 2012 und 2016 deutlich reduziert (ICL, 2016b). ICL misst eine „Rate of work accidents“ (IR) genannte Unfallhäufigkeitsrate mit einem Wert von 0,7 und eine „Rate of lost workdays“ (SI) mit einem Wert von 22,1 im Jahr 2016. Beide Werte zeigen eine deutlich sinkende Tendenz seit dem Jahr 2010.

Abbildung 13-15: Arbeitsunfallbilanz von ICL im Zeitraum 2010 bis 2016

Comparative accident figures for 2010-2016

	2016	2015	2014	2013	2012	2011	2010
Rate of work accidents (IR)	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	1.1
Rate of lost workdays (SI)	22.1	23.2	22.6	23.3	28.6	22	31

Nonfatal work accident requires at least one day absence following the event.

(ICL, 2016b)

In reinen Zahlen ausgedrückt zählte ICL im Jahr 2016 in Summe 115 Arbeitsunfälle, die zu Verletzungen und verlorenen Arbeitsstunden geführt haben und leider auch zu zwei tödlichen Unfällen (ICL, 2016b).

OCP veröffentlicht keine expliziten Zahlen über die Zahl und Schwere der Arbeitsunfälle. Ein OCP „Zero Accident Program“ gibt es aber ebenso wie regelmäßige Schulungen der Mitarbeiter. Darüber hinaus gibt es mehrere firmeninterne Standards für die Sicherheit der Mitarbeiter und ein Ausbildungs- und Trainingsprogramm für Sicherheitstrainer.

13.6 Rekultivierung von Phosphatminen

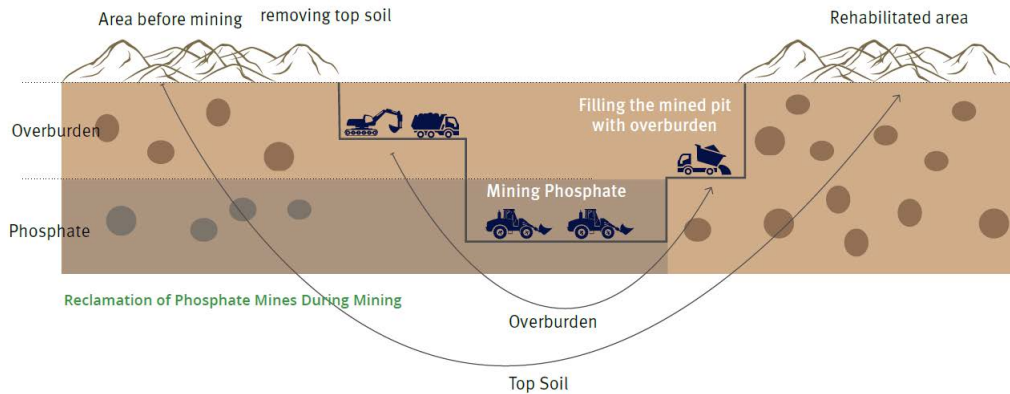
Die von allen Unternehmen, die in dieser Studie untersucht wurden, regelmäßig veröffentlichten Nachhaltigkeitsberichte enthalten vielfach auch Informationen zur Rekultivierung der Minen. Dies trifft jedoch auf die sedimentären Minen in den Wüstengebieten deutlich mehr zu als auf die magmatischen Minen im Norden.

Yara erwägt verschiedene Nachnutzungen für die Siilinjärvi Mine wie u. a. die Nutzung als Skiabfahrt in Ermangelung natürlicher Hänge. Daneben soll nach Aufgabe der Mine der natürliche Zustand der Landschaft so weit als möglich wiederhergestellt werden. Wie finnische Umweltbehörden bestätigen, gehen von der Mine auch während des Betriebs keine Folgen für die nähere und weitere Umgebung aus, auch nicht über den Abbau und die Ablagerung der Rückstände hinaus. Demnach sollte auch die Gipshalde in Finnland über eine Abdichtung verfügen.

Die Geschäfts- und Nachhaltigkeitsberichte der russischen Unternehmen enthalten keine Informationen über die Renaturierung der Minengelände. An den Standorten befinden sich keine Anlagen zur Düngerherstellung, sodass sich die Eingriffe nur auf den unmittelbaren Abbau, der zum Teil untertage stattfindet, und die langfristige Lagerung der Flotationsrückstände beschränken.

Im Gegensatz dazu hat die ICL Gruppe ein klares Konzept zur Wiederherstellung der natürlichen Landschaft in der Negev Wüste. Dieses Konzept wird bereits beim Betrieb der Mine umgesetzt, sodass zumindest auf den veröffentlichten Fotos kein Unterschied zwischen den natürlichen und den renaturierten Flächen zu erkennen ist.

Abbildung 13-16: Renaturierung der Minen bereits während des Betriebs



(ICL, 2016b)

OCP geht noch einen Schritt weiter und begrünt die vormaligen Abbaugelände mit einer Reihe von klimatisch angepassten Natur- und Kulturpflanzen wie Büschen, Kakteen und Olivenbäumen.

Jede Abbauplanung beinhaltet auch einen Plan zur Renaturierung bzw. zur Kultivierung der Landschaft. Ähnlich wie in Israel wird der Oberboden gelagert und am Ende wieder auf den Abbaufeldern aufgebracht. Bereits im Vorfeld werden einzelne Parzellen geplant, die dann mit einer gemischten Kulturvegetation bepflanzt werden sollen.

Abbildung 13-17: Schema zur Renaturierung der marokkanischen Minen



(OCP, 2016)

Auf diese Weise wurden in Khouribga und Gantour (Benguérir und Youssofia) bereits 4.500 ha Minengelände mit 4,5 Millionen Bäumen bepflanzt und mehrere Mio. Euro in die Rehabilitierung der Minen investiert. Das Programm läuft seit 2014 und wird planmäßig weitergeführt (OCP, 2016).

Zusammenfassend kann man davon ausgehen, dass die Betreiber der Phosphatminen angehalten sind, sich um die Nachnutzung der Minen, um die lokale Infrastruktur und um soziale Projekte im Umfeld der Abbauproduktion zu kümmern. Den Berichten zufolge tun sie das auch (OCP, 2016).

ICL kooperiert mit den Umweltbehörden in Israel, um das Tote Meer und die Landschaften im Umkreis zu erhalten, obwohl ICL nur einen geringen Anteil an den Schäden der Naturlandschaft hat. Das Tote Meer, dessen Wasserspiegel um rund 1 m pro Jahr sinkt, trocknet hauptsächlich durch die Nutzung des Jordanwassers aus und ICL leistet einen Beitrag zur Beibehaltung des Wasserspiegels im südlichen Becken (ICL, 2016b).

OCP bildet zehntausende junge Marokkaner aus, finanziert(e) den Bau und den Betrieb der Universität Benguérir, den Bau und den Betrieb von Kläranlagen auf den Minenstandorten, wo auch das Abwasser der anliegenden Siedlungen mitgeklärt wird und sogar Stadtentwicklungsprojekte nach ökologischen Gesichtspunkten. Neben dem oben beschriebenen Rehabilitierungsprogramm gibt es infolge der COP22-Konferenz in Marrakesch ein Energieprogramm, das in seiner vollen Entfaltung zu einer fast hundertprozentigen Versorgung mit erneuerbaren Energien führen wird (70 % aus der Schwefelsäureproduktion und 30 % aus Wind- und Solarkraftwerken), sowie zu einer 70 %-igen Versorgung aus unkonventionellen Wasserquellen (aus der Meerwasser-Entsalzungsanlage, geklärte Abwässer und im Kreislauf geführte Brauchwässer aus den eigenen Anlagen) (OCP, 2016).

Stadtentwicklungs- und soziale Projekte für zehntausende Menschen finden sich aber auch in den Nachhaltigkeitsberichten der russischen Minengesellschaften, bis hin zu einem Skiresort in Kovdor, das von EuroChem finanziert wurde. Darüber hinaus werden der Breiten- und der Spitzensport gefördert, indem Sportclubs gefördert und Stadien gebaut werden. Im Bildungsbereich gibt es eine Zusammenarbeit mit Schulen (z. B. durch die Finanzierung von Chemielabors) und mit zahlreichen Universitäten in- und außerhalb Russlands (Eurochem, 2016).

Zu den umweltrelevanten Maßnahmen gehören auch kontinuierliche Anstrengungen zur Reduktion der Emissionen durch den besten, verfügbaren Stand der Technik (BAT) entsprechende Produktionsanlagen, dem Bemühen um eine Reduktion des Wasserverbrauchs und des Energieverbrauchs. Diese Bemühungen schlagen sich auch direkt in den Bewertungen nach den unterschiedlichen Kriterien der Lebenszyklusanalyse nieder, wie man auch aus den deutlich verbesserten Werten gegenüber vergangenen Analysen erkennen kann. Nicht zuletzt berichten alle untersuchten Unternehmen von der Entwicklung von nachhaltigen wirksamen Düngern nach dem Grundsatz der kontrollierten Freisetzung von Nährstoffen nach der Ausbringung des Düngers, die jedoch mangels Verbreitung dieser Dünger noch keine deutliche Auswirkung auf die Emissionsbilanz haben.

13.7 Zusammenfassung

Die Evaluierung der Umweltstandards und der Bemühungen um soziale Akzeptanz der phosphaterzeugenden Industrie zeigt ein hohes Niveau mit einigen Schwachstellen im Bereich der Produktion und des Abfallmanagements mit manifesten Problemen bei der Lagerung von Phosphorgips auf Halde.

Die Phosphatindustrie hat über Jahrzehnte zu nominell gleichbleibenden Preisen ihre Produkte und insbesondere ihre Rohstoffe und Halbprodukte verkauft. Das bedeutete, dass die Unternehmen weder signifikant in Forschung und Entwicklung noch in neue Anlagen investierten. Im Jahr 2006 hatte z. B. OCP ein negatives Eigenkapital aufgrund jahrelanger Verluste (Croset und Drissi, 2012). Die teilweise durch die mangelnden Investitionen (teilweise auch durch Spekulation) verursachte Phosphatpreishaube in den Jahren 2007 und 2008 hat erstmals nach Jahrzehnten Spielräume geschaffen, die von der Industrie genutzt wurden:

- i) OCP und andere Minengesellschaften haben unter anderem durch zeitweise Stilllegungen (Croset und Drissi, 2012) die Preise in den Jahren danach auf einem deutlich höheren Niveau halten können als zuvor.
- ii) Die, aus Investorensicht, grundsätzlich positiven Fundamentaldaten für den Nährstoff P kamen ins Bewusstsein breiterer Kreise.

Der Anstieg der Weltbevölkerung auf 9-10 Mrd. Menschen bis 2050 bei gleichzeitig schrumpfenden Anbauflächen erfordert eine höhere landwirtschaftliche Produktivität, die u. a. durch den Einsatz von Düngern erreicht werden kann. Phosphor ist nicht ersetzbar und die Vorkommen sind begrenzt, auch wenn P nicht wirklich knapp oder kritisch ist, wie rezente Studien zeigen (Scholz und Wellmer, 2015). Auch wenn manche Industrieländer sich intensiv mit der Rückgewinnung und Kreislaufführung von Phosphat beschäftigen, wird es weiterhin steigenden Bedarf an konventionellen Phosphatdüngern aus Rohphosphat geben. Gerade in Afrika wurde und wird kaum gedüngt mit der Konsequenz minimaler Erträge.

Wie die Studie zeigt hatten diese Entwicklungen eine rege Investitionstätigkeit von fast allen untersuchten Unternehmen zur Folge, denn in Marokko, Russland und in einem deutlich geringeren Volumen in Finnland und Israel sind in den letzten Jahren Mrd. in die Entwicklung sowie in den Ausbau von Phosphatminen und nachgeschalteten Produktionslinien zur Herstellung von Phosphatdüngern geflossen. Die Investitionen waren flankiert von glaubhaften Projekten zur Verbesserung des Umweltschutzes, der Arbeitssicherheit und der Energieeffizienz, von deren Umsetzung wir in dieser Studie berichten.

Gleichzeitig zeigen die Auswirkungen saurer Sickerwässer wie z. B. die durch Mineralauflösungen und -auswaschungen verursachten Kraterbildungen in den Gipshalden (Sinkholes) und Vorfälle wie Damnbrüche, wie problematisch die Lagerung von nassem Phosphorgips in massiven Halden ist. Auch die Kampagne gegen die geplante Absenkung des maximal erlaubten Cadmiumgehaltes in Phosphatdüngern durch die Europäische Kommission im Entwurf zur neuen EU-Düngemittelverordnung konterkariert den positiven Eindruck, den die Unternehmen in ihren Geschäftsberichten hervorrufen.

So entsteht ein Bild von Licht und Schatten: neue, effiziente Anlagen, entsprechend dem neuesten Stand der Technik neben dem weiterhin ungelösten Problem der Produktion und Lagerung des Nebenprodukts Phosphorgips auf Halden und den Cadmium-Gehalten in den Phosphatdüngern, die langfristig zur Akkumulation im Boden und kurzfristig zu erhöhten Cadmium-Gehalten in den Agrarprodukten führen, die sich auch in der vorliegenden Lebenszyklusanalyse niederschlagen.

Es muss jedoch eingeräumt werden, dass mittlerweile die Preise für P-Düngemittel wieder auf einem relativ niedrigen Niveau liegen und dass die landwirtschaftlichen Produzenten infolge des andauernd hohen Preisdrucks, Kostensteigerungen nicht mit höheren Preisen ausgleichen können. Landwirte können Preiserhöhungen meist nicht durchsetzen und sind immer wieder gezwungen, ihre Produkte unter den Gestehungskosten zu verkaufen. Höhere Preise für Phosphatdünger infolge erhöhter Aufwendungen für den Umweltschutz wirken sich zwar nur gering auf die landwirtschaftlichen Produktionskosten aus, erzeugen aber dennoch Widerstand.

Die Probleme liegen in der gesamten landwirtschaftlichen Wertschöpfungskette sowohl an deren Ende als auch an deren Anfang. Auf einer höheren Ebene liegen sie an dem im globalen unternehmerischen Kontext übergeordneten Gebot der Profitabilität, das naturgemäß den Umwelt-, Sicherheits- und sozialen Aspekten nur so viel Raum lässt wie es von den gesetzgebenden und überwachenden Behörden gefordert wird.

14 Anhang C: Sachbilanz der industriellen Produktion konventioneller Phosphatdünger

14.1 Schwefel- und Schwefelsäureherstellung

Insbesondere für den Primärenergieverbrauch der Phosphatdünger ist in hohem Maße entscheidend, welchen Primärenergieverbrauch der Schwefelsäure bzw. dem Schwefel oder dem Schwefeldioxid zugeschrieben werden. (Althaus et al., 2007) gehen davon aus, dass Schwefelsäure zu 65 % aus molekularem Schwefel nach dem Claus-Prozess und anderen Quellen und zu 35 % aus Schwefeldioxid durch Rösten sulfidischer Erze (ohne Pyrit) hergestellt wird. In EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) wird für die globale Produktion der Schwefelsäure angenommen, dass diese zu 80 % aus molekularem Schwefel und zu 20 % aus anderen Quellen (größtenteils aus Schwefeldioxid aus Röstabgasen) hergestellt wird. Jedoch wird auch Schwefelsäure in Form von Abfallsäure jedoch in der Praxis verwendet.

Als das Produkt aus der Schwefelherstellung wird ausschließlich Claus-Schwefel mit 88 % aus der Entschwefelung von Rohöl und mit 12 % aus der Entschwefelung von Erdgas angenommen (Frischknecht et al., 2005). Während in EcoInvent v2.0 (Wernet et al., 2016) lediglich die mit der Schwefelrückgewinnung und/oder Entschwefelung eingehenden Aufwendungen und Emissionen auf die Schwefelherstellung allokiert wurden (0,3 %), wird in EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) auch ein Teil der Primärenergie des Rohöls und/oder Erdgases auf das Nebenprodukt Schwefel angerechnet. Diese Form der Allokation wird im Folgenden übernommen.

Der Schwefeldioxidherstellung beim Rösten sulfidischer Erze werden im Gegensatz zum Claus-Prozess geringere Aufwendungen zugeschrieben (Althaus et al., 2007). Sofern das Schwefeldioxid jedoch zum Produkt Schwefelsäure bei der Metallverarbeitung weiterverarbeitet wird, sind auch hier entsprechende Allokationen im Hinblick auf das Primärmaterial (z. B. Kupfererz) sowie den Produktionsprozess zu treffen. In EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) sind für die Schwefelsäuren aus Schwefeldioxid aus verschiedenen Quellen entsprechende Allokationen berücksichtigt worden. Dabei wird prinzipiell die Annahme einer ökonomischen Allokation getroffen. So ist beispielsweise für die Zinkverarbeitung eine Gewichtung der Aufwendungen zwischen der Zinkoxidherstellung und der Schwefelsäureherstellung durch Rösten mit einem nachgeschalteten Doppelkontaktverfahren nach den jeweiligen finanziellen Erlösen für beide (oder mehrere) Produkte aufgestellt worden. Die Allokationsfaktoren für die Röstprozesse aus der EcoInvent-Datenbank wurden nicht einzeln überprüft, spielen aber für die Schwefelsäure mit ca. 1 % nur eine untergeordnete Rolle.

Für die Wiederverwendung der Abfallsäure wird für Verwendungszwecke in der Düngemittelindustrie keine Aufreinigung oder Aufkonzentrierung angesetzt. Es wird davon ausgegangen, dass die Schwefelsäure (70 %ige H_2SO_4) lediglich 200 km mit dem LKW zum Verarbeitungsort transportiert werden muss. Tatsächlich ist davon auszugehen, dass sowohl stärker verdünnte als auch stärker konzentrierte Abfallsäuren transportiert werden müssen und dann am Verarbeitungsort entsprechend zusammen gemischt werden.

14.1.1 Schwefelsäureproduktion durch Schwefelverbrennung (aus molekularem Schwefel nach dem Claus-Prozess)

Eine Zusammenstellung der geschätzten Schwefelverbräuche für die Schwefelsäureproduktion durch die Schwefelverbrennung ist in (Althaus et al., 2007) dargestellt und deren Annahme, dass etwa 330 g molekularer Schwefel (100 %) zur Produktion von 1 kg Schwefelsäure (100 %) benötigt werden, ist im Hinblick auf eine Effizienz des Prozesses von ca. 99 % (EC, 2007; ESA, 2000; UBA, 2007) plausibel.

Hinsichtlich aller Inputgrößen und Outputgrößen wie z. B. den Emissionen gibt (Althaus et al., 2007) eine Übersicht über die verfügbare Literatur. Allerdings wurden alle Daten mit dem Faktor 65 % multipliziert, weil nur 65 % der Produktion der Schwefelsäure der Herstellung aus Claus-Schwefel zuge-

ordnet wurden. Damit sind mögliche Aufwendungen und Emissionen des restlichen Anteils (35 %) nicht erfasst. Dies erscheint nicht nur in Bezug auf den Schwefel, sondern auch gerade in Bezug auf die Emissionen des Doppelkontaktverfahrens widersinnig und wird daher für diese Studie nicht übernommen. Stattdessen wurden die Aufwendungen und Emissionen zu 100 % angesetzt. Diesel und Stromverbräuche nach (Patyk und Reinhardt, 1997) wurden nicht übernommen, da diese sich auf andere Schwefelquellen beziehen. Ebenso wurden indirekte Emissionen nach (Patyk und Reinhardt, 1997) zur Energiebereitstellung nicht übernommen. Die Abwärme der Schwefelsäureproduktion ist in dieser Studie als Nebenprodukt der Produktion von Schwefelsäure ausgewiesen und z. T. für die Folgeprozesse angerechnet.

Die Zusammenstellung aller Input- und Outputgrößen für die Schwefelsäureproduktion nach der aktuellen Datenlage in EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) und für diese Studie ist in Tabelle 14-1 dargestellt. Der Transport von der Schwefelsäure wird im Hinblick auf die Phosphorsäure- und Düngerherstellung nicht berücksichtigt, da die Schwefelsäureherstellung vor Ort stattfindet (vgl. Kapitel 5.2.3). Der Transport des Schwefels ist im Datensatz „market for sulfur [GLO]“ bereits berücksichtigt worden. Hinsichtlich der lokalen Zuordnung von Luftemissionen wird angenommen, dass die Produktion in nicht-urbanen Gebieten stattfindet.

Tabelle 14-1: Input-Output-Bilanz für die Schwefelsäureproduktion durch Schwefelverbrennung (Claus-Prozess)

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	EcoInvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Schwefelsäure	Herstellung 98% Schwefelsäure durch Schwefelverbrennung, auf 100 % gerechnet	kg	1,00	1,00
Nebenprodukte				
Feste Abfälle	treatment of municipal solid waste, sanitary landfill [RoW]	kg	9,95E-04	1,53E-03
Wärme	Recycling in weiteren Prozessen optional	MJ		2,50
Input Technosphere				
Claus-Schwefel	market for sulfur [GLO]	kg	2,14E-01	3,30E-01
Diesel	market for diesel, burned in building machine [GLO]	kg	7,44E-04	-
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	1,75E-02	3,70E-02
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	2,60E-10	4,00E-11
Input Ressourcen				
Absorptionswasser	Water, unspecified natural origin [natural resource/in water]	m³	4,00E-04	6,15E-04
Kühlwasser	Water, cooling, unspecified natural origin [natural resource/in water]	m³	6,60E-02	1,02E-01
Emissionen in die Luft				
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	8,45E-09	-
Chlorwasserstoff	Hydrogen chloride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,30E-09	-
Schwefeldioxid	Sulfur dioxide [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,90E-03	8,77E-03
Schwefeltrioxid	Sulfur trioxide [air/non-urban air or from high stacks]	kg	-	3,75E-04
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,27E-07	-
Stickoxide	Nitrogen oxides [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,87E-04	7,50E-04
Sulfat	Sulfate [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,21E-03	6,48E-03
Wasser	Water [air/unspecified]	m³	2,57E-02	3,95E-02
Emissionen in das Wasser				
Abfiltrierbare Stoffe	Suspended solids, unspecified [water/surface water]	kg	9,75E-04	1,50E-03
Gelöste Stoffe	Dissolved solids [water/surface water]	kg	9,75E-04	1,50E-03
Sulfat	Sulfate [water/surface water]	kg	3,85E-04	6,00E-04
Wasser	Water [water/unspecified]	m³	4,07E-02	6,26E-02

14.1.2 Schwefelsäure aus anderen Quellen und Schwefelsäure-Mix

Die Schwefelsäure, welche der P-Düngemittelproduktion für den deutschen Markt zugeordnet werden kann, wird schätzungsweise zu 55 % aus molekularem Schwefel hergestellt, zu 20 % aus anderen

Schwefelquellen (vorwiegend Schwefeldioxid durch Rösten sulfidischer Erze) (DKL Engineering Inc, 2017)¹⁹ hergestellt und zu 25 % wird Abfallsäure verwendet. Die Herkunftsanteile der „anderen Schwefelquellen“ werden von EcoInvent v3.3 (Frischknecht et al., 2005) übernommen. Die Verteilung verschiedener Schwefelquellen ist in Tabelle 14-2 dargestellt.

Tabelle 14-2: Verschiede Schwefelquellen und Schätzung der Anteile des Schwefelsäure-Mixes, der für die in Deutschland abgesetzten Phosphatdünger relevant ist

Schwefelquelle	Bezeichnung des Prozesses in EcoInvent	Anteil [%] in EcoInvent 3.3	Angenommene Anteile [%] in dieser Studie
Schwefeldioxid aus der Zinkproduktion	primary zinc production from concentrate [RoW] & [CA-QC]	8	8
Schwefeldioxid aus der Nickelproduktion	nickel mine operation, sulfidic ore [GLO] & smelting and refining of nickel ore [GLO]	5	5
Schwefeldioxid aus der Kupferproduktion	copper production, solvent-extraction electro-winning [GLO]	3	3
Schwefeldioxid aus der Bleiproduktion	primary lead production from concentrate [GLO]	3	3
Zwischensumme Schwefeldioxid (Rösten)	-	19	19
Schwefelsäure aus der Viskoseproduktion	viscose production [GLO]	1	1
Abfallsäure	-	-	25
Schwefelverbrennung (Claus-Schwefel)	Siehe Tabelle 14-1	80	55
Schwefelsäure-Mix	-	100	100

Bei dieser Mischung ist zu bemerken, dass lediglich 55 % der Gesamtschwefelsäure durch die Schwefelverbrennung mit einem Wärmeüberschuss von 2,5 MJ/(kg H₂SO₄) (100 %) entstehen. Der Wärmeüberschuss für die Schwefelsäureherstellung aus Schwefeldioxid wird auf 0,64 MJ/(kg H₂SO₄) und damit niedriger geschätzt. Für die Verwendung von Abfallsäure kann kein Wärmeüberschuss für die Düngemittelproduktion angenommen werden. Somit ist der Gesamtwärmeüberschuss für den Schwefelsäure-Mix mit ca. 1, 5 MJ/(kg H₂SO₄) geringer als in Tabelle 14-1 angegeben.

14.2 Gewinnung und Aufbereitung von Phosphaterz

In dieser Studie wird die Phosphaterzgewinnung und -aufbereitung für eine marokkanische Mine und eine russischen Mine (Verfahrensfließbilder analog zu Abbildung 3-3 und Abbildung 3-4) beschrieben. Die Eingangsdaten sind im Wesentlichen aus (Althaus et al., 2007) übernommen worden, wobei vereinzelt Änderungen vorgenommen wurden. Lokale Spezifika des Aufbereitungsprozesses wurden vernachlässigt bzw. abgeändert, sodass der Aufbereitungsprozess bzw. die assoziierten Verbräuche und Emissionen prinzipiell auf andere Minen und Aufbereitungsanlagen übertragbar sind. Es wurden folgende Datensätze aufgestellt (Tabelle 14-3):

- ▶ Variante „ohne Trocknung“: Aufbereitung findet ohne eine Trocknung oder Kalzinierung statt; ggf. Produktion zweier Produkte: trockenes und nasses Rohphosphat, wobei das trockene Rohphosphat im nassen Rohphosphat-Konzentrat gelöst wird.
- ▶ Variante „mit Trocknung“: Aufbereitung findet mit einer Trocknung des nassen Rohphosphats und ohne Kalzinierung statt; Produktion eines Produktes: trockenes Rohphosphat.

Es wird von einer Rückgewinnungsrate von 80 % ausgegangen (Lisiansky et al., 2015), wobei für das sedimentäre marokkanische Rohphosphat 57 % direkt als trockenes Rohphosphat („sweet-(size)-fraction“) über die Siebklassierung und 43 % über nasse Verfahren (Stromklassierung, Flotation) gewonnen werden. Im Falle des magmatischen Rohphosphats wird das ganze Rohphosphat über nasse

¹⁹ Die Standorte der Phosphorsäureproduktion wurden mit den in der Datenbank genannten Schwefelsäure-Anlagen abgeglichen und die Schwefel-Quellen: Schwefel und Schwefeldioxid wurden massenspezifisch nach den Phosphordüngern gemittelt.

Verfahren zurückgewonnen Es ergeben sich gegenüber (Althaus et al., 2007) mit einer Rückgewinnungsrate von 93 % prinzipiell höhere Verbräuche und Emissionen, da diese sich relativ zum verarbeiteten Gestein und nicht zum enthaltenen Phosphat berechnen. Für beide Rohphosphate wurde im Mittel ein Phosphatgehalt von 36 % angenommen.

Die Verbräuche und Emissionen, welche der nassen Aufbereitung zugerechnet werden, wurden im Hinblick auf den relativ hohen Anteil des magmatischen Rohphosphats am deutschen P-Dünger-Mix um ca. 40 % erhöht, da diese Minen das komplette Rohphosphat nass behandeln. Da der in dieser Studie betrachtete Datensatz keine Kalzinierung enthält wurde der Wärmebedarf nach (Althaus et al., 2007) etwas geringer angesetzt und zudem nur über Erdgas angenommen. Fluorwasserstoff- und teilweise Staubemissionen wurden ebenfalls geringer abgeschätzt und direkte Kohlendioxid-Emissionen als vernachlässigbar angenommen (keine Kalzinierung).

Die Faktoren für den Flächenverbrauch und das –recycling wurden auf Basis beider dokumentierter Minen in (Althaus et al., 2007) gemittelt und im Hinblick auf unterschiedliche Charakterisierungsfaktoren (CF) des Naturflächenverbrauchsindikators plausibilisiert. Allgemein wird davon ausgegangen, dass bestehende Industrieflächen (Aufbereitung) nicht zweckentfremdet werden. Hinsichtlich der verbrauchten Naturflächen wird angenommen, dass 25 % der Flächen in ihren ursprünglichen Zustand (d. h. z. B. in Marokko: Wüste; in Finnland/Russland: Wald oder Tundra) zurückgeführt werden und 75 % der Flächen so belassen werden, wie sie sind, und dadurch mit geringeren CF gegenüber dem Verbrauch gutgeschrieben werden. Diese Annahme ist aus (Althaus et al., 2007) abgeleitet, wo für Florida die Hälfte der Fläche einer Renaturierung zugeführt wird bzw. werden soll. Mit dem Blick auf die Herkunftsländer der Rohphosphate für die deutsche P-Düngemittelproduktion und eher geringere Umweltstandards dieser Länder im Vergleich zu den USA wurde der Wert wiederum auf 25 % halbiert.

Im Bereich der Emissionen ins Wasser wurde die fälschliche Emission von molekularem Phosphor (Althaus et al., 2007) auf Phosphat korrigiert, da keine Emissionen an molekularem Phosphor, sondern nur Phosphat-Emissionen zu erwarten sind. Diese Unterscheidung ist hinsichtlich der Toxizitätsindikatoren der Ökobilanz entscheidend, da molekularer Phosphor hoch giftig, extrem reaktiv und folglich mit einem sehr hohen CF belegt ist, hingegen Phosphat lediglich CF hinsichtlich der Eutrophierung von Süßwasserressourcen zugeordnet wird.

Die somit aufgestellte Input-Output-Bilanz (Tabelle 14-3) stellt einen mittleren Datensatz für unterschiedliche Minen und Aufbereitungen von Rohphosphat dar, wobei trockenes und nasses Rohphosphat mit unterschiedlichen Aufwendungen und Emissionen belegt sind. Diese neuen Datensätze sind im Gegensatz zu der Darstellung in der EcoInvent-Datenbank (Althaus et al., 2007; Frischknecht et al., 2005) weniger durch lokale Spezifika beeinflusst (z. B. trockenes Rohphosphat nur aus Marokko ohne signifikanten Flächenverbrauch und nasses Rohphosphat nur aus Florida mit signifikantem Flächenverbrauch sowie entsprechende Fehlerfortpflanzungen in der Folgekette). Eine auf die Trocknung folgende optionale Kalzinierung inklusive einer Schwermetallentfernung ist in Kapitel 14.9.1 gesondert ausgewiesen. Für die Wirkungsabschätzung wird ausschließlich von trockenem Rohphosphat ausgegangen.

Tabelle 14-3: Input-Output Bilanz für die Gewinnung und Aufbereitung von Rohphosphat

Material	Bezeichnung in EcolInvent/ Beschreibung	Einheit	EcolInvent 3.3 ¹	diese Studie - keine Trocknung ²	diese Studie - Trocknung ²
Referenzprodukte					
Rohphosphat (nass)	Herstellung von 1 kg Rohphosphat (36 % P ₂ O ₅) ohne Wasser	kg	-	1,00	-
Rohphosphat (trocken)	Herstellung von 1 kg Rohphosphat (36 % P ₂ O ₅)	kg	1,00		1,00
Input Technosphere					
Diesel	market for diesel, burned in building machine [GLO]	MJ	3,40E-02	3,96E-02	3,96E-02
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	4,95E-02	7,90E-02	7,90E-02
Ethylendiamin	market for ethylenediamine [GLO]	kg	3,30E-04	5,55E-04	5,55E-04
Infrastruktur	market for mine infrastructure, phosphate rock [GLO]	-	1,00E-11	-	-
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	-	4,00E-11	4,00E-11
Leichtes Heizöl	market for light fuel oil [Europe without Switzerland]	kg	1,29E-03	2,16E-03	2,16E-03
Natriumsilikat	market for sodium silicate, spray powder, 80 % [GLO]	kg	2,64E-04	4,45E-04	4,45E-04
Palmkernöl	market for palm kernel oil, crude [GLO]	kg	8,58E-04	1,45E-03	1,45E-03
Schwefelsäure	Siehe Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2 + Transport	kg	1,29E-03	2,16E-03	2,16E-03
Soda	market for soda ash, light, crystalline, heptahydrate [GLO]	kg	8,58E-04	1,45E-03	1,45E-03
Wärme (Erdgas)	market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	1,87E-01	-	2,09E-01
Wärme (kein Erdgas)	market group for heat, district or industrial, other than natural gas [RER]	MJ	1,87E-01	-	-
Input Ressourcen					
Flächeninanspruchnahme Bau	Occupation, construction site [natural resource/land]	m ² a	3,63E-04	4,22E-04	4,22E-04
Flächeninanspruchnahme Mine	Occupation, mineral extraction site [natural resource/land]	m ² a	4,75E-03	5,51E-03	5,51E-03
Flächenrecycling Industrie­fläche	Transformation, to industrial area [natural resource/land]	m ²	2,38E-04	4,39E-04	4,39E-04
Flächenrecycling un­spezifisch	Transformation, to unspecified [natural resource/land]	m ²	-	3,30E-04	3,30E-04
Flächenrecycling Wald/Weide	Transformation, to forest, unspecified [natural resource/land]	m ²	2,38E-04	1,10E-04	1,10E-04
Flächenverbrauch Industrie­fläche	Transformation, from industrial area [natural resource/land]	m ²	2,38E-04	4,39E-04	4,39E-04
Flächenverbrauch Wald/Weide	Transformation, from forest, unspecified [natural resource/land]	m ²	2,38E-04	4,39E-04	4,39E-04
Fluor im Apatit	Fluorine, 4.5% in apatite, 1% in crude ore, in ground [natural resource/in ground]	kg F	3,89E-02	4,93E-02	4,93E-02
Phosphor im Apatit	Phosphorus, 18% in apatite, 12% in crude ore, in ground [natural resource/in ground]	kg P	1,55E-01	1,97E-01	1,97E-01
Wasser	Water, well, in ground [natural resource/in water]	m ³	1,25E-03	2,12E-03	2,12E-03
Emissionen in die Luft					
Blei-210	Lead-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	9,31E-04	1,08E-03	1,08E-03
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,04E-04	3,37E-04	3,37E-04
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,89E-06	-	4,42E-06
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,81E-04	6,47E-04	6,53E-04
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	8,02E-03	-	-
Polonium-210	Polonium-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	9,31E-04	1,08E-03	1,08E-03
Radium-226	Radium-226 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,65E-03	1,92E-03	1,92E-03
Thorium-230	Thorium-230 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,55E-03	1,80E-03	1,80E-03
Thorium-232	Thorium-232 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,65E-05	1,92E-03	1,92E-03
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,52E-04	1,68E-04	1,69E-04
Uran-234	Uranium-234 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,55E-03	1,80E-03	1,80E-03
Uran-238	Uranium-238 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,55E-03	1,80E-03	1,80E-03
Wasser	Water [air/unspecified]	m ³	4,26E-04	4,95E-04	4,95E-04

Material	Bezeichnung in EcolInvent/ Beschreibung	Einheit	EcolInvent 3.3 ¹	diese Studie - keine Trocknung ²	diese Studie - Trocknung ²
Emissionen in das Wasser					
Abfiltrierbare Stoffe	Suspended solids, unspecified [water/surface water]	kg	2,80E-05	4,71E-05	4,71E-05
BSB-5	BOD5, Biological Oxygen Demand [water/surface water]	kg	8,32E-05	1,40E-04	1,40E-04
CSB	COD, Chemical Oxygen Demand [water/surface water]	kg	8,32E-05	1,40E-04	1,40E-04
DOC	DOC, Dissolved Organic Carbon [water/surface water]	kg	6,14E-08	1,03E-07	1,03E-07
Fluorid	Fluoride [water/surface water]	kg	5,58E-06	9,38E-06	9,38E-06
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	-	5,79E-05	5,79E-05
Phosphor	Phosphorus [water/surface water]	kg	1,12E-05	-	-
Radioaktive Spezies	Radioactive species, alpha emitters [water/surface water]	kBq	5,41E-04	9,14E-04	9,14E-04
Stickstoff	Nitrogen [water/surface water]	kg	4,36E-06	7,32E-06	7,32E-06
Sulfat	Sulfate [water/surface water]	kg	3,70E-04	6,22E-04	6,22E-04
TOC	TOC, Total Organic Carbon [water/surface water]	kg	2,24E-05	3,77E-05	3,77E-05
Toluol	Toluene [water/surface water]	kg	6,70E-08	1,13E-07	1,13E-07
Wasser	Water [water/unspecified]	m ³	8,28E-04	1,40E-03	1,40E-03
Emissionen in den Boden					
Öl	Oils, unspecified [soil/industrial]	kg	6,37E-04	7,39E-04	7,39E-04

14.3 Phosphorsäureherstellung

Die Herstellung von einer „merchant grade“-Phosphorsäure wird in dieser Studie für das Di- und das Hemihydrat-Verfahren beschrieben. Prinzipiell orientiert sich die Input-Output-Bilanz an der Datenlage in (Althaus et al., 2007), wobei spezifische Änderungen vorgenommen wurden. Diese betreffen:

- ▶ die angenommen Rückgewinnungsraten im Hinblick auf den Materialeinsatz und alle dem Materialeinsatz geschuldeten Emissionen und Aufwendungen bzgl. der Energie und der Chemikalien (Althaus et al., 2007),
- ▶ den Einsatz von trockenem Rohphosphat für die Phosphorsäureherstellung in Bezug auf die in Deutschland gehandelten P-Dünger (die Verarbeitung von nassem Rohphosphat wurde vernachlässigt),
- ▶ den Wärme-, Wasser- und Stromverbrauch für das Hemihydrat-Verfahren sowie eine Abschätzung bezüglich der Infrastruktur,
- ▶ den Flächenverbrauch im wesentlichen für Gipshalden insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Renaturierung und
- ▶ die Zusammensetzung des Phosphorgipses und die damit verbunden Emissionen in Bezug auf die Emissionen in das Grundwasser über das Sickerwasser aus den Halden.

