

Konzepte zur Phosphor-Rückgewinnung und - Recycling aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungsgaschen für Berlin und Umgebung (bePhor)

Abschlussbericht, Berlin den 31.01.2020

von

Fabian Kraus, Lea Conzelmann, Malte Zamzow,

Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostr. 24, 10709 Berlin

Förderkennzeichen: 02WPR1497

Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2019 – 31.07.2019

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Important Legal Notice

Disclaimer: The information in this publication was considered technically sound by the consensus of persons engaged in the development and approval of the document at the time it was developed. KWB disclaims liability to the full extent for any personal injury, property, or other damages of any nature whatsoever, whether special, indirect, consequential, or compensatory, directly or indirectly resulting from the publication, use of application, or reliance on this document. KWB disclaims and makes no guaranty or warranty, expressed or implied, as to the accuracy or completeness of any information published herein. It is expressly pointed out that the information and results given in this publication may be out of date due to subsequent modifications. In addition, KWB disclaims and makes no warranty that the information in this document will fulfill any of your particular purposes or needs. The disclaimer on hand neither seeks to restrict nor to exclude KWB's liability against all relevant national statutory provisions.

Wichtiger rechtlicher Hinweis

Haftungsausschluss: Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren. KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information hierin. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind. Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezweckt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

Impressum

Dieser Bericht wurde nach den Vorgaben des Qualitätsmanagements gemäß DIN EN ISO 9001:2008 erarbeitet.

Titel

Konzepte zur Phosphor-Rückgewinnung und -Recycling aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungssaschen für Berlin und Umgebung (bePhor)

Abschlussbericht, Berlin den 31.01.2020

Autoren

Fabian Kraus, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Lea Conzelmann, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Malte Zamzow, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Review/Qualitätssicherung

Christian Remy, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH

Endversion

Datum: 31.01.2020

Version	Veranlassung Erstellung/Änderung	Ausgeführt durch
v1.0	Erstellung der Endversion	Fabian Kraus

Inhaltverzeichnis

I.	Kurze Darstellung	5
I.1.	Aufgabenstellung.....	5
I.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
I.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
I.4.	Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand	7
I.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	7
II.	Eingehende Darstellung	9
II.1.	Verwendung der Zuwendung im Einzelnen und erzielte Resultate	9
II.1.1.	Verwendung der Zuwendung.....	9
II.1.2.	Resultate des Forschungsvorhabens.....	9
II.2.	Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	38
II.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	38
II.4.	Darstellung des voraussichtlichen Nutzens.....	38
II.5.	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	39
II.6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	39
III.	Erfolgskontrollbericht.....	40
III.1.	Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen	40
III.2.	Wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	40
III.3.	Fortschreibung des Verwertungsplans.....	42
III.4.	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben	43
III.5.	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer.....	44
III.6.	Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung	44
IV.	Berichtsblatt	45
V.	Literatur.....	47

I. Kurze Darstellung

I.1. Aufgabenstellung

Durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wird die Phosphor(P)-Rückgewinnung aus Klärschlämmen bzw. Klärschlammaschen für Klärwerke mit einer genehmigten Ausbaugröße ab 100.000 Einwohnerwerten (EW) ab dem Kalenderjahr 2029 gesetzlich vorgeschrieben. Dies betrifft alle sechs Klärwerke, welche von den Berliner Wasserbetrieben (BWB) betrieben werden.

Die vorliegende Studie diskutiert verschiedene Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung mit Blick auf die Vorgaben der AbfKlärV, die Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Ansätze und dient den BWB als Konzeptpapier für eine weitergehende Planung Ihrer Strategie zur P-Rückgewinnung.

Das Kompetenzzentrum Wasser Berlin war für die inhaltliche und administrative Durchführung der Studie verantwortlich. Im Rahmen dieser Studie wurden die folgenden Ziele verfolgt:

- **Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen:** Laborversuche zur Phosphorrücklösung und konzeptionelle Prüfung zweier technischer Verfahren für den Standort Berlin sowie möglicher Alternativen (Aschetransport zu geplanten Standorten einer P-Rückgewinnungsanlage)
- **Phosphorrücklösung aus Schlamm:** Laborversuche zur Phosphorrücklösung aus Mischschlamm mittels saurer Faulung (inkl. nachträglicher Ansäuerung mit Mineralsäuren)
- **Bewertung** beider Ansatzpunkte bzw. der entsprechenden Verfahren hinsichtlich der Erfüllung der Vorgaben der AbfKlärV, sowie Sach- und Kostenbilanz der Ansätze, welche eine Vereinbarkeit mit der AbfKlärV bieten

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben bePhor (Konzeptphase) wurde im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme "Regionales Phosphor-Recycling" (RePhoR) im Rahmen des Förderprogramms "Forschung für Nachhaltige Entwicklung (FONA3)" durchgeführt.

Durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) müssen Betreiber der Klärwerke bis 2023 Konzepte vorlegen, welche die Klärschlamm Entsorgung und Phosphorrückgewinnung zukünftig rechtssicher gewährleisten. Ein Ansatz ist hierbei die Phosphorrückgewinnung aus Schlamm, ein anderer Ansatz die Phosphorrückgewinnung aus Asche nach einer Klärschlammmonoverbrennung. Im Rahmen von bePhor (Konzeptphase) sollen beide Möglichkeiten evaluiert werden, sodass aus den Erkenntnissen eine Strategie für die BWB abgeleitet werden kann. Beide Ansätze, deren technische Machbarkeit, deren Rechtsicherheit mit Blick auf die AbfKlärV und deren Kosten werden durch eine Reihe von Randbedingungen beeinflusst, welche im Vorhaben bePhor spezifisch vor dem Hintergrund gegebener Infrastrukturen und Planungen der Berliner Klärwerke diskutiert wurden.

Tatsächlich wurden noch keine Verfahren für die Rückgewinnung aus Asche großtechnisch umgesetzt, sodass für die Bewertung auf Schätzungen, Literaturdaten und Daten von Pilotanlagen zurückgegriffen werden musste. Bezüglich der P-Rückgewinnung aus Schlamm wurden ebenfalls noch keine Verfahren

umgesetzt, die die Vorgaben der AbfklärV sicher erfüllen. Die vorliegende Studie setzt diese Erkenntnisse und eigene Forschungsergebnisse durch Versuche in den Berliner Kontext.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

bePhor (Konzeptphase) startete am 01.02.2019, zwei Auftaktgespräche fanden mit den BWB bereits am 16.01. und 24.01.2019 statt, um zum offiziellen Projektstart arbeitsfähig zu sein.

Die Durchführung des Forschungsvorhabens folgte im Wesentlichen den im Projektantrag beschriebenen Arbeitspaketen. Jedoch verzögerten sich durch äußere Randbedingungen die praktischen Arbeiten leicht, sodass letztlich die Arbeitspakete parallel bearbeitet wurden.

Der erste Projektmonat (02/19) diente der Datenerfassung, Kontaktaufnahme mit dem Klärwerks-Personal, sowie der Besprechung der Monitoring-Kampagne mit dem BWB-Zentrallabor und den Klärwerks-Laboren. Zudem wurden die Versuche für die Phosphorrücklösung aus Mischschlamm geplant.

Über den zweiten (03/19), dritten (04/19) und teilweise vierten (05/19) Monat wurde die Monitoring-Kampagne der Primär-, Überschuss-, Misch-, Faul- und der entwässerte Klärschlämme, sowie der Zentratschlamm durch die BWB-Labore durchgeführt. Zudem wurden im zweiten Projektmonat (03/19) erste Testversuche zur Phosphorrücklösung aus Mischschlamm durchgeführt und Rücksprachen mit dem Klärwerks-Personal zwecks der Messdaten und Interpretation gehalten.

Im dritten Projektmonat (04/19) wurden Vorversuche zur Phosphorrücklösung aus Mischschlamm, sowie erste Versuche zur Phosphorrücklösung aus Asche durchgeführt. Auf Basis vorläufiger Messdaten und der Daten der Jahre 2017 und 2018 wurden erste Schätzungen über das Rückgewinnungspotential der Berliner Klärschlämme bzw. Klärschlammaschen vorgenommen und eine erste grobe Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Ascheverfahren erstellt. Diese Ergebnisse wurden auf einem Projekttreffen mit den BWB präsentiert.

Im vierten (05/19) und fünften (06/19) Projektmonat wurden die Hauptversuche zur Phosphorrücklösung aus Mischschlamm, sowie weitere Versuche zur Phosphorrücklösung aus Asche durchgeführt. Die Abschätzungen aus den Vormonaten wurden verfeinert und um die zukünftige Erweiterung der Klärwerke durch eine Flockungsfiltration ergänzt. Zudem wurden durch ein Screening mögliche Standorte des Chemiesektors bezüglich überschüssiger Säure- bzw. Laugeproduktion identifiziert, um ggf. für ein Ascheverfahren notwendige Chemikalien günstig einzukaufen. Für die Ascheverfahren wurde eine detaillierte Sach- und Kostenbilanz, angepasst auf die Berliner Randbedingungen, aufgestellt und die jeweiligen Investitions- und Betriebskosten abgeschätzt. Die Ergebnisse wurden auf einem weiteren Projekttreffen mit den BWB Ende Juni präsentiert. Auf diesem Treffen wurde ersichtlich, dass eine Phosphorrücklösung aus Schlamm, ohne Zugabe von Säuren, die Vorgaben der AbfklärV nicht sicher auf allen Berliner Klärwerken einhalten kann. Zudem wurde festgestellt, dass auch für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche erhebliche Säuremengen erforderlich sind, sodass die Entscheidung getroffen wurde, sich unter den gegebenen Umständen mit den derzeit zur Verfügung stehenden sehr chemikalienintensiven Verfahren nicht um ein Umsetzungsprojekt im RePhoR-Vorhaben zu bewerben.

Der sechste und letzte (07/19) Projektmonat diente der Interpretation der Versuche, der Verfeinerung der Sach- und Kostenbilanzen, sowie der Durchführung letzter Versuche. Zudem wurde dieser Schlussbericht verfasst.

Nach der Sommerpause (nach Projektabschluss) ist ein Abschlussworkshop mit den BWB und Vertretern der Berliner Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz geplant, in dem die Projektergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

I.4. Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Das KWB konnte für die anstehenden Aufgaben an bereits vor dem Projekt vorliegende Erfahrung anknüpfen:

- Eine umfangreiche Studie „Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung“, welche das KWB im Jahr 2019 für das Umweltbundesamt erstellte (Kraus et al., 2019).
- Eine Studie der „Phosphorpotenziale im Land Berlin“ welche das KWB im Jahr 2014 für die Berliner Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt erstellte (Kabbe et al., 2014).
- Zahlreiche weitere nationale und europäische Projekte im Bereich Klärschlammbehandlung und Phosphorrückgewinnung und –recycling

Zudem standen die BWB dem KWB unterstützend zur Seite und konnten durch langjährig bestimmte Messdaten und die Vorplanung verschiedener Maßnahmen das KWB unterstützen.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben war als Einzelvorhaben durch KWB konzipiert. Die BWB stellten den einzigen assoziierten Projektpartner dar. Zwischen dem KWB und den BWB fand ein aktiver Austausch statt. Zudem wurden die Versuche zur Phosphorrücklösung aus Mischschlamm im BWB-Klärwerk Waßmannsdorf und die Analysen, sowie die Rücklösungsversuche zur Klärschlammmasche im Klärwerkslabor Waßmannsdorf durchgeführt.

Im Rahmen des Projektes wurde kurzfristig ein Auftrag für externe Analytik bzgl. der Klärschlammaschen (Elementar- und Phasenbestimmung) an die Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) gegeben, da diese mit der Möglichkeit des Flusssäure-Aufschlusses und der XRD über Spezialanalytik für Silikat-haltige Materialien wie Klärschlammaschen verfügt.

Zudem gab es einen weiteren Austausch mit verschiedenen Projekten und Stellen:

- Herrn Schneichel, MUEEF Rheinland-Pfalz und der DPP e.V. zur Klärung der AbklärV hinsichtlich der geforderten Rückgewinnungsraten und der Berechnungsformel
- Austausch mit verschiedenen Akteuren in Nordrhein-Westfalen bei der BEW-Veranstaltung „Novelle der Klärschlammverordnung: Kommunale Klärschlamm Entsorgung vor der Neuausrichtung — Fachtagung am 14. Februar 2019 in Duisburg“

- Austausch und Information bei der BIOFACH am 15.02.19 mit potentiellen Phosphorrezyklat-Anwendern im Ökolandbau
- Austausch mit verschiedenen Akteuren in Brandenburg bei der DGAW-Veranstaltung „Die Zukunft der Klärschlammverwertung in Brandenburg“ am 19.06.2019 in Neuruppin
- Austausch mit dem Abwasserverband Braunschweig – UIP-Projekt „KlärWert“ im Rahmen eines Akteursworkshops mit Klärwerksbetreibern und Landwirten im EU-Projekt NextGen, bei dem es um die Anwendung von recycelten Düngern in der Landwirtschaft ging
- Telefonischer Austausch mit verschiedenen Firmen im Bereich Phosphorrückgewinnung aus Schlamm und Asche

II. Eingehende Darstellung

II.1. Verwendung der Zuwendung im Einzelnen und erzielte Resultate

II.1.1. Verwendung der Zuwendung

Die Zuwendungen wurden am KWB insbesondere für Personalmittel verwendet. Dabei wurden die Arbeitstage grob wie folgt eingesetzt:

- 15 % für die administrative Projektsteuerung, Koordination der Absprachen mit BWB, sowie die Betreuung einer Masterarbeit
- 15 % für die Bilanzierung der Klärwerke, Verfahren und die Kostenschätzung
- 70 % für die Durchführung von Versuchen, Experimenten und deren Planung

Sachkosten fielen vorwiegend für Laborbedarf (insbesondere Küvettentests) an, da das Projekt sehr praktisch ausgerichtet war. Zudem fielen Sachkosten in geringem Umfang für Reisekosten an. Für externe Analysen wurde ein Unterauftrag vergeben.

II.1.2. Resultate des Forschungsvorhabens

Alle sechs Klärwerke weisen einen P-Eliminationsgrad von etwa 95 % auf. Die P-Fracht der Klärschlämme dieser Klärwerke beträgt derzeitig etwa 2.800 t P/a. Berücksichtigt man die Bevölkerungsprognose der Stadt Berlin und bereits geplante Maßnahmen der BWB wie den Bau einer Flockungsfiltration in allen sechs Klärwerken zur weitergehenden P-Elimination, so ist im Kalenderjahr 2030 eine P-Fracht von bis zu 3.100 t P/a im Klärschlamm der sechs Berliner Klärwerke zu erwarten.

II.1.2.1. Untersuchung der Berliner Abwässer und Klärschlämme mit Blick auf das Jahr 2030

Im Projekt wurden durch die Labore der BWB Stichproben von Primär-, Überschuss-, Misch- und Faulschlamm sowie Zentrat (rechtlich: Abwasser) und die Klärschlämme in einem Monitoring vertieft untersucht. Eine Übersicht über die Untersuchungen zu den Klärschlammern gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Überblick über die P-Elimination und Messungen im Klärschlamm

Klärwerk	P-Elimination	Messungen im Klärschlamm (entwässert)					
		n	TR [%]	GV [%]	P _{mittel} [g/kg TS]	P _{min} [g/kg TS]	P _{max} [g/kg TS]
Ruhleben (RUH)	Bio-P + Fe-Salze	9	29	79	19,8	17	22
Waßmannsdorf (WAS)	Bio-P	7	26	69	39,0	37	43
Schönerlinde (SCH)	Bio-P + Fe-Salze	8	24	65	35,6	33	38
Stahnsdorf (STA)	Bio-P + Fe-Salze	7	25	64	38,4	37	40
Münchehofe (MÜN)	Fe-Salze	7	26	60	36,4	35	38
Wansdorf (WAN)	Bio-P	9	21	71	34,2	31	39

Im Folgenden werden die Klärwerke mit Blick auf die Bilanzierung für den Nährstoff P genauer beschrieben:

KW Ruhleben (RUH)

Berlins größtes Klärwerk ist von den Beckenvolumina her als vollständiges Bio-P- Klärwerk ausgeführt. Der Überschussschlamm (ÜS) wird vor der Vorklärung eingeleitet und über diese abgezogen, wodurch es zur Rücklösung von Polyphosphaten im anaeroben Milieu kommt. Daher muss die eigentlich rein biologische P-Elimination durch eine Simultanfällung mit Eisen ergänzt werden. Das Klärwerk weist darüber hinaus zwei Besonderheiten auf: (I) eisenhaltiger Fällschlamm der Oberflächenwasser-Aufbereitungsanlage (OWA) Tegel wird über die Kanalisation nach Ruhleben geführt, wodurch bereits in der Kanalisation P gefällt wird und ein hoher Anteil an partikulär gebundenem Eisen und Phosphat im Zulauf des Klärwerks enthalten ist, was sich letztlich auf den Eisengehalt des Klärschlammes auswirkt. (II) Der Mischschlamm im Klärwerk wird nicht ausgefault, sondern nach Entwässerung direkt vor Ort verbrannt. Daraus ergeben sich hohe Schlammengen und entsprechend geringe P-Gehalte im Klärschlamm, sodass das größte Klärwerk Berlins mit einem P-Gehalt im Klärschlamm von etwa 20 g P/kg TM nur zeitweise bzw. saisonal von der P-Rückgewinnungspflicht nach AbfKlärV betroffen ist. Die P-Rückbelastung des Entwässerungszentrats macht etwa 20 % der P-Zulauffracht aus. Da der Mischschlamm vergleichsweise dünn ist (keine Eindickung), liegt der Ortho-Phosphatgehalt im Zentrat bei etwa 90 mg PO₄-P/L.

Auf dem Standort des Klärwerks befindet sich die Klärschlammverwertungsanlage (KVA) Ruhleben, welche auf die Verbrennung von Rohschlamm mit hohem Glühverlust ausgelegt ist.

KW Waßmannsdorf (WAS)

Berlins zweitgrößtes und neuestes Klärwerk ist ebenfalls als vollständiges Bio-P- Klärwerk ausgeführt und wird z. Z. um zwei Straßen erweitert. Der Einsatz an Fällmitteln zur Simultanfällung ist marginal. Der ÜS wird maschinell eingedickt und mit dem Primärschlamm bei etwa 6 % TM ausgefault. Durch den geringen Einsatz an Fällmitteln kommt es während der Schlammbehandlung zur Rücklösungen von Polyphosphaten in Form von Ortho-Phosphaten, wie auch Gegenionen, z.B. Magnesium. Durch die Bildung von Ammonium in der Faulung kam es zu massiven Struvitinkrustationen in den nachfolgenden Leitungen und Zentrifugen. 2011 wurde daher ein AirPrex-Reaktor zur gezielten Struvitfällung nach der Faulung in Betrieb genommen. Das Struvit verbleibt teilweise im Schlamm und wird teilweise ausgeschleust und bereits jetzt als Dünger recycelt. Die P-Rückgewinnungsrate dieses Systems bezogen auf den Klärwerks-Zulauf liegt bei etwa 3 %. Bemerkenswert ist, dass das Klärwerk trotz der bereits existierenden P-Rückgewinnung oder vielmehr gerade wegen des installierten P-Fällungssystems den höchsten P-Gehalt aller Berliner Klärwerke im Klärschlamm aufweist. Durch das AirPrex-System ist die P-Rückbelastung über das Entwässerungszentrat sehr gering (etwa 1 % der P-Zulauffracht). Der Ortho-Phosphatgehalt im Zentrat liegt i. d. R. bei weniger als 10 mg PO₄-P/L.

Auf dem Standort des Klärwerks soll 2025 eine Klärschlammverwertungsanlage (KVA) mit integrierter Vortrocknung zur Verbrennung von entwässertem Faulschlamm errichtet werden. Damit wird der

komplette Klärschlamm aller Berliner Klärwerke in der KVA Ruhleben und der KVA Waßmannsdorf in Zukunft monoverbrannt.

KW Schönerlinde (SCH)

Das KW Schönerlinde ist von den Becken ebenfalls als vollständiges Bio-P-Klärwerk ausgeführt. Allerdings wird ähnlich wie im KW Ruhleben der ÜS vor die Vorklärung geführt und über diese abgezogen, sodass im Klärwerk ebenfalls simultan mit Eisen-Salzen gefällt werden muss. Der Mischschlamm wird ausgefault und entwässert und momentan überwiegend auf dem Klärwerk getrocknet. Der Trockner soll allerdings spätestens mit Inbetriebnahme der KVA Waßmannsdorf (inkl. Vortrocknung) außer Betrieb gehen. Die P-Rückbelastung des Entwässerungszentrats beträgt etwa 20 % bezogen auf die P-Zulaufkraft, wobei die Ortho-Phosphatkonzentration bei nur 80 mg PO₄-P/L liegt (keine Eindickung).

KW Stahnsdorf (STA)

Das KW Stahnsdorf ist von den Becken ebenfalls als vollständiges Bio-P-Klärwerk ausgeführt. Der Großteil des ÜS wird über die Vorklärung abgezogen, sodass analog zum KW Schönerlinde ebenfalls simultan mit Eisen-Salzen gefällt werden muss. Der andere Teil des ÜS wird eingedickt. Der Mischschlamm wird ausgefault. Über verschiedene Entwässerungszentrate der Eindickung und Entwässerung kann die P-Rückbelastung auf bis zu 30 % bezogen auf die P-Zulaufkraft geschätzt werden. Die Ortho-Phosphatkonzentration des Faulschlammzentrats beträgt etwa 50 mg PO₄-P/L.

Das KW Stahnsdorf ist mittlerweile 88 Jahre in Betrieb und soll perspektivisch in den 2030er Jahren für eine größere Abwassermenge neu errichtet werden. Welche Verfahrenstechnik genau zum Einsatz kommt, ist noch nicht entschieden. Mit Blick auf die P-Rückgewinnung aus Schlamm oder Asche ist ein Vollausbau als Bio-P Klärwerk inklusive ÜS-Eindickung, Faulung und ggf. Struvitfällung analog zum KW Waßmannsdorf einem Klärwerk mit chemischer Phosphorelimination vorzuziehen.

KW Münchehofe (MÜN)

Das KW Münchehofe verfügt im Gegensatz zu den anderen Klärwerken über keine Anaerob-Becken für die biologische P-Elimination, so dass Eisen-Salze in hoher Dosierung zur P-Elimination genutzt werden. Der ÜS wird ebenfalls über die Vorklärung abgezogen, was aber aufgrund der rein chemischen P-Elimination unproblematisch bezüglich der Rückbelastung ist. Der Mischschlamm wird ausgefault und entwässert. Die P-Rückbelastung aus dem Faulschlamm ist mit wenigen Prozent bezogen auf die P-Zulaufkraft sehr gering, ebenso wie die P-Konzentration im Faulschlammzentrat (< 10 mg PO₄-P/L).

KW Wansdorf (WAN)

Das KW Wansdorf ist als vollständiges Bio-P-Klärwerk ausgeführt und verfügt wie das KW Waßmannsdorf über eine ÜS-Eindickung. Es werden kaum Fe-Salze eingesetzt. Analog zum KW Waßmannsdorf führt diese Betriebsweise zu einer sehr hohen Ortho-Phosphat-Konzentration im Faulschlamm bzw. Zentrat von etwa 300 mg PO₄-P/L. Der Entwässerungsgrad des KW Wansdorf ist mit

etwa 21 % TR eher bescheiden, was möglicherweise auch auf die hohen Ortho-Phosphatkonzentrationen im Schlammwasser zurückgeführt werden kann. Hier bietet sich analog zum KW Waßmannsdorf u. U. die Installation eines AirPrex-Systems mit Struvitfällung an, welches rein aus betriebstechnischen Erwägungen Vorteile bringen könnte. Von einer signifikanten Verringerung des P-Gehaltes des Klärschlammes wäre dadurch nicht auszugehen. Die P-Rückbelastung beträgt etwa 20 % der Zulauffracht des Klärwerks.

Weitere Entwicklung bis 2030

In allen sechs Klärwerken ist eine Flockungsfiltration als weitere Reinigungsstufe in Planung, welche sukzessive bis zum Jahr 2030 in Betrieb gehen soll. Mit dieser sollen partikuläre Stoffe, der gelöste organische Kohlenstoff und Gesamt-P weitergehend aus dem Abwasser entfernt werden, wobei FeCl_3 eingesetzt wird. Aus dieser Stufe ergeben sich zusätzliche Schlammengen, welche im Gegensatz zu Primär-, Misch- oder Überschussschlamm einen sehr geringen Glühverlust von nur etwa 40 % und einen sehr hohen Eisengehalt aufweisen. Auf Basis der Ablaufwerte der Klärwerke für partikuläre Stoffe, den DOC und TP wurden die zusätzlich benötigten Fällmittelmengen für jedes Klärwerk hochgerechnet.

Der Fällschlamm wird je nach Klärwerk an unterschiedlichen Stellen der Abwasserreinigung zugeführt, sodass sich gegebenenfalls Rückkopplungseffekte mit der biologischen Stufe ergeben können. Letztlich ist zu erwarten, dass sowohl Eisen als auch TP in den Schlamm überführt werden. Es ist darüber hinaus anzunehmen, dass sich in allen Klärwerken die P-Rücklösung im Schlamm durch die Implementierung der Flockungsfiltration verringert.

Hinsichtlich der Schlammengen wurde im Folgenden auf die Schlammprognose der BWB zurückgegriffen, da bis zum Jahr 2030 mit einem deutlichen Bevölkerungswachstum für die Stadt Berlin und ihr direktes Umland (BWB Einzugsgebiet) auszugehen ist. Zudem wurden höhere Kapazitäten für das KW Stahnsdorf (als Neubau nach 2030) angenommen.

Prognose der Berliner Klärschlamme und P-Flüsse in 2030

Nach aktueller Planung sollen die Klärschlämme der Klärwerke RUH und WAN in der KVA RUH und die Klärschlämme der anderen Klärwerke in der neuen KVA WAS verbrannt werden. Zudem ist in der neuen KVA WAS die Verbrennung von Fremdschlämmen von Brandenburger Klärwerken nach Maßgabe der freien Kapazitäten vorgesehen: Mangels Prognosen wurden 10.000 t TM/a auf Basis von einzelnen Schlammanalysen mitberücksichtigt. Unter Maßgabe dieser Randbedingungen wurde eine Schätzung der Berliner Klärschlamm- und Aschemengen, sowie der Phosphor-, Eisen- und Calciumkonzentrationen und -frachten für Klärschlämme und Aschen vorgenommen, welche in Abbildung 1 dargestellt ist.