In dieser Studie wurde eine Rückgewinnungsrate von 95 % für das Di- und von 92 % für das Hemihydrat-Verfahren angesetzt. Entsprechend variieren der Verbrauch von Rohphosphat und von anderen Verbrauchsgütern und die Emissionen für die Produktion von 1 kg Phosphorsäure. Im Gegensatz zu (Althaus et al., 2007) wird ein leicht geringerer Schwefelsäureverbrauch für Anlagen mit höherer Effizienz angenommen.

Der Anteil des trockenen Rohphosphats wird für beide Verfahren auf 100 % geschätzt. Das nasse Rohphosphatkonzentrat kann nur dann eingesetzt werden, wenn es nass in einer Pipeline zum Verarbeitungsort gepumpt wird und das Dihydrat-Verfahren angewandt wird, ansonsten erfolgt die Verwendung von trockenem Rohphosphat unter Zugabe von Prozesswasser. Eine solche Pipeline für Rohphosphate, die zu in Deutschland angewendeten P-Düngemitteln verarbeitet werden, ist lediglich in Marokko für das Rohphosphatkonzentrat existent. Allerdings wird dies dann getrocknet und ver-

schiff, da Deutschland direkt keine oder kaum Phosphorsäure oder Dünger direkt aus Marokko bezieht. Andere für Deutschland relevante Rohphosphate werden in der Regel getrocknet und als Feststoff zum weiteren Verarbeitungsort transportiert. Das Hemihydrat-Verfahren erfordert trockenes Rohphosphat, sodass im Falle nasser Materialien ohnehin eine Trocknung erforderlich ist.

Wärme-, Wasser und Stromverbrauch stellen die wesentlichen Charakteristika von Di- und Hemihydrat-Verfahren da. Der Wärmeverbrauch ist beim Hemihydrat-Verfahren bedeutend geringer, da das Aufkonzentrieren der Phosphorsäure lediglich von ca. 60 % auf 70 % erforderlich ist (vgl. Dihydrat-Verfahren: 40 % auf 70 %). Ebenso wurde die Wasserbilanz für das Hemihydrat-Verfahren für die geringere Wassermenge abgeschätzt. Hieraus resultiert auch der geringere Stromverbrauch, der basierend auf (Stockhoff, 2017) geschätzt wurde, sowie die geringere Flächeninanspruchnahme und Infrastruktur für eine Anlage mit Hemihydrat-Verfahren gegenüber einer Anlage gleicher Kapazität mit dem Di-Hydratverfahren.

Hinsichtlich der Flächeninanspruchnahme und dem Flächenverbrauch mussten die Datensätze ebenso wie bei den Minen im Hinblick auf unterschiedliche Charakterisierungsfaktoren (CF) des Naturflächenverbrauchsindikators wie folgt plausibilisiert werden. Die spezifische Gipsproduktion beträgt etwa 4 kg Gips/(kg H_3PO_4 (100 %)) bzw. 5-6 kg Gips/(kg P_2O_5). Bei Berücksichtigung der Dichte von Gips (2.300 kg/m^3) und einer Höhe der Gipshalde von etwa 20 m ergibt sich ein spezifischer Flächenverbrauch von $8,63 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{kg } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (100 \%)}))$. Dieser Flächenverbrauch nimmt mit der Produktion zu und wird als fortlaufender Naturflächenverbrauch (Wald/Weide) unabhängig von dem Ort der Gipshalde angerechnet. Es wird davon ausgegangen, dass ca. 10 % der Halden durch extensive Maßnahmen rekultiviert werden. Diese extensive Rekultivierung wird als unspezifischer Flächenverbrauch mit geringerem CF ausgewiesen, da die resultierende Fläche zwar rekultiviert, jedoch im Wesentlichen unbrauchbar bleibt. Hinsichtlich weiterer Flächenverbräuche wurde für die andere Peripherie und die Fabrik angenommen, dass etwa die gleiche Fläche wie für die Halden benötigt wird. Diese Fläche wird sowohl beim Verbrauch als auch beim Recycling als Industriefläche mit dem CF „Null“ ausgewiesen. Die Flächeninanspruchnahme durch die Fabrikperipherie und die Gipshalden wird auf 100 Jahre bezogen, was für die Gipshalde eine eher optimistische Annahme ist. Die Flächeninanspruchnahme für den Bau konnte in dieser Studie nicht ermittelt werden und wurde aus EcoInvent übernommen. Hinsichtlich des Hemihydrat-Verfahrens wurde auch hier im Bereich der Fabrikperipherie ein geringerer Flächenverbrauch angenommen, hinsichtlich der Gipshalde allerdings nicht: Zwar ist die Produktion von Hemihydrat im Gegensatz zur Dihydratproduktion primär mit einem geringeren Volumen und einer geringen Masse verbunden. Jedoch wird angenommen, dass das Hemihydrat auf der Halde zu Dihydrat umgewandelt wird, da (a) die hohe Temperatur (100°C) bei der Filtration auf der Halde nicht gehalten wird und (b) Niederschlagswasser in die zur Atmosphäre offene Halde eindringt und den Wassergehalt innerhalb der Halde erhöht. Beide Faktoren begünstigen die Umwandlung von Hemi- in Dihydrat-(Gips) in der Halde. Aufgrund der geringeren Effizienz des Hemihydrat-Verfahrens werden somit gegenüber dem Dihydrat-Verfahren leicht erhöhte Flächenverbräuche für die Gipshalden pro kg produzierter Phosphorsäure angenommen.

Hinsichtlich des Phosphorgipses und dessen Entsorgung wurden Datensätze und Ansätze aus (Althaus et al., 2007) sowie die Berechnung der potentiellen Sickerwasseremissionen modifiziert. Die angenommene Zusammensetzung bzw. Produktion des Gipses pro kg produzierter H_3PO_4 ist Tabelle 14-4 zu entnehmen. Ein spezifisches Unterscheidungsmerkmal zwischen der Gipsqualität bzgl. des Schadstoffgehaltes aus dem Dihydratverfahren zu dem „Gips“ aus dem Hemihydrat-Verfahren ist nicht bekannt wobei anzumerken ist, dass der Phosphatgehalt im Gips beim Hemihydrat-Verfahren aufgrund der geringeren Effizienz etwas höher ist. Die Gipszusammensetzung wurde aus der Rohphosphatzusammensetzung (Tabelle 5-14) und den Transferfunktionen (Tabelle 5-11) nach (Althaus et al., 2007) abgeleitet.

Tabelle 14-4: Zusammensetzung des Phosphorgipses pro kg produzierter H_3PO_4

Element	Einheit	Produktion pro kg H_3PO_4 (100 %)
Gips (gesamt) (mit Wasser)	kg	3,97
Sulfat	kg	1,93
Calcium	kg	9,07E-01
Phosphat	kg	5,10E-02
Fluorid	kg	5,81E-03
Mangan	kg	2,90E-05
Zink	kg	2,89E-05
Nickel	kg	2,37E-05
Chrom	kg	1,46E-05
Blei	kg	8,86E-06
Cadmium	kg	8,06E-06
Kupfer	kg	4,06E-06
Arsen	kg	1,19E-06
Polonium-210	kBq	19,2
Radium-226	kBq	14,2
Blei-210	kBq	12,7
Uran-238	kBq	6,54
Kalium-40	kBq	1,53
Thorium-228	kBq	1,55E-01

Hinsichtlich der Abschätzung werden folgende Annahmen getroffen. Zunächst wird davon ausgegangen, dass kein Gips im Ozean verklappt wird, da die Phosphorsäureproduktion vorwiegend in europäischen Ländern stattfindet. Die Gipsverklappung wird nach wie vor in den Maghreb-Staaten praktiziert.

Hinsichtlich der Gipshalden und möglicher Sickerwasserbildung wird eine Abschätzung analog zu (Althaus et al., 2007) vorgenommen, wobei die Annahmen validiert und teilweise abgeändert wurden. Für den europäischen Raum wird von einer Niederschlagsrate von 700 mm/a (IHCP, 2003a) und einer Verdunstungsrate von 50 % ausgegangen. Im Gegensatz zu der in (Althaus et al., 2007) beschriebenen Sickerwassererfassung von der Halde in Florida von 99 % der Sickerwässer wird diese für bestehende Phosphorgipshalden im europäischen Raum als unwahrscheinlich erachtet. Es wird davon ausgegangen, dass etwa 25 % erfasst werden, womit sich eine unkontrollierte Sickerwasserrate von 37,5 % (= 262,5 mm/a) ergibt. Unter Berücksichtigung des o. g. spezifischen Flächenverbrauchs von $8,63 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/(\text{kg H}_3\text{PO}_4 (100 \%))$ ergibt sich eine spezifische unkontrollierte Sickerwassermenge von $2,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{kg H}_3\text{PO}_4 \text{ a})$. Bei einer Gipslöslichkeit von 2,4 kg Gips/ m^3 Wasser ergibt sich somit eine Versickerungsrate von $5,44 \cdot 10^{-5} \text{ kg Gips}/(\text{kg H}_3\text{PO}_4 \text{ a})$. Berücksichtigt man die o. g. 100 Jahre der Flächeninanspruchnahme für die Halde; ergibt sich ein Versickerungsfaktor von $5,44 \cdot 10^{-3} \text{ kg Gips}/(\text{kg H}_3\text{PO}_4)$ über die Lebensdauer der Halde. Da die spezifische Gipsproduktion 3,97 kg Gips/(kg H_3PO_4) beträgt, wird davon ausgegangen, dass sich etwa 0,137 % des Gipses über 100 Jahre in dem Sickerwasser lösen und dadurch potentiell dem Grundwasser schaden können. Dieser Faktor wird auf alle Elemente in Tabelle 14-4 angerechnet. Für die Sensitivitätsanalyse bezüglich der Langzeitemissionen in das Sickerwasser wird eine Lebensdauer der Halden von 60.000 Jahren angesetzt, wodurch sich ein Versickerungsfaktor von 82,22 % ergibt.

Tabelle 14-5 zeigt die Zusammenstellung für die Input-Output-Bilanz für die Phosphorsäureproduktion, wobei alle Verbräuche und Emissionen die bisher nicht explizit diskutiert wurden aus der EcoInvent-Datenbank unter Berücksichtigung der verschiedenen Effizienzen der Di- und Hemihydrat-Verfahren übernommen wurden. Für die Wirkungsabschätzung wird ausschließlich das Dihydrat-Verfahren betrachtet.

Tabelle 14-5: Input-Output-Bilanz für die Phosphorsäureherstellung

Material	Bezeichnung in EcolInvent/ Beschreibung	Einheit	EcolInvent 3.3	diese Studie - Di-Hydrat ¹	diese Studie Hemi-Hydrat ²
Referenzprodukt					
Phosphorsäure 'MG'	Herstellung 70 % Phosphorsäure 'MG', auf 100 % gerechnet	kg	1,00	1,00	1,00
Nebenprodukt					
Fluorkieselsäure		kg	1,80E-02	1,79E-02	1,75E-02
Input Technosphere					
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	1,38E-01	1,37E-01	1,00E-01
Infrastruktur	market for phosphoric acid factory, fertiliser grade [GLO]	-	3,11E-10	-	-
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	-	4,00E-11	2,00E-11
Rohphosphat (nass)	Siehe Tabelle 14-3	kg	2,12	-	-
Rohphosphat (trocken) ⁴	Siehe Tabelle 14-3	kg	2,03E-01	2,14	2,21
Schwefelsäure	Siehe Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2	kg	2,19	2,01	2,05
Ungelöschter Kalk	market for quicklime, milled, loose [RoW]	kg	8,26E-02	8,21E-02	8,48E-02
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	3,58	3,56	7,80E-01
Input Ressourcen					
Flächeninanspruchnahme Bau	Occupation, construction site [natural resource/land]	m ² a	4,54E-01	4,51E-01	2,33E-01
Flächeninanspruchnahme Fabrik	Occupation, industrial area [natural resource/land]	m ² a	4,82E-05	8,63E-07	4,46E-07
Flächenrecycling Industriefläche	Transformation, to industrial area [natural resource/land]	m ²	4,65E-05	8,63E-05	4,46E-05
Flächenrecycling unspezifisch	Transformation, to unspecified [natural resource/land]	m ²	3,28E-06	8,63E-06	8,91E-06
Flächenrecycling Wald/Weide	Transformation, to forest, unspecified [natural resource/land]	m ²	3,28E-04	-	-
Flächenverbrauch Industriefläche	Transformation, from industrial area [natural resource/land]	m ²	4,19E-04	8,63E-05	4,46E-05
Flächenverbrauch unspezifisch	Transformation, from unspecified [natural resource/land]	m ²	3,28E-06	-	-
Flächenverbrauch Wald/Weide	Transformation, from forest, unspecified [natural resource/land]	m ²	2,64E-04	8,63E-05	8,91E-05
Kühlwasser	Water, cooling, unspecified natural origin [natural resource/in water]	m ³	1,28E-01	1,27E-01	1,31E-01
Prozesswasser	Water, well, in ground [natural resource/in water]	m ³	5,40E-03	3,58E-03	3,06E-03
Emissionen in die Luft					
Blei-210	Lead-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	2,82E-04	2,80E-04	2,89E-04
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,70E-04	1,69E-04	1,75E-04
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,26E-05	5,23E-05	5,40E-05
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,50E-04	1,49E-04	1,54E-04
Kalium-40	Potassium-40 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	2,82E-05	2,80E-05	2,89E-05
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,11E-02	1,10E-02	1,14E-02
Polonium-210	Polonium-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	4,93E-04	4,90E-04	5,06E-04
Radium-226	Radium-226 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	3,17E-04	3,15E-04	3,25E-04
Radon-222	Radon-222 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	2,89	2,87	2,97
Siliziumtetrafluorid	Silicon tetrafluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,28E-06	3,26E-06	3,37E-06
Thorium-228	Thorium-228 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	7,04E-06	7,00E-06	7,23E-06
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,20E-04	1,19E-04	1,23E-04
Uran-238	Uranium-238 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	2,46E-05	2,45E-05	2,53E-05
Wasser	Water [air/unspecified]	m ³	5,14E-02	5,11E-02	5,28E-02
Emissionen in das Wasser aus Gipshalden					
Arsen	Arsenic, ion [water/ground-]	kg	6,74E-10	1,63E-09	1,68E-09
Cadmium	Cadmium, ion [water/ground-]	kg	1,40E-09	1,21E-08	1,25E-08

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie - Di-Hydrat ¹	diese Studie Hemi-Hydrat ²
Calcium	Calcium, ion [water/ground-]	kg	4,28E-05	1,74E-02	1,80E-02
Chrom	Chromium, ion [water/ground-]	kg	8,65E-11	1,10E-08	1,14E-08
Kupfer	Copper, ion [water/ground-]	kg	3,32E-09	1,24E-03	1,28E-03
Fluorid	Fluoride [water/ground-]	kg	1,19E-07	2,00E-08	2,07E-08
Blei	Lead [water/ground-]	kg	1,37E-10	7,96E-06	8,22E-06
Blei-210	Lead-210 [water/ground-]	kBq	1,05E-03	2,10E-03	2,16E-03
Mangan	Manganese [water/ground-]	kg	1,19E-09	5,56E-09	5,74E-09
Nickel	Nickel, ion [water/ground-]	kg	5,56E-10	3,97E-08	4,10E-08
Phosphat	Phosphate [water/ground-]	kg	2,65E-06	3,25E-08	3,35E-08
Polonium-210	Polonium-210 [water/ground-]	kBq	1,59E-03	6,99E-05	7,21E-05
Kalium-40	Potassium-40 [water/ground-]	kBq	1,27E-04	2,63E-02	2,72E-02
Radium-226	Radium-226 [water/ground-]	kBq	1,18E-03	1,95E-02	2,01E-02
Sulfat	Sulfate [water/ground-]	kg	9,66E-05	2,64E-03	2,73E-03
Thorium-228	Thorium-228 [water/ground-]	kBq	1,28E-05	2,12E-04	2,19E-04
Uran-238	Uranium-238 [water/ground-]	kBq	5,38E-04	8,96E-03	9,25E-03
Zink	Zinc, ion [water/ground-]	kg	3,61E-09	3,96E-08	4,09E-08
Sonstige Emissionen in das Wasser					
Wasser	Water [water/unspecified]	m ³	8,18E-02	7,97E-02	8,17E-02

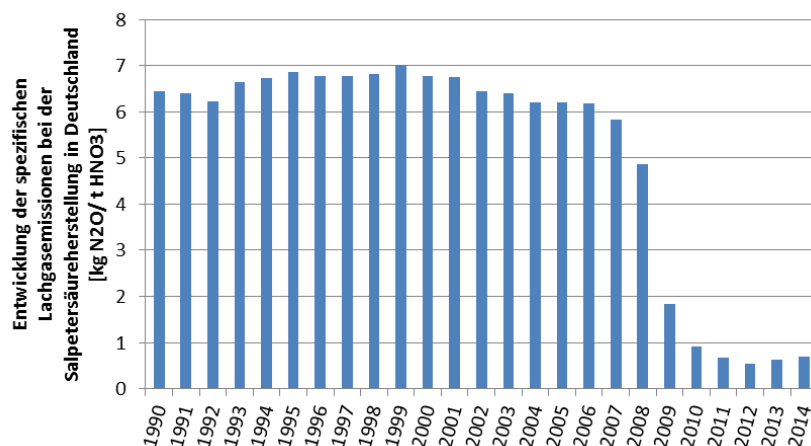
14.4 Stickstoffkomponenten: Ammoniak, Salpetersäure und Ammoniumnitrat

Auch wenn die Herstellung von Ammoniak bzw. Salpetersäure nicht primärer Fokus dieser Arbeit ist, sind sie im Hinblick auf die Produktion der NP- oder NPK-Dünger sowie für die Nitro-P-Route relevant. Die Sachbilanz wurde im Wesentlichen aus Ecolnvent (Althaus et al., 2007) übernommen, wobei zwei relevante Punkte aktualisiert wurden:

- Hinsichtlich der Wärmebilanzen wurde die Abwärme der Ammoniak- und Salpetersäureherstellung nach (Althaus et al., 2007) berücksichtigt, da die Wärme i. d. R. für weitere Prozesse wie z. B. bei der Phosphorsäureherstellung oder Düngemittelproduktion weiterverwendet werden kann bzw. wird, da die Prozesse häufig auf einen Standort entfallen.
- Die Emissionsfaktoren für Treibhausgase wie CO₂ aus der Ammoniaksynthese und N₂O aus der Salpetersäureherstellung wurden aktualisiert. Insbesondere bei der Salpetersäure ist dies außerordentlich relevant und wirkt sich wie folgt aus.

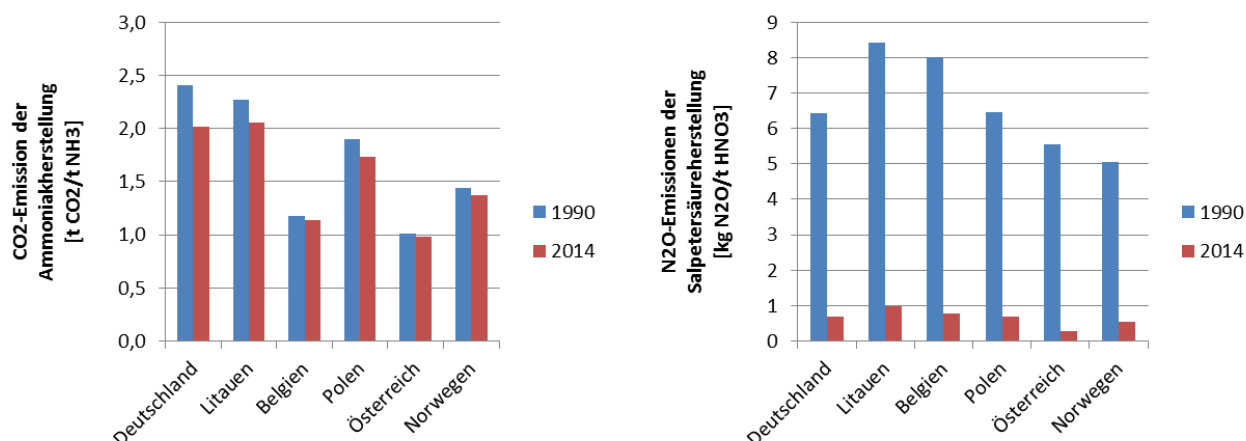
In Ecolnvent wurde ein Emissionsfaktor von $8,93 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}_2\text{O}/(\text{kg HNO}_3)$ aus (Patyk und Reinhardt, 1997) übernommen. (Davis und Haglund, 1999) geben einen Emissionsfaktor von $6,49 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}_2\text{O}/(\text{kg HNO}_3)$ für den westeuropäischen Durchschnitt an. (Brenttrup und Pallière, 2014) beschreiben durch die Implementierung der Selektiven nicht-katalytischen Reduktion (SNCR oder de-N₂O) eine Reduktion der N₂O-Emissionen um 70-85 %. So wird für die Ammoniumnitratproduktion einer 30 Jahre alten Anlage ein Emissionsfaktor von $13,76 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}_2\text{O}/(\text{kg AN})$, für den europäischen Durchschnitt im Jahr 2006 von $12,41 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}_2\text{O}/(\text{kg AN})$ und als beste verfügbare Technik (BVT) ein Wert von $2,68 \cdot 10^{-3} \text{ kg N}_2\text{O}/(\text{kg AN})$ angegeben. Diese Werte werden durch die nationalen Inventar-Berichte hinsichtlich der industriespezifischen Treibhausgasemissionen bestätigt (Eionet, 2017). Die signifikante Abnahme der Referenzwerte zu den Lachgasemissionen (Abbildung 14-1 und Abbildung 14-2) kann letztlich auf die Definition der BVT auf europäischer Ebene und der fortlaufenden Umsetzung der Vorgaben des Kyoto-Protokolls zurückgeführt werden.

Abbildung 14-1: Entwicklung der spezifischen Lachgasemissionen bei der Salpetersäureherstellung in Deutschland (1990-2014)



Nach (Eionet, 2017)

Abbildung 14-2 zeigt die spezifischen CO₂- und N₂O-Emissionen für die Ammoniak- bzw. Salpetersäureherstellung in verschiedenen für den deutschen P-Düngemittelmarkt relevanten Ländern.

Abbildung 14-2: Vergleich der CO₂- und N₂O-Emissionen bei der Herstellung von Ammoniak bzw. Salpetersäure in für den deutschen P-Düngemittelmarkt wichtigen Ländern der Jahre 1990 und 2014

Nach (Eionet, 2017)

Die CO₂-Emissionen des Haber-Bosch-Verfahrens sind im Gegensatz zu den Emissionen des Lachgases bei der Salpetersäureproduktion nur geringfügig zurückgegangen. Diese liegen prinzipiell der Oxidation des Kohlenstoffs aus dem Methan oder den langkettigen Alkanen zu Grunde und sind bei der Verwendung von Erdgas oder Erdöl als Wasserstoffquelle nicht reduzierbar. Auffällig sind jedoch die deutlich geringeren Referenzwerte zu den Emissionen in Belgien und Österreich sowie z. T. auch in Norwegen. Dies kann z. T. der Herstellung von Harnstoff und z. T. auch den Anlagen der Nitrophosphatroute in diesen Ländern zugeschrieben werden, bei der CNTH mit dem Synthesegas (Ammoniak und Kohlendioxid) des Haber-Bosch-Verfahrens direkt reagiert wird und das CO₂ als Carbonat in das Endprodukt KAS eingebunden wird. Für die Ammoniakproduktion nach dem Dampfreformierungs-Verfahren („steam reforming“) mit Erdgas als Wasserstoffquelle, wird in (Althaus et al., 2007) ein Emissionsfaktor von 1,46 kg CO₂/(kg NH₃) angesetzt. Für das Verfahren der partiellen Oxidation („partial oxidation“), in dem auch mit Schweröl als Wasserstoffquelle eingesetzt wird, wird ein Emissionsfaktor von 2,34 kg CO₂/(kg NH₃) angesetzt (Althaus et al., 2007). Auf Basis der Emissionsfaktoren der

Länder Deutschland, Litauen und Polen kann etwa davon ausgegangen werden, dass beide Verfahren zu gleichen Anteilen angewandt werden.

Für die Salpetersäureproduktion wird ein Emissionsfaktor von 0,63 g N₂O/(kg HNO₃) angesetzt. Dieser ist somit über 90 % geringer als der Wert in Ecolnvent, was zu einer deutlich geringeren Umweltwirkung der Produktion (Treibhauseffekt) führt.

Da Stickstoffprodukte nicht primärer Fokus dieser Studie sind, zeigen Tabelle 14-6 - Tabelle 14-8 lediglich die vorgenommenen Änderungen gegenüber den Datensätzen in (Frischknecht et al., 2005).

Tabelle 14-6: Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Ammoniakherstellung („steam reforming“)²⁰

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Ammoniak	Herstellung von Ammoniak nach dem „steam reforming“ Prozess	kg	1,00	1,00
Nebenprodukte				
Wärme	Recycling in weiteren Prozessen optional	MJ	-	3,47
Kohlendioxid	Recycling in weiteren Prozessen optional (Nitrophosphatrouten) oder Emission (s.u.)	kg	-	1,46
Emissionen in die Luft				
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,46	1,46

Tabelle 14-7: Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Ammoniakherstellung („partial oxidation“)²¹

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Ammoniak	Herstellung von Ammoniak nach dem „steam reforming“ Prozess	kg	1,00	1,00
Nebenprodukte				
Wärme	Recycling in weiteren Prozessen optional	MJ	-	3,88
Kohlendioxid	Recycling in weiteren Prozessen optional (Nitrophosphatrouten) oder Emission (s.u.)	kg	-	2,34
Emissionen in die Luft				
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,34	2,34

Tabelle 14-8: Änderungen bei der Input-Output Bilanz für die Salpetersäureherstellung²²

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Salpetersäure	Herstellung von Salpetersäure	kg	1,00	1,00
Nebenprodukte				
Wärme	Recycling in weiteren Prozessen optional	MJ	-	2,28
Emissionen in die Luft				
Lachgas	Dinitrogen monoxide [air/non-urban air or from high stacks]	kg	8,93E-03	6,63E-04

²⁰ nur Ausschnitt; Restliche Daten nach Frischknecht, R., Jungbluth, N., Althaus, H.-J., Doka, G., Dones, R., Heck, T., Hellweg, S., Hischer, R., Nemecek, T., Rebitzer, G., Spielmann, M., 2005. The ecoinvent database: Overview and methodological framework, International Journal of Life Cycle Assessment, pp. 3-9. Prozess: „ammonia production, steam reforming, liquid [RER]“

²¹ nur Ausschnitt; Restliche Daten nach ibid. Prozess: „ammonia production, partial oxidation, liquid [RER]“

²² nur Ausschnitt; Restliche Daten nach ibid. Prozess: „nitric acid production, product in 50 % solution state [RER]“

Aus diesen Datensätzen wird nach (Frischknecht et al., 2005) dem Prozess „ammonium nitrate production [RER]“ ein Ammoniumnitrat (Tabelle 14-9) neu berechnet, welches in Kapitel 14.7 verstärkt Anwendung findet. Dieser Datensatz ist in dieser Studie nicht weiter validiert worden.

Tabelle 14-9: Input-Output-Bilanz für die Ammoniumnitratherstellung

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	EcoInvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
N (in AN)	Herstellung von 1 kg AN (35 % N) ²	kg	0,35	0,35
Nebenprodukte				
Wärme	Recycling in weiteren Prozessen optional	MJ	-	8,4E-01
Input Technosphere				
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-10	4,00E-11
Ammoniak	siehe Kapitel 14.4	kg	2,13E-01	2,13E-01
Salpetersäure	siehe Kapitel 14.4	kg	7,87E-01	7,87E-01
Emissionen in die Luft				
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,00E-04	1,00E-04
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04
Emissionen ins Wasser				
Stickstoff	Nitrogen [water/surface water]	kg	2,00E-04	2,00E-04

14.5 Herstellung von Superphosphat- und PK-Dünger

Die Sachbilanz für die Superphosphatherstellung wurde primär aus (Nemecek und Kägi, 2007) bzw. (Davis und Haglund, 1999) nach der Validierung übernommen (Tabelle 14-10 und Tabelle 14-12). Zusätzlich wurde eine Abschätzung hinsichtlich der Konditionierungsmittel aus (Patyk und Reinhardt, 1997) übernommen. Hinsichtlich der Fluorwasserstoffemissionen im Herstellungsprozess von TSP wurde der Faktor auf den Verbrauch an Rohphosphat angepasst, da aus der Phosphorsäure keinerlei Fluoremissionen anzunehmen sind.

Hinsichtlich der Schwermetallemission ins Abwasser führen (Nemecek und Kägi, 2007) für alle P-Dünger Emissionsfaktoren nach (Audley et al., 1997) an, welche sich auf eine TSP-Produktion aus einem nicht näher spezifizierten Rohphosphat bzw. einer nicht näher spezifizierten Phosphorsäure beziehen. Einerseits ist es nicht plausibel, diese Emissionsfaktoren auf sämtliche P-Dünger mit unterschiedlichen Inputmaterialien zu beziehen, andererseits sind die Emissionsfaktoren nicht mit den anderen Annahmen (z. B. den Kontaminationsgraden der Rohphosphate oder der Phosphorsäure) in EcoInvent in Einklang zu bringen. Je nach Wertschöpfungskette wurden die Schwermetallgehalte der jeweiligen Inputmaterialien und die entsprechenden Emissionen aus dem Prozess massenbilanziell abgeschätzt (vgl. Tabelle 5-13). Für die SSP-, PK- und TSP-Produktion wird angenommen, dass für die Metallemissionen ins Abwasser lediglich die Staubemissionen und die Abgaswäsche relevant sind.

Die emittierte Staubmenge wird mit $6,5 \cdot 10^{-4}$ kg Staub/(kg Produkt) angenommen (Davis und Haglund, 1999). Es wird davon ausgegangen, dass sich die Schwermetalle und das Phosphat im Staub genauso wie im Inputmaterial bzw. Produkt verhalten, aus welchen sie vollständig in der Gaswäsche ins Abwasser entfernt werden. Somit ergeben sich für SSP, PK-Dünger und TSP aufgrund der unterschiedlichen Inputmaterialien wie Rohphosphat bzw. Rohphosphat und Phosphorsäure unterschiedliche Schwermetallemissionen.

Die Herstellung von PK (0-12-20) mit Superphosphat-Slurry (Tabelle 14-11) erfolgt durch die direkte Zugabe von Kaliumchlorid im SSP-Herstellungsprozess.

Tabelle 14-10: Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Singlesuperphosphat

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	EcoInvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
P ₂ O ₅ (in SSP)	Herstellung von 1 kg SSP (21 % P ₂ O ₅)	kg	0,21	0,21
Input Technosphere				
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-10	4,00E-11
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	3,89E-01	3,50E-02
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	6,36E-01	5,83E-01
Schwefelsäure	Siehe Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2	kg	3,68E-01	3,68E-01
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	-	4,00E-03
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	-	6,73E-01
Emissionen in die Luft				
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	2,60E-04
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,21E-05	2,21E-05
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	2,60E-04
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	-	3,17E-03
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,30E-04	1,30E-04
Emissionen in das Wasser				
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	9,24E-07	1,52E-09
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	9,24E-07	7,21E-09
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	4,62E-06	3,27E-08
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	4,62E-06	1,21E-08
Blei	Lead [water/surface water]	kg	3,99E-06	1,91E-09
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	3,57E-06	1,15E-08
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	9,28E-04	1,83E-04
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	5,46E-06	8,61E-08

Tabelle 14-11: Input-Output-Bilanz für die PK (0-12-20)-Herstellung aus Superphosphat-Slurry und Kaliumchlorid

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor P_2O_5	Allokationsfaktor K_2O
Referenzprodukt					
P_2O_5 (in PK)	Herstellung von 1 kg PK (12 % P_2O_5 , 20 % K_2O)	kg	0,12	100 %	0 %
K_2O (in PK)	Herstellung von 1 kg PK (12 % P_2O_5 , 20 % K_2O)	kg	0,20	0 %	100 %
Input Technosphere					
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-11	34 %	66 %
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	3,50E-02	34 %	66 %
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	3,33E-01	100 %	0 %
Schwefelsäure	Siehe Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2	kg	2,10E-01	100 %	0 %
K_2O (in KCl)	Berechnet auf Basis von potassium chloride production [RER] as K_2O ; Konzentration in KCl (60 %)	kg	2,00E-01	0 %	100 %
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	3,00E-03	34 %	66 %
Wärme (recycelt) ¹	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	6,73E-01	34 %	66 %
Emissionen in die Luft					
Feinstaub	Particulates, > 2.5 μm , and < 10 μm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,49E-04	34 %	66 %
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,26E-05	100 %	0 %
Grobstaub	Particulates, > 10 μm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,49E-04	34 %	66 %
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,81E-03	100 %	0 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 μm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	7,43E-05	34 %	66 %
Emissionen in das Wasser					
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	8,69E-10	100 %	0 %
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	4,12E-09	100 %	0 %
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	1,87E-08	100 %	0 %
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	6,91E-09	100 %	0 %
Blei	Lead [water/surface water]	kg	1,09E-09	100 %	0 %
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	6,57E-09	100 %	0 %
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	1,05E-04	100 %	0 %
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	4,92E-08	100 %	0 %

Tabelle 14-12: Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Triplesuperphosphat

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
P ₂ O ₅ (in TSP)	Herstellung von 1 kg TSP (48 % P ₂ O ₅)	kg	0,48	0,48
Input Technosphere				
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-10	4,00E-11
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	3,61E-01	2,40E-02
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	4,36E-01	4,00E-01
Phosphorsäure	Siehe Tabelle 14-5	kg	4,64E-01	4,64E-01
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	-	4,00E-03
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	7,01E-01	7,01E-01
Emissionen in die Luft				
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	2,60E-04
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,04E-05	1,51E-05
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	2,60E-04
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	-	1,99E-03
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,30E-04	1,30E-04
Emissionen in das Wasser				
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	2,11E-06	3,25E-09
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	2,11E-06	1,47E-08
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	1,06E-05	7,32E-08
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	1,06E-05	2,75E-08
Blei	Lead [water/surface water]	kg	9,12E-06	1,86E-09
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	8,16E-06	1,99E-08
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	2,12E-03	4,18E-04
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	1,25E-05	1,96E-07

14.6 Herstellung von Ammoniumphosphat

Ebenso wie für die Herstellung von Superphosphat wurde die Sachbilanz zur Herstellung von Ammoniumphosphat primär aus (Nemecek und Kägi, 2007) bzw. (Davis und Haglund, 1999) nach der Validierung übernommen (Tabelle 14-13 und Tabelle 14-14). Zusätzlich wurde eine Abschätzung hinsichtlich der Konditionierungsmittel nach (Patyk und Reinhardt, 1997) übernommen. Sämtliche Prozesswässer der Gaswäsche werden in den Rohrreaktor gegeben, sodass kein Abwasser entsteht. Somit wurden auch keine Metall- oder Nährstoffemissionen angenommen. Die Allokationsfaktoren für die Verbräuche wurden in Bezug auf das Massenverhältnis zwischen den Nährstoffen berechnet. Lediglich die Allokationsfaktoren für die Staubemissionen wurden aus (Nemecek und Kägi, 2007) übernommen.

Tabelle 14-13: Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Monoammoniumphosphat

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie	Allokationsfaktor N	Allokationsfaktor P ₂ O ₅
Referenzprodukt						
N (in MAP)	Herstellung von 1 kg MAP (11 % N, 52 % P ₂ O ₅)	kg	0,11	0,11	100 %	0 %
P ₂ O ₅ (in MAP)	Herstellung von 1 kg MAP (11 % N, 52 % P ₂ O ₅)	kg	0,52	0,52	0 %	100 %
Input Technosphere						
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-10	4,00E-11	17 %	83 %
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	3,89E-02	3,89E-02	17 %	83 %
Ammoniak	Siehe Kapitel 14.4	kg	1,32E-01	1,32E-01	100 %	0 %
Phosphorsäure 'MG'	Siehe Tabelle 14-5	kg	7,16E-01	7,16E-01	0 %	100 %
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	-	3,00E-03	17 %	83 %
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	3,30E-01	3,30E-01	17 %	83 %
Emissionen in die Luft						
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,32E-04	1,32E-04	100 %	0 %
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,00E-04	1,00E-04	60 %	40 %
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04	40 %	60 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04	100 %	0 %
Emissionen in das Wasser						
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	2,29E-06	-	-	-
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	2,29E-06	-	-	-
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	1,14E-05	-	-	-
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	1,14E-05	-	-	-
Blei	Lead [water/surface water]	kg	9,88E-06	-	-	-
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	8,84E-06	-	-	-
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	2,76E-05	-	-	-
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	1,35E-05	-	-	-

Tabelle 14-14: Input-Output-Bilanz für die Herstellung von Diammoniumphosphat

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie	Allokationsfaktor auf N	Allokationsfaktor P ₂ O ₅
Referenzprodukt						
N (in DAP)	Herstellung von 1 kg DAP (18 % N, 46 % P ₂ O ₅)	kg	0,18	0,18	100 %	0 %
P ₂ O ₅ (in DAP)	Herstellung von 1 kg DAP (18 % N, 46 % P ₂ O ₅)	kg	0,46	0,46	0 %	100 %
Input Technosphere						
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-10	4,00E-11	27 %	73 %
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	3,33E-02	3,33E-02	27 %	73 %
Ammoniak	Siehe Kapitel 14.4	kg	2,16E-01	2,16E-01	100 %	0 %
Phosphorsäure 'MG'	Siehe Tabelle 14-5	kg	6,36E-01	6,36E-01		100 %
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	-	3,00E-03	27 %	73 %
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	2,90E-01	2,90E-01	27 %	73 %
Emissionen in die Luft						
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,16E-04	2,16E-04	100 %	0 %
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,00E-04	1,00E-04	60 %	40 %
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04	40 %	60 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,00E-04	2,00E-04	100 %	0 %
Emissionen in das Wasser						
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	2,02E-06	-	-	-
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	2,02E-06	-	-	-
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	1,01E-05	-	-	-
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	1,01E-05	-	-	-
Blei	Lead [water/surface water]	kg	8,74E-06	-	-	-
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	7,82E-06	-	-	-
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	2,45E-05	-	-	-
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	1,20E-05	-	-	-

14.7 Mixed Acid Route

Im Bereich der Mixed Acid Route werden folgende Varianten betrachtet:

- die Herstellung von NP (20-20-0) mit Ammoniumphosphaten (Tabelle 14-15) und
- die Herstellung von NPK (15-15-15) mit Ammoniumphosphaten (Tabelle 14-16).