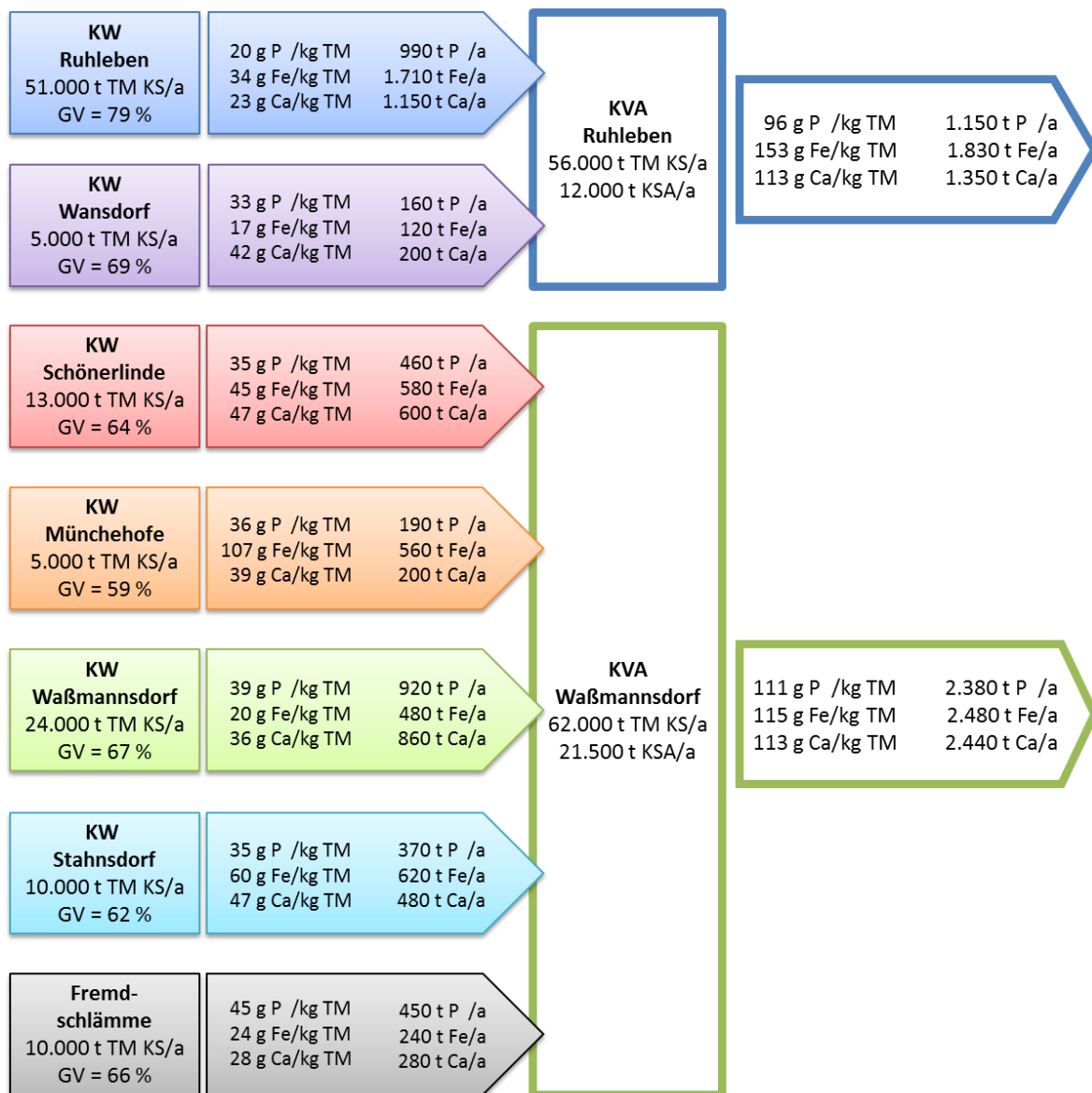


Abbildung 1: Abschätzung von Klärschlämmen und Aschen hinsichtlich Frachten und Konzentrationen für Phosphor, Eisen und Calcium im Jahr 2030

Die unterschiedlichen Betriebsbedingungen der einzelnen Klärwerke wirken sich letztlich auf die Mengen und Zusammensetzung der Klärschlämme und Klärschlammaschen aus. Mit Blick auf eine potentielle P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen ist insbesondere der P-Gehalt der Aschen für eine wirtschaftliche P-Rückgewinnung entscheidend, da von matrixbezogenen Aufwendungen (insb. bzgl. Kapitalkosten, aber teilweise auch Chemikalienkosten), aber von P-spezifischen Erlösen ausgegangen werden kann. Mit Blick auf die verschiedenen Schlämme und die P-Gehalte der Ascheanteile ergibt sich das folgende konzentrationsbezogene Ranking:

- $C_{P, \text{Fremdschlämme}} = 132 \text{ mg P/kg}$
- $C_{P, \text{WAS}} = 118 \text{ mg P/kg}$
- $C_{P, \text{WAN}} = 106 \text{ mg P/kg}$
- $C_{P, \text{SCH}} = 97 \text{ mg P/kg}$

- $c_{P,RUH} = 95 \text{ mg P/kg}$
- $c_{P,STA} = 92 \text{ mg P/kg}$
- $c_{P,MÜN} = 88 \text{ mg P/kg}$.

Fremdschlämme (aus kleineren Klärwerken im Berliner Umland) haben einen höheren aschebezogenen P-Gehalt, da diese geringere Vorgaben hinsichtlich der P-Elimination haben und dadurch geringe Mengen an Fällmittel einsetzen. Auch die Bio-P-Klärwerke Waßmannsdorf und Wandsdorf weisen momentan höhere aschebezogene P-Gehalte auf als oben genannt, welche allerdings durch die Flockungsschlämme voraussichtlich reduziert werden. Es zeigt sich jedoch klar, dass die Bio-P-Klärwerke (auch mit bereits existierender P-Fällung/-Rückgewinnung in Form von Struvit mittels dem AirPrex-Verfahren), die höchsten glühverlustbereinigten P-Gehalte aufweisen (> 100-120 g P/kg Asche). Die Werke mit Bio-P und Simultanfällung weisen P-Gehalte in den Aschen zwischen 90 und 100 g P/kg Asche auf. Das KW Münchehofe mit ausschließlich chemischer P-Fällung weist einen P-Gehalt von weniger als 90 g P/kg Asche auf. Verglichen mit dem bundesdeutschen Durchschnitt von 2014 (Krüger und Adam, 2014) mit etwa 90 g P/kg Asche für Monoverbrennungen, welche ausschließlich kommunale Klärschlämme verbrennen, werden die P-Gehalte der Aschen (insbesondere der KVA Waßmannsdorf) vergleichsweise hoch sein, was die Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnung begünstigt.

Gemittelt über beide Verbrennungsanlagen liegt der P-Gehalt der Berliner Aschen bei etwa 105 g P/kg, der Eisen-Gehalt bei etwa 130 g Fe/kg und der Calcium-Gehalt bei etwa 115 g Ca/kg. Der Silizium-Gehalt kann mit etwa 100 g Si/kg Asche abgeschätzt werden. Die Aluminium- und Magnesium-Gehalte werden mit je etwa 15 g Al bzw. Mg/kg Asche angenommen, wobei die Magnesium-Gehalte der Asche der KVA Waßmannsdorf wahrscheinlich durch das AirPrex-System mit der $MgCl_2$ -Dosierung etwas höher liegen. Die Gehalte an S, K und Na liegen bei etwa 10 oder unter 10 g/kg Asche.

Somit ist um das Jahr 2030 bei beiden Berliner Monoverbrennungen insgesamt von etwa 33.500 t Asche/a auszugehen mit einer P-Fracht von 3.500 t P/a, einer Eisen-Fracht von etwa 4.500 t Fe/a, einer Calcium-Fracht von etwa 4.000 t Ca/a, einer Silizium-Fracht von etwa 3.000-3.500 t Si/a und einer Aluminium- bzw. Magnesiumfracht von je etwa 500 t Al bzw. Mg/a.

Bezüglich der Schwermetallgehalte der Klärschlammaschen wurden Messwerte der BWB für die KVA Ruhleben berücksichtigt. Eine separate Messung der Schwermetall-Gehalte in den Klärschlämmen aller Klärwerke wurde nicht vorgenommen, da es keine konkreten Anhaltspunkte gibt, dass sich die Schwermetallgehalte verschiedener Berliner Klärschlämme stark unterscheiden. Tabelle 2 stellt den Schwermetall-Gehalt der Asche der KVA Ruhleben den derzeitigen und zukünftig geltenden Grenzwerten für Düngemittel gegenüber.

Tabelle 2: Grenzwerte und Schwermetallgehalte der Asche der KVA Ruhleben

Schadstoff	Einheit	DüMV	EU FPR ¹	KSA Ruhleben ²
As	mg/kg TM	40	40	22,0 ± 5,2
Cd	mg/kg P ₂ O ₅	50	60	11,5 ± 2,5
Cr VI	mg/kg TM	2	2	-
Cu	mg/kg TM	900 ³	600 ⁴	2400 ± 360
Hg	mg/kg TM	1	1	0,7 ± 0,4
Ni	mg/kg TM	80	100	52,0 ± 8,7
Pb	mg/kg TM	150	120	82,0 ± 25,0
Zn	mg/kg TM	5000 ³	1500 ⁴	3100 ± 490

Es zeigt sich, dass insbesondere die Mikronährstoffe Kupfer und Zink den Grenzwert bzw. Höchstgehalt um den Faktor 2-3 überschreiten und im Zuge eines P-Rückgewinnungsverfahrens deutlich reduziert werden müssten, wenn die Asche direkt als Dünger genutzt werden sollte.

II.1.2.2. Einordnung verschiedener Phosphorrückgewinnungsverfahren

Im Vorfeld der Verabschiedung der AbfklärV wurde der Begriff „Klärschlamm“ vorwiegend als technischer Begriff als Synonym für Roh- bzw. Faulschlamm oder auch Schlammwasser gedeutet, was letztlich dem Wasserrecht zugeordnet ist und somit nicht durch die AbfklärV tangiert wird. Tabelle 3 zeigt die rechtliche Einordnung verschiedener Aspekte der P-Rückgewinnungsverfahren.

¹ Werte nach EU Fertilising Products Regulation (gültig ab 16. Juli 2022)

² Median ± Standardabweichung

³ Höchstgehalte für Mikronährstoffe nach Anlage 1 Abschnitt 4.1.1

⁴ Grenzwerte, für Böden mit Spurennährstoffmangel sofern die Gehalte an Cu und Zn nicht extra angereichert werden.

Tabelle 3: Rechtliche Einordnung verschiedener Aspekte der P-Rückgewinnungsverfahren

Rechtlicher Geltungsbereich	Wasserrecht	Abfallrecht	Abfallrecht	Abfallrecht
Absatz in der AbfKlärV	Artikel 5 §3 (4)	Artikel 5 §3 (1) Nr. 1 und §3a (1)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 1 und §3b (1)	Artikel 5 §3 (2) Nr. 2
Zielwert nach AbfKlärV	< 20 g P/kg TM	< 20 g P/kg TM <u>oder</u> 50 % Rückgewinnung	80 % Rückgewinnung	Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts
Ansatzpunkt	Schlammwasser, Roh- bzw. Faulschlamm, ggf. entwässerter Schlamm, soweit wasserrechtlich genehmigungspflichtig	Entwässerter und getrockneter Schlamm, soweit abfallrechtlich genehmigungspflichtig, Rechtsbegriff: „Klärschlamm“	Asche oder kohlenstoffhaltiger Rückstand	Asche oder kohlenstoffhaltiger Rückstand
Charakteristika von Verfahren	Extraktion von Phosphat durch Fällung und Abtrennung aus der Flüssigphase	Keine bekannten Verfahren	Extraktion von Phosphat nach saurem Aufschluss aus der Flüssigphase	Umwandlung in eine pflanzenverfügbare Form durch nass- oder thermochemische Behandlung
Verbleib der Schwermetalle u.a. Schadstoffe	Verbleiben überwiegend im Schlamm	-	Separate Abtrennung oder Verbleib im Rückstand	Verbleiben (zu erheblichen Teil) im Produkt
Verfahren bezogen auf Ansatzpunkt	Diverse Fällungsverfahren mit/ohne Vorbehandlung	-	TetraPhos, Ash2Phos, EcoPhos	SeraPlant, AshDec, ggf. Pyreg, EuPhoRe o.ä.
Typische Produkte	Struvit, ggf. Brushit	-	Phosphorsäure, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Pflanzenverfügbare Asche
Nachbehandlung	Konfektionierung ggf. notwendig	-	Direkter Einsatz in der Industrie	Konfektionierung notwendig
Stand der Technik	Großtechnisch, aber i. d. R. kann Zielwert nicht erreicht werden	-	Pilotmaßstab	Pilotmaßstab

Irrtümlich wurden bis Anfang 2019 die Verfahren im Geltungsbereich des Wasserrechtes dem §3a der AbfKlärV zugeordnet. Der §3 (1) Nr. 1 und der §3a werden nach aktuellem Kenntnisstand nicht zur Anwendung kommen, da diesem keine Verfahren zugeordnet werden können. Letztlich ist für den Geltungsbereich des Abfallrechts (d.h. §3 (1) und (2), bzw. §3a und §3b) nach aktuellem Kenntnisstand von einer Formel zur Bestimmung von P-Rückgewinnungsraten als Fracht auszugehen. Für die

Verfahren, welche dem Wasserrecht zugeordnet werden gilt nach §3 (4) jedoch weiterhin alleinig das „< 20 g P/kg TM“-Kriterium.

Mit Blick auf die Berliner Situation konnte zunächst nach dem Ausschlussverfahren eine Eingrenzung der Verfahren vorgenommen werden:

- Eine Phosphorrückgewinnung aus entwässertem Klärschlamm (mit abfallrechtlichem Status) nach AbfKlärV §3 (1) Nr. 1 bzw. §3a wird ausgeschlossen, da es keine bekannten Verfahren in diesem Geltungsbereich gibt.
- Die direkte landwirtschaftliche Verwertung der Asche unter Nutzung des Phosphorgehalts nach AbfKlärV §3 (2) Nr. 2 ist im Hinblick auf die hohen Kupfer- und Zink-Gehalte der Klärschlammasche nicht zu realisieren. Somit wäre eine Schwermetallentfernung erforderlich, da andernfalls das Einhalten der Grenzwerte und dadurch das Rückführen von Phosphaten in die Landwirtschaft nicht gesichert ist.
- Auch eine nass- oder thermochemische Behandlung der Aschen (z.B. AshDec-Verfahren o.ä.), wobei Schwermetalle (u. a. gerade Kupfer und Zink) nur in unzureichendem Maße abgetrennt werden, kann ausgeschlossen werden.

Somit verbleiben Ansätze und Verfahren im wasserrechtlichen Geltungsbereich (nach §3 (4)) und Extraktionsverfahren zur Rücklösung von Phosphat aus Asche (nach §3 (2) Nr. 1 bzw. §3b (1)).

Verfahren im Geltungsbereich des Wasserrechts nach §3 (4):

Aus den Ergebnissen diverser Forschungsprojekte ist ersichtlich, dass eine Phosphatfällung im Faulschlamm oder Zentrat ohne Vorbehandlung des Schlammes nicht zu einer signifikanten Reduktion des Phosphatgehalts führt. Einzig für das KW Ruhleben wäre dieser einfache Ansatz denkbar, da der P-Gehalt ohnehin in etwa 20 g P/kg TM beträgt und durch eine Reduzierung der P-Rückbelastung der P-Gehalt auf < 20 g P/kg TM gesenkt werden könnte.

Zudem ist in jedem Fall für die Reduzierung des Phosphatgehalts eine Fällung im Zentrat vorzunehmen. Durch eine Fällung im Faulschlamm kann nur ein Teil des vormals gelösten Phosphats extrahiert werden. Zwar ist die Fällungseffizienz durch die überproportional molare Dosierung von Magnesium zu Phosphat auch im Faulschlamm relativ hoch, allerdings bilden sich im Schlamm nur in geringem Maße Makrokristalle aus, welche aus dem Schlamm abgezogen werden können. Der Großteil an Mikrokristallen verbleibt im Faulschlamm, sodass eine Fällung im Faulschlamm nicht zu einer Verringerung, sondern eher zu einer Erhöhung des P-Gehaltes im Klärschlamm führt.

Hinsichtlich der Phosphatfällung im Zentrat mit gezielter Vorbehandlung (Rücklösung von Phosphat) gibt es eine Vielzahl von Verfahren i. d. R. speziell für Bio-P Klärwerke:

1. Verfahren mit Autolyse im (teileingedickten) Überschussschlamm und anschließender Eindickung, wobei ein P-reiches Zentrat entsteht (z.B. Wasstrip-Verfahren von Ostara). Die Verfahren wurden bereits großtechnisch umgesetzt.

2. Verfahren mit Hydrolyse im eingedickten Überschussschlamm und anschließender Vorentwässerung, wobei ein P-reiches Zentrat entsteht. Bislang gibt es nur konzeptionelle Überlegungen und Versuche.
3. Verfahren mit saurer Faulung des Mischschlammes und anschließender Vorentwässerung, wobei ein P-reiches Zentrat entsteht. Bislang gibt es nur konzeptionelle Überlegungen und Versuche.
4. Verfahren mit Ansäuerung des Faulschlammes durch Mineralsäuren wobei ein P-reiches Zentrat entsteht. Bekannter Vertreter ist das Stuttgarter Verfahren, welches im Pilotmaßstab umgesetzt wurde.
5. Verfahren mit hydrothormaler Carbonisierung o.ä. im entwässerten Klärschlamm inkl. Ansäuerung und Filtration, wobei ein P-reiches Filtrat entsteht. Bislang gibt es nur konzeptionelle Überlegungen und Versuche.

Zu 1: Die Autolyse im teileingedickten Überschussschlamm (etwa 1,5 % TR) mit anschließender Eindickung erzielt im großtechnischen Maßstab etwa eine Phosphatkonzentration von 200 mg PO₄-P/L was in diesem Kontext zu einer Rückgewinnungsrate von etwa 30 % (Kraus et al., 2019) führt. Nachteil an dieser Verfahrensweise ist, dass sehr große Wasservolumina in einer Struvitfällung behandelt werden müssen. Es ist zu erwarten, dass durch die Rückgewinnungsrate von etwa 30 % der P-Gehalt im Klärschlamm nicht für alle Berliner Klärwerke sicher unter 20 g P/kg TM gesenkt werden kann. Um dieses Kriterium einzuhalten, müsste die Phosphatkonzentration im Zentrat mindestens etwa 300 mg PO₄-P/L betragen.

Zu 2. Die Hydrolyse des eingedickten Überschussschlamm (etwa 7 % TR) wurde im KWB-Projekt E-VENT pilotiert. Es wurde in der Flüssigphase eine Konzentration von etwa 1.200 mg PO₄-P/L festgestellt, was nach anschließender Entwässerung und Fällung in der Flüssigphase einer Rückgewinnungsrate von etwa 30-40 % entspricht. Die Hydrolyse führt auch zu einem verstärkten oTR-Abbau in der Faulung was sich kontraproduktiv auf das 20 g P/kg TM-Kriterium auswirkt, sodass trotz erhöhter Rückgewinnungsrate der P-Gehalt im Klärschlamm ebenfalls nicht unter 20 g P/kg TM gesenkt werden kann. Problematisch wird außerdem die Entwässerung des mit Natronlauge behandelten hydrolysierten Überschussschlammes gesehen, welcher aufgrund der hohen Natriumgehalte nur sehr schlecht entwässert werden kann (Higgins und Novak, 1997).

Zu 3. Die saure Faulung des Mischschlammes stellt einen neueren Ansatz dar, für den bislang keine belastbaren Ergebnisse vorlagen. Daher wurde das Potential dieses Konzepts in Laborversuchen genauer übergeprüft (siehe Kapitel II.1.2.3).

Zu 4. Eine Ansäuerung des Faulschlammes durch Mineralsäuren (4.) auf pH-Werte kleiner pH 4,5 wurde im Vorfeld des Projektes aufgrund der hohen Säureverbräuche und damit verbundenen sehr hohen Betriebskosten ausgeschlossen (Kraus et al., 2019).

Zu 5. Ansätze der Kombination einer hydrothermalen Carbonisierung im entwässerten Klärschlamm inkl. Ansäuerung und Filtration (5.) wurden im KWB-Projekt HTC-Berlin durchgeführt (Remy und Stüber, 2015). Um einen P-Gehalt unter 20 g P/kg TM zu gewährleisten und den P aus der HTC-Kohle herauszulösen bzw. zu desorbieren, muss i. d. R. ein pH-Wert von kleiner pH 2 erreicht werden (Remy und Stüber, 2015). Dies führt trotz der deutlich geringeren Volumina des HTC-Hydrolysats gegenüber dem Faulschlamm zu ähnlichen absoluten Säureverbräuchen wie in (4.) und kann daher ebenso aus Kostengründen ausgeschlossen werden. Zudem führt die HTC zu einer erheblichen Rückbelastung an refraktärem CSB, welche die Ablaufqualität der Klärwerke verschlechtert und die Einhaltung der Ablaufgrenzwerte gefährdet. Somit stellt diese Technik eine Abkehr vom eigentlichen Ziel – der Abwasserreinigung – dar.

Verfahren zur Extraktion von Phosphat aus Asche nach AbfklärV Artikel 5 §3 (2) Nr. 1 und §3b (1)

Für die Phosphatrücklösung aus Asche wurden gemäß Förderantrag das TetraPhos- und das Ash2Phos-Verfahren vertiefend betrachtet. Weitere Verfahren konnten wegen zu hoher Komplexität (verfahrenstechnische Beherrschbarkeit), unzureichender Schwermetallanreicherung oder zu hohen Chemikalienverbräuchen ausgeschlossen werden.

TetraPhos-Verfahren

Beim TetraPhos-Verfahren (siehe Abbildung 2) wird Klärschlamm-Asche in dünner Phosphorsäure (ca. 25 %) im Verhältnis 1 zu 3 bei etwa pH 0,5 aufgeschlossen, wobei Phosphat und Calcium (in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt) zu etwa 90-95 % in Lösung gehen. Aluminium geht zu etwa 50-60 % in Lösung und Eisen nur etwa zu 10-15 %. Um den Transfer von Schwermetallen in Lösung zu verhindern, wird Calciumsulfid zugesetzt (7-15 kg CaS/t Asche), sodass sich für einige Metalle schwerlösliche Schwermetallsulfide bilden. Zusätzlich wird ein spezielles Polymer zur Flockung der Asche zugegeben. Die Asche wird anschließend mit einem Vakuumbandfilter entwässert, wobei die in der Asche verbleibende Phosphorsäure zusätzlich mit Wasser auf dem Bandfilter ausgewaschen wird. Der Trockensubstanzgehalt des Ascherückstands wird mit 60 % angenommen, wobei die Asche sich eher schlecht entwässern lässt und die Länge des Bandfilters für die Entwässerung entscheidend ist.

Auf die Phosphorsäure wird im zweiten Prozessschritt Schwefelsäure (bis zu 250 kg H₂SO₄ (96 %)/ t Asche) zugegeben, wodurch das in der Säure enthaltene Calcium mit dem Sulfat der Schwefelsäure als Gips ausfällt. Zusätzlich wird durch die Schwefelsäure die Protonenbilanz der Phosphorsäure teilweise ausgeglichen. Der Gips wird anschließend ebenfalls über einen Vakuumbandfilter entwässert, wobei ein relativ hoher Trockensubstanzgehalt von etwa 90 % angenommen werden kann. Jedoch verbleibt auch hier etwas Restsäure im Gips, sodass sich durch die P-Verluste insbesondere in die Asche und in den Gips vermutlich P-Verluste von über 20 % bezogen auf den P-Gehalt der Asche ergeben.

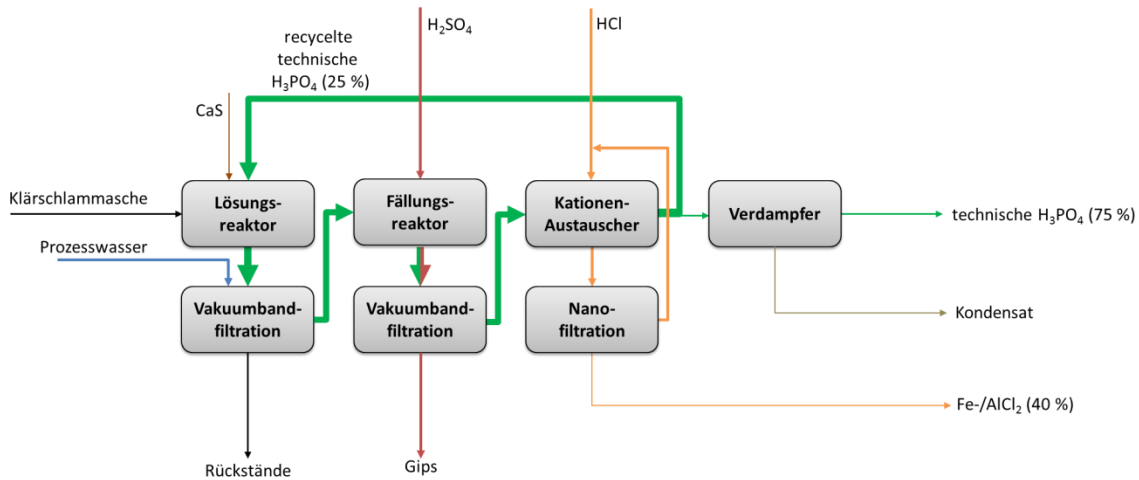


Abbildung 2: Schematisches Fließbild des TetraPhos-Verfahrens

Die resultierende Phosphorsäure wird in einen Kationenaustauscher gegeben, um Eisen bzw. Aluminium abzutrennen. Dieser wird mit Salzsäure (ca. 230 kg HCl (30 %)/t Asche) regeneriert. Es entsteht eine mit Eisen- und Aluminiumchloriden angereicherte Salzsäure, welche auf eine Nanofiltration gegeben wird. Dabei wird die Salzsäure (Permeat) von den Eisen- und Aluminiumchloriden (Retentat) getrennt. Die Salzsäure wird wiederum zur Regeneration der Kationenaustauscher genutzt, die Eisen- und Aluminiumchlorid-Lösung soll als Fällmittel in dem Klärwerk Verwendung finden.