Neben den angegebenen Edukten (Ammoniumphosphate) werden auch häufiger zur Herstellung dieser „grades“ andere Düngemittel wie z. B. Ammoniumnitrate verwendet, d. h. verschiedene Produkte werden zu spezifischen „grades“ zusammengemischt. Diese Verfahrensweise wurde für sämtliche Produkte der Mixed-Acid-Route in dieser Studie übernommen. Die in Kapitel 3.6 beschriebene Vorgehensweise mit dem tatsächlichen Mischen von Säuren und Basen (wie u. a. Salpeter-, Phosphorsäure und Ammoniak) wird nicht betrachtet.

Die folgenden Verbräuche an elektrischem Strom, für die Infrastruktur, die Konditionierungsmittel, und die Wärme sowie die Emissionen an Partikeln sind aus den Datensätzen von (Davis und Haglund, 1999; Nemecek und Kägi, 2007; Patyk und Reinhardt, 1997) abgeleitet. Die Edukte wurden mittels Massenbilanz berechnet. Die Allokation erfolgt physikalisch bzw. wenn dies nicht möglich ist, dann wird sie über die Massenverhältnisse der jeweiligen Nährstoffe zueinander (NH₄⁺, NO₃⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, KCl) den Edukten zugeordnet. Sowohl für den NP- als auch für den NPK-Dünger wurde als P-Quelle DAP angenommen. Ebenso wie bei den Ammoniumphosphaten werden für die NP- und NPK-Herstellung aus DAP (bzw. DAP-Slurry) keine Prozessabwässer angenommen.

Tabelle 14-15: Input-Output-Bilanz für die NP (20-20-0)-Herstellung aus Ammoniumphosphat und Ammoniumnitrat

Material	Bezeichnung in EcolInvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N	Allokationsfaktor P ₂ O ₅
Referenzprodukt					
N (in NP)	Herstellung von 1 kg NP (20 % N, 20 % P ₂ O ₅)	kg	0,20	100 %	0 %
P ₂ O ₅ (in NP)	Herstellung von 1 kg NP (20 % N, 20 % P ₂ O ₅)	kg	0,20	0 %	100 %
Input Technosphere					
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-11	65 %	35 %
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	2,00E-02	65 %	35 %
N (in AN)	Siehe Tabelle 14-9	kg	1,22E-01	100 %	0 %
N (in DAP)	Siehe Tabelle 14-13	kg	7,80E-02	100 %	0 %
P ₂ O ₅ (in DAP)	Siehe Tabelle 14-13	kg	2,00E-01	0 %	100 %
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	3,00E-03	65 %	35 %
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	2,00E-01	65 %	35 %
Emissionen in die Luft					
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	65 %	35 %
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	65 %	35 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,30E-04	65 %	35 %

Tabelle 14-16: Input-Output-Bilanz für die NPK (15-15-15)-Herstellung aus Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat und Kaliumchlorid

Material	Bezeichnung in EcolInvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N	Allokationsfaktor P ₂ O ₅	Allokationsfaktor K ₂ O
Referenzprodukt						
N (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)	kg	0,15	100 %	0 %	0 %
P ₂ O ₅ (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)	kg	0,15	0 %	100 %	0 %
K ₂ O (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)	kg	0,15	0 %	0 %	100 %
Input Technosphere						
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-11	47 %	24 %	29 %
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	2,00E-02	47 %	24 %	29 %
N (in AN)	Siehe Tabelle 14-9	kg	9,10E-02	100 %	0 %	0 %
N (in DAP)	Siehe Tabelle 14-13	kg	5,90E-02	100 %	0 %	0 %
P ₂ O ₅ (in DAP)	Siehe Tabelle 14-13	kg	1,50E-01	0 %	100 %	0 %
K ₂ O (in KCl)	Berechnet auf Basis von potassium chloride production [RER] as K ₂ O; Konzentration in KCl (60 %)	kg	1,50E-01	0 %	0 %	100 %
Konditionierungsmittel	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	3,00E-03	47 %	24 %	29 %
Wärme (recycelt)	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	2,00E-01	47 %	24 %	29 %
Emissionen in die Luft						
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	47 %	24 %	29 %
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,60E-04	47 %	24 %	29 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,30E-04	47 %	24 %	29 %

14.8 Nitrophosphat Route

Für die Nitrophosphat Route wurden folgende Varianten betrachtet:

- die Herstellung von NP (20-20-0) und KAS (Tabelle 14-17) und
- die Herstellung von NPK (15-15-15) und KAS (Tabelle 14-18).

Die Datensätze beziehen sich auf die Produktion von 1 kg NP bzw. 1 kg NPK, wobei als weitere Produkte 2 kg bzw. 1,5 kg KAS entstehen. Die festen Abfälle sind unlösliche Bestandteile, die bei dem Aufschluss mit Salpeter- bzw. Nitrophosphorsäure nicht gelöst werden (Abbildung 3-10). Diese unlöslichen Bestandteile bestehen vorwiegend aus Sand, welcher nach (EFMA, 2000b) einer weiteren Verwendung zugeführt werden kann. Für dieses Material wird in dieser Studie eine konventionelle Entsorgung fester Abfälle angenommen. Nach Abbildung 3-3 wird der Sandanteil (Abfall) mit etwa 10 % des eingesetzten Rohphosphats abgeschätzt.

Die Daten für die infrastrukturellen Aufwendungen wurden aus anderen Datensätzen entnommen und extrapoliert. Hervorgehoben seien hierbei die höheren Aufwendungen für KAS, da auch höhere Produktmengen anfallen. Die Verbräuche von elektrischem Strom und Wärme wurden aus den Datensätzen der Phosphorsäureproduktion, der NPK-Produktion sowie der KAS-Produktion nach (Frischknecht et al., 2005) abgeschätzt.

Die eingesetzten Chemikalien und Rohmaterialien wie Rohphosphat, Salpetersäure, Ammoniak und Kohlendioxid wurden anhand der molaren Verhältnisse aus den Reaktionsgleichungen berechnet, wobei pauschal für all diese Materialien eine Effizienz von 95 % angesetzt wurde. Der zusätzliche Einsatz von Ammoniumnitrat folgt der Überlegung, dass mittels Nitrophosphorsäure i. d. R. nur KAS mit einem Stickstoffgehalt von ca. 22 % N produziert werden kann. Dieser wird durch Zumischung von AN auf die üblichen 27 % N erhöht. Die eingesetzten Mengen für das Konditionierungsmittel wurden nach (Patyk und Reinhardt, 1997) für den NP- bzw. NPK- und den KAS-Dünger abgeschätzt. Im Fall des Rohphosphats wurde angenommen, dass trockenes Rohphosphat verwendet wird, da der Prozess vorwiegend in Ländern mit hohen Umweltstandards und ohne eigene Phosphaterzvorkommen wie in Belgien, Norwegen und Österreich angewendet wird.

Die Flächeninanspruchnahme und der -verbrauch für Fabrik und Peripherie wurde aus den Daten für die Phosphorsäureherstellung abgeschätzt (Althaus et al., 2007), wobei keinerlei Flächenverbrauch für die Ablagerung von Abfällen (z. B. Gips) angenommen wurde, da dieser Abfall bei dem Verfahren nicht entsteht. Die Wasserbilanz (ohne Waschwasser der Gaswäsche wie in vorherigen Prozessen) wurde aus der Reaktionsgleichung abgeschätzt. Da das Wasser recycelt wird, wurde ein Verlust von 10 % angenommen, welcher in den Sachbilanzen hinterlegt ist.

Die luftseitigen Emissionen, welche der Bearbeitung des Rohphosphats zugeschrieben werden können, wurden ebenfalls aus den Daten für die Phosphorsäureherstellung abgeschätzt (Althaus et al., 2007), zusätzlich wurden prozessspezifische Ammoniak-, Stickoxid- und Fluorid-Emissionen nach (EFMA, 2000b) ergänzt. Ebenso wurde ein Verlust von 5 % des eingesetzten Kohlendioxids berücksichtigt. Die Staubemissionen ergeben sich aus den Staubemissionen beim Aufschluss des Rohphosphats nach (Althaus et al., 2007) sowie den Emissionen bei der Weiterverarbeitung zu NP- bzw. NPK-Düngern nach (Davis und Haglund, 1999).

Die Abschätzung wasserseitiger Emissionen der Metalle erfolgt analog zu den vorherig beschriebenen Prozessen. Die Phosphat-, Stickstoff- und Fluorid-Emissionen wurden nach (EFMA, 2000b) abgeschätzt.

Hinsichtlich der Allokationen wurden die Allokationsfaktoren für Stickstoff, Phosphat und Kali im Rahmen des Teilprozesses der NP-/NPK-Herstellung aus den vorherigen Datensätzen angesetzt. Sämtliche Prozesse, welche der CNTH-Weiterverarbeitung zugeschrieben werden können werden vollständig auf den Stickstoff (KAS) allokiert. Eine separate Allokation auf Kalk wurde nicht vorgenommen. Im Bereich der Nitrophosphorsäureherstellung, wurden Allokationsfaktoren bestimmt, welche die Massen der Nährstoffspezies von NP/NPK und KAS umfassen. Sonst wurden nach Möglichkeit physikalische Allokationen gewählt.

Tabelle 14-17: Input-Output-Bilanz für die NP (20-20-0)-Herstellung nach der Nitrophosphat Route

Material	Bezeichnung in Ecoinvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N (KAS)	Allokationsfaktor N (NP)	Allokationsfaktor P ₂ O ₅
Referenzprodukt						
N (in KAS)	Herstellung von 2 kg KAS (27 % N)	kg	0,54	100 %	0 %	0 %
N (in NP)	Herstellung von 1 kg NP (20 % N, 20 % P ₂ O ₅)	kg	0,20	0 %	100 %	0 %
P ₂ O ₅ (in NP)	Herstellung von 1 kg NP (20 % N, 20 % P ₂ O ₅)	kg	0,20	0 %	0 %	100 %
Nebenprodukt						
Feste Abfälle	treatment of municipal solid waste, sanitary landfill [RoW]	kg	6,38E-02	0 %	0 %	100 %
Input Technosphere						
Infrastruktur - Nitro-P	market for phosphoric acid factory, fertiliser grade [GLO]	-	3,00E-11	67%	21%	12%
Infrastruktur - KAS	market for chemical factory, organics [GLO]	-	8,00E-11	100 %	0 %	0 %
Infrastruktur - NP	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-11	0 %	65%	35%
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	1,53E-01	67%	21%	12%
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	5,85E-01	0 %	0 %	100 %
Salpetersäure	Siehe Kapitel 14.4	kg	1,64	73%	27%	0 %
Ammoniak - NP	Siehe Kapitel 14.4	kg	1,58E-01	0 %	100 %	0 %
Ammoniak - KAS	Siehe Kapitel 14.4	kg	2,99E-01	100 %	0 %	0 %
Kohlendioxid - KAS	Siehe Kapitel 14.4	kg	3,87E-01	100 %	0 %	0 %
N (in AN)	Siehe Kapitel 14.4	kg	3,82E-02	100 %	0 %	0 %
Konditionierung - NP	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	3,00E-03	0 %	65%	35%
Konditionierung - KAS	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	8,00E-03	100 %	0 %	0 %
Wärme (recycelt) - NP	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	2,00E-01	0 %	65%	35%
Input Ressourcen						
Flächeninanspruchnahme Bau	Occupation, construction site [natural resource/land]	m ² a	4,38E-01	67%	21%	12%
Flächeninanspruchnahme Fabrik	Occupation, industrial area [natural resource/land]	m ² a	8,36E-03	67%	21%	12%
Flächenrecycling Industriefläche	Transformation, to industrial area [natural resource/land]	m ²	8,36E-05	67%	21%	12%
Flächenverbrauch Industriefläche	Transformation, from industrial area [natural resource/land]	m ²	8,36E-05	67%	21%	12%
Prozesswasser	Water, well, in ground [natural resource/in water]	m ³	6,69E-02	67%	21%	12%
Emissionen in die Luft						
Kohlendioxid - Nitro-P	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,37E-02	0 %	0 %	100 %
Kohlendioxid - KAS	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,93E-02	100 %	0 %	0 %
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,33E-05	73%	27%	0 %
Stickoxide	Nitrogen oxides [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,67E-04	73 %	27%	0 %
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,13E-04	0 %	0 %	100 %
Blei-210	Lead-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	6,06E-04	0 %	0 %	100 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,00E-04	67%	21%	12%
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,25E-04	67%	21%	12%
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,41E-04	67%	21%	12%
Polonium-210	Polonium-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,06E-03	0 %	0 %	100 %
Kalium-40	Potassium-40 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	6,06E-05	0 %	0 %	100 %
Radium-226	Radium-226 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	6,81E-04	0 %	0 %	100 %
Radon-222	Radon-222 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	6,21	0 %	0 %	100 %
Siliziumtetrafluorid	Silicon tetrafluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	7,05E-06	0 %	0 %	100 %
Thorium-228	Thorium-228 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,51E-05	0 %	0 %	100 %
Uran-238	Uranium-238 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	5,29E-05	0 %	0 %	100 %

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N (KAS)	Allokationsfaktor N (NP)	Allokationsfaktor P ₂ O ₅
Wasser	Water [air/unspecified]	m ³	6,69E-02	67%	21%	12%
Emissionen in das Wasser						
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	3,58E-10	0 %	0 %	100 %
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	1,70E-09	0 %	0 %	100 %
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	7,70E-09	0 %	0 %	100 %
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	2,85E-09	0 %	0 %	100 %
Blei	Lead [water/surface water]	kg	4,50E-10	0 %	0 %	100 %
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	2,71E-09	0 %	0 %	100 %
Stickstoff	Nitrogen [water/surface water]	kg	3,80E-04	73 %	27%	0 %
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	4,29E-05	0 %	0 %	100 %
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	2,03E-08	0 %	0 %	100 %
Fluorid	Fluoride [water/surface water]	kg	1,05E-04	0 %	0 %	100 %

Tabelle 14-18: Input-Output-Bilanz für die NPK (15-15-15)-Herstellung nach der Nitrophosphat Route

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N (KAS)	Allokationsfaktor N (NPK)	Allokationsfaktor P ₂ O ₅	Allokationsfaktor K ₂ O
Referenzprodukt							
N (in KAS)	Herstellung von 1,5 kg KAS (27 % N)	kg	0,41	100 %	0 %	0 %	0 %
N (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)	kg	0,15	0 %	100 %	0 %	0 %
P ₂ O ₅ (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)	kg	0,15	0 %	0 %	100 %	0 %
K ₂ O (in NPK)	Herstellung von 1 kg NPK (15 % N, 15 % P ₂ O ₅ , 15 % K ₂ O)		0,15	0 %	0 %	0 %	100 %
Nebenprodukt							
Feste Abfälle	treatment of municipal solid waste, sanitary landfill [RoW]	kg	4,78E-02	0 %	0 %	100 %	0 %
Input Technosphere							
Infrastruktur - Nitro-P ₃	market for phosphoric acid factory, fertiliser grade [GLO]	-	3,00E-11	60 %	19%	10 %	11%
Infrastruktur - KAS	market for chemical factory, organics [GLO]	-	6,00E-11	100 %	0 %	0 %	0 %
Infrastruktur - NPK	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,00E-11	0 %	47%	24 %	29%
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	1,53E-01	60 %	19%	10 %	11%
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	4,38E-01	0 %	0 %	100 %	0 %
Salpetersäure	Siehe Kapitel 14.4	kg	1,23	73%	27%	0 %	0 %
Ammoniak - NPK	Siehe Kapitel 14.4	kg	1,19E-01	0 %	100 %	0 %	0 %
Ammoniak - KAS	Siehe Kapitel 14.4	kg	2,24E-01	100 %	0 %	0 %	0 %
Kohlendioxid - KAS	Siehe Kapitel 14.4	kg	2,90E-01	100 %	0 %	0 %	0 %
N (in AN)	Siehe Kapitel 14.4	kg	2,87E-02	100 %	0 %	0 %	0 %
K ₂ O (in KCl)	Berechnet auf Basis von potassium chloride production [RER] as K ₂ O; Konzentration in KCl (60 %)	kg	1,50E-01	0 %	0 %	0 %	100 %
Konditionierung - NPK	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	3,00E-03	0 %	47%	24%	29%
Konditionierung - KAS ₃	market for wax, lost-wax casting [GLO]	kg	6,00E-03	100 %	0 %	0 %	0 %
Wärme (recycelt) - NPK	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	2,00E-01	0 %	47%	24%	29%
Input Ressourcen							
Flächeninanspruchnahme Bau	Occupation, construction site [natural resource/land]	m ² a	4,38E-01	60 %	19%	10 %	11%
Flächeninanspruchnahme Fabrik	Occupation, industrial area [natural resource/land]	m ² a	8,36E-03	60 %	19%	10 %	11%
Flächenrecycling Industriefläche	Transformation, to industrial area [natural resource/land]	m ²	8,36E-05	60 %	19%	10 %	11%
Flächenverbrauch Industriefläche	Transformation, from industrial area [natural resource/land]	m ²	8,36E-05	60 %	19%	10 %	11%
Prozesswasser	Water, well, in ground [natural resource/in water]	m ³	5,02E-02	60 %	19%	10 %	11%
Emissionen in die Luft							
Kohlendioxid - Nitro-P	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,78E-02	0 %	0 %	100 %	0 %
Kohlendioxid - KAS	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,35E-02	100 %	0 %	0 %	0 %
Ammoniak	Ammonia [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,00E-05	73%	27%	0 %	0 %
Stickoxide	Nitrogen oxides [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,50E-04	73%	27%	0 %	0 %
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	8,48E-05	0 %	0 %	100 %	0 %

Material	Bezeichnung in EcoInvent/ Beschreibung	Einheit	diese Studie	Allokationsfaktor N (KAS)	Allokationsfaktor N (NPK)	Allokationsfaktor P ₂ O ₅	Allokationsfaktor K ₂ O
Blei-210	Lead-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	4,55E-04	0 %	0 %	100 %	0 %
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,75E-04	60 %	19%	10 %	11%
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	3,94E-04	60 %	19%	10 %	11%
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	4,06E-04	60 %	19%	10 %	11%
Polonium-210	Polonium-210 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	7,95E-04	0 %	0 %	100 %	0 %
Kalium-40	Potassium-40 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	4,55E-05	0 %	0 %	100 %	0 %
Radium-226	Radium-226 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	5,11E-04	0 %	0 %	100 %	0 %
Radon-222	Radon-222 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	4,66	0 %	0 %	100 %	0 %
Siliziumtetrafluorid	Silicon tetrafluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,29E-06	0 %	0 %	100 %	0 %
Thorium-228	Thorium-228 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	1,13E-05	0 %	0 %	100 %	0 %
Uran-238	Uranium-238 [air/non-urban air or from high stacks]	kBq	3,97E-05	0 %	0 %	100 %	0 %
Wasser	Water [air/unspecified]	m ³	5,02E-02	60 %	19%	10 %	11%
Emissionen in das Wasser							
Arsen	Arsenic, ion [water/surface water]	kg	2,06E-10	0 %	0 %	100 %	0 %
Cadmium	Cadmium, ion [water/surface water]	kg	9,76E-10	0 %	0 %	100 %	0 %
Chrom	Chromium, ion [water/surface water]	kg	4,43E-09	0 %	0 %	100 %	0 %
Kupfer	Copper, ion [water/surface water]	kg	1,64E-09	0 %	0 %	100 %	0 %
Blei	Lead [water/surface water]	kg	2,59E-10	0 %	0 %	100 %	0 %
Nickel	Nickel, ion [water/surface water]	kg	1,56E-09	0 %	0 %	100 %	0 %
Stickstoff	Nitrogen [water/surface water]	kg	3,80E-04	73%	27%	0 %	0 %
Phosphat	Phosphate [water/surface water]	kg	2,47E-05	0 %	0 %	100 %	0 %
Zink	Zinc, ion [water/surface water]	kg	1,17E-08	0 %	0 %	100 %	0 %
Fluorid	Fluoride [water/surface water]	kg	1,05E-04	0 %	0 %	100 %	0 %

14.9 Weitergehende Verfahren zur Schwermetallentfernung aus Düngern

14.9.1 Decadmierung durch Kalzinierung des Rohphosphats

Tabelle 14-19 zeigt die Input-Output-Bilanz für die Rohphosphat-Kalzinierung inkl. der Schwermetallentfernung analog zum beschriebenen Verfahren in Kapitel 3.8. Der Phosphatgehalt des Rohphosphats steigt durch das Austreiben von Kohlendioxid um etwa 2 %. Die Daten für das Verfahren wurden im Wesentlichen dem Datensatz für das AshDec-Verfahren aus dem P-REX Bericht (Remy und Jossa, 2015) sowie den Angaben von Outotec (Schaaf, 2017) entnommen und extrapoliert. Die Emissionen wurden aus (Althaus et al., 2007) abgeschätzt. Hierbei wurden die Primärdaten verrechnet, da in der Sachbilanz in (Althaus et al., 2007) für Rohphosphat lediglich 9 % des Gesamtstroms kalziniert wurden. Jedoch unterscheiden sich die benötigten Wärmemengen für die Kalzinierung (800 °C) nach (Althaus et al., 2007; Landbank, 1994) bzw. für die Decadmierung (850-1.000 °C) nach (Schaaf, 2017) um den Faktor drei. Es wird angenommen, dass der nach (Landbank, 1994) dokumentierte Wert von 0,34 MJ/(kg kalziniertem Rohphosphat mit 33 % P₂O₅) zu gering ist. Outotec geht von 0,65-0,92 MJ/(kg Inputmaterial) für die Kalzinierung ohne Schwermetallentfernung aus (Schaaf, 2017). Die optionale Kalzinierung bietet sich ausschließlich für sedimentäre Rohphosphate an, da diese (I) höhere Organik- und (II) höhere Cadmium-Gehalte aufweisen. Der Anteil der Rohphosphate aus sedimentärem Ursprung wird mit Blick auf den deutschen P-Düngemittelmarkt auf 50 % geschätzt.

Tabelle 14-19: Input-Output-Bilanz für die Rohphosphat-Kalzinierung/ Decadmierung

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Rohphosphat (kalziniert)	Herstellung von 1 kg kalziniertes Rohphosphat (36 % P ₂ O ₅)	kg	1,00	1,00
Nebenprodukt				
Feste Abfälle	treatment of municipal solid waste, sanitary landfill [RoW]	kg	-	2,65E-03
Input Technosphere				
Rohphosphat (trocken)	Siehe Tabelle 14-3	kg	1,00	1,08
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	-	9,21E-02
HT-Wärme (Erdgas)	market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	3,40E-01	1,08
Kalkmilch	market for lime, hydrated, loose weight [RoW]	kg	-	1,50E-02
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	-	4,00E-12
Emissionen in die Luft				
Feinstaub	Particulates, > 2.5 µm, and < 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	2,81E-05	2,81E-05
Fluorwasserstoff	Hydrogen fluoride [air/non-urban air or from high stacks]	kg	8,09E-07	8,09E-07
Grobstaub	Particulates, > 10 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	5,46E-05	5,46E-05
Kohlendioxid	Carbon dioxide, fossil [air/non-urban air or from high stacks]	kg	7,32E-02	7,32E-02
Ultrafeinstaub	Particulates, < 2.5 µm [air/non-urban air or from high stacks]	kg	1,41E-05	1,41E-05

14.9.2 Herstellung technischer Phosphorsäure mittels Solvent-Extraktion

Tabelle 14-20 zeigt die Input-Output-Bilanz für die Herstellung technischer Phosphorsäure mittels Solvent-Extraktion aus Düngemittelsäure. Die Daten wurden weitgehend aus (Althaus et al., 2007) übernommen, wobei die Verdünnung durch Re-Extraktion nicht berücksichtigt wurde. Daher wurde ein zusätzlicher Wärmebedarf analog zum Di-Hydratverfahren, bei dem ebenfalls eine Eindampfung von 40 %-iger H₃PO₄ auf 70 %-ige H₃PO₄ stattfindet, angesetzt. Zudem wurde eine Abschätzung für den Bedarf an elektrischem Strom getroffen.

Tabelle 14-20: Input-Output-Bilanz für die Herstellung technischer Phosphorsäure mittels Solvent-Extraktion

Material	Bezeichnung in Ecolnvent/ Beschreibung	Einheit	Ecolnvent 3.3	diese Studie
Referenzprodukt				
Phosphorsäure 'SG'	Herstellung 70 % Phosphorsäure 'SG', auf 100 % gerechnet	kg	1,00	1,00
Nebenprodukte				
Verbrauchter Solvent	Spent solvent mixture	kg	7,00E-03	7,00E-03
Feste Abfälle	H3PO4 purification residue	kg	3,52E-01	3,52E-01
Input Technosphere				
Wärme (recycelt) ¹	Recycelt aus anderen Prozessen bzw. market group for heat, district or industrial, natural gas [RER]	MJ	7,44E-01	3,56
Solvent, Isopropanol	market for isopropanol [GLO]	kg	7,00E-03	7,00E-03
Phosphorsäure 'MG'	Siehe Tabelle 14-5	kg	1,02	1,02
Kalkmilch	market for quicklime, milled, loose [RoW]	kg	1,08E-01	1,08E-01
Natriumhydroxid	market for sodium hydroxide, without water, in 50 % solution state [GLO]	kg	2,60E-02	2,60E-02
Schwefelsäure	Siehe Tabelle 14-1 und Tabelle 14-2	kg	1,29E-01	1,29E-01
Infrastruktur	market for chemical factory, organics [GLO]	-	4,70E-10	4,00E-11
Elektrischer Strom	market group for electricity, medium voltage [ENTSO-E]	kWh	-	5,00E-02
Input Ressourcen				
Prozesswasser	water, well, in ground [natural resource/in water]	m ³	4,31E-03	4,31E-03
Kühlwasser	water, cooling, unspecified natural origin [natural resource/in water]	m ³	1,23E-01	1,23E-01
Prozesswasser	water, deionised, from tap water, at user	kg	1,09	1,09
Emissionen in die Luft				
Wasser	Water [air/unspecified]	m ³	4,94E-02	4,94E-02
Emissionen in das Wasser				
Fluorid	Fluoride [water/unspecified]	kg	1,40E-03	1,40E-03
Natrium	Sodium, ion [water/unspecified]	kg	1,70E-03	1,70E-03
Wasser	Water [water/unspecified]	m ³	7,87E-02	7,87E-02

15 Anhang D: Referenzsystem Klärschlammbehandlung und – Entsorgung

Das Referenzsystem schießt die separate Eindickung des Primär- und Überschussschlamm, eine gemeinsame Schlammfäulung und Biogasverwertung in einem BHKW, die Schlammmentwässerung, die Behandlung der Rückbelastung, den Transport des entwässerten Klärschlamm, die Monoverbrennung und die Ascheentsorgung ein. Die wichtigsten Prozessparameter (Abbildung 15-1 und Abbildung 15-2) basieren auf den Erfahrungswerten der Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH aus vorangegangenen Studien sowie auf Daten, die durch die Konsultierung externer Experten erhoben wurden. Weitere Details zu den einzelnen Teilprozessen sind im Folgenden beschrieben.

15.1 Phosphatfällung in der Abwasserbehandlung

Die Phosphatfällung in der Abwasserbehandlung wird vereinfacht im Referenzsystem berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass das jährliche Abwasservolumen der Referenzkläranlage (1 Mio. EW) 55 Mio. m³/a beträgt und dass zur Fällung Grünsalz (Eisen(II)sulfat) verwendet wird. Die Dosierung beträgt 1,2 ppm Fe für eine Anlage, in der hauptsächlich BIO-P betrieben wird, bzw. 12 ppm Fe für die CHEM-P. Die Berücksichtigung des Fällmittels ist erforderlich, da mittels des EcoPhos- und des TetraPhos-Verfahrens Fällmittel-Lösungen zurückgewonnen werden, welche den Verbrauch von Grünsalz z. T. substituieren.

15.2 Klärschlammeindickung

Der Primär- und der Überschussschlamm werden in der Referenzkläranlage separat betrachtet (siehe Referenzflüsse in Kapitel 6.1.2, Tabelle 6-2). Der Primärschlamm wird aus der Vorklärung „dick“ abgezogen (3 % TR) und wird statisch in einem Durchlaufeindicker ohne Zugabe von Polymeren auf 6 % TR eingedickt. Der Energieverbrauch wird mit 0,01 kWh/m³ Klärschlamm abgeschätzt (Siemers, 2016). Der Überschussschlamm wird „nass“ (1 % TR) aus dem Nachklärbecken abgezogen und wird mit einer Zentrifuge maschinell auf 6 % TR eingedickt. Der Energieverbrauch wird mit 1,0 kWh/m³ Klärschlamm und der Polymerbedarf mit 1 g Wirksubstanz (WS)/kg TR angenommen (DWA, 2007).

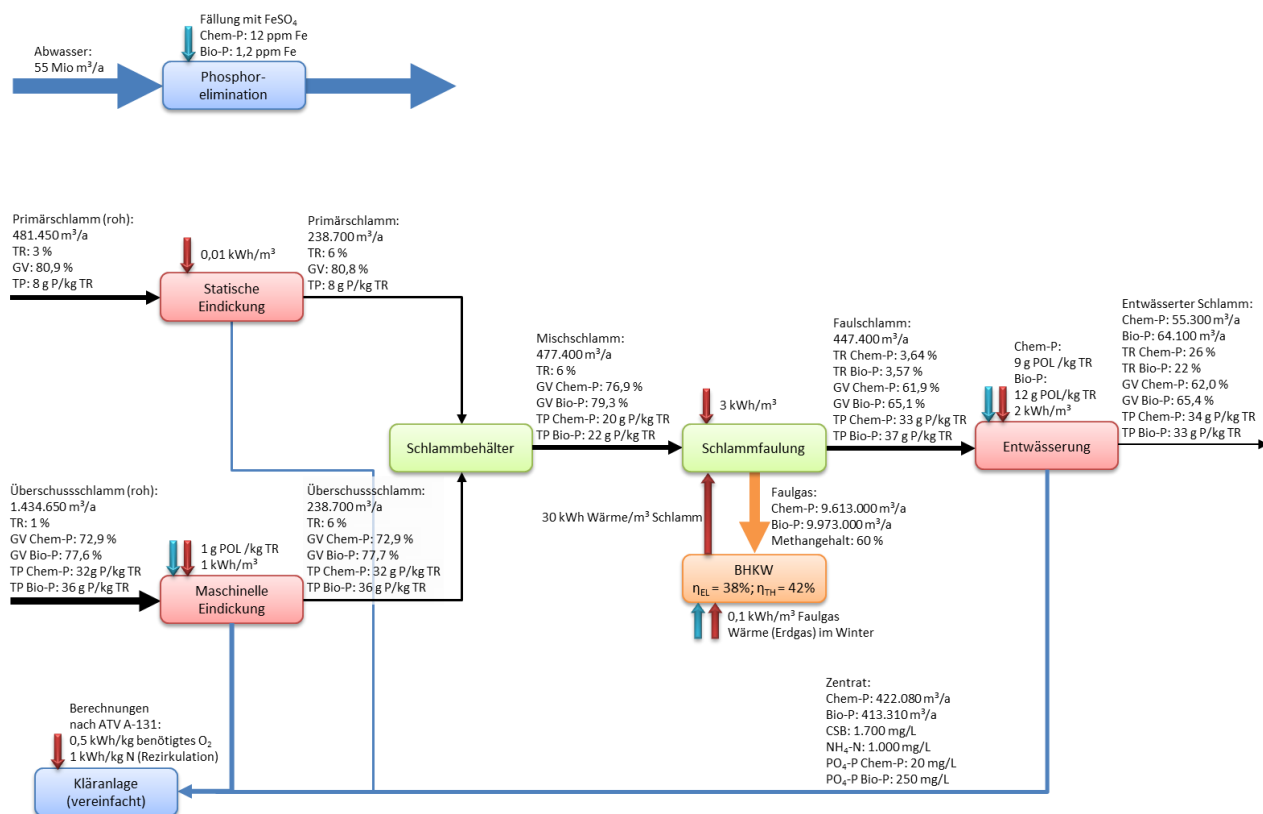
Da nur geringfügige physikalische, chemische oder biologische Veränderung zwischen den Absetzbecken und den Eindickern zu erwarten sind²³ wird für die Zentrates aus den Eindickern die jeweilige Ablaufqualität angenommen, d. h. für das Zentrates aus der Primärschlamm-Eindickung die Ablaufqualität des Vorklärbeckens und für das Zentrates aus der Überschussschlamm-Eindickung die Ablaufqualität des Nachklärbeckens. Das geschätzte Wasservolumen beider Zentrates und die Wasserqualitäten (Tabelle 15-1) entsprechen den Erfahrungs- bzw. Erwartungswerten.

Tabelle 15-1: Zentrates der Primär- und Überschussschlamm-Eindickung im Referenzsystem

Parameter	Einheit	Zentrates der PS-Eindickung	Zentrates der ÜS-Eindickung
Volumenstrom	m ³ /a	242.750	1.195.950
TR	mg/L	500	100
CSB	mg/L	600	50
TN	mg/L	60	10
TP	mg/L	10	1

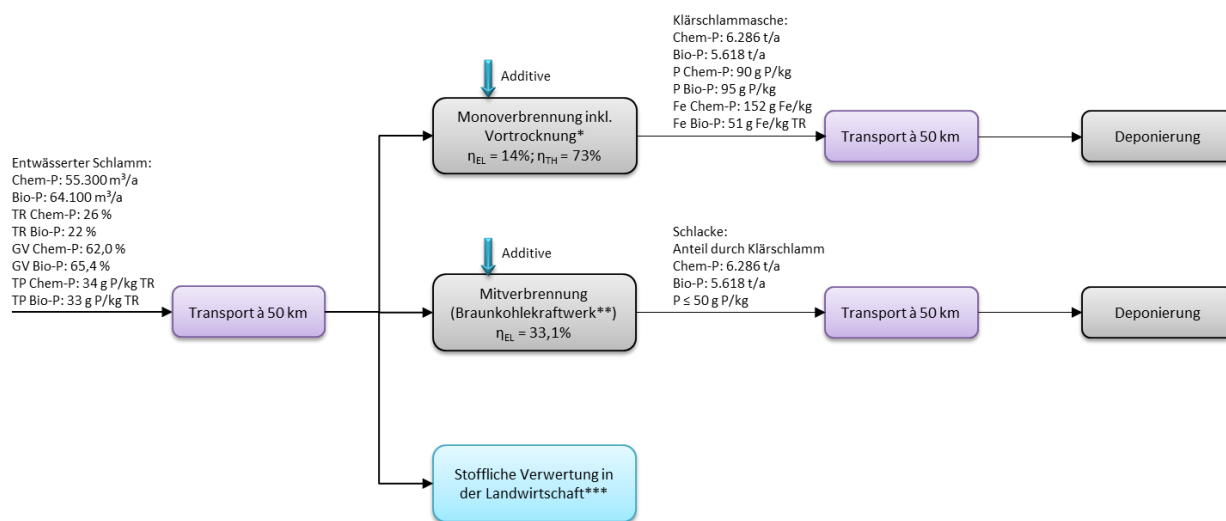
²³ Je nach Verweilzeit in der statischen Eindickung ist eine erhöhte CSB- und Phosphat-Rücklösungen möglich

Abbildung 15-1: Referenzsystem (Teil 1, Klärschlammbehandlung)



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 15-2: Referenzsystem (Teil 2, Klärschlammmentsorgung)



* Verschiedene Emissionslevel für Lachgasemissionen

** Substitution von Braunkohlestrom

*** Anrechnung der Nährstoffe: $\eta_N = 25\%$ als Ammoniumäquivalent; $\eta_{P,Chem-P} = 60\%$; $\eta_{P,Bio-P} = 95\%$

(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die eingedickten Schlämme aus der Primär- und Überschussschlamm-Eindickung werden in einem Schlammstapelbehälter gemischt. Das Mischungsverhältnis von Primär- und Überschussschlamm beträgt 1:1. Die Zusammensetzung des der Fäulung zugeführten Mischschlammes ist Tabelle 15-2 zu entnehmen.

Tabelle 15-2: Zusammensetzung des der Faulung zugeführten Mischschlammes (Referenzsystem)

Parameter	Fracht			Konzentration		
	Einheit	MS BIO-P	MS CHEM-P	Einheit	MS BIO-P	MS CHEM-P
Volumenstrom	m³/a	477.400	477.400	-	-	-
TR	t/a	28.644	28.644	% TR	6,0	6,0
oTR (GV)	t/a	22.702	22.027	% des TR	79,3	76,9
CSB	t/a	31.782	30.837	g/kg TR	1.110	1.077
TN	t/a	1.763	1.763	g/kg TR	62	62
TP	t/a	637	574	g/kg TR	22	20
Ca	t/a	660	660	g/kg TR	23	23
Mg	t/a	100	100	g/kg TR	4	4
Fe	t/a	287	955	g/kg TR	10	33
Al	t/a	314	314	g/kg TR	11	11
Si	t/a	629	629	g/kg TR	22	22

15.3 Schlammfaulung, BHKW und Wärmemanagement

Für die Schlammfaulung im Referenzmodell wurde eine mesophile Faulung mit 35-37 °C und eine typische hydraulische Verweilzeit von 20 Tagen gewählt. Es wird ein Gasertrag von 460 NL/kg oTR_{zu} angenommen, was einem Abbaugrad von etwa 51 % entspricht. Der Methangehalt des Faulgases wird mit 60 Vol-% CH₄ angenommen. Der Abbaugrad und der Gasertrag bewegen sich im oberen Bereich der Wertespannen für mesophile Faulungen. Der Stromverbrauch für den Faulturm (Mischen und Pumpen) wird mit 3 kWh/m³ Zulaufschlamm angenommen (MUNLV, 1999). Der Wärmebedarf wird über die Beheizung des Schlammes mit 30 kWh/m³ Zulaufschlamm über das Jahr konstant angenommen (MUNLV, 1999)²⁴. Für den ausgefaulten Schlamm wird von einer Methansättigung von 100 % ausgegangen (= 18 mg/L CH₄ bei 30 °C). Dieses Methan entweicht während der Entwässerung.

Die Verwertung des Faulgases erfolgt in einem BHKW, wobei eine elektrische Effizienz von 42 % und eine thermische Effizienz von 38 % angesetzt werden. Der Strombedarf für den BHKW-Betrieb und die Gasreinigung wird mit 0,1 kWh/m³ Faulgas angesetzt (ca. 1 % des Energiegehalts des Faulgases). 0,01 % des Faulgases wird zudem nicht energetisch verwertet, sondern wird über die Notfackel verbrannt. Die Emissionen des BHKW werden auf Basis vorangegangener Studien (Remy, 2010; Ronchetti et al., 2002) abgeschätzt, wobei 0,75 % Methanverluste angenommen werden.

Hinsichtlich des Wärmemanagements der gesamten Kläranlage ist eine vertiefte Betrachtung erforderlich, da durch einige Szenarien wie z. B. durch eine zusätzliche Thermalhydrolyse das Wärmemanagement der Faulung bzw. durch eine erhöhte Biogasproduktion die Wärmeproduktion des BHKW verändert werden. Um diesen in vereinfachter Form gerecht zu werden, werden die folgenden Annahmen getroffen:

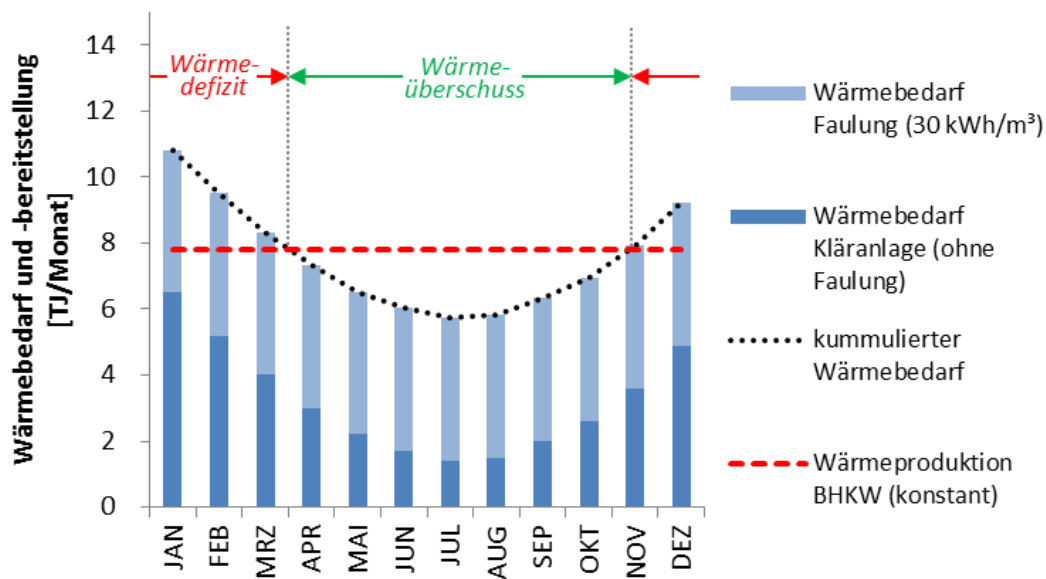
- Der Wärmebedarf der Kläranlage (ohne Faulung) wird gegenüber der Betriebsweise der Schlammbehandlung über das Jahr variabel angenommen (Siemers, 2016) (siehe Abbildung 15-3), wobei der Term für den Wärmebedarf in der Jahresbilanz konstant ist.
- Der Wärmebedarf der Faulung wird über das Jahr mit 30 kWh/m³ zugeführtem Schlamm angenommen, d. h. er ist von der zugeführten Schlammmenge abhängig.

²⁴ Der Wärmebedarf des Faulturms schwankt üblicherweise in Abhängigkeit der Jahreszeit zwischen 20 und 40 kWh/m³ Schlamm Siemers, J.-C., 2016. Persönliches Gespräch. Betriebsleiter bei SE|BS, Braunschweig.

- In der Summe ergibt sich ein kumulierter Wärmebedarf in Abhängigkeit des monatlichen Bedarfs, der von Monat zu Monat variabel, aber pro Monat konstant angenommen wurde (siehe Abbildung 15-3), welcher im Winter deutlich höher ist als im Sommer.
- Die Wärmeproduktion des BHKW wird über das Jahr als konstant angenommen und verhält sich proportional zum produzierten Faulgas (d. h. zum zugeführten Substrat in die Faulung (oTR_{zu}) und dem Gasertrag bzw. dem Abbaugrad des Schlammes).
- Resultierend ergibt sich für die Winter-Periode ein Wärmedefizit, in der eine externe Wärmequelle (Erdgas) berücksichtigt wird und für die Sommer-Periode ein Wärmeüberschuss, der nicht verwertet werden kann und die überschüssige Wärme in die Atmosphäre abgegeben wird. Die Berechnung des Erdgasbedarfs in der Winter-Periode sowie die Wärmeabgabe in die Atmosphäre in der Sommer-Periode erfolgen auf Basis von monatlichen Mittelwerten²⁵.

Durch die Implementierung eines Rückgewinnungsverfahrens, bei dem im Vorfeld in der Faulung Änderungen im Gegensatz zum Referenzsystem auftreten oder sich ein geänderter kumulierter Wärmebedarf oder Wärmeüberschuss ergibt, werden der Erdgasbedarf bzw. die Wärmeabgabe neu berechnet, sodass die daraus resultierenden Veränderungen (vgl. Abbildung 15-3) vereinfacht abgeschätzt werden können.

Abbildung 15-3: Wärmebedarfskurve einer Kläranlage



mit konstant angenommene Wärmeproduktion des BHKW und dem resultierenden Wärmebedarf (NOV-MRZ) sowie Wärmeüberschuss (APR-OKT). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Annahme, dass der Wärmebedarf über das Jahr 30 kWh/m^3 Schlamm beträgt, stellt eine Vereinfachung dar. Tatsächlich sind Wärmedefizit und Wärmeüberschuss noch stärker ausgeprägt als in Abbildung 15-3 dargestellt. Da der Fokus dieser Ökobilanz im Bereich der Phosphatrückgewinnung liegt ist die Betrachtungsweise ausreichend, um die prinzipiellen Auswirkungen eines vor der Faulung angeordneten Verfahrens auf das Wärmemanagement der Gesamtanlage grob abzuschätzen.

Die Zusammensetzung des ausgefaulten Mischschlammes ist Tabelle 15-3 zu entnehmen.

²⁵ Bei einer Berechnung auf Basis von jährlichen Durchschnittswerten würde der Eindruck entstehen, dass die Kläranlage wärmeautark ist.

Tabelle 15-3: Zusammensetzung des ausgefaulten Mischschlammes (Referenzsystem)

Para-meter	Einheit	Fracht		Einheit	Konzentration	
		MS BIO-P	MS CHEM-P		MS BIO-P	MS CHEM-P
Volumenstrom	m³/a	477.400	477.400	-	-	-
TR	t/a	17.042	17.387	% TR	3,57	3,64
oTR (GV)	t/a	11.099	10.769	% des TR	65,1	61,9
CSB	t/a	15.538	15.076	g/kg TR	912	867
TN	t/a	1.745	1.745	g/kg TR	100	102
TP	t/a	637	574	g/kg TR	37	33
Ca	t/a	660	660	g/kg TR	39	38
Mg	t/a	100	100	g/kg TR	6	6
Fe	t/a	287	955	g/kg TR	17	55
Al	t/a	314	314	g/kg TR	18	18
Si	t/a	629	629	g/kg TR	37	36

15.4 Klärschlammmentwässerung

Der gefaulte Klärschlamm wird in einer Zentrifuge (Dekanter) unter Nutzung von Polymeren entwässert. Der Strombedarf der Zentrifuge wird mit 2,5 kWh/m³ Zulaufschlamm angenommen (MUNLV, 1999). Der aus der Entwässerung resultierende Feststoffgehalt (Entwässerungsgrad) wird mit 26 % TR für Anlagen mit CHEM-P und mit 22 % TR Anlagen mit BIO-P angenommen, was typische Werte für ausgefaulte Mischschlämme sind (22-30 % TR) (DWA, 2011). Der Polymerbedarf wird ebenfalls in Abhängigkeit von der Art der Phosphatelimination mit 9 g WS/kg TR_{zu} für die CHEM-P und mit 12 g WS/kg TR_{zu} für die BIO-P angesetzt, welche ebenfalls typische Werte für den Polymerbedarf ausgefaulteter Mischschlämme sind (8-14 g WS/kg TR) (DWA, 2011).

Im Zuge der Sensitivitätsanalysen werden zwei weitere Fälle für die BIO-P betrachtet. Die Konzentration des gelösten ortho-Phosphats ist einer von vielen Parametern, welcher sich auf die Entwässerbarkeit bzw. den Polymerbedarf auswirken kann (Kopp, 2016). Mit (Ewert, 2017) wurden zwei weitere Annahmen für den Entwässerungsgrad und den Polymerbedarf bei variierenden ortho-Phosphatgehalten diskutiert und festgelegt (siehe Tabelle 15-4).

Tabelle 15-4: Parameter für die Entwässerung von gefaultem Mischschlamm der BIO-P; Referenzsystem und Sensitivitätsanalysen bzgl. o-PO₄-Konzentration

Parameter	Einheit	Sensitivitätsanalyse BIO-P geringe o-PO ₄ -Konzentration	Referenzsystem BIO-P	Sensitivitätsanalyse BIO-P hohe o-PO ₄ -Konzentration
o-PO ₄ -Konzentration	mg PO ₄ -P/L	100	250	400
Entwässerungsgrad	% TR	23	22	21
Polymerbedarf	g WS/kg TR	10	12	13

Die Zusammensetzung des entwässerten Klärschlammes ist Tabelle 15-5 zu entnehmen, die angenommenen Schwermetallgehalte des entwässerten Klärschlammes (geschätzt aus (Krüger und Adam, 2014)) sind in Tabelle 15-6 aufgeführt. Da die Ökobilanz Frachten bewertet, wird für die Schwermetalle die gleiche Fracht für BIO-P und CHEM-P angesetzt, sodass sich rechnerisch bei unterschiedlichen TR-Frachten leicht erhöhte Schwermetallkonzentrationen für die BIO-P ergeben. Beide Klärschlämme halten die Grenzwerte der DüMV bzw. AbfKlärV ein.

Tabelle 15-5: Zusammensetzung des entwässerten Klärschlamm (Referenzsystem)

Parameter	Fracht			Konzentration		
	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P
Volumenstrom	m³/a	64.100	55.300	-	-	-
TR	t/a	16.215	16.542	% TR	22	26
oTR (GV)	t/a	10.597	10.256	% des TR	65,4	62,0
CSB	t/a	14.836	14.359	g/kg TR	915	868
TN	t/a	1.332	1.323	g/kg TR	82	80
TP	t/a	534	566	g/kg TR	33	34
Ca	t/a	629	629	g/kg TR	39	38
Mg	t/a	94	94	g/kg TR	6	6
Fe	t/a	287	955	g/kg TR	18	58
Al	t/a	314	314	g/kg TR	19	19
Si	t/a	629	629	g/kg TR	38	39

Tabelle 15-6: Schwermetallgehalte des entwässerten Klärschlamm (Referenzsystem)

Parameter	Fracht		Konzentration		
	Einheit	KS BIO-P & CHEM-P	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P
As	kg/a	140	mg/kg TR	9	8
Cd	kg/a	14,5	mg/kg TR	0,9	0,9
Cr	kg/a	954	mg/kg TR	59	58
Cu	kg/a	6.439	mg/kg TR	397	389
Hg	kg/a	12,0	mg/kg TR	0,7	0,7
Ni	kg/a	358	mg/kg TR	22	22
Pb	kg/a	763	mg/kg TR	47	46
Zn	kg/a	15.025	mg/kg TR	927	908

15.5 Rückbelastung

Die Rückbelastung der Kläranlage durch das Zentrat aus der Entwässerung weist sehr hohe CSB-, Stickstoff- und ggf. hohe Phosphatkonzentration auf (Tabelle 15-7). Der Energiebedarf für die Behandlung der Rückbelastung in der Kläranlage wird nach (ATV, 2000) abgeschätzt:

- 1 kg O₂-Bedarf pro kg CSB_{abgebaut} (aerober Abbau),
- 4,57 kg O₂-Bedarf pro kg NH₄-N_{abgebaut} (Nitrifikation) und
- 2,86 kg O₂-Freisetzung pro kg NO₃-N_{abgebaut} (Denitrifikation).

Der effektive Energieverbrauch für den Sauerstofftransfer in das Belebungsbecken über die Belüftung wird mit 0,5 kWh/kg O₂ angenommen. Die Eliminationseffizienzen für die Abwasserbehandlung sind mit 90 % für den CSB, 99 % für NH₄-N (nahezu vollständige Nitrifikation) und 80 % für die Denitrifikation (vollständige Denitrifikation bei 80 % Rezirkulation) angenommen. Für die Rezirkulation des Wassers vom aeroben zum anoxischen Bereich (für die vorgeschaltete Denitrifikation) wird ein Stromverbrauch von 1 kWh/kg N_{abgebaut} angesetzt (MUNLV, 1999).

Die Effizienz für die Phosphatelimination wird mit 96 % angenommen. Für die Phosphatelimination wird kein zusätzlicher Stromverbrauch angesetzt, da das Modell bereits den Verbrauch an Fällungsmitteln berücksichtigt (siehe Kapitel 15.1) und der Rücklaufschlamm unabhängig von der Art der Phosphatelimination bzw. dessen Phosphatkonzentration in den anaeroben oder anoxischen Bereich gepumpt werden muss.

Luftseitige Emissionen der Abwasserbehandlung werden mit 0,6 % N₂O (Wicht, 1996) und 0,6 % NH₃ (Bardtke et al., 1994) bezogen auf die N-Zulaufracht abgeschätzt. Emissionen in die Vorfluter über den Kläranlagenablauf werden auf Basis der o. g. Eliminationseffizienzen für die Frachten der Rückbelastung berechnet.

Tabelle 15-7: Zusammensetzung der Rückbelastung (Zentrat der Entwässerung)

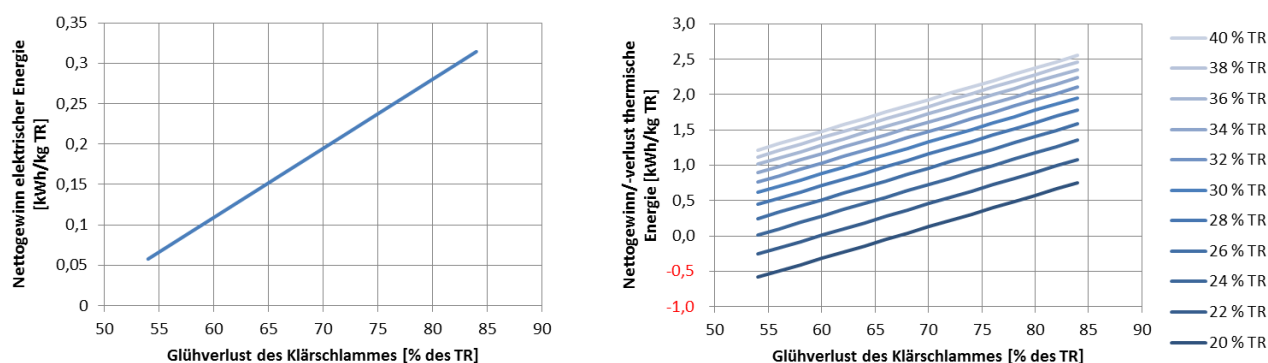
Parameter	Einheit	Fracht		Einheit	Konzentration	
		KS BIO-P	KS CHEM-P		KS BIO-P	KS CHEM-P
Volumenstrom	m ³ /a	413.300	422.100	-	-	-
TR	t/a	827	844	mg/L	2000	2000
CSB	t/a	703	718	mg/L	1700	1700
TN	t/a	413	422	mg/L	1000	1000
TP	t/a	103	8	mg/L	250	20
Ca	t/a	31	32	mg/L	75	75
Mg	t/a	6	6	mg/L	15	15

15.6 Monoverbrennung des Klärschlammes und Ascheentsorgung

Nach dem Transport des entwässerten Klärschlammes (LKW à 50 km) wird dieser in einer Monoverbrennung (stationäre Wirbelschicht) verbrannt. Die Prozessdaten der Monoverbrennung im Hinblick auf die energetische Effizienz und den Materialbedarf basieren auf einer Monoverbrennung entsprechend dem technischen Stand der BVT der Firma Outotec. Diese beinhaltet eine Vortrocknung auf einen Feststoffgehalt von 40 % TR, wofür die Abwärme genutzt wird. Der auf 40 % TR vorgetrocknete Schlamm wird in der stationären Wirbelschicht verbrannt. Die elektrische Effizienz der Dampfturbine wird mit 14 % des Heizwertes und die thermische Effizienz mit 73 % abgeschätzt. Der Eigenbedarf der Monoverbrennung liegt bei 0,22 kWh/kg TR. Als Bruttowert ergibt sich ein Gewinn an elektrischer und thermischer Energie, welcher beim vorgetrockneten Klärschlamm auf 40 % TR lediglich vom Heizwert (d. h. vom Glühverlust) des Schlammes abhängig ist (Abbildung 15-4). Im Fall der elektrischen Energie wird zur Berechnung des Nettogewinns der Eigenbedarf vom Bruttowert abgezogen. Bei der thermischen Energie ergibt sich für den Nettowert durch den Eigenbedarf der Vortrocknung eine zusätzliche Abhängigkeit vom Eingangs-TR in die Vortrocknung. Abbildung 15-4 zeigt die Abhängigkeit des Nettogewinns und -verlustes für die elektrische und thermische Energie in Abhängigkeit des Glühverlusts des Klärschlammes (und somit des TR des entwässerten Schlammes).

Die Überschusswärme wird vollständig angerechnet, da von einer ganzjährigen Fernwärmenutzung ausgegangen wird.

Abbildung 15-4: Abhängigkeit des Nettogewinns und –verlusts der elektrischen und thermischen Energie für die Monoverbrennung



bezogen auf den Eingangs-TR des Klärschlammes vor der Vortrocknung und in Abhängigkeit des Glühverlustes aus der thermodynamischen Berechnung. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Abgasreinigung der Monoverbrennung benötigt Additive wie 30,9 g NaOH (30 %)/kg TR, 15,1 g Kalk/kg TR und produziert Gips (42 g/kg TR), welcher entsorgt werden muss (Schaaf, 2017). Die Abgas-Emissionen wurden ebenfalls auf Basis aktueller Daten von (Schaaf, 2017) abgeschätzt: 10 mg SO₂, 125 mg NO_x, 25 mg NH₃, 2,5 mg CO, 8 mg Staub und 0,5 mg HCl je kg TR-Input.

Die Schwermetalle werden vollständig in die Asche überführt bzw. in der Gasreinigung abgeschieden. Ausgenommen davon ist Quecksilber, für das ein Transfer von 2 % in die Abluft und ein Transfer von 27 % in die Klärschlammasche angenommen wird (Six, 2018). Die restliche Fracht wird gesondert über die Flugasche abgeschieden.

Die Lachgasemissionen aus den Monoverbrennungen (u. a. in einer stationären Wirbelschicht) sind durch die Freiraumtemperaturen um 900 °C verhältnismäßig hoch (ATV, 1996; Sängler et al., 2001; Svoboda et al., 2006). Es wird ein Emissionsfaktor von 990 mg N₂O/ kg TR angesetzt (IPCC, 2006). Das entspricht einem Wert von etwa 200 mg N₂O/ Nm³ Rauchgas unter der Annahme, dass 1 kg TR zu 5 Nm³ Rauchgas führt. Dieser Wert wurde kürzlich in einem Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes zu Monoverbrennungsanlagen mit der Verbrennungstechnik der stationären Wirbelschicht bestätigt (Stöcklein et al., 2017). Für eine ebenfalls in Deutschland betriebene Monoverbrennungsanlage mit Rostfeuerung wurden sogar um den Faktor vier höhere N₂O-Emissionen gemessen (Stöcklein et al., 2017).

Die Zusammensetzung der bei der Monoverbrennung entstehenden Klärschlammasche ist in Tabelle 15-8 bzw. Tabelle 15-9 aufgeführt. Die Klärschlammasche wird per LKW (50 km) zu einer Untertage-Deponie transportiert. In der Deponie werden keine weiteren Emissionen in die Umwelt angenommen, da Klärschlammasche als schadstoffhaltiges Material in speziellen Deponien abzulagern ist und ein Austrag von Schadstoffen durch Deponiesickerwasser ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 15-8: Zusammensetzung der Klärschlammasche (Referenzsystem)

Parameter	Fracht			Konzentration		
	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P
TR	t/a	5.618	6.286	-	-	-
TP	t/a	534	566	g/kg TR	95	90
Ca	t/a	629	629	g/kg TR	112	100
Mg	t/a	94	94	g/kg TR	17	15
Fe	t/a	287	955	g/kg TR	51	152
Al	t/a	314	314	g/kg TR	56	56
Si	t/a	629	629	g/kg TR	112	112

Tabelle 15-9: Schwermetallgehalte der Klärschlammasche (Referenzsystem)

Parameter	Fracht		Konzentration		
	Einheit	KS BIO-P & CHEM-P	Einheit	KS BIO-P	KS CHEM-P
As	kg/a	140	mg/kg TR	25	22
Cd	kg/a	14,5	mg/kg TR	2,6	2,3
Cr	kg/a	954	mg/kg TR	170	152
Cu	kg/a	6.439	mg/kg TR	1.146	1.024
Hg	kg/a	3,2	mg/kg TR	0,6	0,5
Ni	kg/a	358	mg/kg TR	64	57
Pb	kg/a	763	mg/kg TR	136	121
Zn	kg/a	15.025	mg/kg TR	2.674	2.390

15.6.1 Möglichkeiten der Reduktion von Lachgasemissionen aus Monoverbrennungsanlagen

Mit Blick auf die hohen Lachgasemissionen aus der Monoverbrennung aufgrund der verhältnismäßig geringen Freiraumtemperatur um 900 °C bzw. den Ofenkopftemperaturen um 850 °C bieten sich verschiedene Möglichkeiten als Maßnahmen zur Reduktion der Emissionen an:

- ▶ selektive nicht-katalytische Reduktionsmaßnahmen (SNCR),
- ▶ Maßnahmen zur regenerativen thermischen Oxidation (RTO) bei über 900 °C,
- ▶ Nachverbrennung bei über 900 °C und
- ▶ Gezielte Erhöhung der Ofenkopftemperatur auf über 900 °C.

Nach (Müller, 2016; Preisig und Bühler, 2015) stellen SNCR und RTO sehr kostenintensive Lösungen dar. Die gezielte Erhöhung der Ofenkopftemperatur durch Halten der Verbrennungsgase in der Wirbelschicht erscheint von den Investitionen her, die günstigste Implementierungsmöglichkeit darzustellen. Für diese Studie wurde eine Nachverbrennung mit fossilen Brennstoffen (hier: Erdgas) entsprechend der Daten aus (Müller, 2016) gewählt. Diese Option wurde gewählt, um den Nutzen der Reduktion der Lachgasemissionen trotz des zusätzlichen Verbrauches fossiler Energieträger zu veranschaulichen.

Für die Nachverbrennung wird von einem zusätzlichen Erdgasverbrauch von 0,77 MJ/kg TR ausgegangen. Die Verbrennungstemperatur der Nachbrennkammer wird bei 900 °C eingestellt, sodass eine Reduktion der Lachgasemissionen um 70 % auf etwa 300 mg N₂O/kg TR (ca. 60 mg N₂O/Nm³) erreicht wird. Zugleich wird noch keine Erhöhung der NO_x-Konzentration erwartet.

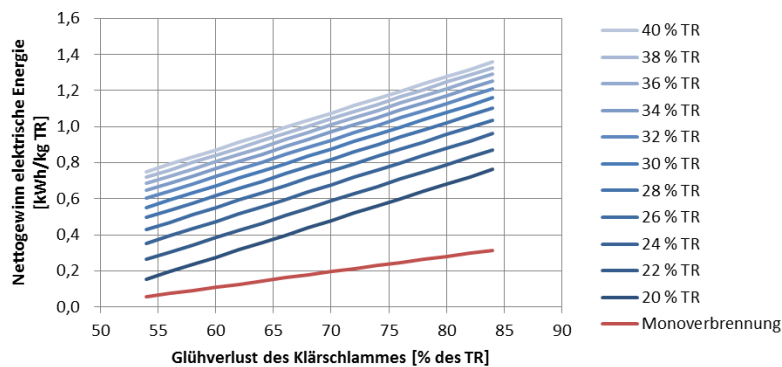
Der zusätzliche Erdgasverbrauch und die Reduktion von Lachgas um lediglich 70 % verdeutlichen, dass das hier gewählte Szenario kein Optimum darstellt. Reduktionen um mehr als 90 % bei geringem/keinem zusätzlichen Verbrauch an Energieträgern werden von den Anbietern der Verbrennungsanlagen als möglich erachtet, jedoch besteht derzeit in Deutschland gesetzlich keine Vorschrift, die Lachgasemissionen von Monoverbrennungen überhaupt zu reduzieren.

15.7 Mitverbrennung im Braunkohlekraftwerk

Im Gegensatz zur Monoverbrennung ist bei der Mitverbrennung eine Vortrocknung nicht zwingend notwendig, d. h. der entwässerte Klärschlamm kann direkt verbrannt werden. Die elektrische Effizienz des Kraftwerks beträgt 33,1 %. Die thermische Energie des Kraftwerks wird in dieser Studie nicht berücksichtigt. Da nicht auf einen bestimmten TR-Gehalt vorgetrocknet wird, hängt die elektrische Effizienz neben dem Glühverlust auch direkt von dem TR-Gehalt des Klärschlammes ab. Dieser bestimmt letztendlich den Nettoheizwert des entwässerten Schlammes und damit den Nettogewinn an elektrischer Energie (Abbildung 15-5). Im Gegensatz zur Substitution des deutschen Strommixes wird bei der Monoverbrennung direkt Braunkohlestrom substituiert.

Zur Abgasreinigung der Mitverbrennung wird Kohlestaub (0,30 g/kg TR) dosiert, um die Quecksilber-Emissionen zu senken. Auf Basis der Emissionswerte und des Anteils von Klärschlamm in der Mitverbrennung im Kraftwerk Frechen (Peters und Schückes, 2016) wurde ein Quecksilber-Transfer von 10 % in die Abluft ermittelt. Die klärschlammspezifisch Lachgasemissionen sind aufgrund der höheren Verbrennungstemperatur mit 100 mg N₂O/kg TR (ca. 20 mg N₂O/Nm³) deutlich geringer und die Stickoxidemissionen dagegen mit 700 mg NO_x/kg TR (ca. 140 mg N₂O/Nm³) deutlich höher im Gegensatz zur Monoverbrennung. Sonstige Emissionen werden analog zur Monoverbrennung angenommen, da lediglich die Mitverbrennung des Klärschlammes und nicht die Verbrennung der Braunkohle bilanziert wird. Die Schlacke aus dem Kraftwerk wird ebenso wie die Klärschlammmasche aus der Monoverbrennung deponiert.

Abbildung 15-5: Abhängigkeit des Nettogewinns der elektrischen Energie für die Mitverbrennung



bezogen auf den Eingangs-TR des Klärschlammes und in Abhängigkeit des Glühverlustes aus der thermodynamischen Berechnung. (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

15.8 Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung

Trotz des aktuellen Rückgangs der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, ist die Betrachtung dieser notwendig, um den Aufwand im Hinblick auf den Transfer von der stofflichen zur thermischen Klärschlammverwertung zu quantifizieren.

Der Transport des entwässerten Klärschlammes wird analog zu den vorangegangenen Entsorgungsszenarien mit LKWs à 50 km angesetzt. Die Schwermetalle werden vollständig mit dem Klärschlamm im Ackerboden verteilt. Im Hinblick auf die Emissionen von Stickstoff und Phosphat werden die in Tabelle 15-10 und Tabelle 15-11 dargestellten Faktoren angenommen.

Tabelle 15-10: Emissionen der Klärschlammdüngung in die Atmosphäre

Luftemissionen	Einheit	Wert
NH ₃	g/kg N im Produkt	130
N ₂ O	g/kg N im Produkt	16
NO _x (als NO ₂)	g/kg N im Produkt	40

Luftschadstoffe nach (EEA, 2016) Tier 2-Methode, Treibhausgase nach (Eionet, 2017)

Tabelle 15-11: Emissionen der Klärschlammdüngung in die Hydrosphäre

Wasseremissionen	Einheit	Wert
TN (NH ₄ und NO ₃)	g N/kg N im Produkt	79
TP (o-PO ₄)	g P ₂ O ₅ /kg P ₂ O ₅ im Produkt	50

Verlagerungsfaktoren nach (ReCiPe, 2012)

Für die Anrechnung von Stickstoff und Phosphat im Klärschlamm als Gutschrift werden Faktoren der Landwirtschaftskammer Niedersachsen bzw. Ergebnisse des P-REX Projektes verwendet. Für Stickstoff stellt eine Anrechnungsquote von 25 % (LWK NS, 2018) das Mittel aus Literaturwerten dar. Bei Phosphat kann aufgrund der Pool-Wirkung im Boden von höheren Wirksamkeiten und Gutschriften ausgegangen werden. Mit Blick auf die Ergebnisse von P-REX (Wilken et al., 2015a) wird für CHEM-P eine Anrechnungsquote von 60 % und für BIO-P eine Anrechnungsquote von 95 % angesetzt.

16 Anhang E: Risikobewertung

16.1 Mathematische Modellbeschreibung

Das Modell basiert auf der Annahme, dass einmal im Jahr zu Beginn der Wachstumsperiode gedüngt wird. Danach findet ein Schadstoffeintrag ausschließlich über die atmosphärische Deposition statt. Der Austrag wird durch eine Austragsrate k beschrieben, die eine Summe der betrachteten Austragspfade biologischer Abbau, Versickerung, Verflüchtigung und Pflanzenaufnahme ist. Es wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Wachstumsperiode 180 Tage dauert. Der Austrag über die Pflanzen wird dementsprechend nur für die ersten 180 Tage berücksichtigt.

Formel 19
$$k_1 = k_{leach} + k_{volat} + k_{plant} + k_{bio}$$

Formel 20
$$k_2 = k_{leach} + k_{volat} + k_{bio}$$

Mit:

- k_1 : Gesamte Austragsrate mit Pflanzenaufnahme [1/d]
- k_2 : Gesamte Austragsrate ohne Pflanzenaufnahme [1/d]
- k_{bio} : Biologische Abbaurate [1/d]
- k_{volat} : Verflüchtigungsrate [1/d]
- k_{plant} : Pflanzenaufnahmerate [1/d]
- k_{leach} : Versickerungsrate [1/d]

Der Gehalt im Boden zum Zeitpunkt t ergibt sich dann durch die Gleichungen:

Formel 21
$$c(t) = \frac{D_{Air}}{k_1} - \left(\frac{D_{Air}}{k_1} - c_0 \right) e^{-k_1 t} \text{ für } 0 \leq t \leq 180$$

Formel 22
$$c(t + 180) = \frac{D_{Air}}{k_2} - \left(\frac{D_{Air}}{k_2} - c_{t_{growth}} \right) e^{-k_2 t} \text{ für } 1 \leq t \leq 185$$

Mit:

- $c(t)$: Konzentration im Boden [mg/kg]
- D_{Air} : tägliche massenbezogene Deposition [mg/(kg d)]
- c_0 : Schadstoffgehalt zu Jahresbeginn [mg/kg]
- t : Zeit [d]

Der Schadstoffgehalt zu Beginn des Jahres setzt sich zusammen aus dem Gehalt vor der Düngerzugabe (im Falle des ersten Jahres entspricht dies der Ausgangsbelastung) und der Schadstoffzufuhr durch die Düngung.

Formel 23
$$c_0 = c_i + c_{add}$$

Mit:

- c_0 : Stoffkonzentration zu Jahresbeginn [mg/kg]
- c_{add} : Schadstoffzufuhr durch Düngung [mg/kg]
- c_i : Initiale Konzentration vor Düngerzugabe (vor dem ersten Jahr entspricht diese Konzentration dem Hintergrundwert) [mg/kg]

Die Schadstoffzufuhr durch die Düngung berechnet sich mit Formel 24 unter anderem aus dem Schadstoffgehalt im Dünger und der Düngieranwendung.

Formel 24
$$c_{add} = \frac{c_{fert} \cdot M_{fert}}{d \cdot \delta_{soil} \cdot 10000 \frac{m^2}{ha}}$$

Mit:

- c_{add} : Stoffzugabe [mg/kg]
- c_{fert} : Stoffkonzentration im Dünger [mg/kg P2O2]
- M_{fert} : Düngieranwendung [kg P2O5/ha]
- d : Mächtigkeit des Oberbodens [m]
- δ_{soil} : Lagerungsdichte des Oberbodens [kg/m³]

Die Versickerung ist abhängig von der Verteilung zwischen Boden und Porenwasser eines Stoffes, von dem Niederschlag und der Infiltrationsrate (Formel 25).

Formel 25
$$k_{leach} = \frac{f_{inf} \cdot N}{K_{SoilWater} \cdot d}$$

Mit:

- k_{leach} : Versickerungsrate [1/d]
- N : Niederschlag [m/d]

Formel 25

$$k_{leach} = \frac{f_{inf} \cdot N}{K_{SoilWater} \cdot d}$$

f_{inf} : Infiltrationsrate [-]

$K_{SoilWater}$: dimensionsloser Verteilungskoeffizient Boden-Wasser [m³/m³]

d : Mächtigkeit des Oberbodens [m]

Der dimensionslose Verteilungskoeffizient zwischen Boden und Wasser ist eine Funktion der Sorptionskoeffizienten (K_d). Dieser wurde entweder direkt aus empirischen Daten geschätzt oder verknüpft mit den Bodeneigenschaften pH-Wert und Organikgehalt. Details dazu sind im Kapitel 16.5.4 des Anhangs aufgeführt.

Formel 26

$$K_{SoilWater} = f_{air} \cdot K_{AirWater} + f_{water} + f_{solid} \frac{K_d}{1000 \left[\frac{L}{m^3} \right]} \delta_{solid}$$

Mit:

$K_{SoilWater}$: dimensionsloser Verteilungskoeffizient Boden-Wasser [m³/m³]

$K_{AirWater}$: dimensionsloser Verteilungskoeffizient Luft-Wasser [m³/m³] (siehe Gl.)

f_{air} : Luftanteil im Boden [-]

f_{water} : Wasseranteil im Boden [-]

f_{solid} : Feststoffanteil im Boden [-]

K_d : Verteilungskoeffizient Feststoff-Wasser [L/kg]

δ_{solid} : Dichte der Feststoffe [kg/m³]

Für organische Substanzen wird der Sorptionskoeffizient aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser berechnet.

Formel 27

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

Mit:

K_d : Verteilungskoeffizient Feststoff-Wasser [L/kg]

K_{oc} : Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff-Wasser [L/kg]

f_{oc} : Kohlenstoffgehalt im Boden [%]

Die Verflüchtigungsrate wird mit Formel 28 berechnet. Die Transferkoeffizienten sind im TGD-Modell definiert und Substanz-unabhängig. Die Verflüchtigung hängt einzig von den Verteilungskoeffizienten zwischen Boden und Wasser (Formel 26) sowie Luft und Wasser (Formel 29) ab.

Formel 28

$$\frac{1}{k_{volat}} = \left(\frac{1}{k_{asAir} \cdot K_{AirWater}} + \frac{1}{k_{asSoilAir} \cdot K_{AirWater} + k_{asSoilWater}} \right) K_{SoilWater} \cdot d$$

Mit:

k_{volat} : Verflüchtigungsrate [1/d]

$K_{AirWater}$: Dimensionsloser Verteilungskoeffizient Luft-Wasser [m³/m³]

$K_{SoilWater}$: Dimensionsloser Verteilungskoeffizient Boden-Wasser [m³/m³]

k_{asAir} : Transferkoeffizient in der Bodenluft (120) [m/d]

$k_{asSoilAir}$: Transferkoeffizient an der Grenzfläche Feststoff-Luft (0,48) [m/d]

$k_{asSoilWater}$: Transferkoeffizient an der Grenzfläche Feststoff-Wasser (0,48 · 10⁻⁵) [m/d]

d : Mächtigkeit des Oberbodens [m]

Der Verteilungskoeffizient zwischen Luft und Wasser ist proportional zur Henry-Konstante.

Formel 29

$$K_{AirWater} = \frac{K_H}{R \cdot \vartheta}$$

Mit:

$K_{AirWater}$: Dimensionsloser Verteilungskoeffizient Luft-Wasser [m³/m³]

K_H : Henry-Konstante [(Pa m³)/mol]

R : Gaskonstante (8,314...) [Pa m³/(mol k)]

ϑ : Temperatur [K]

Ist die Henry-Konstante eines Stoffes nicht bekannt, so kann sie aus dessen Partialdruck, Löslichkeit und molarer Masse berechnet werden.

Formel 30

$$K_H = \frac{p \cdot M}{sol}$$

Mit:

K_H : Henry-Konstante [(Pa m³)/mol]

p : Partialdruck [Pa]

M : Molare Masse [g/mol]

sol : Löslichkeit [mg/L]

Der biologische Abbau ist abhängig von der biologischen Halbwertszeit eines Stoffes. Die Abbaurrate berechnet sich mit:

Formel 31

$$k_{bio} = \frac{\ln(2)}{DT50}$$

Mit: k_{bio} : Biologische Abbaurrate [1/d]
 $DT50$: Biologische Halbwertszeit [d]

Der Austrag durch die Pflanze ist so nicht vorgegeben im TGD-Modell. Es wird jedoch in dem Dokument darauf hingewiesen, dass eine solche Implementierung gegebenenfalls sinnvoll ist (IHCP, 2003a). Für den Schadstoffaustrag durch die Pflanze sind die Pflanzenaufnahme sowie der Ernteertrag die wichtigen Parameter. Da der Schadstoffgehalt in der Pflanze pro Trockenmasse angegeben wird, muss diese bei der Berechnung des Austrags ebenfalls berücksichtigt werden.

Formel 32

$$k_{plant} = \frac{BCF \cdot Y \cdot DM_{plant}}{t_{growth} \cdot d \cdot \rho_{soil}}$$

Mit: k_{plant} : Pflanzenaufnahmerate [1/d]
 BCF : Bioakkumulationsfaktor [-]
 Y : Ernteertrag [kg/m²]
 DM_{plant} : Trockenmasse der Pflanze [%]
 t_{growth} : Wachstumsintervall der Pflanze (180) [d]
 ρ_{soil} : Lagerungsdichte des Oberbodens [kg/m³]
 d : Mächtigkeit des Oberbodens [m]

Der Schadstoffgehalt im Boden zum Zeitpunkt $t = 365$ d wurde als Ausgangskonzentration vor der Düngung für das darauffolgende Jahr verwendet. Jedes Jahr wurde nach diesem Muster durchgerechnet. Im letzten Jahr des Simulationszeitraums wurden die *Predicted Environmental Concentration* (PEC) ausgehend von dem Gehalt im Boden für jedes Schutzgut berechnet.