Die nun nahezu technische Phosphorsäure soll zum Großteil recycelt und wieder zum Aufschluss der Asche verwendet werden. Ein proportionaler Säureanteil, welcher durch das Phosphat der Asche und die Protonen von Schwefel- und Salzsäure gebildet wurde, wird aus dem Kreislauf ausgeschleust und in einem Verdampfer aufkonzentriert. Es werden etwa 720 kWh thermische Energie/t Asche benötigt. Der Gesamtprozess benötigt zudem etwa 190 kWh elektrische Energie/t Asche. Die Rückgewinnungsrate beträgt nach Einschätzung der Autoren bei dieser Fahrweise etwas geringer als 80 % bezogen auf den P-Gehalt der Asche.

Ash2Phos-Verfahren

Beim Ash2Phos-Verfahren (siehe Abbildung 3) wird Klärschlammasche mit einer Säure (wahlweise Salzsäure) aufgeschlossen, sodass ebenfalls wie beim TetraPhos-Verfahren Phosphat und Calcium (etwa zu 90-95 %), Aluminium (etwa zu 50-60 %) und Eisen (etwa zu 10-20 %) in Lösung gehen. Der Rückstand wird abfiltriert. Anschließend erfolgt eine Neutralisation, bei der Phosphat, Eisen und Aluminium aus der Lösung entfernt und abfiltriert werden. In der Lösung verbleiben Calcium und u.a. die Schwermetalle. Letztere werden separat ausgefällt und abgetrennt werden. Das Abwasser enthält hohe Gehalte an CaCl₂, was bei der Behandlung oder Einleitung zu beachten ist. Die zuvor abgetrennte Festphase aus Phosphat, Eisen und Aluminium wird unter Zugabe von Kalkmilch selektiv in die Bestandteile Calciumphosphat, Eisenhydroxid und Aluminiumhydroxid aufgetrennt. Bei dem

Calciumphosphat handelt es sich um das tertiäre Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, welches als Substitut für Rohphosphat dienen kann.⁵

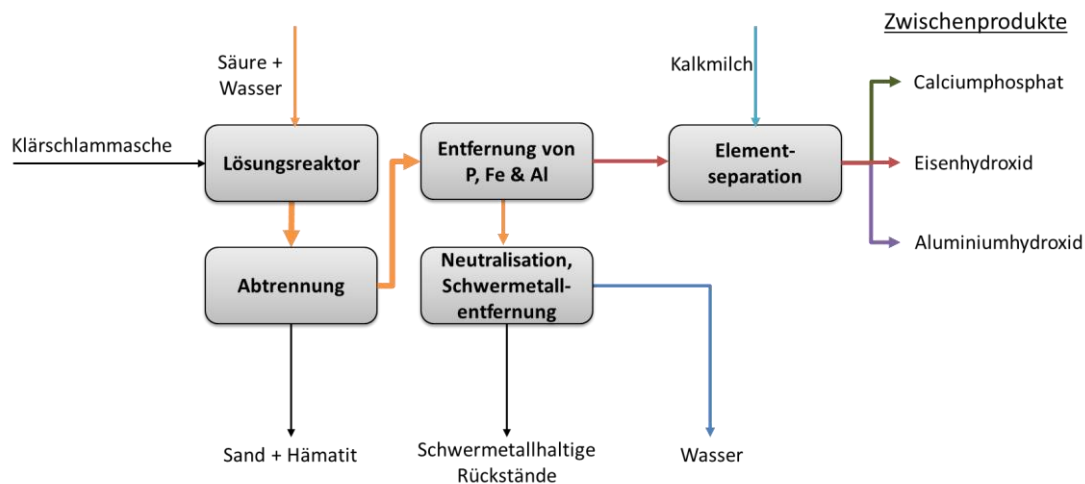


Abbildung 3: Schematisches Fließbild des Ash2Phos-Verfahrens

Zusammenfassung der Extraktion von Phosphat aus Asche

Beide Verfahren sind sehr chemikalien- und insbesondere säureintensiv, da zunächst Phosphorsäure hergestellt wird und hierfür entsprechende Protonen anderer Säuren bereitgestellt werden müssen. Neben den Kosten ist der Transport der Chemikalien, Produkte und Rückstände zu beachten. Konkret wäre durch eine P-Rückgewinnung am Standort Waßmannsdorf für beide Verfahren von ca. 120-140 LKW-Fahrten pro Woche zusätzlich zu den Schlammtransporten auszugehen, wovon es sich bei etwa 20 % der Fahrten um flüssige Gefahrenstoffe (Säuren) handelt. Der Abtransport der Aschen aus Ruhleben und Waßmannsdorf zu einer externen P-Rückgewinnungsanlage würde hingegen nur 50-60 LKW-Fahrten pro Woche ausmachen.

Um die Möglichkeiten der Säurebeschaffung abzuschätzen, wurde zudem eine Recherche durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Kraftwerksstandorte in Berlin-Brandenburg in großem Umfang Branntkalk bzw. Kalkmilch zur Entschwefelung bzw. Entchlorung verwenden und somit keine säurehaltigen Rückstände produzieren, sondern REA-Gips. Die nächsten säureproduzierenden Standorte sind Bitterfeld-Wolfen (DE), Schkopau (DE), Leuna (DE), Police (PL), Glogów (PL), Legnica (PL) und Hamburg (DE), wobei nur teilweise Überschusssäure existiert.

Eine eigene Säureproduktion kann ebenso ausgeschlossen werden, da die KVA RUH ebenfalls über eine Rauchgasreinigung mit Kalkmilch verfügt. Für die zukünftige KVA WAS ist ein ähnliches Verfahren zu erwarten, sodass keine säurehaltigen Abfälle entstehen, welche für eine P-Rückgewinnung genutzt werden könnten. Die Schweflige Säure, welche im Anschluss an die biologische Faulgasreinigung im KW Waßmannsdorf anfällt, ist mengenmäßig nicht relevant. Andere Möglichkeiten der

⁵ Die genauen Details des Ash2Phos-Verfahrens sind den Autoren bekannt, können aber aufgrund eines Geheimhaltungsvertrages zwischen dem KWB und EasyMining aus dem Jahr 2017 nicht in diesem Bericht wiedergegeben werden.

Eigenproduktion sehr schwacher Säuren (wie etwa durch die Sulfatentfernung aus Berliner Trinkwasser) sind z. Z. unzureichend erforscht, um verlässliche Aussagen zuzulassen.

II.1.2.3. Untersuchung der Phosphorrücklösung aus Mischschlamm

Das aus dem Abwasser eliminierte Phosphat wird während der Abwasserbehandlung im Primär- und insbesondere im Überschussschlamm angereichert und gelangt anschließend in die Faulung. Bei Bio-P Anlagen ist ein Teil des Phosphors als Polyphosphat in Phosphat akkumulierenden Organismen (PAO) gespeichert (Seviour et al. 2003). Bei Chem-P Anlagen ist ein großer Teil des Phosphors in anorganischer Form als Eisen- oder Aluminiumphosphat gebunden. Im ersten Teil der Faulung von Mischschlamm entstehen kurzkettenige organische Säuren. Bei Abwesenheit von Sauerstoff nehmen PAO organische Säuren auf und geben Phosphat an die Umgebung ab. Außerdem löst sich ein Teil des im Schlamm befindlichen anorganischen Phosphors bei sinkendem pH-Wert zurück. Sowohl bei Anlagen mit biologischer wie auch mit chemischer P-Eliminierung ist also davon auszugehen, dass der Anteil des gelösten Phosphors zu Beginn der Faulung ansteigt, wobei dieser Effekt bei Bio-P-Anlagen größer ist. Bereits 1994 wurden in Bio-P Anlagen eine Phosphorrücklösung von über 40 % während der Faulung festgestellt (Jardin et al., 1994). Das Zentrat kann anschließend vom Schlamm getrennt und das darin befindliche Phosphat gefällt und zu schadstoffarmem Dünger verarbeitet werden.

Im Zuge des Projektes wurde überprüft, wie hoch die erforderliche P-Rücklösemenge für die Berliner Klärwerke ist, um einen Grenzwert von 20 mg P/kg TM im Klärschlamm einzuhalten. Anschließend wurde mit Mischschlamm des KW Waßmannsdorf und des KW Münchehofe überprüft, welche Phosphormengen sich innerhalb der sauren Faulung zurücklösen lassen und inwieweit sich die Rücklösemenge durch nachfolgende Zugabe von Mineralsäure erhöhen lässt.

Erforderliche Phosphor-Rücklöserate

Der Phosphorgehalt im Klärschlamm muss im Vorfeld um einen gewissen Prozentsatz gesenkt werden, um auf die maximal zulässigen 20 g/kg TM zu kommen. Unter der Voraussetzung, dass eine saure Faulung keinerlei gravierende Effekte auf die nachfolgende Schlammbehandlung hat, setzt sich die relative Entfernung des Phosphors aus den vier Teilschritten der Rücklösung, der Zwischenentwässerung, der Fällung und der Abscheidung zusammen (vgl. Abbildung 4).

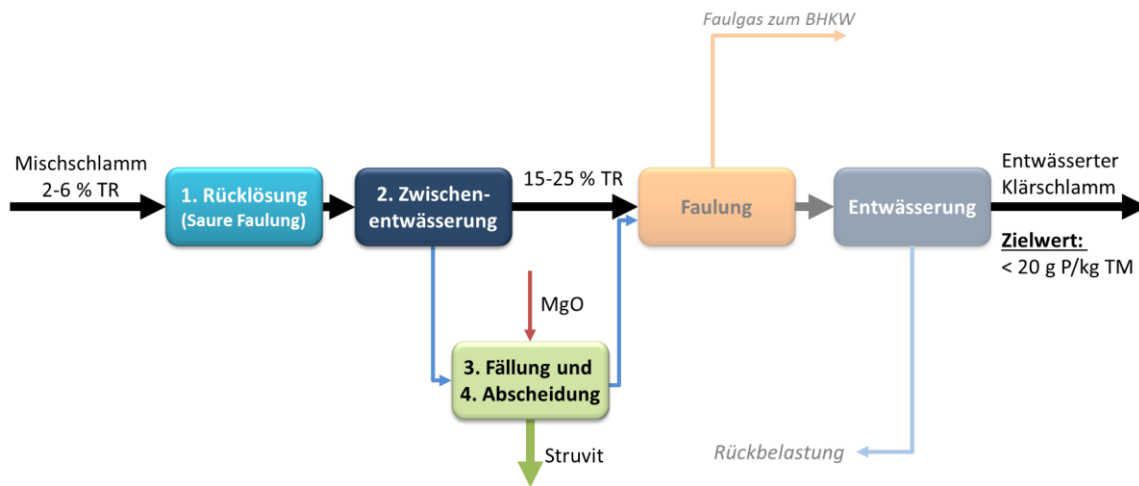


Abbildung 4: Schematisches Fließbild einer P-Rückgewinnung nach einer sauren Faulung

Fällung und Abscheidung finden meist in einem separaten Reaktor statt, bei dem gegebenenfalls Chemikalien zugegeben werden und/oder der pH variiert wird. Die gemeinsame Fällungs- und Abscheideeffizienz liegt bei Fällungen im Zentrat relativ hoch (Kraus et al., 2019). Für die Berechnung der erforderlichen Rücklösemenge wurde eine kombinierte Fällungs- und Abscheideeffizienz von 80 % für alle Klärwerke angenommen. Bei der Zwischenentwässerung nach einer sauren Faulung ist davon auszugehen, dass das Entwässerungsergebnis geringer ist als für Faulschlamm, da bedeutend mehr Phosphat im Schlammwasser vorhanden ist und hohe Phosphatkonzentration einen negativen Einfluss auf die Entwässerung haben (Schimp et al., 2013). Es wurde davon ausgegangen, dass eine Entwässerung auf einen TR von 20 % möglich ist, unabhängig vom TR-Gehalt im Mischschlamm. Somit besitzt jedes Klärwerk eine unterschiedliche Entwässerungs-effizienz, die abhängig vom Eingangs-TR ist. Darüber hinaus unterscheiden sich die P-Gehalte im Schlamm teilweise erheblich.

Das Klärwerk Ruhleben liegt im Mittel bereits unter dem geforderten Grenzwert. Hier reichen geringe Rücklösemengen aus, um gegebenenfalls auftretende Spitzenkonzentrationen abzufangen. In Münchehofe, Schönerlinde und Stahnsdorf müssten 60 – 70 % des Phosphors zurückgelöst werden. In Waßmannsdorf ist die erforderliche Rücklösung aufgrund des hohen TR-Gehalts im Mischschlamm deutlich höher. Die große Spannweite in Wansdorf ist der großen Variabilität in den P-Gehalt im entwässerten Klärschlamm geschuldet. Die meisten Messwerte lagen im Bereich von 34 g P/kg TR, was zu einer erforderlichen P-Rücklösung von 65 % führt.

Tabelle 4: Erforderliche P-Rücklösung in den sechs Berliner Klärwerken während einer sauren Faulung auf Grundlage des P-Gehalt im Mischschlamm (zu Beginn der Faulung), der Entwässerungseffizienz sowie der Fällungs- und Abscheideeffizienz.

Klärwerke	P-Gehalt im Klärschlamm (90%-Intervall)	Mittlerer TR im Mischschlamm	Angenommene Entwässerungseffizienz bei Entwässerung auf 20 % TR	Angenommene Fällungs- und Abscheideeffizienz	Erforderliche P-Rücklösung
	g P/kg TM	[% TR]	[%]	[%]	[%]
Ruhleben	18 – 22	3,35	86	80	0 – 13
Waßmannsdorf	37,4 – 41,8	5,5	76	80	77 – 86
Schönerlinde	35 – 37,7	2,99	88	80	61 – 67
Stahnsdorf	37,4 – 39,7	3,26	87	80	67 – 71
Münchehofe	35,4 – 37,6	3,15	87	80	63 – 67
Wansdorf	27,5 – 40,4	4,97 ⁶	79	80	43 – 80

Versuche

Für die Versuche wurden Mischschlämme aus Waßmannsdorf als Vertreter einer typischen Bio-P-Anlage und Münchehofe als Klärwerk mit der höchsten Eisensalz-Dosierung zur chemischen P-Eliminierung verwendet. Beide Schlämme wurden in kontinuierlich betriebenen Reaktoren mit einer durchschnittlichen Verweilzeit von zwei Tagen gerührt und in zwei Parallelansätzen auf 30 °C bzw. 50 °C erwärmt. Die Verweilzeit wurde zuvor in einem Batch-Experiment mit Mischschlamm aus Waßmannsdorf ermittelt und für den Versuch mit Münchehofener Schlamm übernommen. Einmal am Tag fand ein Schlammaustausch statt, bei dem die Hälfte des Gesamtvolumens (8 Liter) ausgetauscht wurde. Die Reaktoren liefen über eine Dauer von 12 Tagen (6 Verweilzeiten). Anschließend wurde der Schlamm mit Salzsäure zusätzlich angesäuert, um den Effekt einer weiteren pH-Wert-Minderung auf die P-Rücklösung zu untersuchen.

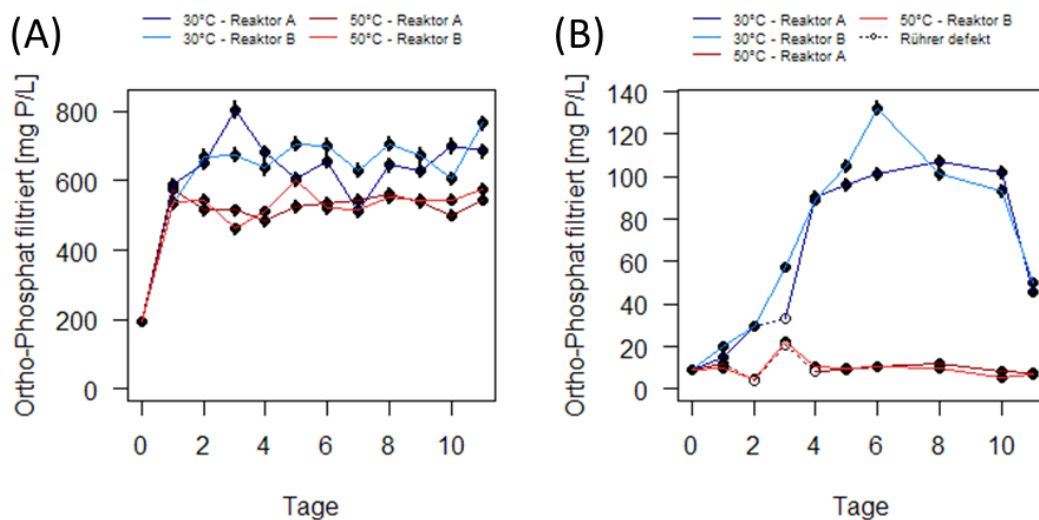
Ergebnisse

Bei dem Bio-P Mischschlamm aus Waßmannsdorf ist bereits nach einem Tag Versuchslaufzeit eine deutliche Erhöhung des gelösten Phosphats zu erkennen (Abbildung 5, A). Innerhalb von 24 Stunden steigt die Konzentration von 200 auf knapp 600 mg PO₄-P/L. Anschließend pendelt sie sich bei einer Behandlung bei 30 °C zwischen 600 und 800 mg PO₄-P/L und bei 50 °C zwischen 500 und 600 mg PO₄-P/L ein. Diese Ergebnisse konnten durch Messergebnisse der BWB in Bezug auf den Mischschlamm in Waßmannsdorf mit einer Standzeit von 8 bis 10 Stunden im Mischschlammbehälter bestätigt werden. Die Ortho-Phosphatkonzentration in diesem Behälter betrug in den letzten 3 Jahren im Mittel etwa

⁶ Für Wansdorf standen keine TR-Messwerte aus dem Mischschlamm zur Verfügung. Es wurde von einer Mischung von 1/3 Überschussschlamm mit 2/3 Primärschlamm ausgegangen

400 mg PO₄-P/L, in Sommermonaten teils über 600 mg PO₄-P/L. Die Ortho-Phosphatkonzentration im Chem-P Schlamm aus Münchehofe ist um ein Vielfaches geringer als in Waßmannsdorf, was zum einen am Fällmitteleinsatz und zum anderen am geringeren TR des Mischschlammes liegt. Die Behandlung im Durchflussreaktor bei 50 °C führte zu keiner Erhöhung. Bei 30 °C stieg die Phosphat-Konzentration nach 4 Tagen Laufzeit auf ein 10-faches der Ausgangskonzentration von 10 auf knapp 100 mg PO₄-P/L an. Anschließend bewegt sich die Ortho-Phosphatkonzentration um einen Wert von 100 mg PO₄-P/L herum. Die letzte Probe, mit der der anschließende Ansäuerungsversuch durchgeführt wurde, wies jedoch aus unbekanntem Gründen wieder eine deutlich geringere Konzentration gelösten Phosphats auf.

Abbildung 5: Zeitlicher Verlauf der Ortho-Phosphatkonzentration im Reaktor mit Mischschlamm der KW Waßmannsdorf



(A) und der KW Münchehofe (B), betrieben bei 30 °C bzw. 50 °C. Die Fehlerbalken zeigen das 95-Perzentil unter Einbezug von Mess- und Verdünnungsfehler an.

Aus den Messwerten zwischen 3 und 11 Tagen Laufzeit wurden Boxplot-Diagramme erstellt, um die Schlämme und den Temperatur-Einfluss miteinander zu vergleichen. In diesem Zeitfenster betrug die durchschnittliche Verweilzeit des Mischschlammes in den Reaktoren mehr als 40 Stunden.

Bei jeder Probenahme wurde neben der gelösten Phosphat-Konzentration auch der Gesamt-Phosphorgehalt gemessen. Im Verlauf der Durchflussversuche war kein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktoren festzustellen, sodass eine Vergleichbarkeit zwischen den Temperatur-Einstellungen gegeben war. Insgesamt schwankte der Phosphor-Gehalt in den Versuchen mit Mischschlamm aus Münchehofe stärker als bei Versuchen mit Schlamm aus Waßmannsdorf.

Für beide Klärwerks-Schlämme führt die Behandlung bei 30 °C zu einer stärkeren Ansäuerung und einer höheren Phosphor-Rücklösung (Abbildung 6, A und B). In Waßmannsdorf werden bei einem mittleren pH von 5,5 ca. 40 – 45 % des Phosphors zurückgelöst. In Münchehofe sinkt der pH im Durchschnitt auf 5,6 und 10 – 20 % des Phosphors werden zurückgelöst. Bei den Versuchen mit einer Temperatur von 50 °C steigt der pH verglichen mit dem Ausgangs-pH hingegen leicht an und es kommt zu keiner signifikanten Rücklösung. Gleichzeitig werden jedoch sehr viele kurzkettige organische Säuren gebildet. Durch den Austausch von den in PAO gespeicherten Polyphosphaten mit organischen Säuren lösen sich deshalb trotz hohen pH-Wertes in Waßmannsdorf 33 – 38 % des Phosphats zurück.

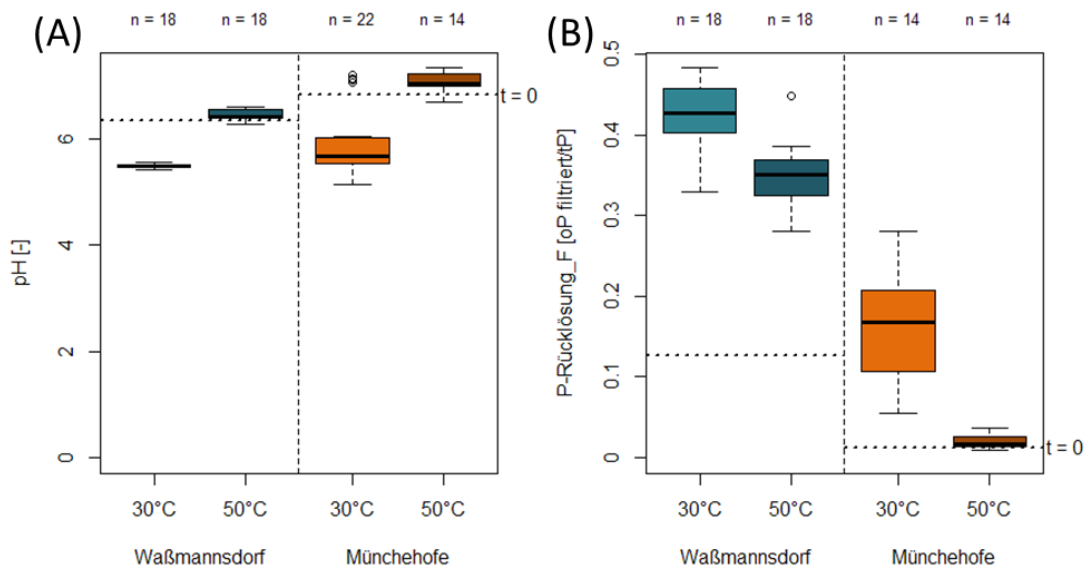


Abbildung 6: Boxplot-Diagramm für pH (A) und die Phosphorrücklösung (B). Die Boxplots setzen sich aus Messwerten zusammen, die in den Reaktoren zwischen einer Laufzeit von 3 und 11 Tagen genommen wurden. Eingezeichnet ist außerdem die Ausgangskonzentration im Mischschlamm (t = 0). (n: Anzahl der Messwerte)

Die Tatsache, dass der pH-Wert in Münchehofe ein sehr wichtiger Faktor für die P-Rücklösung ist, legt eine weitergehende Ansäuerung nahe. Auch in Waßmannsdorf sollte überprüft werden inwieweit sich anorganisch gebundener Phosphor bei weiterer Säurezugabe zurücklöst.

Die Schlammproben, die am Versuchsende nach 12 Tagen entnommen wurden, wurden mit 0,1 mL, 0,5 mL, 1 mL, 5 mL und 10 mL (nur in Münchehofe) 37%iger Salzsäure pro Liter Schlamm versetzt. In Waßmannsdorf führte der Einsatz von 5 mL zu einer Erhöhung der Phosphor-Rücklösung von knapp 40 % auf ca. 50 %. Dieser Wert liegt weit unter den erforderlichen Rücklöserate von 77 – 86 %. Eine ausreichende P-Rücklösung durch zusätzliche zugegebene Säure erscheint deshalb nicht praktikabel, zumal der angesäuerte Schlamm nach der Behandlung weiter anaerob gefault werden soll. In Münchehofe bewirkten 10 mL Säure pro Liter Schlamm eine Rücklösung von 60 %. Dies liegt ebenfalls unterhalb der erforderlichen P-Rücklöserate von 63 – 67 %, um den Grenzwert einzuhalten. (vergl. Tabelle 4). Entsprechende Säuremengen mussten auch beim Stuttgarter Verfahren zugegeben werden, sodass eine Säurezugabe nach einer biologischen Ansäuerung den Säureverbrauch und die Kosten nicht senkt. Zudem ist die Zugabe entsprechender Säuremengen mit Blick auf die Faulung problematisch.

Zusammenfassung Phosphorrücklösung aus Mischschlamm

Mit der sauren Faulung konnten für das KW Waßmannsdorf bis zu 45% und für das KW Münchehofe bis zu 20 % des gesamten Phosphats zurückgelöst werden. Diese Mengen reichen jedoch nicht aus, um die gesetzlichen Vorgaben zum Phosphorgehalt im entwässerten Klärschlamm einzuhalten, die eine Phosphorrückgewinnung aus der Asche überflüssig machen. Lediglich im KW Ruhleben wäre dies wahrscheinlich. Eine weitere Ansäuerung mit mineralischen Säuren nach der sauren Faulung ist aufgrund der hohen Säuremengen unwirtschaftlich. Mit Blick auf die zukünftige Flockungsfiltration und

die damit einhergehende Erhöhung des Eisengehaltes der Schlämme ist davon auszugehen, dass sich unter diesen Bedingungen noch weniger Phosphat in der sauren Faulung zurücklöst.

II.1.2.4. Untersuchung der Phosphorrücklösung aus Klärschlammaschen

Die Klärschlammasche wurde im Projekt mittels XRD-Phasenanalytik untersucht, um die Phasen und deren Wirkung im sauren und basischen Bereich besser zu verstehen. Es zeigt sich, dass die Klärschlammasche sich aus den Phasen Quarz (SiO_2), Hämatit (Fe_2O_3), Whitelockit und Whitelockit-ähnlichen Phasen ($\text{Ca}_9[\text{Fe}/\text{Mg}](\text{PO}_4)_7$), Berlinit (AlPO_4), Anhydrat (CaSO_4) und amorphen Phasen zusammensetzt. Teilweise werden geringe Gehalte an Calcit (CaCO_3) und Branntkalk (CaO) nachgewiesen. Bei Quarz und Hämatit handelt es sich um nahezu unlösliche Festphasen, welche sich extrem langsam im stark basischen Bereich (Quarz) bzw. im stark sauren Bereich (Hämatit) lösen lassen. Bei den anderen Phasen handelt es sich um eher lösliche Festphasen, welche sich in Abhängigkeit von dem pH-Wert bzw. Chemikalienverbrauch lösen lassen.