Nach Empfehlung des TGD-Modells entspricht die PEC für die Bodenorganismen dem durchschnittlichen Schadstoffgehalt in den ersten 30 Tagen nach der Düngung und damit dem Integral von Gleichung 6 Zwischen 0 und 30 d.

Formel 33

$$PEC_{soil} = \bar{c}(30) = \frac{D_{Air}}{k_1} + \frac{1}{k_1 30} \left(c_0 - \frac{D_{Air}}{k_1} \right) (1 - e^{-k_1 30})$$

Mit: $\bar{c}(30)$: Durchschnittlicher Gehalt im Boden der ersten 30 Tage [mg/kg]
 D_{Air} : tägliche massenbezogene Deposition [mg/(kg d)]
 k_1 : Gesamte Austragsrate mit Pflanzenaufnahme [1/d]
 c_0 : Stoffkonzentration zu Jahresbeginn [mg/kg]

Die Konzentration im Porenwasser wird direkt aus dem durchschnittlichen Gehalt im Boden berechnet. Hierbei handelt es sich ebenso um einen gemittelten Wert über die ersten 30 Tage nach der Düngung.

Formel 34

$$PEC_{porewater} = \bar{c}_{porewater}(30) = \frac{\bar{c}(30) \cdot \rho_{soil}}{K_{soilWater}}$$

Mit: $\bar{c}_{wasser}(30)$: Durchschnittskonzentration im Wasser der ersten 30 Tage [µg/L]
 $\bar{c}(30)$: Durchschnittskonzentration im Boden der ersten 30 Tage [mg/kg]
 ρ_{soil} : Lagerungsdichte des Oberbodens [kg/m³]
 $K_{soilWater}$: Dimensionsloser Verteilungskoeffizient Boden-Wasser [m³/m³]

Für die Exposition des Menschen wurde eine Mittelung des Schadstoffgehalts im Boden über 180 Tage verwendet, da die Pflanze über diesen Zeitraum die Schadstoffe aufnimmt bevor sie geerntet wird. Der Schadstoffgehalt berechnet sich analog zu dem Mittel über 30 Tage. Für den Stoffgehalt im Weizen wird daraufhin der durchschnittliche Schadstoffgehalt mit dem Biokonzentrationsfaktor multipliziert. Da sich die Resorption von Schadstoffen im Körper je nach Nahrungsmittel unterscheidet, muss die tägliche Weizenaufnahme durch einen Resorptionsfaktor in eine effektive tägliche Weizenaufnahme umgerechnet werden.

Formel 35

$$PEC_{human} = BCF \cdot c_{180} \cdot f_{res} \cdot IN$$

Mit: $PEC_{human, food}$: Vorausgesagte Konzentration durch Aufnahme in Weizen [µg/d]
 BCF : Bioakkumulationsfaktor [-]

Formel 35

$$PEC_{human} = BCF \cdot c_{180} \cdot f_{res} \cdot IN$$

f_{res} : Anteil der im Körper resorbierten Substanz aus Weizen (0.15) [-]

IN : Tägliche Weizenaufnahme [g/d]

c_{180} : gemittelte Konzentration im Boden über die ersten 180 Tag [mg/kg]

Das Risiko wurde letztendlich durch die Bildung des Risikoquotienten (RQ) aus PEC und PNEC pro untersuchtem Schutzgut quantifiziert.

Formel 36

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC}$$

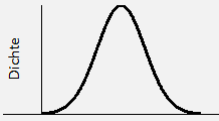
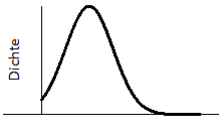
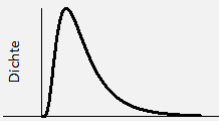
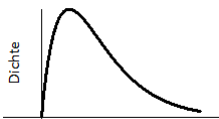
16.2 Erstellung der Verteilungsfunktionen

Für jede mit einer Verteilung belegte Eingangsgröße wurde ein Datensatz benötigt, mit dem unterschiedliche Verteilungen gefittet wurden. Die Auswahl der verwendeten Verteilung geschah pro Modelleingangsgröße nach folgenden Kriterien:

- ▶ Akaike Informationskriterium (AIC-Wert),
- ▶ Kolmogorow-Smirnow-Test (KS-Test),
- ▶ Plausibilität und
- ▶ Optische Kontrolle.

Das Plausibilitätskriterium war vor allem dann wichtig, wenn es sich um Eingangsgrößen gehandelt hat, bei denen negative Zahlen keinen Sinn ergeben (Konzentration, Niederschlag, ...). In diesem Fall schieden Normalverteilungen mit einer hohen Standardabweichung für die Beschreibung der Eingangsgröße meist aus. Wurden durch den AIC-Wert und der KS-Test unterschiedliche Verteilungen ausgewählt, entschied die optische Betrachtung die Auswahl der besten Verteilungsfunktion. Aus allen verwendeten Datensätzen wurden Histogramme erstellt, welche mit den ausgewählten Verteilungsfunktionen verglichen wurden, um die Richtigkeit zu überprüfen. Die pro Datensatz in Betracht gezogenen Verteilungsfunktionen sind in Tabelle 16-1 dargestellt.

Tabelle 16-1: Beschreibung der für die Risikobewertung genutzten Verteilungen.

Name der Verteilung	Funktion der Verteilung (f(x) = Dichte)	Parameter der Verteilung	Form der Verteilung
Normalverteilung	$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$	μ : Mittelwert der Verteilung σ : Standardabweichung der Verteilung	
Bei null abgeschnittene Normalverteilung	$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} & \text{für } x > 0 \\ 1 - \int_{-\infty}^0 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} dt & \text{für } x \leq 0 \end{cases}$	μ : Mittelwert der Verteilung σ : Standardabweichung der Verteilung	
Log-Normalverteilung	$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma_{\ln} x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu_{\ln})^2}{2\sigma_{\ln}^2}} & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \end{cases}$	$\mu_{\ln}$: Logarithmierter Mittelwert der Verteilung $\sigma_{\ln}$: Logarithmierte Standardabweichung der Verteilung	
Gammaverteilung	$f(x) = \begin{cases} \frac{\beta^a}{\Gamma(a)} x^{a-1} e^{-\beta x} & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x \leq 0 \end{cases}$	β : Reziproker Skalierungsparameter (größer 0) a : Formparameter (größer 0) $\Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt$, für $a > 0$	
Uniformverteilung	$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\max - \min} & \text{für } \min \leq x \leq \max \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$	min: Minimum der Verteilung max: Maximum der Verteilung	
Verschiebung von Verteilungen	$f_{\text{shift}}(x) = f(x) + y$	y : Verschiebung auf der x-Achse (bzw. Verschiebung des Datensatzes)	

Alle genannten Verteilungen konnten auch verschoben werden, was besonders bei der Log-Normalverteilung sowie der Gammaverteilung entscheidend sein kann, wenn das Minimum des Datensatzes deutlich größer als 0 ist.

16.3 Schadstoffkonzentration in Düngemitteln

Der Bezug zur Phosphatkonzentration wurde soweit durch den auf dem Produkt deklarierten P_2O_5 -Gehalt hergestellt. Der Hintergrund dieser Herangehensweise war die Überlegung, dass die Düngemengen sich in der Praxis an den deklarierten Werten orientieren. War kein deklariertes P_2O_5 -Gehalt angegeben, wurde auf die gemessene P-Konzentration zurückgegriffen. In einigen P-Rezyklaten wurden zwar Schadstoff- jedoch keine Nährstoffkonzentrationen gemessen. In diesem Fall musste auf eine für das Produkt typische Konzentration zurückgegriffen werden. Dies war bei entwässertem Klärschlamm (Quecksilber, PCDD/F + dl-PCB, PAK und Spurenstoffe) und den Struviten (Spurenstoffe) der Fall. 10 % wurden als typischer P_2O_5 -Gehalt (bezogen auf den Trockenrückstand) für entwässerten Klärschlamm angenommen. Bei den Struviten ergab sich basierend auf (Kraus, 2015), (LfU, 2015), (Koch et al., 2017), (Moerman, 2012) sowie erfragten Betriebsdaten des Stuttgarter und des Pearl Verfahrens ein mittlerer P_2O_5 -Gehalt von 28,16 % bzw. 29,12 % für Struvit aus Schlamm bzw. aus Zentrat.

16.3.1 Entwässerter Klärschlamm, Klärschlammasche und mit dem AshDec-Verfahren behandelte Klärschlammasche

Klärschlämme besitzen sowohl organische als auch anorganische Schadstoffe. Die Belastung des Klärschlammes mit PCDD/F (kurz oft Dioxine genannt) stammt vor allem aus der atmosphärischen Deposi-

tion (LfU, 2015). Das Bayerische Landesamt für Umwelt untersuchte 2011 194 Klärschlammproben auf PCDD/F + dl-PCB und auf PAK. Diese dienten als Datengrundlage für das Risikomodell. Sie wurden bezogen auf einen mittleren P_2O_5 -Gehalt von 8,14 %. Die Spurenstoffe wurden im Rahmen des noch nicht veröffentlichten Umweltforschungsplans „Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphatrückgewinnung aus Klärschlämmen“ sowohl in Klärschlamm als auch in Struviten und Klärschlammaschen gemessen.

Klärschlammaschen besitzen den Vorteil, dass organische Schadstoffe durch die thermische Behandlung zu einem Großteil aus dem Klärschlamm entfernt werden. Es wurde davon ausgegangen, dass PAK, Dioxine, Furane und dioxinähnliche PCB sowie sämtliche Spurenstoffe während der themischen Behandlung vollständig desintegrieren. Dementsprechenden befinden sich nur anorganische Schadstoffe in der Klärschlammasche. In den Jahren 2012 - 2013 wurde von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen eines Umweltforschungsplans ein Klärschlammaschen-Monitoring an mehreren Standorten in Deutschland durchgeführt (Krüger und Adam, 2014). Es wurden 13 Standorte mit Monoverbrennung als Datenbasis für die Normalverteilung der Klärschlammaschen-Konzentration ausgewählt. Die mittleren Schadstoffgehalte wurden auf den P_2O_5 -Gehalt bezogen und sind neben der Anzahl der zugrunde liegenden Messwerte in Tabelle 16-2 angegeben.

Da sich anorganische Schadstoffe (mit Ausnahme von Quecksilber) sowie Phosphor während der thermischen Behandlung nicht verflüchtigen, wurde davon ausgegangen, dass das Schadstoff zu Phosphor-Verhältnis gleich bleibt. Dementsprechend konnten die Daten für Klärschlammaschen von Krüger und Adam (2014) gleichermaßen für den entwässerten Klärschlamm verwendet werden.

Beim AshDec-Verfahren wird die Klärschlammasche mit Na_2CO_3 versetzt wodurch sich einige Metalle als Metallcarbonate bei der thermischen Behandlung verflüchtigen. Abreicherungsdaten von durchschnittlich 61, 80, 68, 39 und 9 % wurden für Arsen, Cadmium, Quecksilber, Blei und Zink in Dreifachmessungen im Rahmen des P-Rex Projekts ermittelt (Herzel, 2014, unveröffentlicht). Diese Abreicherungsdaten wurden auf die Konzentrationen in Klärschlammaschen angewendet. Auf alle anderen Stoffe hat das Verfahren keine signifikante Auswirkung.

Tabelle 16-2: Schadstoffgehalte in entwässertem Klärschlamm, Klärschlammasche und mit dem Ash-Dec Verfahren behandelte Klärschlammasche

Schadstoff	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	Produkt	n	Quellen**
Arsen	89 ± 103	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm	150	g)
	35 ± 40	AshDec	150	f), g)
Cadmium	11,6 ± 6,9	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm	150	g)
	2,3 ± 1,4	AshDec	150	f), g)
Chrom	1.041 ± 871	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm, AshDec	150	g)
Kupfer	4.665 ± 2.049	Klärschlammasche Entw. Klärschlamm, AshDec	150	g)
Quecksilber	3,1 ± 2,1	Klärschlammasche	102	g)
	10,6 ± 7,9	Entw. Klärschlamm	7	a), b), d), e), f) ^p
	1 ± 0,7	AshDec	102	f), g)
Nickel	352 ± 141	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm, AshDec	150	g)
Blei	652 ± 324	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm	150	g)
	398 ± 198	AshDec	150	f), g)
Zink	13.402 ± 3.882	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm,	150	g)
	12.195 ± 3.545	AshDec	150	f), g)
Uran	33 ± 14	Klärschlammasche, Entw. Klärschlamm, AshDec	150	g)
PAK	39 ± 53	Entw. Klärschlamm	3	a), b), h)
Benzo(a)pyren	2,27 ± 2,95	Entw. Klärschlamm	197	a), b), h) ^p
PCDD/F + dl-PCB*	$2,38 \cdot 10^{-4} \pm 3,05 \cdot 10^{-4}$	Entw. Klärschlamm	197	a), b), h) ^p
Carbamazepin	2,3 ± 1,09	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Sulfamethoxazol	< NG	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Diclofenac	2,64 ± 1,13	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
17alpha-Ethinylestradiol	< NG	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
17beta-Estradiol	0,8 ± 0,2	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Ciprofloxacin	123 ± 73	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Levofloxacin	35 ± 29	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Metoprolol	3,5 ± 2,26	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Bezafibrat	$3,59 \cdot 10^{-3} \pm 1,35 \cdot 10^{-2}$	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Clarithromycin	0,26 ± 0,53	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p
Cefuroxim	< NG	Entw. Klärschlamm	14	c) ^p

n: Anzahl der Messwerte, Wert: angegeben sind Mittelwert ± Standardabweichung

* PCDD/F + dl-PCB gemessen als Toxizitäts-Äquivalente nach WHO in [mg WHO-TEQ 2005/kg]

** a) Analysedaten P-Rex Projekt (unveröffentlicht), verwendet in (Kraus und Seis, 2015); b) (Koch et al., 2017); c) (Stenzel und Dexheimer, 2017); d) (IAT, 2014); e) Betriebsdaten des AshDec-Verfahrens; f) (Herzel, 2014, unveröffentlicht); g) (Krüger und Adam, 2014); h) (LfU, 2011)

P Keine Dokumentation des P-Gehalts, Verwendung der mittleren Konzentration

16.3.2 Struvite

Tabelle 16-3: Schadstoffgehalte in Struviten aus Schlamm bzw. aus dem Zentrat

Schadstoff	Struvite aus Schlamm			Struvite aus Zentrat		
	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	n	Quellen*	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	n	Quellen**
Arsen	5,5 ± 6,27	8	a), b), c), e), f)	6,58 ± 8,5	8	a), b), c), f), h)
Cadmium	1,06 ± 0,44	8	a), b), c), e), f)	0,6 ± 0,47	9	a), b), c), f), g), h)
Chrom	42 ± 36	8	a), b), c), e), f)	13,9 ± 12,3	9	a), b), c), f), g), h)
Kupfer	122 ± 71	8	a), b), c), e), f)	69 ± 100	9	a), b), c), f), g), h)
Quecksilber	0,75 ± 0,75	8	a), b), c), e), f)	0,83 ± 0,99	8	a), b), c), f), h)
Nickel	36 ± 33	8	a), b), c), e), f)	13,5 ± 10,9	10	a), b), c), f), g), h)
Blei	38 ± 19	8	a), b), c), e), f)	14,4 ± 18,5	9	a), b), c), f), g), h)
Zink	264 ± 145	8	a), b), c), e), f)	124 ± 160	10	a), b), c), f), g), h)
Uran	0,64 ± 0,23	3	b), c)	0,68 ± 0,43	2	b), c)
PAK	9,65	1	a)	< NG	2	a)
PCDD/F + dl-PCB*	8,65 · 10 ⁻⁶	1	a)	1,1 · 10 ⁻⁵ ± 3,5 · 10 ⁻⁶	2	a)
Carbamazepin	0,46 ± 0,3	4	d) ^p	0,13 ± 0,31	4	d) ^p
Sulfamethoxazol	< NG	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p
Diclofenac	0,084 ± 0,049	4	d) ^p	0,011 ± 0,023	4	d) ^p
17alpha-Ethinylestradiol	< NG	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p
17beta-Estradiol	< NG	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p
Ciprofloxacin	1,92 ± 1,33	4	d) ^p	0,17 ± 0,04	4	d) ^p
Levofloxacin	0,41 ± 0,36	4	d) ^p	0,046 ± 0,038	4	d) ^p
Metoprolol	0,89 ± 0,47	4	d) ^p	2,4 · 10 ⁻³ ± 2,83 · 10 ⁻³	4	d) ^p
Bezafibrat	0,018 ± 0,012	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p
Clarithromycin	5,5 · 10 ⁻³ ± 1,1 · 10 ⁻²	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p
Cefuroxim	< NG	4	d) ^p	< NG	4	d) ^p

n: Anzahl der Messwerte, Wert: angegeben sind Mittelwert ± Standardabweichung

* PCDD/F + dl-PCB gemessen als Toxizitäts-Äquivalente nach WHO in [mg WHO-TEQ 2005/kg]

* a) (Kraus, 2015); b) (LfU, 2015); c) (Koch et al., 2017); d) (Stenzel und Dexheimer, 2017); e) (AGROLAB, 2017); f) (Moerman, 2012); g) Betriebsdaten des Stuttgarter Verfahrens; h) Betriebsdaten des Pearl-Verfahrens

^p Keine Dokumentation des P-Gehalts, Verwendung der mittleren Konzentration

16.3.3 Dünger aus techn. P-Säure, Rohphosphat und konventionelle Dünger

Die Schwermetallgehalte in konventionellen Düngern wurden von Kratz et al. (2016) bestimmt. Aus den insgesamt 151 Proben wurden Superphosphat, Triple-Superphosphat, PK-Dünger und NPK-Dünger für die Beschreibung der Schadstoffgehalte in konventionellen Düngern verwendet. Bei 23 Düngern war kein P₂O₅-Gehalt deklariert. Hier wurde stattdessen auf den gemessenen Phosphatgehalt zurückgegriffen.

Die Cadmium und Arsen-Gehalte in dekadmierten Düngern bauen auf den Gehalten in konventionellen Düngern auf. In Anlehnung an einen potentiellen Grenzwert von 20 mg Cd/kg P₂O₅ wurden alle in Kratz et al. (2016) analysierten konventionellen Dünger, die einen höheren Cadmium-Gehalt aufwiesen, mit einer Abreicherungsrate von 80 % und 60 % für Cadmium und Arsen versehen. Alle geringer belasteten Dünger blieben ohne Abreicherung.

Die Schadstoffgehalte in Rohphosphat wurden einerseits aus Messdaten von Kratz et al. (2016) und Koch et al. (2017) zusammengestellt. Andererseits wurden von der Abbauregion abhängige Schwermetallgehalte aus der Arbeit von Sattouf (2007) verwendet. Diese Daten wurden verrechnet mit einer geschätzten Verteilung deutschen Rohphosphat-Import-Herkunftsländer. Für aus Russland, Marokko,

Isreal und dem Senegal stammendes Phosphat wurden Anteile von 50 %, 7 %, 29 % und 14 % angenommen (Hermann 2018). Die Kategorie Rohphosphat beinhaltet demnach sowohl schadstoffarme magmatische Phosphatvorkommen wie auch stärker belastete sedimentäre Rohphosphate.

Tabelle 16-4: Schadstoffgehalte Dünger aus techn. P-Säure, Rohphosphat und konventionelle Düngern

Schadstoff	Dünger aus techn. P-Säure			Rohphosphat			Konventionelle Dünger		
	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	n	Quellen*	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	N	Quellen*	Gehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	n	Quellen*
Arsen	8,2 ± 10,9	3	a)	33 ± 46	31	b), c), e) + d)	32 ± 77 (16,7 ± 31)**	104	b)
Cadmium	1,3 ± 0,68	3	a)	53 ± 62	31	b), c), e) + d)	34 ± 28 (8,7 ± 5,3)**	104	b)
Chrom	36 ± 34	3	a)	348 ± 278	31	b), c), e) + d)	470 ± 568	104	b)
Kupfer	13,2 ± 15,8	3	a)	101 ± 89	31	b), c), e) + d)	332 ± 1019	99	b)
Quecksilber	0,19	1	a)	2,39 ± 1,35	2	c), e) + d)	2,39 ± 1,35	2	c), e) + d)
Nickel	4,7 ± 0,92	3	a)	91 ± 72	31	b), c), e) + d)	117 ± 234	104	b)
Blei	3,8 ± 2,5	3	a)	20 ± 20	31	b), c), e) + d)	17,3 ± 23	104	b)
Zink	4,5 ± 1,5	3	a)	807 ± 560	31	b), c), e) + d)	1.409 ± 2.893	104	b)
Uran	18,5 ± 0,1	2	a)	316 ± 294	31	b), c), e) + d)	245 ± 257	99	b)

Die Arsen und Cadmium-Gehalte nach einer Decadmierung sind in der Spalte „Konventionelle Dünger“ angegeben.

n: Anzahl der Messwerte, Wert: angegeben sind Mittelwert ± Standardabweichung

* a) Betriebsdaten des EcoPhos- und TetraPhos-Verfahrens; b) (Kratz et al., 2016); c) (Koch et al., 2017), d) + e) (Sattouf, 2007) ; ** Arsen- und Cadmium-Gehalte nach einer Decadmierung von konventionellen Düngern

16.4 Korrelations-Analyse

Damit der Einfluss des Schadstoffeintrags durch Düngermittel in die Korrelation-Analyse einfließen kann, muss der Schadstoffgehalt im Dünger (analog zum Eintrag durch atmosphärische Deposition und den Austrägen) für jeden generischen Ackerboden über den Simulationszeitraum konstant gehalten werden. Der Schadstoffgehalt muss sich dabei an den im Modell untersuchten Schadstoffgehalten der Dünger orientieren. Wird die Spannweite des Schadstoffgehaltes so groß gewählt, so wird der Einfluss durch die Düngung überschätzt. Wird die Spanne zu klein angesetzt, d. h. mögliche hohe Schadstoffgehalte werden nicht berücksichtigt, so wird der Einfluss der Düngung unterschätzt. Es wird kein Einfluss durch die Düngung sichtbar, wenn beispielsweise zwei Dünger mit 1 mg Cd/kg P₂O₅ bzw. 2 mg Cd/kg P₂O₅ miteinander verglichen werden.

Der Schadstoffgehalt für die Korrelations-Analyse wurde deshalb nach unten hin durch 0 abgegrenzt. Das entspricht dem Szenario „Ausschließlich Deposition“. Nach oben hin wurde pro Substanz der Dünger mit dem höchsten Schadstoffeintrag ausgewählt. Die obere Grenze der Verteilung ergab sich dann aus der Summe des mittleren Schadstoffgehalts und einer Standardabweichung. Zwischen 0 und der oberen Grenze wurden die Schadstoffgehalte uniform auf die generischen Ackerböden verteilt. Tabelle 16-5 beinhaltet die angenommenen maximalen Schadstoffgehalte sowie den maximal belastetsten Dünger, der zur Berechnung verwendet wurde.

Tabelle 16-5: Verwendete maximale Schadstoffgehalte für die Korrelations-Analyse

Schadstoff	Angenommener Maximaler Schadstoffgehalt [mg/kg P ₂ O ₅]	P-Produkt mit maximalem Schadstoffgehalt
Arsen	192	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
Cadmium	115	Rohphosphat
Chrom	1.912	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
Kupfer	6.714	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
Quecksilber	18,5	Entw. Klärschlamm
Nickel	493	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
Blei	976	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
Uran	610	Rohphosphat und konventionelle Dünger
Zink	17.284	Entw. Klärschlamm und Klärschlammasche
PAK	97	Entw. Klärschlamm
Benzo(a)pyren	5,2	Entw. Klärschlamm
PCDD/F + dl-PCB*	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Entw. Klärschlamm
Carbamazepin	3	Entw. Klärschlamm
Sulfamethoxazol	0,025	Verwendung der Bestimmungsgrenze in entw. Klärschlamm
Diclofenac	3,1	Entw. Klärschlamm
17 α -Ethinylestradiol	0,025	Verwendung der Bestimmungsgrenze in entw. Klärschlamm
17 β -Estradiol	1	Entw. Klärschlamm
Ciprofloxacin	160	Entw. Klärschlamm
Levofloxacin	52	Entw. Klärschlamm
Metoprolol	4,7	Entw. Klärschlamm
Bezafibrat	0,3	Struvit aus Schlamm
Clarithromycin	0,64	Entw. Klärschlamm
Cefuroxim	0,025	Bestimmungsgrenze in entw. Klärschlamm

* PCDD/F + dl-PCB gemessen als toxizitäts-Äquivalente nach WHO in [mg WHO-TEQ 2005/kg]

16.5 Weitere Modellannahmen

16.5.1 Organischer Kohlenstoffgehalt

Für die Erstellung der Verteilung von organischem Kohlenstoff im Oberboden von sandigen Ackerböden wurde auf die Tabellen 9 und 10 des BGR-Berichts „Gehalte an organischer Substanz in Oberböden Deutschlands“ (Düwel et al., 2007) sowie auf die Einteilung von Humusklassen innerhalb der Bodenkundlichen Kartieranleitung (Sponagel et al., 2005) zurückgegriffen. Die Häufigkeit, mit der Messwerte innerhalb einer Humusklasse liegen, wurden aufsummiert, um Quantile zu definieren. Anschließend wurde jedem Quantil die obere Grenze der Humusklassen zugeteilt, um eine Verteilungsfunktion abzuleiten. Die Humusgehalte wurden dafür mit dem Faktor $\frac{1}{1,72}$ (IHCP, 2003a) in OC-Gehalte umgerechnet.

Tabelle 16-6: Organischer Kohlenstoffgehalt im Oberboden von sandigen Ackerböden Deutschlands

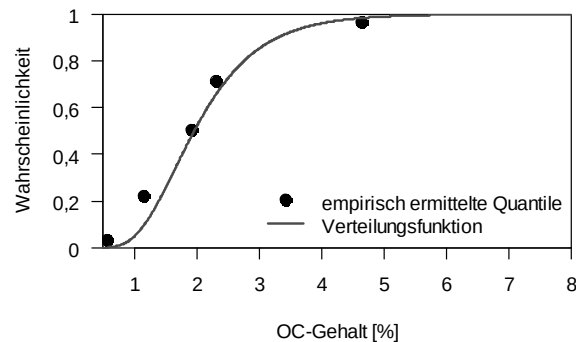
Humusklasse	Häufigkeit nach BGR, 2007	Quantile	Obere Grenze der Humusklasse	Entsprechender OC-Gehalt
h1	3 %	3 %	1 %	0,581 %
h2	19 %	22 %	2 %	1,163 %
Median nach Tabelle 9 (BGR, 2007)		50 %	3.3 %	1,919 %
h3	49 %	71 %	4 %	2,326 %
h4	26 %	97 %	8 %	4,651 %
h5	3 %	100 %	15 %	8,721 %

(Düwel et al., 2007) und die Einteilung in Humusklasse (KA5, 2005).

Beispiel: 71 % aller sandigen Ackerböden besitzen einen OC-Gehalt zwischen 0 und 2,326 %.

Für die Form der Verteilungskurve standen 6 Wertepaare zur Verfügung. Die Verteilungsparameter wurden daraufhin durch Vergleich der Quantile mit der Summenfunktion der Verteilung mit der Methode der kleinsten Quadrate geschätzt.

Abbildung 16-1: Summenkurve der gefitteten Verteilungsfunktion für den Organikgehalt deutscher Ackerböden



Als Grundlage dienen in Quantilen aggregierte Messdaten (BGR, 2007). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Als beste Schätzung erwies sich die Verwendung einer log-Normalverteilung mit für die Beschreibung der OC-Gehalt. Der logarithmierte Mittelwert und die logarithmierte Standardabweichung lauten -3,933 und 0,4068.

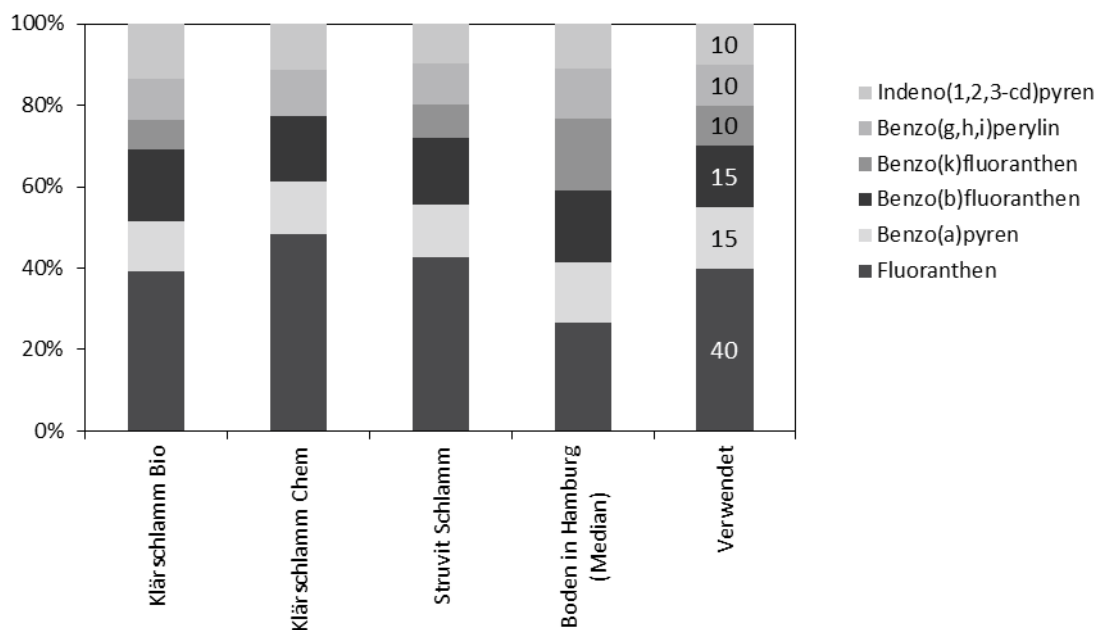
16.5.2 Mittlerer Jahresniederschlag in Deutschland

Für die Bestimmung einer Niederschlagsverteilung wurden mittlere Jahresniederschläge an 193 Standorten in Deutschland verwendet. Die Mittelung der Niederschläge pro Ort führt zu einer geringeren Variation. Dies wurde als sinnvoll erachtet, da sich besonders regenreiche und regenarme Jahre innerhalb eines 100-jährigen Simulationszeitraums gegenseitig rausmitteln. Dementsprechend wurden innerhalb des Modells nur lokale und keine zeitlichen Niederschlags-Unterschiede berücksichtigt. Als am besten geeignete Verteilungsfunktion stellte sich eine versetzte Gamma-Verteilung heraus. Der reziproke Skalierungsparameter (siehe Tabelle 16-1) beträgt 1,8084 und der Formparameter liegt bei 2,025. Die Verteilung ist versetzt um 0,001247 m/d (455 mm/a). Der Niederschlag geht in das Expositionsmodell mit der Einheit m/d ein. Für die in Abbildung 8-3a dargestellte Kurve, wurde die hier beschriebene Verteilung mit 365.000 multipliziert.

16.5.3 Herleitung des verwendeten PAK-Gemisches

Die Verwendung eines durchschnittlichen PAK-Gemisches ist deshalb notwendig, da sonst die PAK₆-Summe nur mit den PNECs von Einzelstoffen für Grundwasser und Bodenorganismen verglichen werden kann. Diese PNECs sind für Benzo(a)pyren am geringsten und für Fluoranthene am höchsten. De facto macht jedoch Fluoranthene in vielen P-Rezyklat- und Umweltproben den größten Anteil der PAK₆ aus. Ein Vergleich der PAK-Summe mit dem PNEC für Benzo(a)pyren würde demnach zu einer krassen Überschätzung des Risikos führen.

In (Kraus und Seis, 2015) sind die Gehalte der 6 TVO-PAK in Klärschlämmen nach biologischer und chemischer Phosphatelimination sowie in Struvit, das aus Schlamm gewonnen wurde, aufgelistet. (Gras et al., 2000) haben Böden in Hamburg auf die Einzelstoffe der PAK untersucht. Diese vier Mischungen wurden verwendet, um eine durchschnittliche Mischung in der Umwelt zu schätzen. Abbildung 16-2 zeigt die PAK-Verteilung der vier Gemische.

Abbildung 16-2: Herleitung der verwendeten PAK-Zusammensetzung und Anteile der PAK₆

Nach (Kraus und Seis, 2015) sowie (Gras et al., 2000). (Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Die Verteilung bezieht sich auf Gehalte in P-Produkten und im Boden und ist nicht direkt auf eine Konzentrationverteilung im Wasser übertragbar. Fluoranthen besitzt jedoch von allen betrachteten PAKs den mit Abstand geringsten Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (Kraus und Seis, 2015). Es ist davon auszugehen, dass Fluoranthen demnach weniger stark sorbiert und in erhöhter Konzentration im Porenwasser vorliegt. Die Verwendung der gleichen Verteilung führt demnach wahrscheinlich zu einer Unterschätzung des Fluoranthen-Anteils im Gemisch, was zu einem geringeren PNEC_{GW} führt. Das Risiko wird dadurch leicht überschätzt (Worst-Case-Annahme).

16.5.4 Sorption der Schadstoffe

Die Versickerungsfähigkeit eines Stoffes ist maßgeblich von dem Verteilungskoeffizient zwischen Festsubstanz des Bodens und dem Porenwasser abhängig. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als

Formel 37

$$K_d = \frac{c_{\text{Boden}}}{c_{\text{Porenwasser}}}$$

Mit:

K_d : Verteilungskoeffizient Boden – Wasser [L/kg]

c_{Boden} : An der Festphase des Bodens sorbierte Menge [mg/kg]

$c_{\text{Porenwasser}}$: Konzentration im Porenwasser [mg/L]

Je höher der Verteilungskoeffizient ist, desto besser sorbiert die Substanz im Boden. Dadurch steigt die Akkumulationsgefahr im Boden und sinkt das Risiko für den Grundwassereintrag.

Die K_d -Werte für Ni und Pb wurden nach (Sauvé et al., 2000) direkt aus den Variablen pH und Organikgehalt oder Ausgangsbelastung abgeschätzt. Für Cd, Cu und Zn wurden ein Zusammenhang zwischen Bodeneigenschaften und der Porenwasserkonzentration hergestellt. Für die Berechnung der K_d -Werte musste daraufhin der Quotient aus Bodenkonzentration und Porenwasserkonzentration gebildet werden. Bei den Regressionen von Sauvé et al. wurden neben den Regressionskoeffizienten der Standardfehler jedes Koeffizienten angegeben. Die Koeffizienten gingen unter Berücksichtigung des Standardfehlers als normalverteilt in die Berechnung des K_d -Wertes ein. Die Regressionsgleichung für Chrom wurde 1997 von Janssen et al. aufgestellt. Hierbei handelt es sich um Cr(III) Verbindungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass unter Anwesenheit von Organischer Bodensubstanz Cr(VI) relativ schnell zu Cr(III) reduziert wird (Janssen et al., 1997).

Arsen, Quecksilber und Uran weisen ein sehr komplexes Verhalten bezüglich der Sorption in Böden auf. Während die meisten Schwermetalle mit sinkendem pH-Wert mobiler werden, ist diese Aussage für As und U nicht zutreffend. Vor allem bei pH-Werten > 7 werden beide Stoffe deutlich mobiler (Tyler und Olsson, 2001). Für die Verteilungskoeffizienten von As und Hg wurden von Allison und Allison (2005) Lognormalverteilungen beschrieben, in denen sie in Böden vorkommen.

Für Uran konnte nur eine Spannweite basierend auf den Ergebnissen von Serkiz und Johnson (1994) zwischen 2.200 und 34.000 angenommen werden (Uniformverteilung des K_d -Wertes). Insgesamt wurden in dieser Studie 48 Böden untersucht. Zehn Böden davon wiesen einen pH-Wert zwischen 5 und 7 auf.

Tabelle 16-7: Sorptionskoeffizienten der Schwermetalle

Schadstoff	Regressionsgleichung bzw. Beschreibung der Verteilung	R ²	Messwerte	Quelle
Nickel	$K_d = 10^{1,02 (\pm 0,09)pH + 0,8 (\pm 0,2) \log_{10}(c_{org}) - 4,16 (\pm 0,6)}$	0,76	69	(Sauvé et al., 2000)
Blei	$K_d = 10^{0,37 (\pm 0,04)pH + 0,44 (\pm 0,07) \log_{10}(c_0) + 1,19 (\pm 0,22)}$	0,56	204	(Sauvé et al., 2000)
Cadmium	$K_d = \frac{c_0}{10^{-0,47 (\pm 0,02)pH - 0,81 (\pm 0,05) \log_{10}(c_{org}) + 1,08 (\pm 0,02) \log_{10}(c_0) + 3,42 (\pm 0,11)}}$	0,88	751	(Sauvé et al., 2000)
Kupfer	$K_d = \frac{c_0}{10^{-0,21 (\pm 0,02)pH - 0,21 (\pm 0,05) \log_{10}(c_{org}) + 0,93 (\pm 0,05) \log_{10}(c_0) + 1,37 (\pm 0,14)}}$	0,66	353	(Sauvé et al., 2000)
Zink	$K_d = \frac{c_0}{10^{-0,55 (\pm 0,04)pH - 0,34 (\pm 0,12) \log_{10}(c_{org}) + 0,94 (\pm 0,08) \log_{10}(c_0) + 3,68 (\pm 0,31)}}$	0,62	212	(Sauvé et al., 2000)
Chrom	$K_d = 10^{0,21pH + 2,64}$	0,54	20	(Janssen et al., 1997)
Arsen	Log-Normalverteilung mit $\mu_{in} = 7,37$ und $\sigma_{in} = 1,61$		21	(Allison und Allison, 2005)
Quecksilber	Log-Normalverteilung mit $\mu_{in} = 8,29$ und $\sigma_{in} = 1,38$		17	(Allison und Allison, 2005)
Uran	Uniformverteilung zwischen 2.200 und 34.000		10	(Serkiz und Johnson, 1994)

Die Versickerung der Pharmazeutika ist maßgeblich von dem Organikanteil des Bodens bestimmt. Der Sorptionskoeffizient an organischer Bodensubstanz (K_{OC}) ist ein Versuch die Sorptionseigenschaften von organischen Stoffen in verschiedenen Böden miteinander vergleichbar zu machen (IHCP, 2003a; b, Gl.5).

Formel 38	$K_d = K_{OC} \cdot c_{org}$
Mit:	K_d : Sorptionskoeffizient im Boden [L/kg] K_{OC} : Verteilungskoeffizient im Boden zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser [L/kg] c_{org} : Anteil des organischen Kohlenstoffs [-]

Im Grunde genommen handelt es sich dabei um eine lineare Regression zwischen dem Verteilungskoeffizient K_d und dem Organikgehalt c_{org} ähnlich der oben beschriebenen Regressionen für anorganische Stoffe. Theoretisch sollte der K_{OC} demnach eine Konstante sein. (Drillia et al., 2005) stellten jedoch in ihrer Studie zur Sorption von Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac fest, dass die K_{OC} -Werte von Boden zu Boden stark variieren und der K_{OC} nicht als konstant für alle Böden angesehen werden kann.

Der Anteil des organischen Kohlenstoffs reicht alleine nicht aus, um die Sorption eines organischen Schadstoffes im Boden zu beschreiben. Es wurde davon ausgegangen, dass andere Umwelteigenschaften zu der großen Variation der K_{OC} -Werte führen. Um diese zu berücksichtigen, wurden keine fixen K_{OC} -Werte sondern Spannweiten, basierend auf mit der QSAR-Methode (IHCP, 2003a) berechneten und empirischen K_{OC} -Werten, angenommen. Die Berechnung erfolgte über dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten mit Formel 39 (hydrophobe Stoffe, Gültigkeit für $\log K_{OW}$ von 1 bis 7,5) und Formel 40 (alle restlichen Stoffe, Gültigkeit für $\log K_{OW}$ von -2 bis 8).

Formel 39	$\log K_{OC} = 0,81 \log K_{OW} + 0,1$
Mit:	$\log K_{OC}$: logarithmierter Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser [-] $\log K_{OW}$: logarithmierter Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser [-]

Da die Hydrophobie von Pharmazeutika unter anderem von dem pH-Wert abhängt und die Polarität demnach variieren kann, wurden für alle Pharmazeutika die K_{OC} -Werte mit beiden Gleichungen berechnet. Die K_{OC} -Werte der unpolaren organischen Schadstoffe wurden ausschließlich mit Formel 39 berechnet.

Formel 40 $\log K_{OC} = 0,52 \log K_{OW} + 1,02$

Mit: $\log K_{OC}$: logarithmierter Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser [-]
 $\log K_{OW}$: logarithmierter Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser [-]

Die K_{OW} -Werte stammen aus der PHYSPROP-Datenbank (Kim et al., 2016). Die empirischen Werte wurden aus diversen Studien zusammengetragen (Tabelle 16-8). Sofern Böden mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften in einer Studie untersucht wurden, wurden solche ausgewählt, deren Bodenart ein sandiger Lehm oder lehmiger Sand war und deren pH-Wert zwischen 5 und 7 lag.

Kodesova et al. (2015) haben Freundlich-Isothermen für Clarithromycin und Metoprolol in verschiedenen Böden aufgestellt. Für Clarithromycin beträgt der Freundlich-Exponent $n = 1$. Damit entspricht der Freundlich-Koeffizient dem Sorptionskoeffizienten K_d . Durch Verwendung der Organikgehalte der Böden kann für jeden betrachteten Boden ein K_{OC} -Wert berechnet. Für Metoprolol wurde hingegen die beschriebene Freundlich-Isotherme bis zur zweifachen Konzentration des $PNEC_{Wasser}$ ($6,4 \mu\text{g/L}$) verwendet, um eine Spannweite für den K_d -Werte zu beschreiben (1,42 bis 3,37). Aus der Spannweite der K_d -Werte wurde eine Spanne für K_{OC} durch Division mit einem mittleren Organikgehalt von 2 % berechnet.

Tabelle 16-8: Definition der im Modell verwendeten K_{OC} -Verteilungskoeffizienten

Pharmakarückstand	CAS-Nummer	Log K_{OW} (Physprop)	K_{OC} (berechnet)*	K_{OC} (empirisch)	K_{OC} (verwendet)
PCDD/F + dl-PCB	---	---	---	---	$1,2 \cdot 10^6 - 4,6 \cdot 10^{8n}$
Benzo(a)pyren	50-32-8	6,13	$1,2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5 - 1,9 \cdot 10^{6j)}$	$2 \cdot 10^5 - 1,9 \cdot 10^6$
PAK ₆	---	5,2 – 6,58	$2 \cdot 10^4 - 2,7 \cdot 10^6$	---	$1,3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^{6m)}$
17alpha-Ethinylestradiol	57-63-6	3,67	1.182 / 848	4.770 ^{d)}	1.000 – 10.000
17beta-Estradiol	50-28-2	4,01	2.229 / 1.274	3.300 ^{d)}	1.000 – 10.000
Bezafibrat	41859-67-0	4,25	3.487 / 1.698	43 – 631 ^{j)}	40 – 4.000
Carbamazepin	3564-73-6	2,45	121 / 197	60 – 521 ^{a), b), c), j)}	30 – 1.000
Cefuroxim	64544-07-6	0,89	6,6 / 30	1,09 – 1,19 ^{h)}	1 - 30
Ciprofloxacin	85721-33-1	0,28	2,1 / 15	K_d : 159 – 63.096 ^{e) f)}	K_d : 150 – 60.000
Clarithromycin	81103-11-9	3,16	457 / 460	1.419 – 13.784 ⁱ⁾	400 – 40.000
Diclofenac	15307-86-5	4,51	5.664 / 2.318	61,7 – 2.310 ^{a), c), j)}	60 – 6.000
Levofloxacin	100986-85-4	-0,39	0,6 / 6,6	Übernommen von Ciprofloxacin	K_d : 150 – 60.000
Metoprolol	37350-58-6	1,88	42 / 99	71 – 163 ^{berechnet mit i)} K_d : 3,64 ^{k)}	10 – 1.000
Sulfamethoxazol	723-46-6	0,89	6,6 / 30	34 – 530 ^{a), b) g)}	30 – 1.000

Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten sowie berechnete und beobachtete Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischem Kohlenstoff; * Kursiv gedruckte K_{OC} -Werte liegen nicht im Geltungsbereich von Formel 39

a) (Drillia et al., 2005); b) (Yu et al., 2009); c) (Chefetz et al., 2008); d) (Lai et al., 2000); e) (Figuerola-Diva et al., 2010); f) V (Vasudevan et al., 2009) g) (Andriamalala et al., 2018); h) (GSK, 2013); i) (Kodesova et al., 2015); j) (Revitt et al., 2015); k) (Kibbey et al., 2007); l) (Teabaay et al., 1993, (nur Braunerde und Parabraunerde)); m) (Kraus und Seis, 2015); n) (Hennecke und Becker, 2011) (berechnet nach Seth et al. (1999). Es wurden nur PCDD/F + dl-PCB mit einem Toxizitätsequivalent von $> 0,01$ für die Erstellung der Spannweite verwendet)

16.5.5 Schadstoff-spezifische Pflanzenaufnahme

Durch die Ernte der Pflanzen werden dem Boden anorganische und organische Stoffe entzogen. Auch Schadstoffe verlassen auf diese Weise das System Boden. Diese können entweder durch die Pflanze aufgenommen werden oder kleben in Form von Bodenpartikeln an den Pflanzenteilen. Der letztere Pfad ist vor allem für Stoffe wichtig, die nur in sehr geringen Konzentrationen von der Pflanze aufge-

nommen werden können. Dieser Pfad wurde jedoch im Rahmen dieser Risikobewertung nicht betrachtet. Das führt gegebenenfalls zu einer Unterschätzung des Schadstoffaustrags und geht somit in Richtung Worst-Case Betrachtung. Es wurde davon ausgegangen, dass die Weizenkörner, deren Schadstoffkonzentration für die Bewertung des Risikos für den Menschen herangezogen wurde, vor dem Verzehr gewaschen und verarbeitet wurden.

Der Biokonzentrationsfaktor (BCF) ist der Quotient aus dem Stoffgehalt in der Pflanze und dem Stoffgehalt im Boden (Formel 41). Je höher der BCF ist, desto eher kann ein Schadstoff von einer Pflanze aufgenommen werden. Neben den Bodeneigenschaften und der betrachteten Pflanzenart spielt der Schadstoffgehalt eine große Rolle für den BCF, da er als Nenner in den Quotienten eingeht. Ein sehr geringer Schadstoffgehalt im Boden führt somit leicht zu sehr hohen BCF, obwohl die Konzentration in der Pflanze gering ist. Auf der anderen Seite treten in stark belasteten Böden tendenziell geringere BCF auf. Diese Tatsache konnte nur für Cadmium berücksichtigt werden, für welches eine Regressionsgleichung von Schütze et al. (2003) vorlag, die einen Zusammenhang zwischen Bodeneigenschaften, dem Schadstoffgehalt im Boden und in der Pflanze herstellt. Für alle anderen Stoffe wurde der BCF unabhängig der Rahmenbedingungen verwendet. Dadurch kommt es zu einer eventuellen Überschätzung, was die Exposition des Menschen betrifft und gleichermaßen zu einer Überschätzung des Austrags aus höher belasteten Böden, sofern der Austrag über die Pflanze zu den relevanten Austragspfaden zählt. Das war der Fall für die Stoffe Kupfer, Uran und Zink.

Formel 41

$$BCF = \frac{c_{Pflanze}}{c_{Boden}}$$

Mit: $c_{Pflanze}$: Schadstoffgehalt in der Pflanze [mg/kg Trockenmasse]
 c_{Boden} : Schadstoffgehalt im Boden [mg/kg]

Der BCFs aller Stoffe außer Cadmium wurden mit einer Uniformverteilung belegt, die durch Minimal- und Maximalwert beschrieben wird. Für Blei, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink wurde am Institut für Pflanzenernährung der Universität Bonn ein Forschungsbericht zur Schwermetallaufnahme durch Weizen erstellt (Kühnen und Goldbach, 2004). Die in Tabelle 16-9 angegebenen Spannweiten stammen aus den in diesem Forschungsbericht erwähnten Literaturwerten ergänzt durch die Versuchsergebnisse.

Die BCFs für Arsen und Quecksilber stammen aus Studien, die im Review von Wang et al. (2017) beschrieben wurden. Auch hier geht es direkt um die Schadstoffaufnahme durch Weizen. Es wurden nur solche Feldversuche verwendet, dessen Schadstoffgehalte im Rahmen der normalen Gehalte im Boden lagen (nach (Blume et al., 2002)). Die verwendeten Werte wurden mit einer großangelegten Studie zur Pflanzenaufnahme anorganischer Stoffe des *U.S. Department of Energy* (BJC, 1998) sowie mit verwendeten BCF einer Vorangegangenen Risikobewertung (Kraus und Seis, 2015) auf Plausibilität geprüft. In Tabelle 16-9 sind nur die Studien aufgelistet, die für das Minimum bzw. Maximum der Uniformverteilung verwendet wurden.

(Sheppard und Evenden, 1988) haben eine Zusammenstellung für BCF von Uran veröffentlicht. Diese Zusammenstellung sowie eigene Messwerte wurden von (Rivas, 2005) verglichen. Die eigenen Messwerte lagen zwischen denen von (Sheppard und Evenden, 1988) beschriebenen Konzentrationsfaktoren für Uran in Körnern von Getreide. Die Pflanzenaufnahme von Benzo(a)pyren wurde von (Delschen et al., 1996) ebenfalls direkt auf das Korn im Getreide bezogen. Die BCF bezüglich der Körner sind geringer als solche, bei denen die Gehalte der gesamten Pflanze für die Berechnung verwendet werden. Die sich daraus ergebende geringere Austrag führt zu einer realistischeren Einschätzung der Exposition des Menschen (da nur die Körner des Getreides als Nahrung dienen) und zu einer Worst-Case-Annahme bezüglich der Akkumulation im Boden.

Die BCF für PAK₆ als Summenparameter stammen aus der Dissertation von (Stäb, 2011). Sie wurden aus dem Gehalt in Weizen sowie dem dazugehörigen Bodengehalt berechnet. Die BCF beziehen sich demnach anders als für Benzo(a)pyren auf die gesamte Pflanze und sind deutlich höher. Ein Pflanzen-

Boden-Datenpaar wurde für die Berechnung der BCF nicht verwendet, da der PAK-Gehalt im Boden mehr als 10fach geringer war, als der aller anderen Proben.

(Akkan et al., 2004) haben in einer umfassenden Literaturstudie für die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg unter anderem BCF für PCDD und PCB zusammengetragen. Generell ist die Aufnahme von Dioxinen durch Pflanzen eher gering. Die in der Studie erwähnten BCF lagen zwischen $<0,01$ und $0,2$. Letzterer Wert bezieht sich auf Zucchini und liegt deutlich über den restlichen bestimmten BCF. Für Blattpflanzen und geschältes Wurzelgemüse lagen die Werte zwischen $<0,01$ und $<0,1$. Es wurde daraufhin eine Spanne zwischen $0,005$ und $0,1$ gewählt.

(Bircher et al., 2015) haben die Aufnahme von Hormonen durch Pappeln in Hydrokulturen untersucht. Es wurde gezeigt, dass Hormone von Pflanzen aufgenommen und innerhalb der Pflanze transportiert werden können. Allerdings werden die Ausgangssubstanzen in den Pflanzen bereits nach wenigen Tagen metabolisiert. Die BCF lassen sich durch die Verwendung der Hormonkonzentration in der Bodenlösung, der Aufnahme innerhalb eines Tages, sowie der oben beschriebenen K_{oc} -Werte abschätzen. Daraus ergeben sich BCF von 10^{-6} bis 10^{-5} für 17β -Estradiol und $8,2 \cdot 10^{-7}$ bis $8,2 \cdot 10^{-6}$ für 17α -Ethinylestradiol. Der Entzug durch die Pflanze bezüglich der Bodenkonzentration kann demnach als eher gering eingeschätzt werden, wobei dies in erster Linie der hohen Sorptionsfähigkeit von 17β -Estradiol bzw. 17α -Ethinylestradiol geschuldet ist.

(Wu et al., 2015) beschreiben in ihrem Review zur Pharmaka-Aufnahme von Pflanzen unter anderem die Aufnahme von Carbamazepin, Ciprofloxacin, Diclofenac und Sulfamethoxazol. Sofern den Spannweiten mehrere Studien zu Grunde lagen wurden sie für die hier durchgeführte Risikobewertung übernommen. Lag nur ein Einzelwert vor, so wurde dieser Wert für die Erstellung einer Uniformverteilung verwendet, bei der Minimum und Maximum eine Log-Stufe darunter bzw. darüber gewählt wurden.

Die Konzentrationen von Metoprolol und Bezafibrat in Karottenwurzeln und -blättern wurden von (Malchi et al., 2014) gemessen. Dem wurden die Konzentrationen im Boden zum Zeitpunkt der Ernte nach einer 100 tägiger Wachstumsphase gegenüber gestellt. Während der Wachstumsphase wurde der Boden kontinuierliche mit Pharmaka-haltigem Wasser bewässert. Für Metoprolol, das über längere Zeit im Boden verbleibt (Grossberger et al., 2013), kann aus dem Verhältnis von Bodenkonzentration zu Pflanzenkonzentration ein BCF abgeschätzt werden. Bezafibrat ließ sich jedoch trotz hoher Konzentration im Wasser zum Zeitpunkt der Ernte nicht im Boden nachweisen. Insgesamt wurden dem Boden 266 L mit einer Durchschnittskonzentration von $1,19 \mu\text{g/L}$ und damit $316 \mu\text{g}$ zugeführt ($3,16 \mu\text{g/d}$). In den geernteten Pflanzenteilen befanden sich jedoch nur ca. $2 - 6 \mu\text{g}$. Ein Großteil des Bezafibrats wurde anscheinend schnell abgebaut oder ist schnell versickert. Werden $3,16 \mu\text{g}$ pro Tag auf einen Oberboden (20 cm) mit einer Fläche von $0,5 \text{ m}^2$ (Lysimeterfläche) und einer Dichte von 1700 kg/m^3 geriesel, beträgt die Konzentration $0,018 \mu\text{g/kg}$ was unter der Bestimmungsgrenze von $0,02 \mu\text{g/kg}$ liegt. Die Verwendung der Bestimmungsgrenze und der Konzentration in der Pflanze führt zu dem sehr weiten BCF-Bereich von $0 - 200$.

Tabelle 16-9: Empirische und im Modell verwendete Biokonzentrationsfaktoren

Schadstoff	BCF (empirisch) [-]	Quelle	BCF (verwendet) [-]
Arsen	0,004 0,023	(Zhu 2013) (Liu, 2000)	0,0004 – 0,023
Blei	0,001 – 0,009	(Kühnen und Goldbach, 2004)	0,001 – 0,009
Cadmium	$BCF = \frac{10^{0,35-0,15 \cdot pH - 0,39 \cdot c_{org} + 0,76 \cdot c_{Boden}}}{c_{Boden}}$ ($R^2 = 0,72$) nach (Schütze et al., 2003)		
Chrom	0,001 – 0,015	(Kühnen und Goldbach, 2004)	0,001 – 0,015
Kupfer	0,2 – 0,6	(Kühnen und Goldbach, 2004)	0,2 – 0,6
Nickel	0,01 – 0,09	(Kühnen und Goldbach, 2004)	0,01 – 0,09
Quecksilber	0,008 0,064	(Yang, 2005) (Zhu 2013)	0,008 – 0,064
Uran (Gehalt im Korn)	0,001 – 0,02	(Sheppard und Evenden, 1988)	0,001 – 0,02
Zink	0,26 – 1	(Kühnen und Goldbach, 2004)	0,26 – 1
PAK ₆	0,026 – 0,613	(Stäb, 2011)	0,026 – 0,613
Benzo(a)pyren (Gehalt im Korn)	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	(Delschen et al., 1996)	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
PCDD/F + dl-PCB	< 0,01 – 0,2	(Akkan et al., 2004)	0,005 – 0,1
17 α -Ethinylestradiol	$8,2 \cdot 10^{-7} - 8,2 \cdot 10^{-6}$	(Bircher et al., 2015)	$8,2 \cdot 10^{-7} - 8,2 \cdot 10^{-6}$
17 β -Estradiol	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$	(Bircher et al., 2015)	$1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
Bezafibrat	Ca. 0 -200 0,1	Berechnet auf Grundlage von (Malchi et al., 2014) (Marsoni et al., 2014)	0 - 200
Carbamazepin	1,8 – 23,5	(Wu et al., 2015)	1,8 – 23,5
Cefuroxim*			0 - 100
Ciprofloxacin	0,03	(Wu et al., 2015)	0,003 – 0,3
Clarithromycin*			0 - 100
Diclofenac	0,2 – 11,6 0 - 132	(Wu et al., 2015) (Christou et al., 2017)	0,2 – 11,6
Levofloxacin		Übernommen von Ciprofloxacin	0,003 – 0,3
Metoprolol	Ca. 0 – 4	(Malchi et al., 2014)	0 - 5
Sulfamethoxazol	1 0,5 – 5,4	(Wu et al., 2015) (Christou et al., 2017)	0,1 – 10

* Keine Daten gefunden und dementsprechend große Spannweite angenommen

16.5.6 Biologische Halbwertszeit

Der biologische Abbau ist einzig für die organischen Stoffe relevant. Der Abbau ist jedoch stark von den Umweltbedingungen abhängig (pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt, etc.). Als beschreibende Größe für den biologischen Abbau wurde die Halbwertszeit herangezogen. Sofern in der Literatur Halbwertszeiten unter verschiedenen Umweltbedingungen angegeben wurden, wurden solche unter aeroben und leicht sauren Bedingungen verwendet. (Walters et al., 2010) bestimmten in einem drei Jahre andauernden Versuch die Halbwertszeiten von einer Reihe Pharmazeutika. Obwohl die Ausgangsmischung mit zwei Teilen Boden und einem Teil entwässertem Klärschlamm überdurchschnittlich viel Klärschlamm enthielt konnten 57 der 72 analysierten Pharmazeutika in keiner Probe nachgewiesen werden. Das lässt erkennen, wie schwierig die Erstellung von Abbauraten unter Umweltbedingungen im Boden ist.

In vielen Studien, in denen die Halbwertszeit in Böden oder Fließgewässer-Sedimenten untersucht wurde handelt es sich meist nicht ausschließlich um die biologische Halbwertszeit. Hinzu kommen photolytischer Abbau oder chemischer Umbau der Substanzen. Da diese beiden Prozesse jedoch nicht zusätzlich in dem hier verwendeten Modell betrachtet wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass die Verwendung von gesamt-Halbwertszeiten zu keiner übermäßigen Überschätzung des Abbaus

führt. Analog zu den weiteren betrachteten Stoffeigenschaften der Pharmazeutika wurden die Spannweiten für die Halbwertszeit so groß gewählt, dass die Unsicherheiten, die sich vor allem aus der geringen Datengrundlage ergaben, in ihnen abgebildet wurden. Tabelle 16-10 zeigt die Literaturstudien zu den Halbwertszeiten so wie die für die Risikobewertung verwendete Spannweite pro Schadstoff.

Tabelle 16-10: Empirische und im Modell verwendete biologische Halbwertszeiten

Organischer Schadstoff	Halbwertszeit (empirisch) [d]	Quelle	Halbwertszeit (verwendet) [d]
PAK ₆			100 – 1.000
Benzo(a)pyren	2993 120 - 270	(Wild et al., 1991) (Wild und Jones, 1993)	120 – 3.650
PCDD/F + dl-PCB	365 - 4380	(Chiao et al., 1994)	100 – 30.000***
17 α -Ethinylestradiol	4 – 6	(Williams et al., 1999) (in Fließgewässern)	1 – 10
17 β -Estradiol	2 - 3 < 5	(Williams et al., 1999) (in Fließgewässern) (Biswas et al., 2013)	1 – 10
Bezafibrat	7 ... 44	(Grossberger et al., 2013)	5 - 100
Carbamazepin	≤ 900 465 147 ... > 200	(Bourdat-Deschamps et al., 2017) (Walters et al., 2010) (Grossberger et al., 2013)	100 – 1.000
Cefuroxim	22 – 49 28 - 79	(Gilbertson et al., 1990, für Ceftiofur) (GSK, 2013)	20 – 100
Ciprofloxacin	≤ 1.700 No mineralization after 100 d 2.310	(Bourdat-Deschamps et al., 2017) (Walters et al., 2010) (Giradi et al., 2011)	500 – 5.000
Clarithromycin			90 – 300*
Diclofenac	4,8 ... 29,6 1 ... 8	(Grossberger et al., 2013; Lin und Gan, 2011)	4 – 50
Levofloxacin			500 – 5.000**
Metoprolol	84 – 212	(Koba et al., 2016)	40 - 400
Sulfamethoxazol	9 – 11,4	(Lin und Gan, 2011, nur in nicht sterilen Böden unter aeroben Bedingungen)	9 – 20

* Geschätzte Spannweite mit Tabelle 8 aus IHCP (2003a). Clarithromycin als halb-persistenter bis persistenter Stoff mit einem log K_{OW}-Wert < 4,4. In Alexy et al. (2004) wurde Clarithromycin als persistent eingestuft.

** Übernommen von Ciprofloxacin

*** Geschätzter Wert aus Tabelle 8 TGD, Part II für persistente Stoffe

16.5.7 Verflüchtigung

Für sämtliche anorganischen Stoffe mit Ausnahme von Arsen und Quecksilber spielt die Verflüchtigung keine Rolle. Hier wurde die Verflüchtigungsrate gleich 0 gesetzt. Arsen kann als Folge biologischer Aktivität als Arsenwasserstoff verdampfen. Als mittlere Verflüchtigungsrate wurde die von Naidu et al. (2006) beschriebene Rate $0,044 \cdot 10^{-6} \text{ g}/(\text{cm}^2 \text{ a})$ verwendet. Als Die Henry-Konstante von Quecksilber wurde mit Formel 30 berechnet und liegt zwischen 373 und 389 (Pa m³)/mol.

Die Verflüchtigungsraten der Pharmazeutika wurden unter Verwendung der Henry-Konstanten berechnet. Die Henry-Konstanten der Pharmazeutika wurden der PHYSPROP Datenbank (SRC, 2013) entnommen. Für Levofloxacin wurde auf die PubChem Datenbank zurückgegriffen (Kim et al., 2016).

Die Spannweite wurde aus in (Kraus und Seis, 2015) zusammengetragenen Verflüchtigungsraten der Einzelstoffe erstellt. Fluoranthren besitzt die höchste, Indeno(1,2,3-cd)pyren die geringste Verflüchtigungsrate. Die Daten über PCDD/F + dl – PCB stammen aus der Studie von (Hennecke und Becker, 2011). Es wurden nur solche Substanzen für die Erstellung der Spannweite verwendet, denen ein Toxizitätsäquivalent nach WHO 2005 von mindesten 0,1 zugewiesen ist.

Tabelle 16-11: Henry-Konstanten der Schadstoffe.

Schadstoff	Henry-Konstante K_H [Pa·m ³ /mol] oder Verflüchtigungsrate k_{volat} [d ⁻¹]	Quelle
Arsen	k_{volat} : $1,41 \cdot 10^{-9}$	(Naidu et al., 2006)
Quecksilber *	K_H : 373,6 ... 388,6	(Clever, 1987; Huber et al., 2006; IUPAC, 2016)
PAK	k_{volat} : $3,93 \cdot 10^{-6}$ bis $8,93 \cdot 10^{-5}$	(Kraus und Seis, 2015)
Benzo(a)pyren	K_H : 0,624	Berechnet aus Dampfdruck, molarer Masse und Löslichkeit (PHYSPROP)
PCDD/F + dl-PCB	K_H : 2,57 bis 3,02	(Hennecke und Becker, 2011)
17 α -Ethinylestradiol	K_H : $8,05 \cdot 10^{-7}$	(SRC, 2013)
17 β -Estradiol	K_H : $3,69 \cdot 10^{-6}$	(SRC, 2013)
Bezafibrat	K_H : $2,15 \cdot 10^{-10}$	(SRC, 2013)
Carbamazepin	K_H : $5,64 \cdot 10^{-5}$	(SRC, 2013)
Cefuroxim	K_H : $2,85 \cdot 10^{-16}$	(SRC, 2013)
Ciprofloxacin	K_H : $5,14 \cdot 10^{-14}$	(SRC, 2013)
Clarithromycin	K_H : $1,75 \cdot 10^{-24}$	(SRC, 2013)
Diclofenac	K_H : $4,79 \cdot 10^{-7}$	(SRC, 2013)
Levofloxacin	K_H : $9,46 \cdot 10^{-9}$	(NIH, 2004)
Metoprolol	K_H : $1,42 \cdot 10^{-8}$	(SRC, 2013)
Sulfamethoxazol	K_H : $6,51 \cdot 10^{-8}$	(SRC, 2013)

* Die Spannweite rührt daher, dass bei der Berechnung der Henry-Konstante in den Quellen beschriebene Standardfehler berücksichtigt wurden

16.6 Ergebnisse

16.6.1 Tabellarische Übersicht

Die folgenden Tabellen (Tabelle 16-12 bis Tabelle 16-17) geben eine Zusammenfassung der Mediane und 90. Perzentile der Risikoquotienten für die Schutzgüter Bodenorganismen, Grundwasser und Mensch.

Schutzgut Bodenorganismen

Tabelle 16-12: Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Bodenorganismen

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm-Asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmierte Dünger
Arsen	0,001	0,008	0,03	0,009	0,009	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
Blei	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Cadmium	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11	0,18	0,15	0,12
Chrom	0,005	0,007	0,04	0,008	0,008	0,04	0,04	0,008	0,02	0,02	0,02
Kupfer	0,05	0,05	0,15	0,06	0,05	0,15	0,15	0,05	0,06	0,06	0,06
Nickel	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Quecksilber	0,001	0,005	0,03	0,007	0,007	0,01	0,008	0,005	0,01	0,01	0,01
Uran	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Zink	0,28	0,37	1,18	0,39	0,38	1,18	1,11	0,37	0,42	0,46	0,46
PAK	0,28	0,18	0,23	0,19	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	0,4	0,003	0,009	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	0,05	0,03	0,04	0,03	0,03	---	---	---	---	---	---
17 α -Ethinylestradiol	0	---	10 ⁻⁴	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
17 β -Estradiol	0	---	0,003	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Bezafibrat	0	---	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	< NG	---	---	---	---	---	---
Carbamazepin	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---
Cefuroxim	0	---	10 ⁻⁷	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Ciprofloxacin	0	---	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	---	---	---	---	---	---
Clarithromycin	0	---	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹	< NG	---	---	---	---	---	---
Diclofenac	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	---	---	---	---	---	---
Levofloxacin	0	---	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	---	---	---	---	---	---
Metoprolol	0	---	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹	---	---	---	---	---	---
Sulfamethoxazol	0	---	10 ⁻⁵	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---

Grün: Median des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ Median des RQ < 1; Rot: Median des RQ ≥ 1

Tabelle 16-13: 90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzzutes Bodenorganismen

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm- asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmier-te Dünger
Arsen	0,006	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Blei	0,21	0,22	0,23	0,22	0,22	0,23	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22
Cadmium	0,22	0,21	0,22	0,21	0,21	0,22	0,21	0,21	0,28	0,3	0,22
Chrom	0,03	0,04	0,07	0,04	0,04	0,07	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05
Kupfer	0,11	0,1	0,2	0,11	0,11	0,2	0,2	0,11	0,11	0,11	0,11
Nickel	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
Quecksilber	0,005	0,02	0,07	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
Uran	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05
Zink	0,68	0,74	1,56	0,76	0,75	1,56	1,49	0,74	0,79	0,83	0,83
PAK	0,39	0,38	0,46	0,4	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	2,5	0,008	0,02	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	0,11	0,07	0,08	0,08	0,08	---	---	---	---	---	---
17 α -Ethinylestradiol	0	---	10 ⁻⁴	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
17 β -Estradiol	0	---	0,006	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Bezafibrat	0	---	10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	< NG	---	---	---	---	---	---
Carbamazepin	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---
Cefuroxim	0	---	10 ⁻⁷	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Ciprofloxacin	0	---	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	---	---	---	---	---	---
Clarithromycin	0	---	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	< NG	---	---	---	---	---	---
Diclofenac	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	---	---	---	---	---	---
Levofloxacin	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	---	---	---	---	---	---
Metoprolol	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	---	---	---	---	---	---
Sulfamethoxazol	0	---	10 ⁻⁵	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---

Grün: 90. Perzentil des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ 90. Perzentil des RQ < 1; Rot: 90. Perzentil des RQ ≥ 1

Schutzgut Grundwasser

Tabelle 16-14: Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Grundwasser

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm-Asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmierte Dünger
Arsen	0,002	0,01	0,05	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02
Blei	1,39	1,43	1,55	1,44	1,43	1,55	1,5	1,43	1,43	1,43	1,43
Cadmium	0,92	0,93	1,11	0,95	0,95	1,11	0,96	0,95	1,68	1,42	1,07
Chrom	0,02	0,02	0,1	0,02	0,02	0,1	0,1	0,02	0,05	0,06	0,06
Kupfer	0,84	0,89	2,44	0,94	0,92	2,44	2,44	0,9	0,93	1,01	1,01
Nickel	0,88	0,51	1,32	0,6	0,55	1,32	1,32	0,53	0,75	0,79	0,79
Quecksilber	0,001	0,004	0,02	0,005	0,005	0,01	0,006	0,004	0,008	0,008	0,008
Uran	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33	0,34	0,34	0,33	0,4	0,39	0,39
Zink	0,23	0,32	0,96	0,34	0,33	0,96	0,91	0,32	0,37	0,4	0,4
PAK	0,16	0,11	0,14	0,12	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	0,11	0,001	0,003	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	---	---	---	---	---	---
17α-Ethinylestradiol	0	---	0,12	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
17β-Estradiol	0	---	1,8	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Bezafibrat	0	---	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	< NG	---	---	---	---	---	---
Carbamazepin	0	---	0,001	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	---	---	---	---	---	---
Cefuroxim	0	---	10 ⁻⁴	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Ciprofloxacin	0	---	0,01	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	---	---	---	---	---	---
Clarithromycin	0	---	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	< NG	---	---	---	---	---	---
Diclofenac	0	---	0,002	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	---	---	---	---	---	---
Levofloxacin	0	---	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---
Metoprolol	0	---	0,002	0,001	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---
Sulfamethoxazol	0	---	10 ⁻⁵	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---

Grün: Median des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ Median des RQ < 1; Rot: Median des RQ ≥ 1

Tabelle 16-15: 90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Grundwasser

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm- asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmierter Dünger
Arsen	0,03	0,09	0,33	0,11	0,11	0,33	0,19	0,12	0,18	0,18	0,14
Blei	5,4	5,44	5,69	5,46	5,45	5,69	5,59	5,44	5,45	5,45	5,45
Cadmium	3,38	2,66	2,99	2,69	2,67	2,99	2,72	2,69	4,28	3,68	2,93
Chrom	0,09	0,09	0,18	0,09	0,09	0,18	0,18	0,1	0,12	0,13	0,13
Kupfer	2,23	2,2	2,9	2,26	2,23	2,9	2,9	2,21	2,25	2,38	2,38
Nickel	19,7	1,84	3,29	1,97	1,89	3,29	3,29	1,85	2,17	2,3	2,3
Quecksilber	0,008	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Uran	1,14	1,13	1,16	1,13	1,13	1,16	1,16	1,15	1,35	1,31	1,31
Zink	1,34	1,27	3,69	1,32	1,29	3,69	3,47	1,27	1,41	1,52	1,52
PAK	0,61	0,46	0,57	0,48	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	1,06	0,004	0,01	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	---	---	---	---	---	---
17 α -Ethinylestradiol	0	---	0,38	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
17 β -Estradiol	0	---	6,16	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Bezafibrat	0	---	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	< NG	---	---	---	---	---	---
Carbamazepin	0	---	0,01	0,002	0,001	---	---	---	---	---	---
Cefuroxim	0	---	0,001	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---
Ciprofloxacin	0	---	0,09	0,002	10 ⁻⁴	---	---	---	---	---	---
Clarithromycin	0	---	0,01	10 ⁻⁵	< NG	---	---	---	---	---	---
Diclofenac	0	---	0,02	0,001	10 ⁻⁴	---	---	---	---	---	---
Levofloxacin	0	---	0,001	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---
Metoprolol	0	---	0,02	0,005	10 ⁻⁵	---	---	---	---	---	---
Sulfamethoxazol	0	---	10 ⁻⁴	< NG	< NG	---	---	---	---	---	---

Grün: 90. Perzentil des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ 90. Perzentil des RQ < 1; Rot: 90. Perzentil des RQ ≥ 1

Schutzgut Mensch

Tabelle 16-16: Median der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Mensch

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm-Asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmierte Dünger
Arsen	0,001	0,005	0,02	0,006	0,006	0,02	0,01	0,007	0,01	0,01	0,008
Blei	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Cadmium	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	0,21	0,18	0,14
Chrom	0,006	0,008	0,05	0,01	0,009	0,05	0,05	0,01	0,02	0,03	0,03
Kupfer	0,03	0,03	0,09	0,03	0,03	0,09	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03
Nickel	0,009	0,006	0,01	0,006	0,006	0,01	0,01	0,006	0,007	0,008	0,008
Quecksilber	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,002	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0,001	0,001	10 ⁻⁴	0,001	0,001	0,001
Uran	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,13	0,12	0,12
Zink	0,02	0,03	0,09	0,03	0,03	0,09	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03
PAK	0,001	0,001	0,001	0,001	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	0,15	0,08	0,11	0,08	0,08	---	---	---	---	---	---

Grün: Median des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ Median des RQ < 1; Rot: Median des RQ ≥ 1

Tabelle 16-17: 90. Perzentil der Risikoquotienten aller Schadstoffe bezüglich des Schutzgutes Mensch

Schadstoff	Ausgangssituation	Nur Deposition	Entw. Klärschlamm	Struvit aus Schlamm	Struvit aus Zentrat	Klärschlamm-Asche	AshDec	Techn. P-Säure	Rohphosphat	Konventionelle Dünger	Decadmierte Dünger
Arsen	0,007	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02
Blei	0,2	0,2	0,21	0,2	0,2	0,21	0,21	0,2	0,2	0,2	0,2
Cadmium	0,31	0,27	0,29	0,27	0,27	0,29	0,27	0,27	0,34	0,31	0,24
Chrom	0,07	0,07	0,13	0,08	0,08	0,13	0,13	0,08	0,09	0,1	0,1
Kupfer	0,08	0,08	0,15	0,08	0,08	0,15	0,15	0,08	0,08	0,08	0,08
Nickel	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
Quecksilber	0,001	0,003	0,008	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,004	0,004	0,004
Uran	0,29	0,28	0,29	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,32	0,32	0,32
Zink	0,11	0,1	0,17	0,1	0,1	0,17	0,17	0,1	0,1	0,11	0,11
PAK	0,002	0,002	0,002	0,002	---	---	---	---	---	---	---
Benzo(a)pyren	0,001	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	---	---	---	---	---	---	---	---
PCDD/F + dl-PCB	0,43	0,28	0,33	0,28	0,28	---	---	---	---	---	---