Im Projekt wurden Ansäuerungs- und Laugungsversuche mit einer Aschecharge von Anfang April 2019 aus Ruhleben durchgeführt. Die Charge wurde mittels Königswasseraufschluss und ICP-OES analysiert. Eine Analyse der Hauptelemente ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Verglichen mit den Messungen der P-Gehalte, welche durch die BWB in den letzten 2 Jahren durchgeführt wurden, handelt es sich eher um eine P-arme Charge.

Tabelle 5: Mittelwerte der Gehalte der Hauptelemente der untersuchten Aschecharge (n = 3)

Element	Al	Ca	Fe	Mg	P	S	Si
g/kg	16,43	99,95	147,43	12,59	86,88	5,55	-

Abbildung 7 zeigt die Phosphat-Rücklösung bei verschiedenen pH-Werten und Säure bzw. Laugemengen. Die Asche selbst wirkt basisch und es stellt sich innerhalb kurzer Zeit in Abhängigkeit vom Asche-Wasser-Verhältnis und der Verweilzeit ein pH-Wert von 9,5 – 11 ein. Dabei kommt es zu keiner signifikanten Rücklösung von Phosphat, Calcium, Eisen oder Aluminium (siehe Abbildung 7 bis Abbildung 9). Lediglich Anhydrat und amorphe Phasen gehen vermutlich in Lösung.

Die Zugabe von Lauge (NaOH) brachte kaum einen erkennbaren Effekt auf die Rücklösung. Theoretisch müssten die Aluminiumphosphate in Lösung gehen und bis zu 30 % des Phosphats gelöst vorliegen (Pinnekamp et al., 2013). Diese Beobachtung konnte nur für extrem hohe Laugemengen bestätigt werden. Durch die Zugabe von Säure (HCl) können in Abhängigkeit von der Menge an Säure eine erhebliche Phosphat-Rücklösung erzielt werden, wobei die Calciumphosphate in etwa bei pH 2 und die Aluminiumphosphate etwas verzögert um pH 1 in Lösung gehen. Mit einer Säuremenge von 0,8 ml HCl (37 %)/g Asche konnte eine ausreichend hohe Phosphat-Rücklösung von knapp über 90 % erzielt werden. Der pH-Wert der wässrigen Lösung mit Asche beträgt dann etwa pH 0,5. Eine etwas geringere Säuremenge könnte mit Blick auf die Vorgaben der AbfklärV bei entsprechend geringen P-Verlusten bis zum Produkt ausreichend sein.

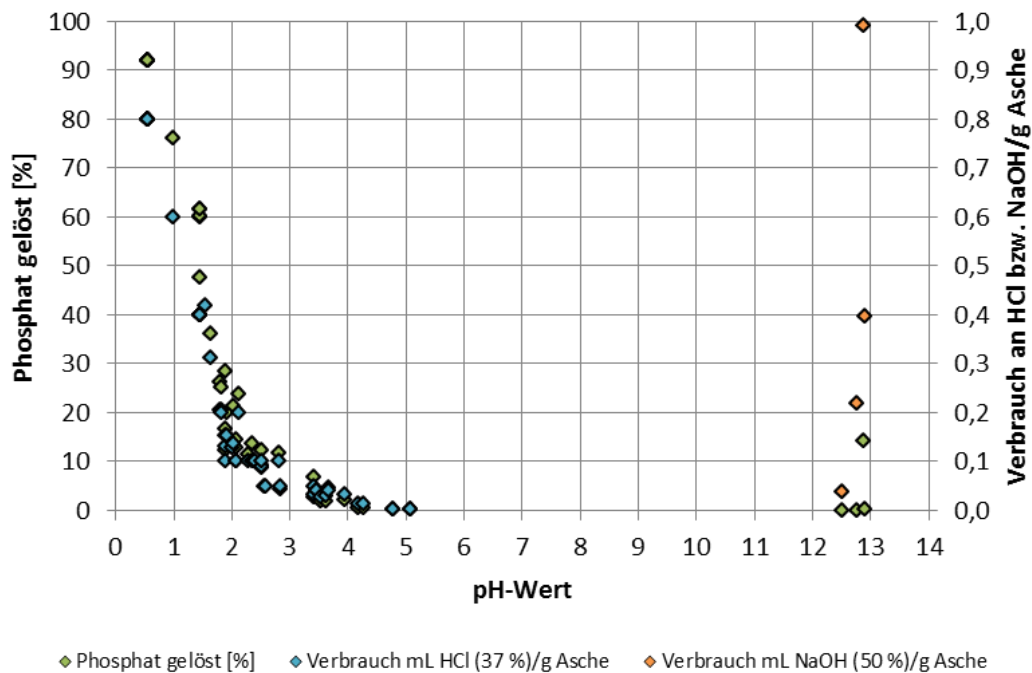


Abbildung 7: Phosphat-Rücklösung aus der Asche in Abhängigkeit des pH-Wertes

Die Rücklösung von Calcium (vgl. Abbildung 8) verhält sich ähnlich zu der Rücklösung von Phosphat, wobei Calcium bei etwas höheren pH-Werten bereits in Lösung geht. Zum einen liegt das an der etwas besseren Löslichkeit von Calciumphosphat gegenüber Aluminiumphosphat im sauren pH-Bereich um pH 1-2. Zum anderen ist zu vermuten, dass bereits bei höheren pH-Werten um pH 2-5 das eher tertiäre Calciumphosphat Whitelockit ($\text{Ca}_9[\text{Fe}/\text{Mg}](\text{PO}_4)_7$) in das Dihydrat des sekundären Calciumphosphats, das Brushit ($\text{CaHPO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) umgewandelt wird, sodass überschüssige Calcium-Ionen zusätzlich in Lösung gehen. In Bezug auf die höchste zudosierte Säuremenge konnte eine nahezu 100 prozentige Rücklösung erzielt werden. Im basischen pH-Bereich löst sich Calcium kaum ($< 10 \%$), da dies nahezu vollständig als tertiäres Calciumphosphat gefällt sein müsste.

Aluminium löst sich im Vergleich mit Calcium und Phosphat etwas verzögert (vgl. Abbildung 9), sodass bei der maximal dosierten Säuremenge in etwa 60 % des Aluminiums in Lösung gingen. Aluminium löst sich im basischen pH-Bereich erst bei sehr hohen Laugemengen, wo Aluminium als $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ vorliegt. Eine Erklärung könnte sein, dass bei geringeren Laugemengen zu wenige Kationen vorhanden sind, sodass keine Ladungsneutralität in der Lösung vorhanden ist.

Eisen (vgl. Abbildung 10) löst sich kaum. Dies liegt an der sehr langsamen Löslichkeitskinetik von Hematit. Mit der maximalen Säuredosierung konnten etwa 12 % des Eisens zurückgelöst werden.

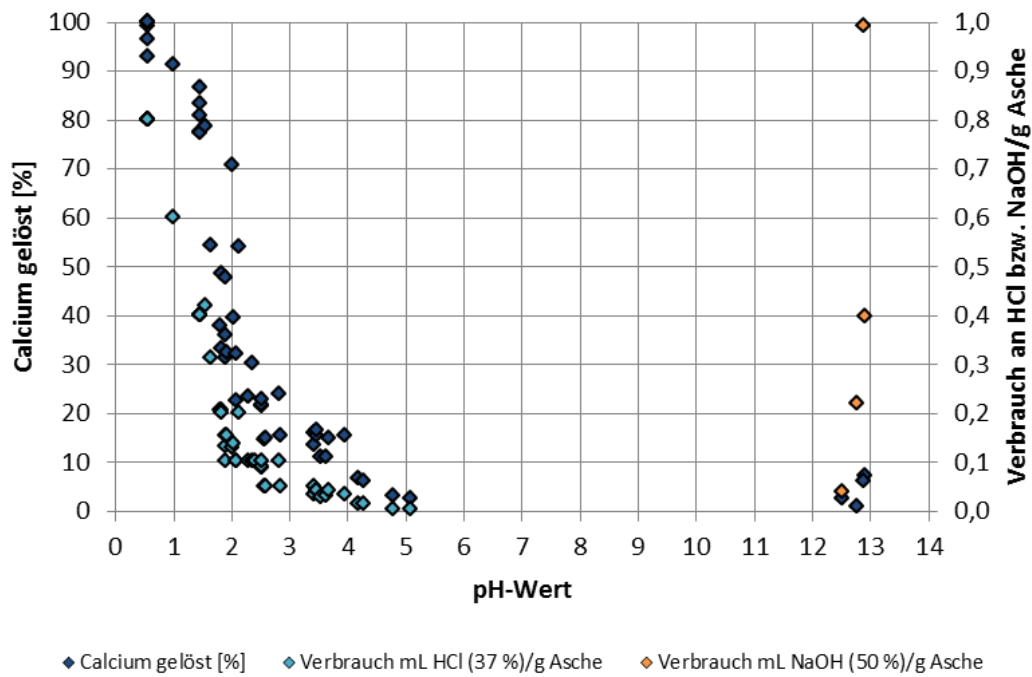


Abbildung 8: Calcium-Rücklösung aus der Asche in Abhängigkeit des pH-Wertes

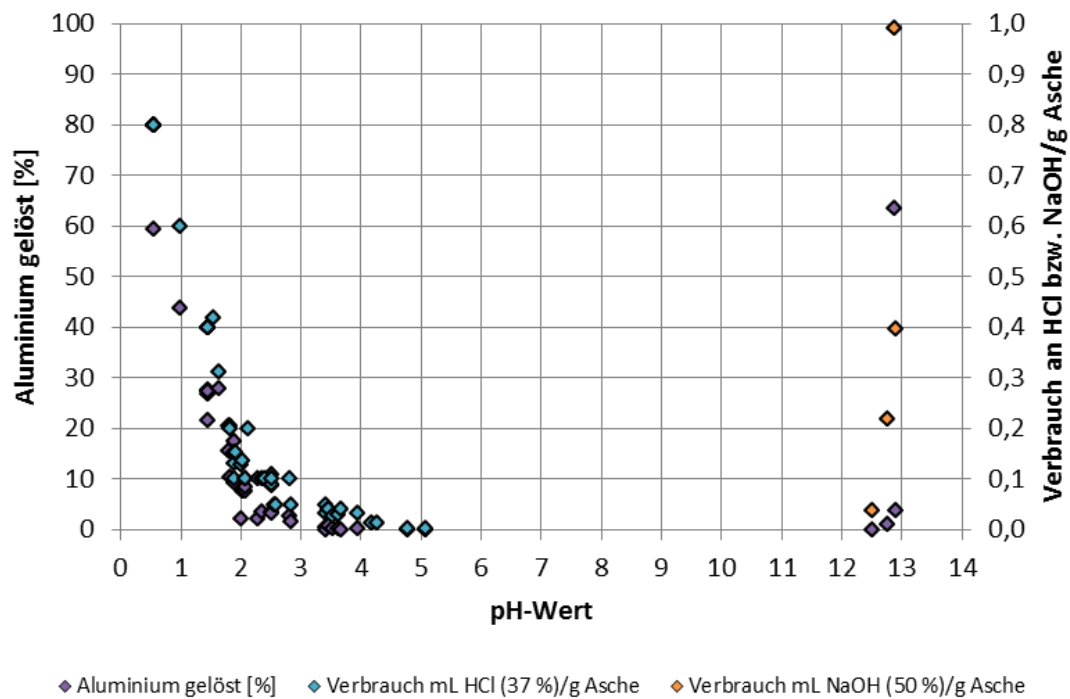


Abbildung 9: Aluminium-Rücklösung aus der Asche in Abhängigkeit des pH-Wertes

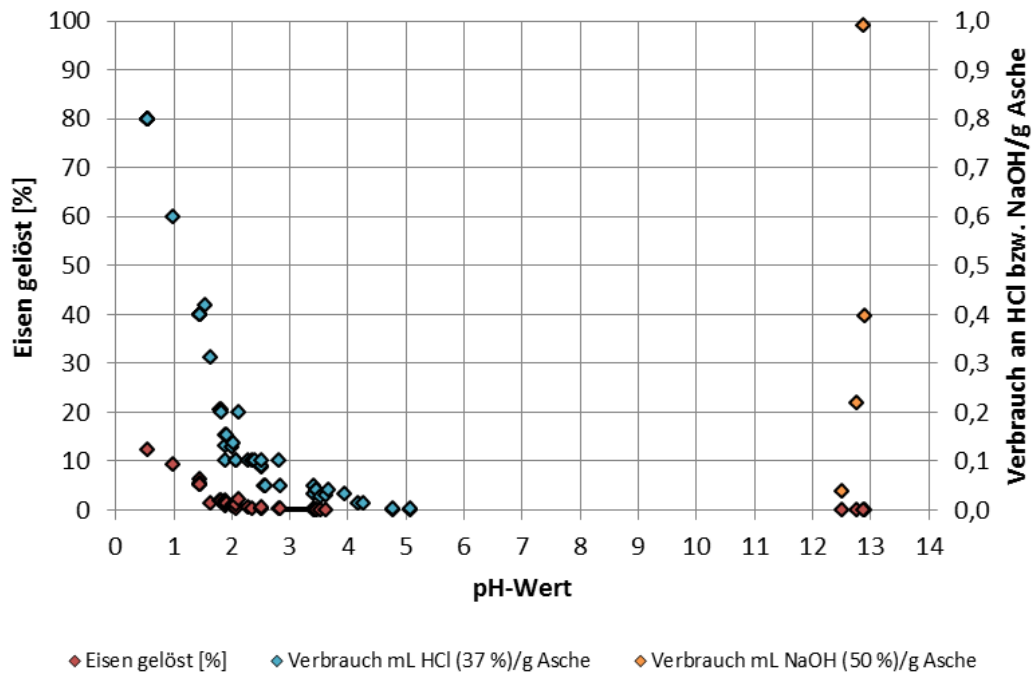


Abbildung 10: Eisen-Rücklösung aus der Asche in Abhängigkeit des pH-Wertes

Letztlich zeigt sich, das Phosphat nur bei entsprechend hohem Säureeinsatz (0,7-0,8 ml HCl (37 %)/ g Asche) und pH-Werten von etwa 0,5 in ausreichender Menge aus der Klärschlammasche zurückgelöst werden kann. Es lösen sich dabei ebenfalls die Sekundärnährstoffe Calcium, Magnesium, Sulfat, Natrium sowie der Primärnährstoff Kalium. Andererseits lösen sich neben Aluminium und z.T. Eisen auch der Großteil der Schwermetalle, welche nicht in das Produkt übergehen dürfen.