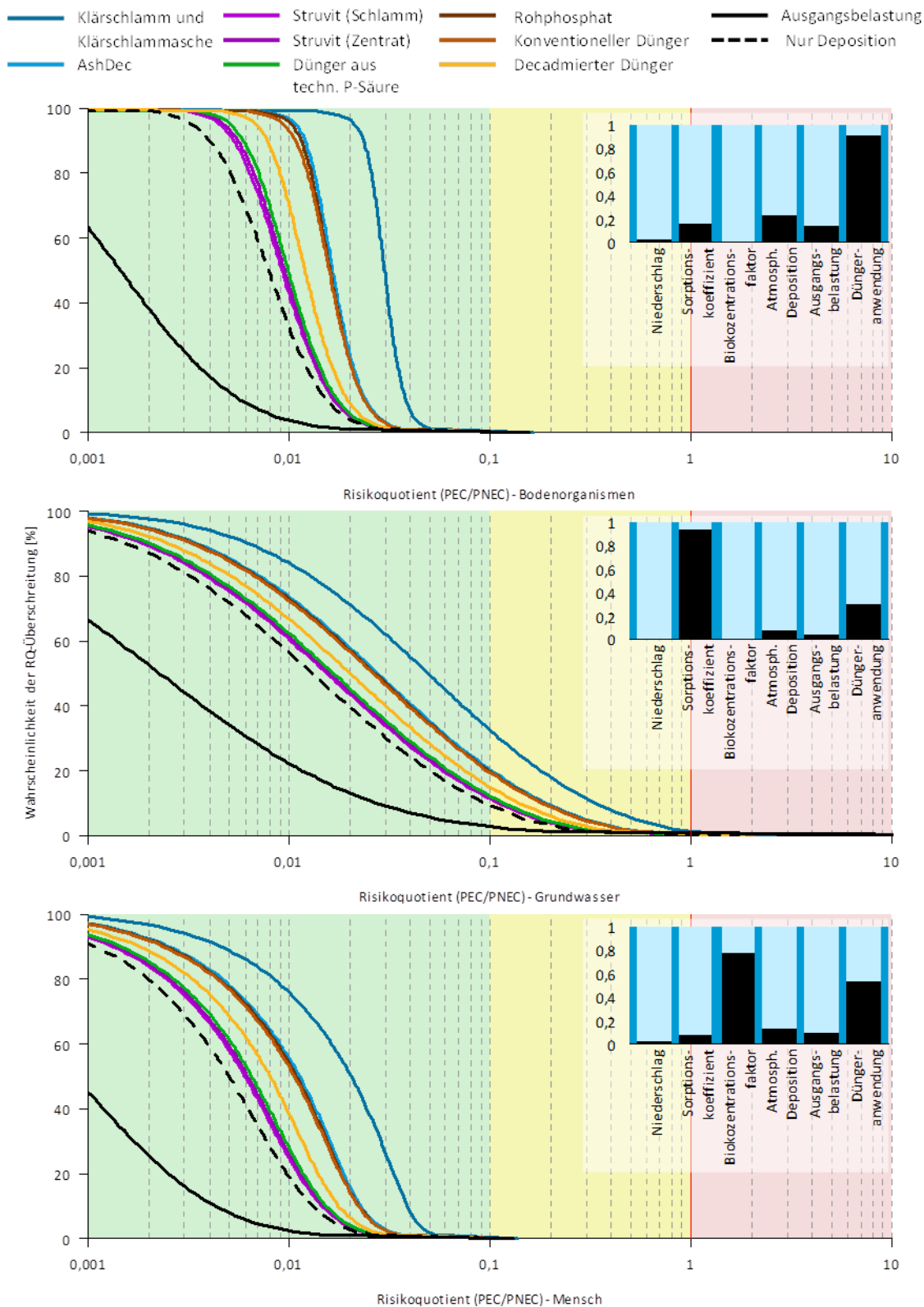
Grün: 90. Perzentil des RQ < 0,1; Gelb: 0,1 ≤ 90. Perzentil des RQ < 1; Rot: 90. Perzentil des RQ ≥ 1

16.6.2 Grafiken

Pro Schadstoff wurden die inversen Summenkurven und Korrelationen erstellt. Die x-Achse der Diagrammflächen wurde konstant gehalten. Befindet sich keine Kurve in dem Diagramm, heißt das, dass sämtliche Risikoquotienten kleiner als 0,001 sind. Wenn dies für alle Schutzgüter der Fall ist, sind die inversen Summenkurven nicht abgebildet. Die Pharmazeutika wurden nicht für das Schutzgut Mensch bewertet. Anstelle der inversen Summenkurve für das Schutzgut Mensch wird die Dynamik des Schadstoffgehalts innerhalb der ersten 10 Jahre abgebildet. Dadurch wird ersichtlich, ob es zu einer Akkumulation im Boden kommt. Für einige Pharmazeutika wurden keine inversen Summenkurven dargestellt, da sämtliche Risikoquotienten kleiner 0,001 waren. Eine Erklärung der Grafiken findet sich in

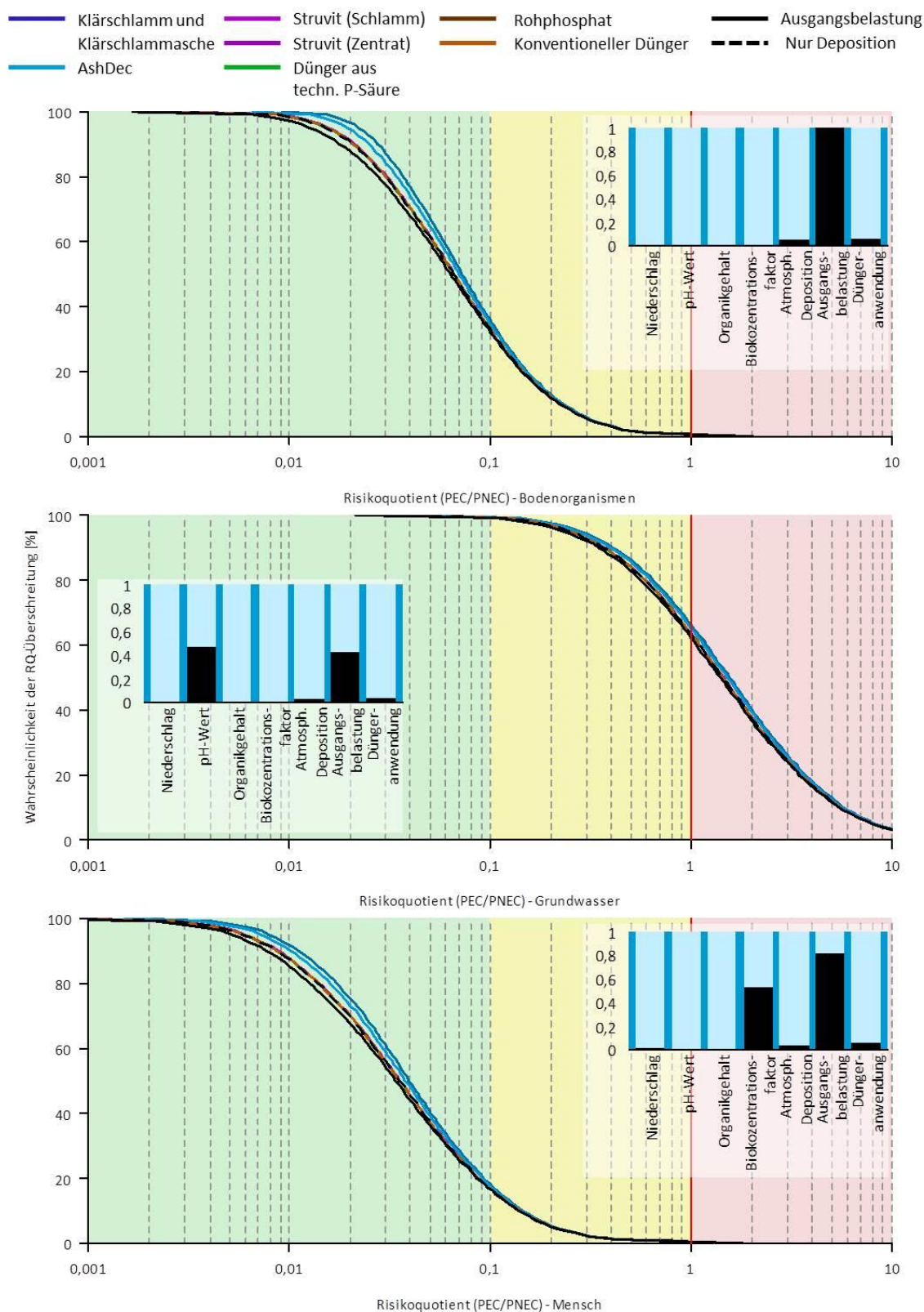
Kapitel 8.4 für die Inverse Summenkurve (siehe Abbildung 8-6), in Kapitel 8.4.6 für die Korrelationsanalyse (siehe Abbildung 8-11) bzw. in Kapitel 8.4.7 für die Schadstoffdynamik im Boden (siehe Abbildung 8-13).

Abbildung 16-3: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Arsen



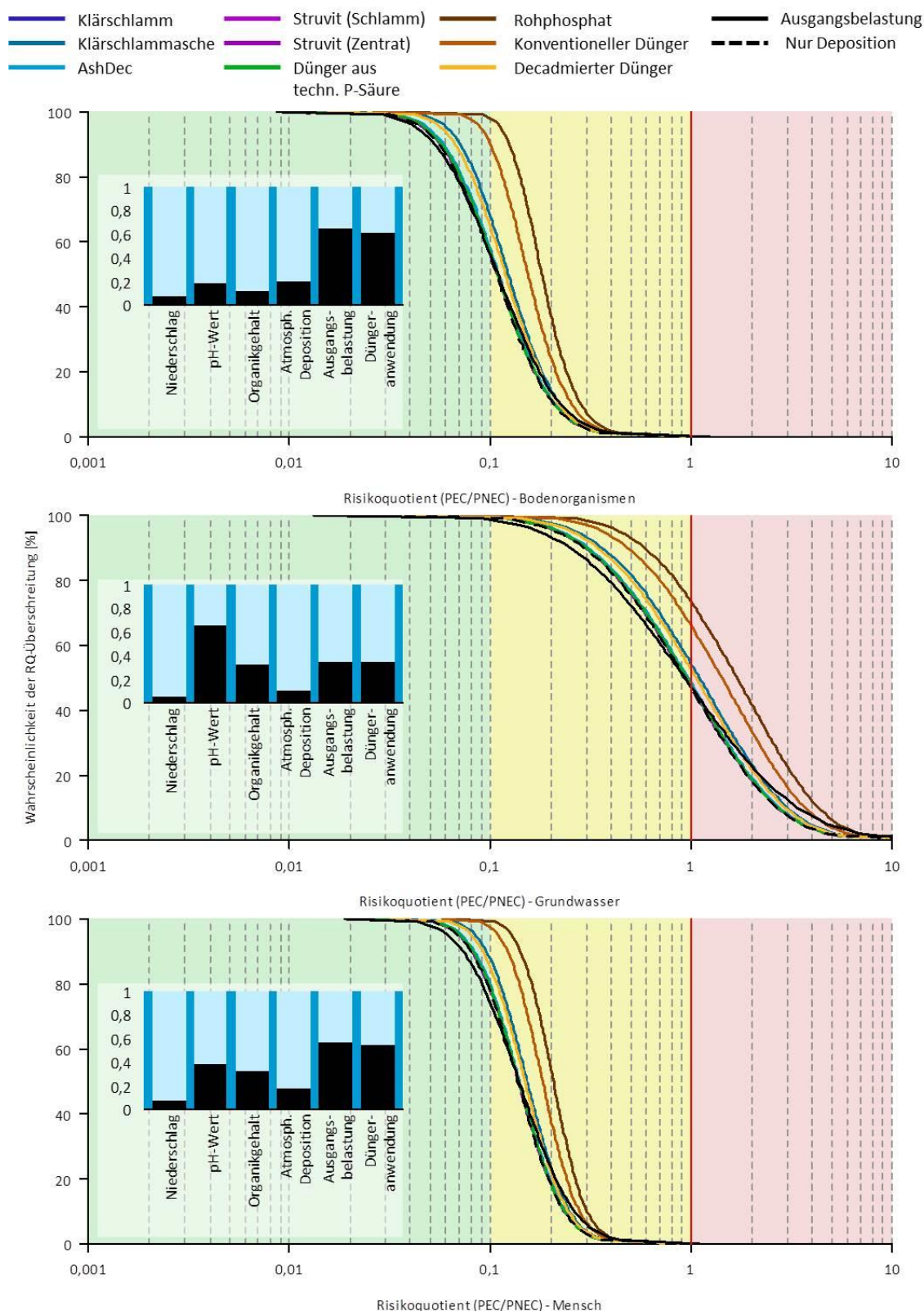
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-4: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Blei



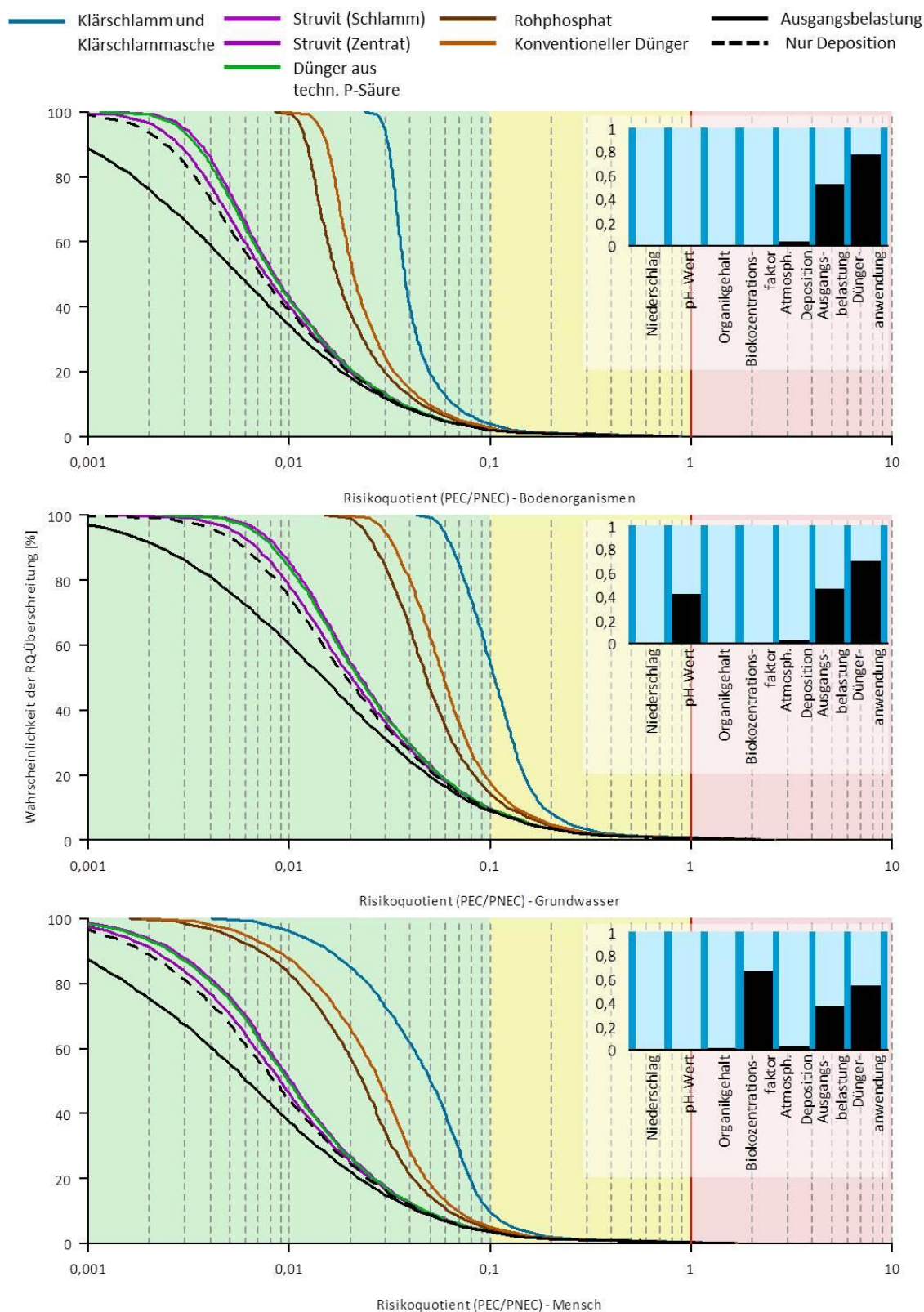
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-5: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Cadmium



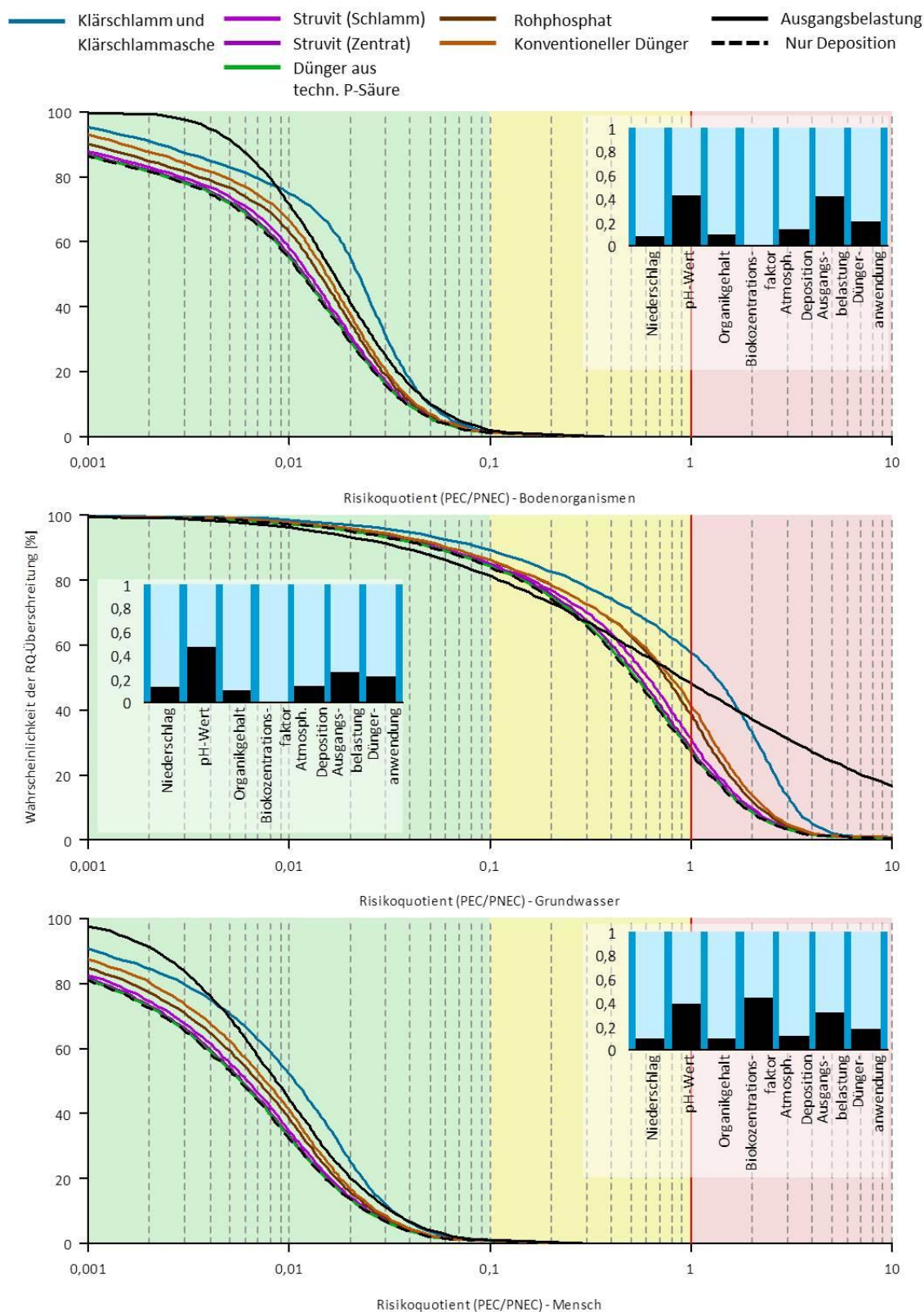
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-6: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Chrom



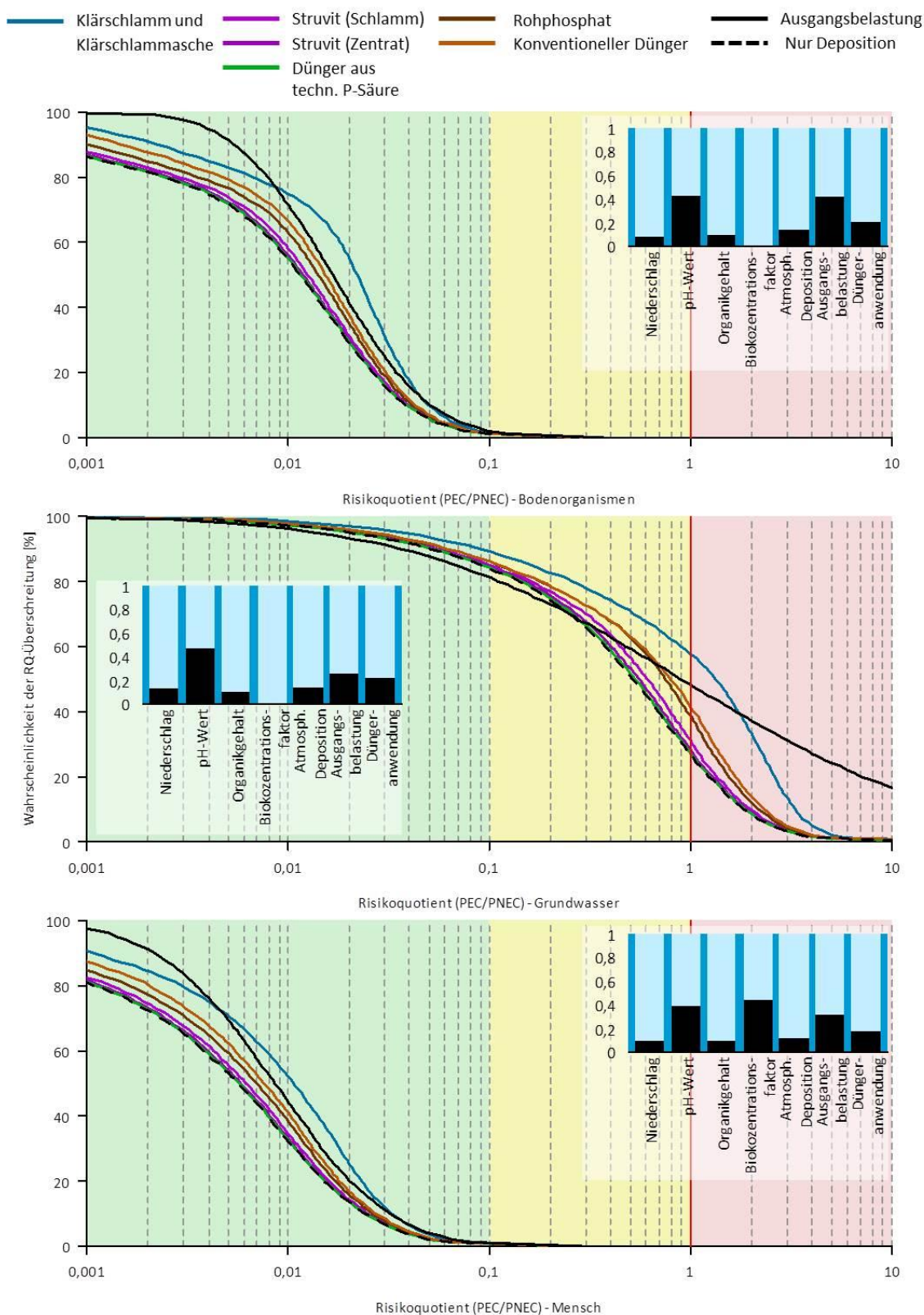
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-7: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Kupfer



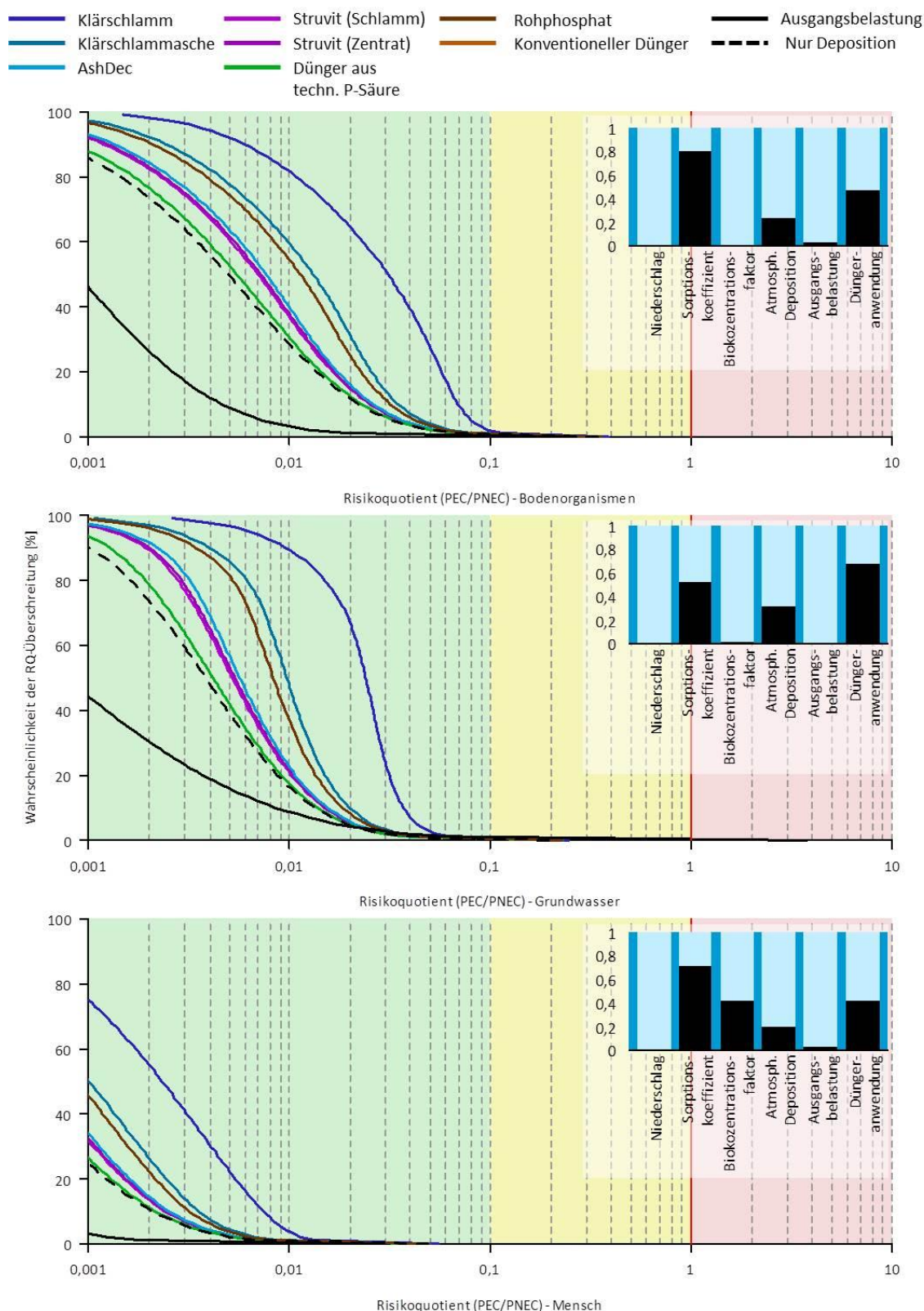
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-8: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Nickel



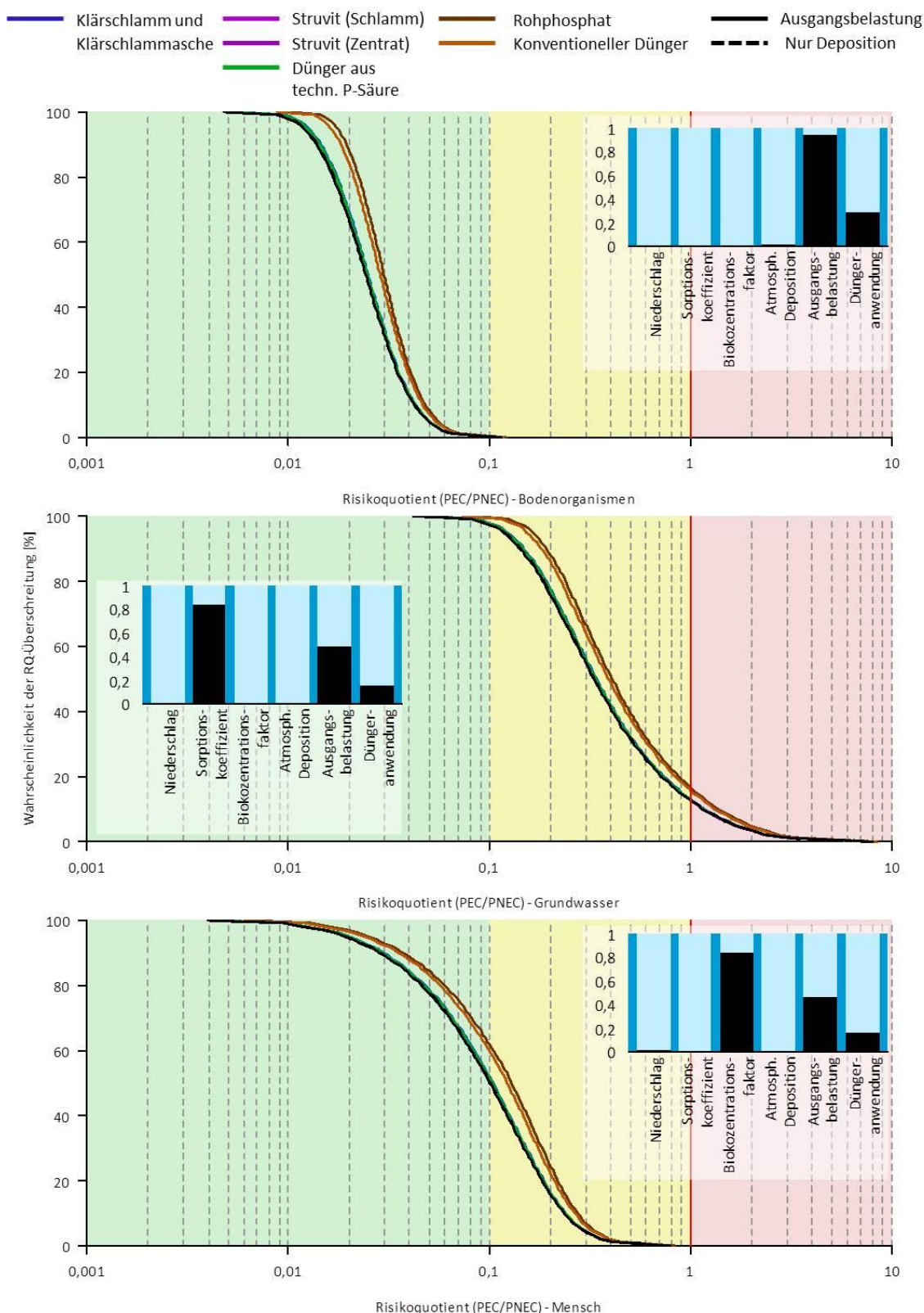
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-9: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Quecksilber



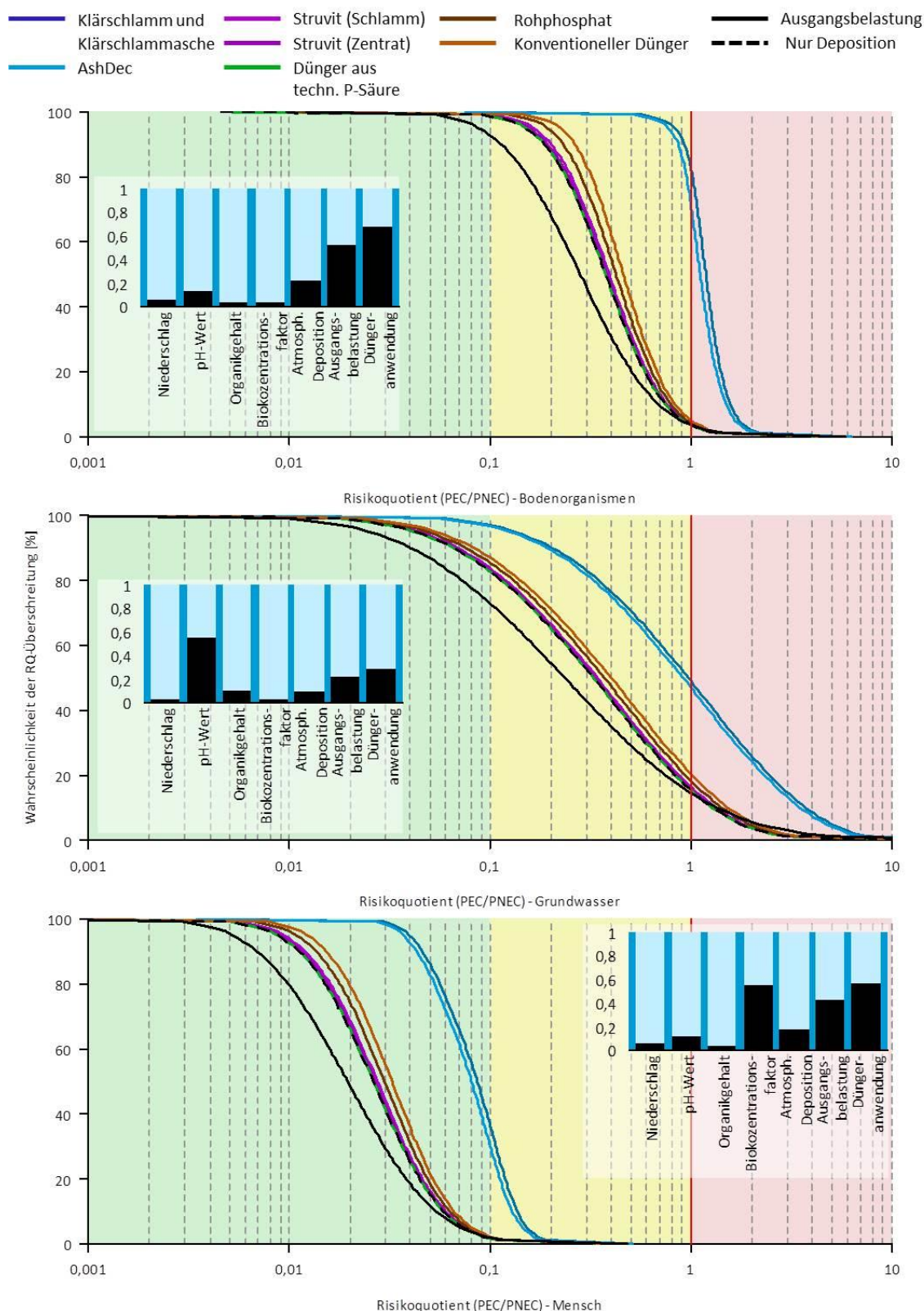
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-10: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Uran



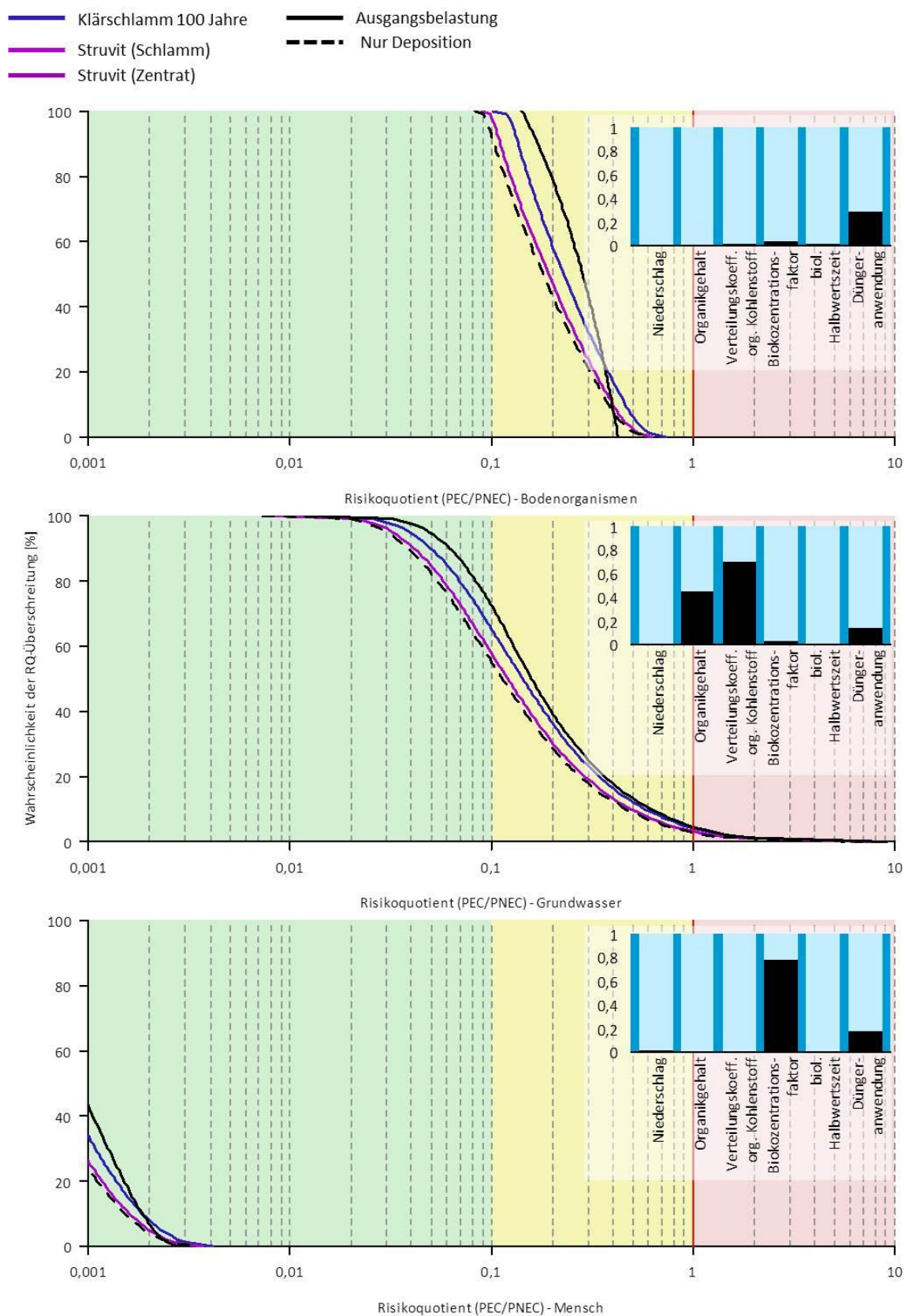
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-11: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Zink



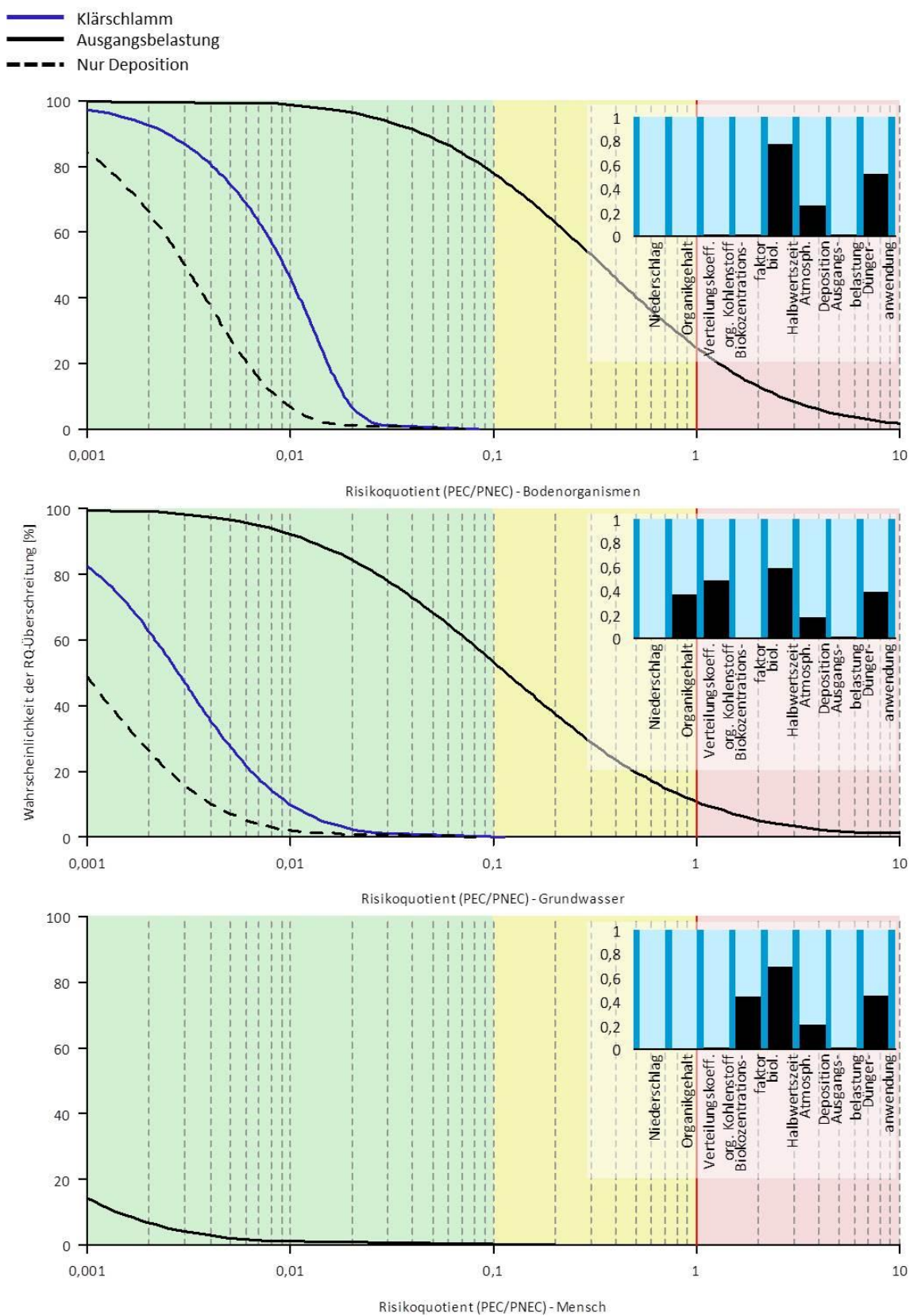
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-12: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für PAK



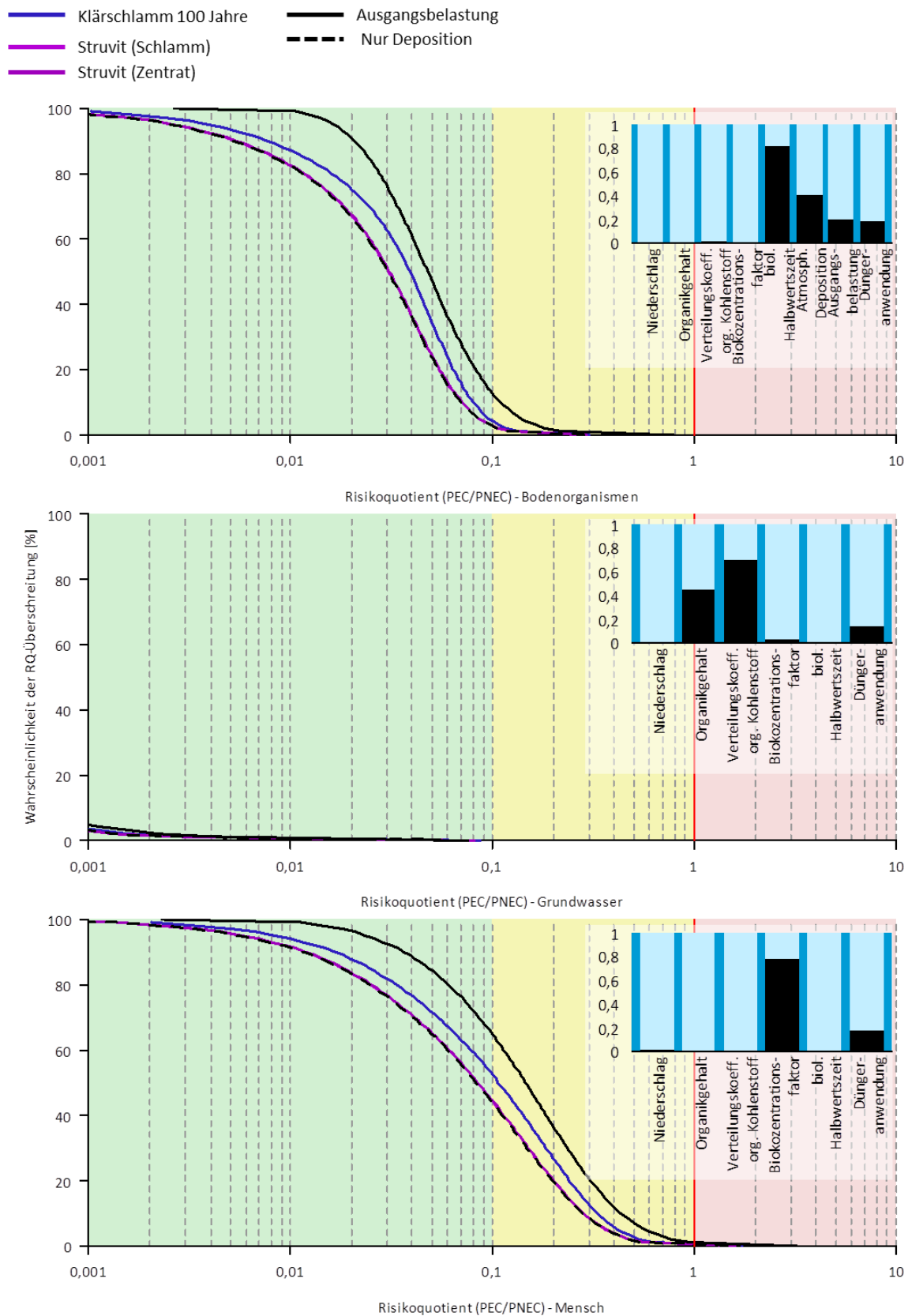
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-13: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für Benzo(a)pyren



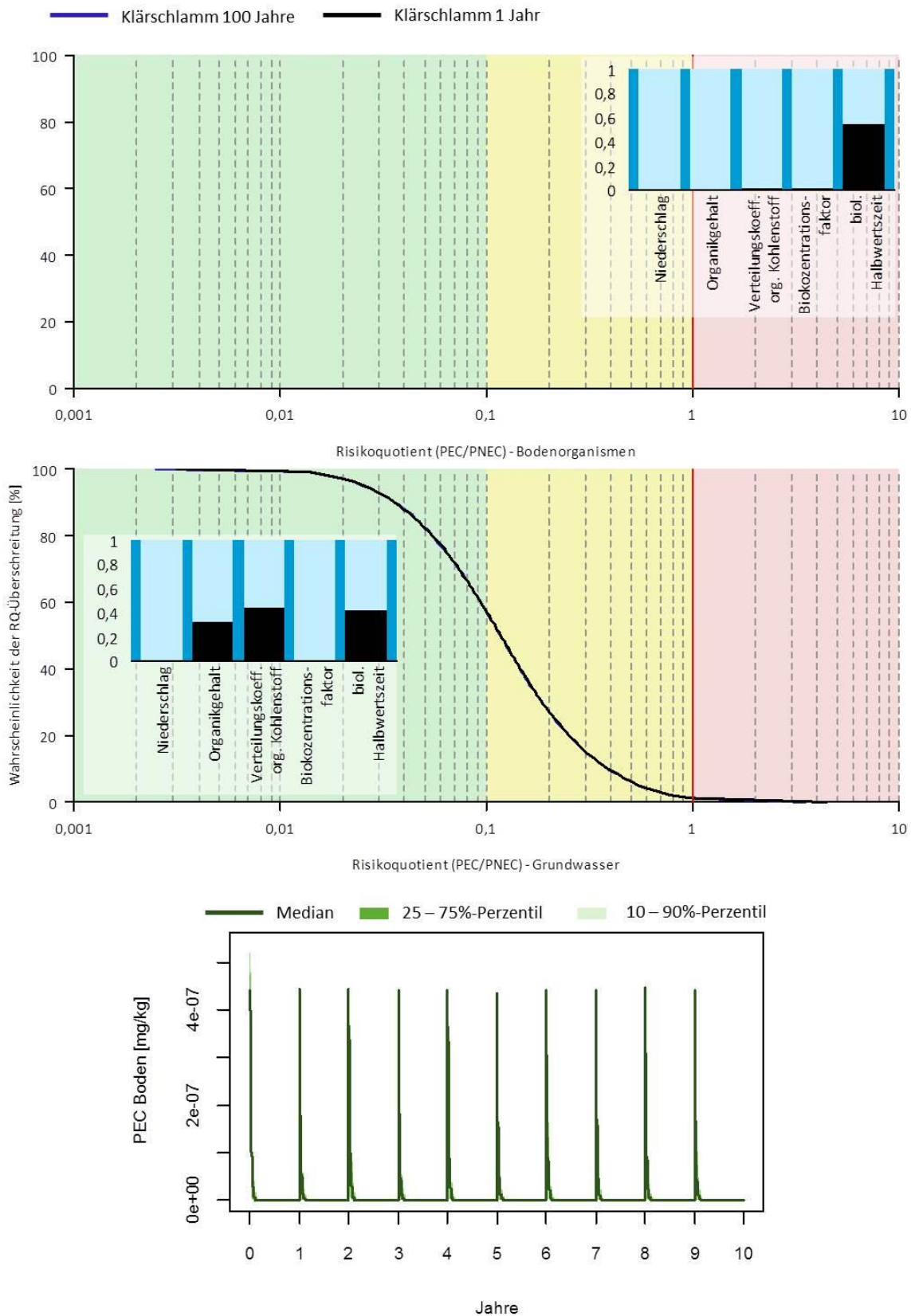
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-14: Inverse Summenkurven und Korrelationsanalysen für PCDD/-F + dl-PCB



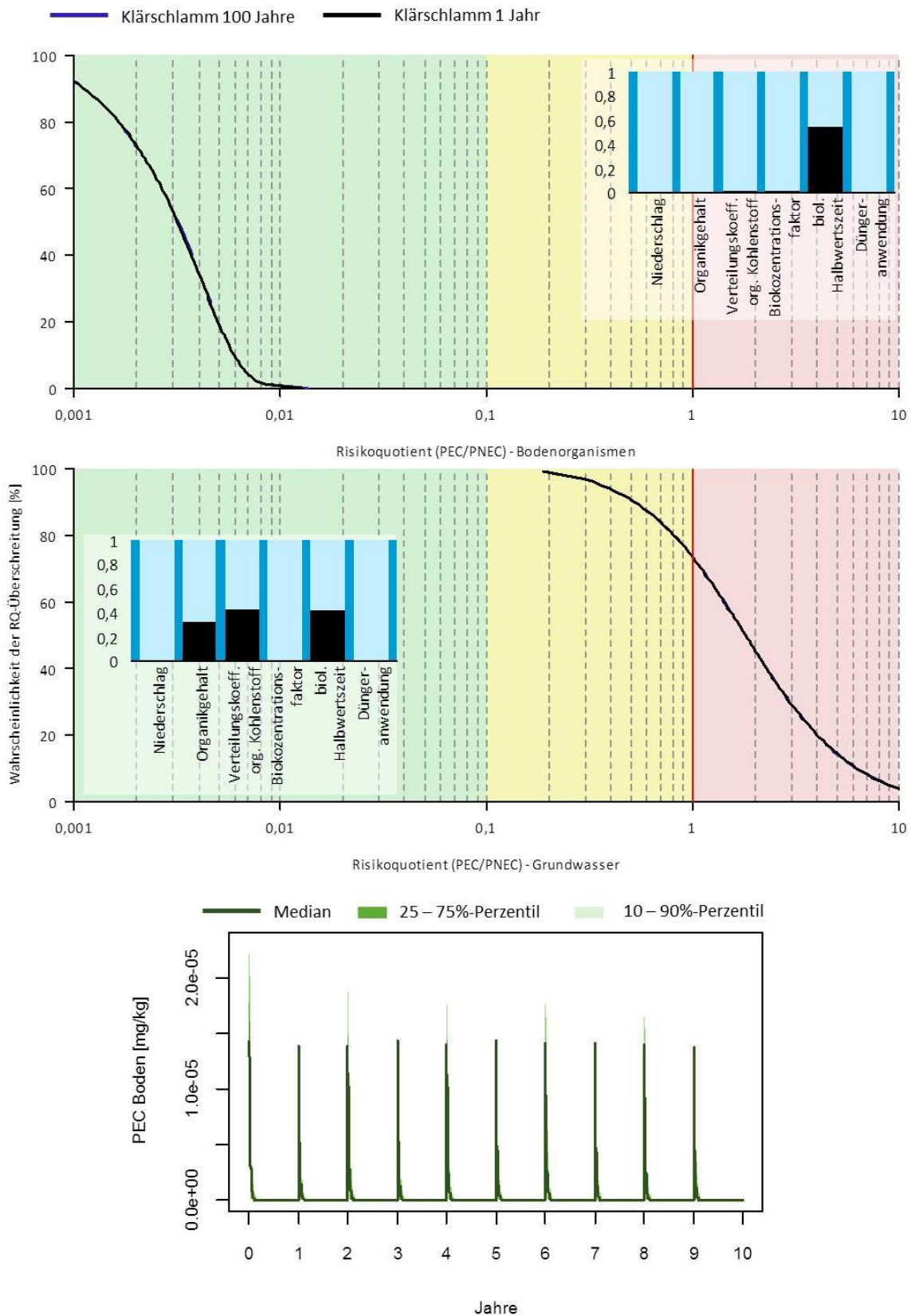
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-15: Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für 17 α -Ethinylestradiol



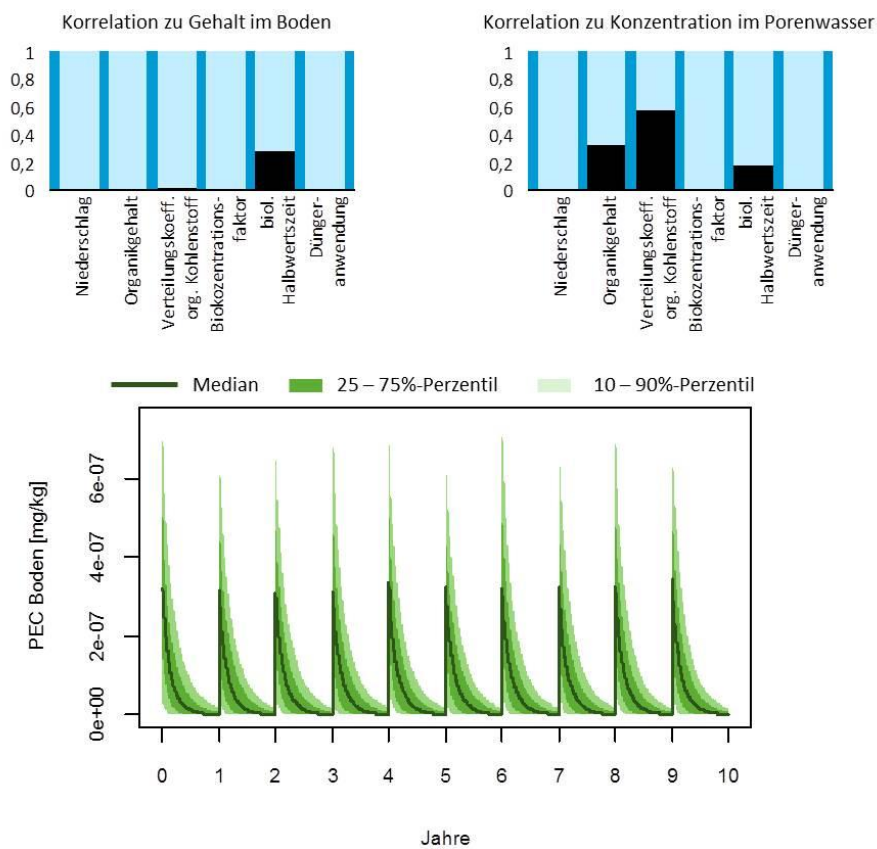
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-16: Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für 17 β -Estradiol



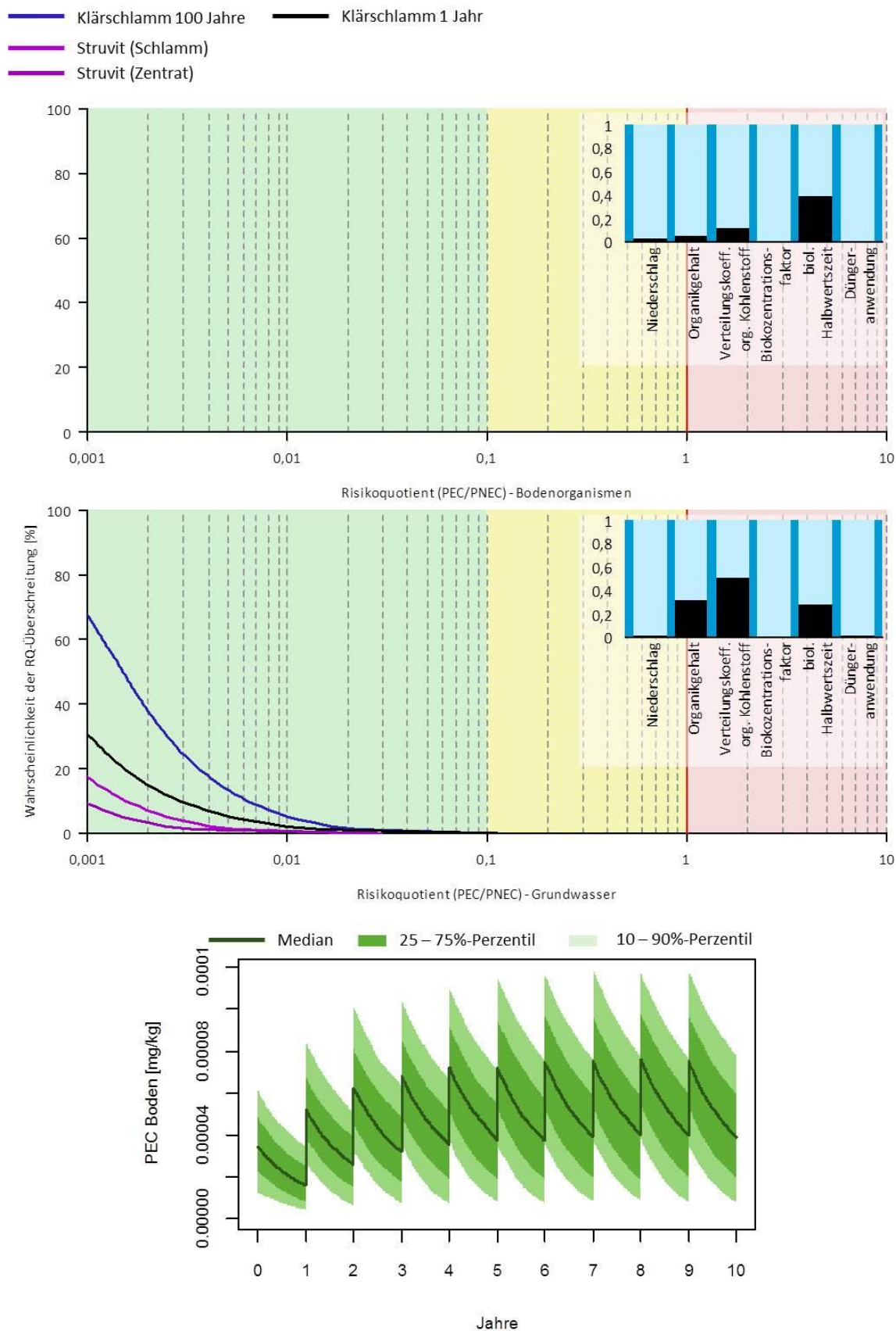
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-17: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Bezafibrat



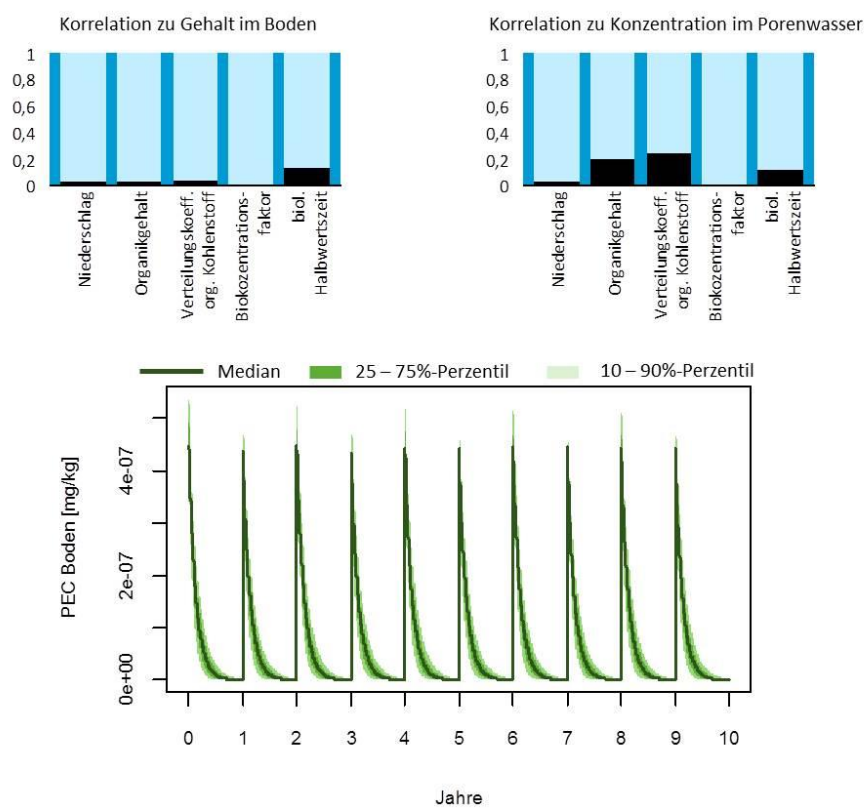
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-18: Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Carbamazepin



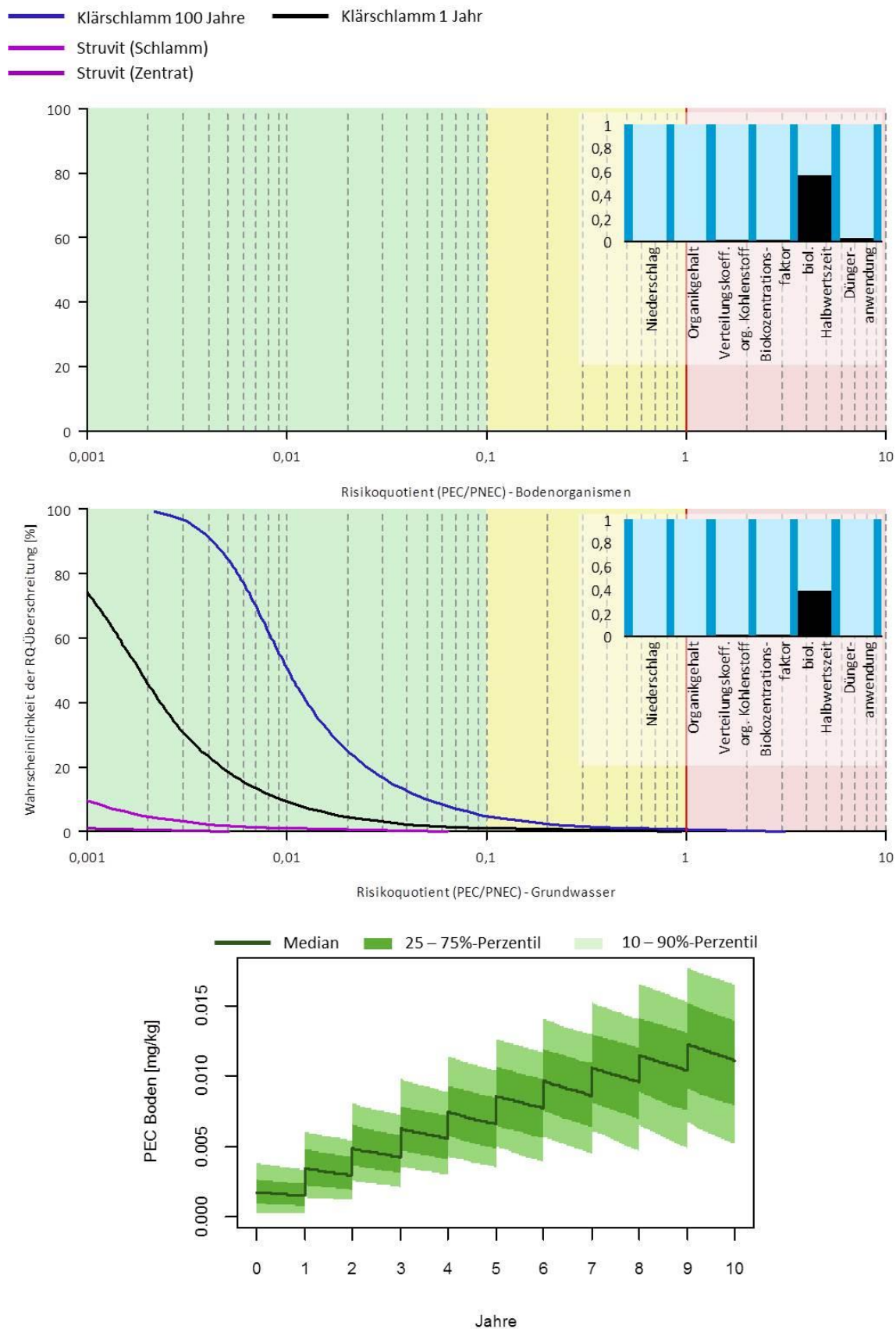
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-19: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Cefuroxim



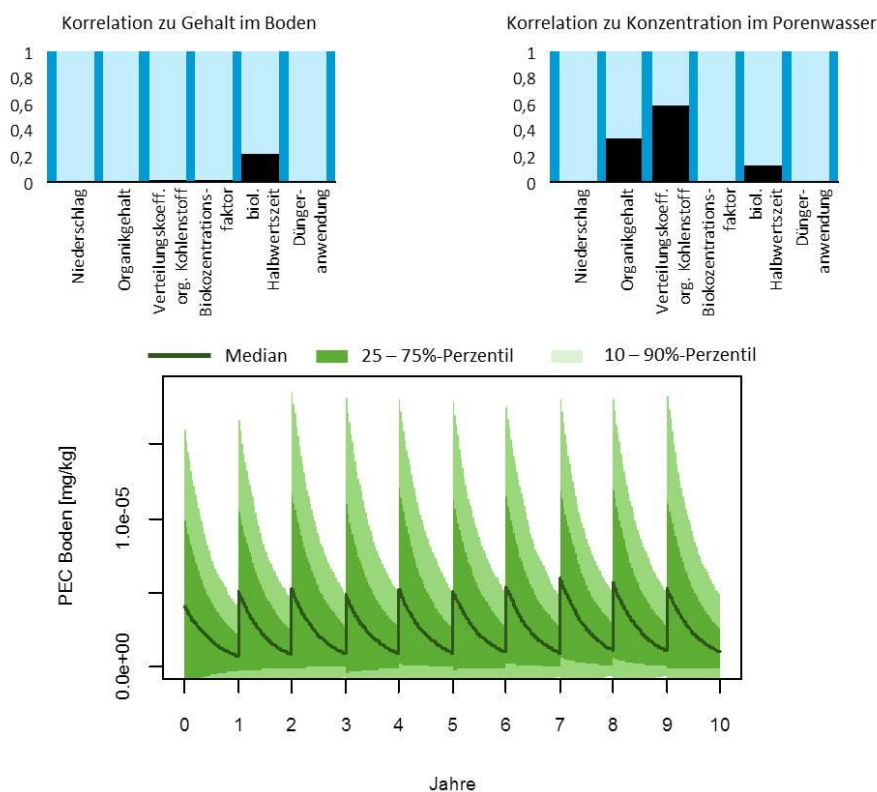
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-20: Inverse Summenkurven, Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Ciprofloxacin



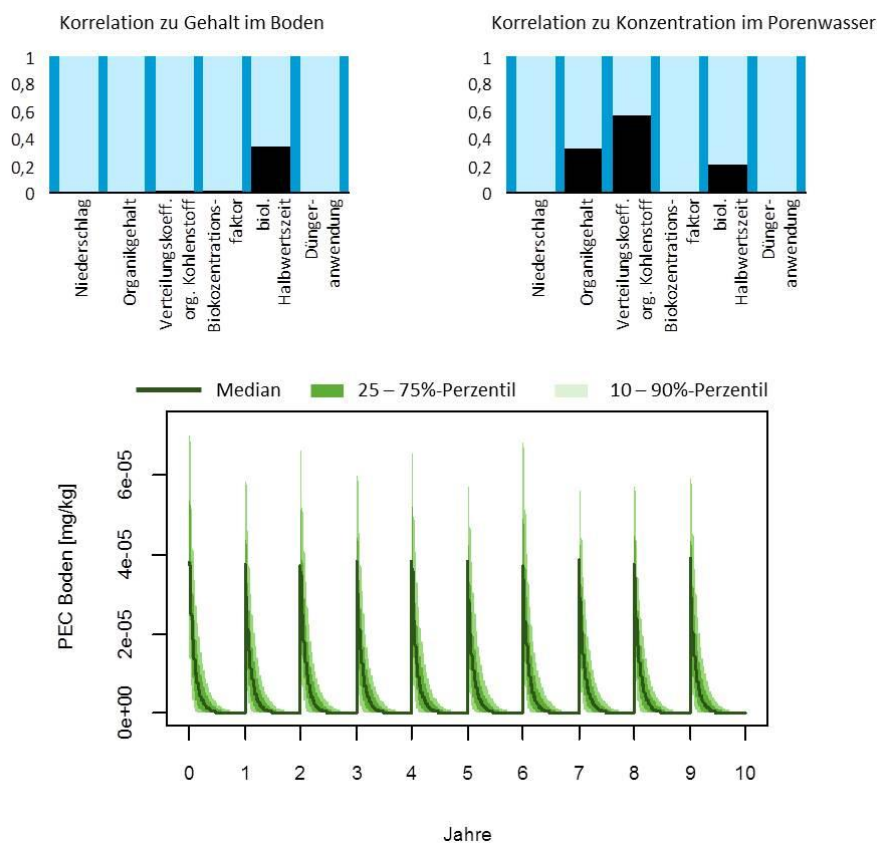
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-21: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Clarithromycin



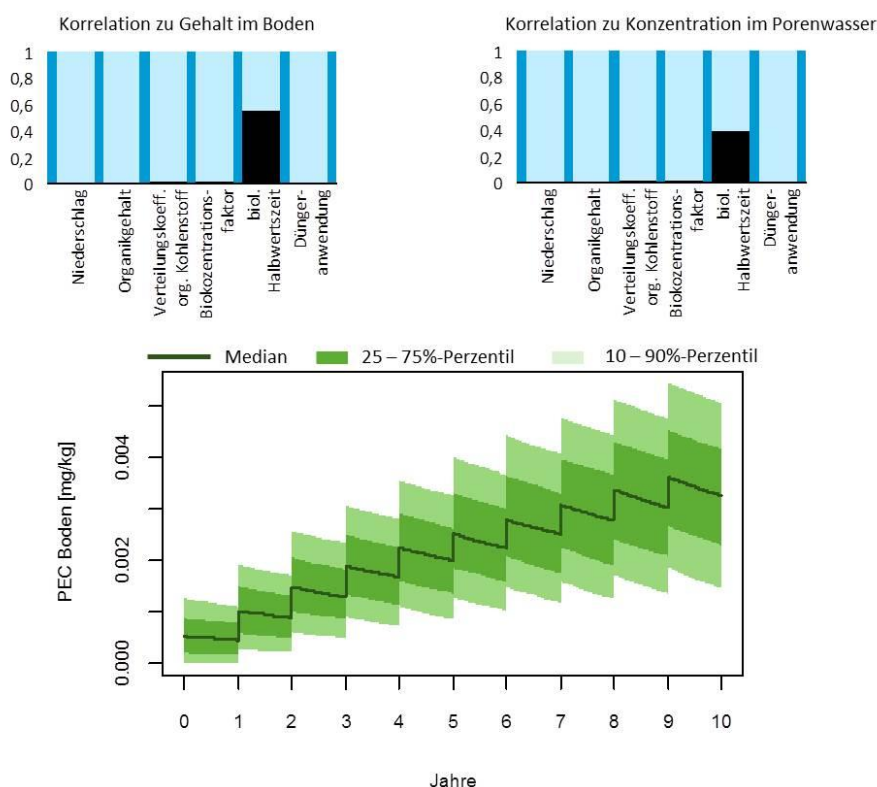
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-22: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Diclofenac



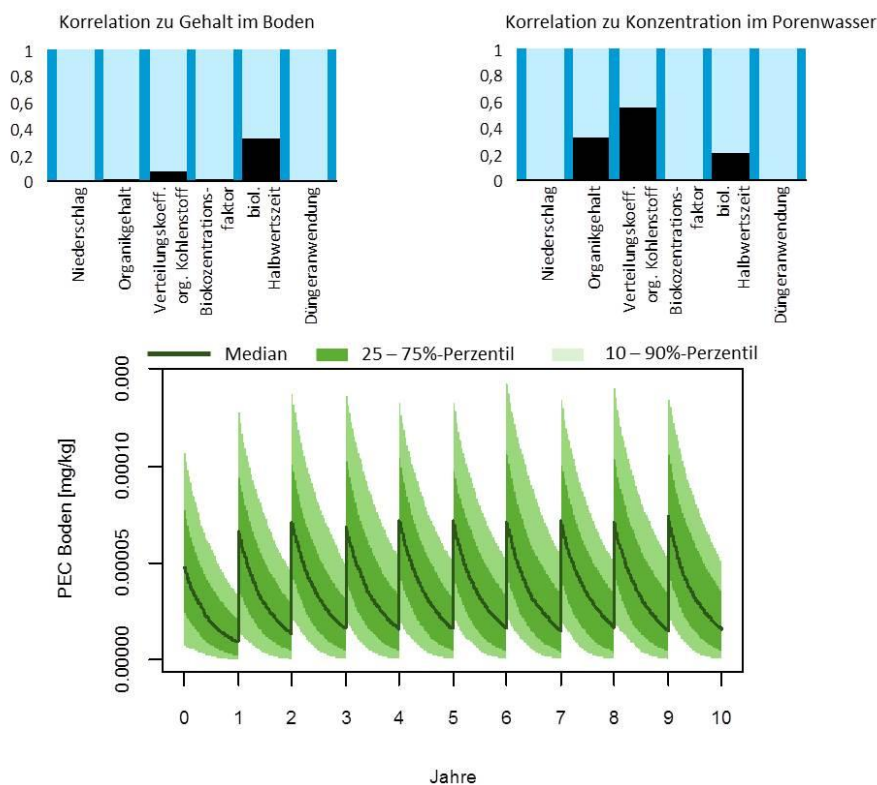
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-23: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Levofloxacin



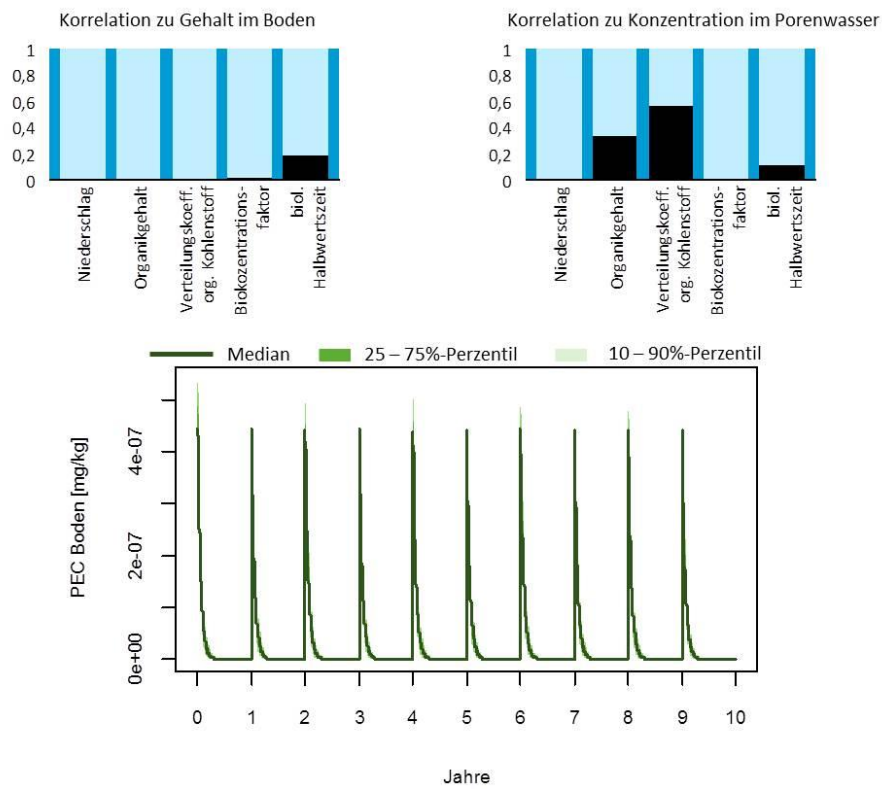
(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-24: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Metoprolol



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)

Abbildung 16-25: Korrelationsanalysen und Schadstoffdynamik im Boden für Sulfamethoxazol



(Eigene Darstellung, Kompetenzzentrum Wasser Berlin)