II.1.2.5. Diskussion der Untersuchungen

Es konnte gezeigt werden, dass durch eine saure Faulung (welche im weiteren Verlauf nicht optimiert wurde) in Bio-P Klärwerken ohne Zugabe von Säuren etwa 40-45 % des Phosphats zurückgelöst werden könnte. Das entspricht unter den getroffenen Annahmen für die nachfolgende Entwässerung und Fällung einer Rückgewinnungsrate von bis zu 30 % bezogen auf die P-Fracht im Mischschlamm. Diese Rückgewinnungsrate ist vor dem Hintergrund der AbfklärV und dem Erreichen des 20 g P/kg TM-Ziels lediglich für das KW Ruhleben ausreichend hoch.

Mit Blick auf eine mögliche Implementierung eines Verfahrens innerhalb der Schlammbehandlung sind zusätzlich folgende rechtliche Randbedingungen zu beachten:

- Das 20 g P/kg TM-Kriterium limitiert die Möglichkeit, Veränderungen im Klärwerksbetrieb vorzunehmen: Angenommen das Erreichen der 20 g P/kg TM wäre heute mit verfügbarer Technik wirtschaftlich zu erreichen, so stellt eine Umsetzung eines solchen Weges analog zu AbfklärV Artikel 5 §3 (4) eine massive Einschränkung mit Blick auf zukünftige Veränderungen dar. So würde u.a. die Neuinbetriebnahme oder die Verbesserung einer Faulung z.B. durch eine Hydrolyse den P-Gehalt erhöhen, sodass das Kriterium ggf. nicht mehr eingehalten wird. Auch andere vorgelagerte Maßnahmen sowie die Neuinbetriebnahme von

Überschussschlamm-Eindickern an einigen Klärwerksstandorten würde eine sichere Einhaltung des Kriteriums gefährden.

- Die Annahme von Fremdschlämmen in der KVA WAS wird stark eingeschränkt: Sofern die BWB, nach §3 (4) tatsächlich durch eine wasserrechtliche P-Rückgewinnung den P-Gehalt ihre eigenen Klärschlämme aus allen Klärwerken auf unter 20 g P/kg TM senken könnten, würden sie von einer P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche befreit werden. Dies gilt allerdings nur dann, wenn anschließend keine externen Klärschlämme über 20 g P/kg TM, für welche die P-Rückgewinnungspflicht nach wie vor gilt, zusammen mit den eigenen Klärschlämmen verbrannt werden. Das schränkt wiederum die Möglichkeit Fremdschlämme für die KVA WAS anzunehmen stark ein und wirkt sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der KVA WAS aus.
- Vergleichsweise geringe Rückgewinnungsrate und potentielle Produkterlöse: Letztlich ist die Rückgewinnungsrate einer wasserrechtlichen P-Rückgewinnung gegenüber der P-Rückgewinnung aus Asche vergleichsweise gering, was potentiell geringere Produkterlöse zur Folge hat. Allerdings kann zum heutigen Zeitpunkt keinerlei konkrete Aussage über Produkterlöse getroffen werden, sodass dies eher ein sekundäres Kriterium darstellt. Prinzipiell ist durch P-Produkte derzeit und ebenfalls in der Zukunft nicht von hohen Erlösen auszugehen. Potentielle Käufer von P-Produkten wissen, dass Klärwerke dann zur P-Rückgewinnung rechtlich verpflichtet sind, was aus verhandlungsstrategischer Sicht kontraproduktiv ist. Aus diesem Grund ist es essentiell, bei Kostenschätzungen eine entsorgungsbezogene Betrachtung z.B. pro t TM KS oder pro t Asche vorzunehmen und keine produktspezifische Betrachtung wie z.B. pro t P₂O₅, da kein Vergleich mit Marktpreisen herangezogen werden kann.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine wasserrechtliche P-Rückgewinnung nicht zwingend bezüglich der Verfahren oder Rückgewinnungsraten, sondern vielmehr aufgrund des Rechtsrahmens und anderer Überlegungen für die BWB nicht in Frage kommt. Gegebene operative Vorteile im Klärwerksbetrieb sind weitestgehend mit einer Struvitfällung wie dem AirPrex-Verfahren erschöpft. Mit Blick auf die Schlammbehandlung sind deren weitergehende energetische Optimierung und die Reduktion der anfallenden Klärschlammmengen als prioritär einzustufen. Es ist aus rechtlichen und operativen Gründen sinnvoll, die P-Rückgewinnung von diesen Zielen zu entkoppeln und sie somit zwangsläufig aus der Asche vorzunehmen.

Hinsichtlich der Ascheversuche zeigt sich, dass Phosphat aus Klärschlammasche unter Zugabe hoher Säuremengen (ca. 0,8 ml HCl (37 %)/g Klärschlammasche) in ausreichendem Maße zurückgelöst werden kann. Die Sachbilanzdaten anderer Verfahren zeigen vergleichbare molare Mengen an H⁺ pro kg Asche bzw. pro mol P. Somit ist davon auszugehen, dass die Berliner Klärschlammasche für solche Verfahren geeignet ist.

II.1.2.6. Kostenschätzung für TetraPhos und Ash2Phos

Ziel dieses Kapitels ist die betriebswirtschaftliche Betrachtung der in Kapitel II.1.2.2 beschriebenen P-Rückgewinnungskonzepte Ash2Phos (EasyMining) und TetraPhos (Remondis) für den Standort Waßmannsdorf bei Berlin. Dafür werden die jährliche Abschreibung der fixen Investitionsausgaben,

sowie die laufenden Energie-, Material- und Personalkosten berücksichtigt. Die Einnahmen durch P-Produkte, sowie eingesparten Ascheentsorgungskosten werden den oben genannten Kosten als Gutschrift gegenübergestellt.

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.

Kapitalkosten

Die vorliegende Kostenschätzung ist nach AACE Recommended Practice 18R-97 eine Schätzung der Klasse 4, welche als „Machbarkeitsstudien-schätzung basiert auf Wissen der Hauptausrüstung“ eingeordnet werden kann. Die Genauigkeit der Investitionsausgaben einer Klasse 4 Schätzung liegt bei – 30 % bis + 50 %.

Die Schätzung der Investitionsausgaben erfolgt auf Basis der Grundfließbilder der Verfahren, woraus eine Liste der größeren Bauteile abgeleitet werden kann. Die jährliche Kapazität der Anlagen liegt bei 33.500 t Asche, welche in 8.000 Betriebsstunden verarbeitet werden. Die Kosten der einzelnen Anlagenteile sind hauptsächlich aus dem DACE Price Booklet der Dutch Association of Cost Engineers entnommen (DACE, 2019). Zudem wurden jährliche Preissteigerungen anhand des Preisindex „Chemical Engineering Plant Cost Index“ berücksichtigt (Lozowski, 2019). Die Anlagenkosten für beide Technologien sind in Tabelle 6 aufgeführt, die Lebensdauer wird mit 10 Jahren angenommen. Eine Ausnahme stellen die Nanofiltrationsmembran und das Ionenaustauscharz mit einer Reinvestitionszeit von 7 und 2 Jahren dar. Für Gebäude und die alle damit verbundenen Kosten wird eine Lebensdauer von 30 Jahren angenommen. Die Berechnung des Kapitaldienstes erfolgt auf Grundlage eines Zinssatzes von 3 %.

Für die Schätzung der gesamten Investitionsausgaben wird die Zuschlagskalkulation nach (Peters, 2003) durchgeführt. Dabei werden die zusätzlichen Kosten als prozentualer Anteil der Anlagenkosten berechnet und betragen für eine mit flüssigem Medium arbeitende Anlage insgesamt 590 % der Anlagenkosten. Die gesamten Investitionsausgaben sind mit einer gewissen Unsicherheit verbunden, da Fehleinschätzung bei den Anlagenkosten sich durch die Zuschlagsmethode vervielfachen.

Tabelle 6: Gesamte Investitionsaufgaben berechnet nach (Peters, 2003)

	Ash2Phos [Netto-Euro]	TetraPhos [Netto-Euro]
Anlagenkosten	1 200 000	2 700 000
Gesamte Investitionsausgaben	8 000 000	17 000 000
Jährlicher Kapitaldienst	750 000	1 600 000

Betriebskosten

Die vorliegende Betriebskostenrechnung beinhaltet Energie- und Sachkosten sowie Personalkosten. Die Preise wurden durch Gespräche mit Klärwerksbetreibern und Technologieanbietern bestimmt. Es muss beachtet werden, dass die Preise abhängig von Region und Abnahmemenge stark schwanken können.

Der Personalbedarf für die Betreuung der Anlagen beträgt schätzungsweise vier Vollzeitstellen. Zusätzlich entstehen Personalkosten für Verwaltung (+ 20 % des Personalbedarfs), Versand und Verkauf (+ 10 %), Forschung und Entwicklung (+ 5 %) und Overhead (+ 50 %) (Rieckmann, 2019). Es entstehen zusätzliche Entsorgungskosten für den Ascherest, welche den eingesparten Ascheentsorgungskosten gegenüberstehen. Für die P-Produkte werden die Marktpreise angenommen. Inwieweit die angenommenen Marktpreise für die Produkte erzielt werden können, steht zum heutigen Zeitpunkt nicht fest. Nicht enthalten sind Einnahmen durch die Annahme von Fremdasche, Transportkosten (z.B. Aschetransport von Ruhleben nach Waßmannsdorf) und Hilfsmittel, welche zur Entwässerung der Asche benötigt werden.

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 11 werden die Verfahren TetraPhos und Ash2Phos miteinander verglichen. Dabei werden die absoluten jährlichen netto Kosten der P-Rückgewinnungsverfahren aufgeführt und in die Kategorien Strombedarf, Wärmebedarf, Chemikalien, Entsorgung von Ascherückständen, Personalkosten und Kapitaldienst unterteilt.

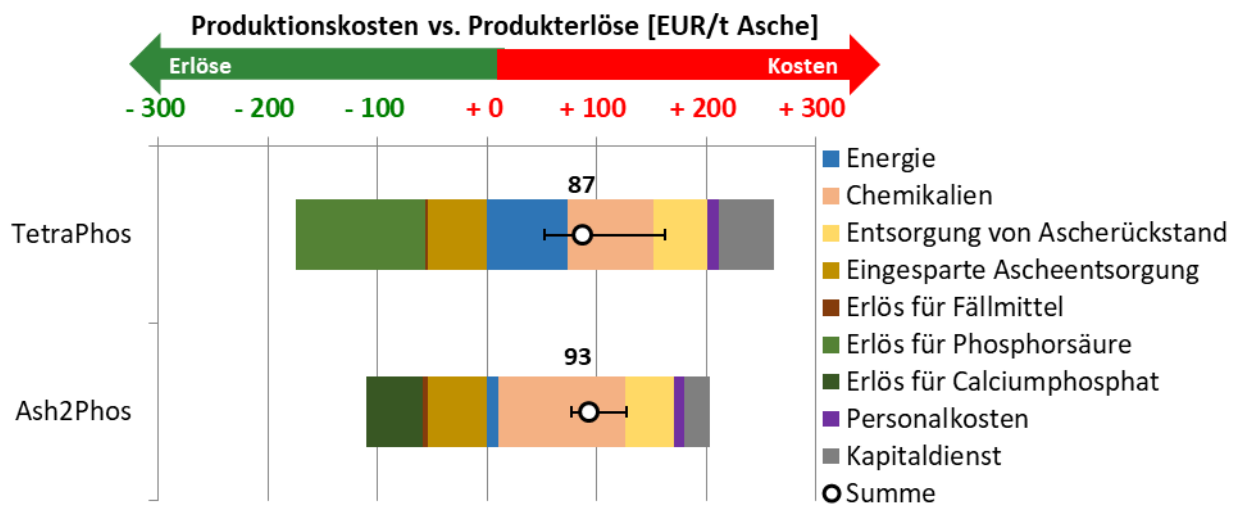


Abbildung 11: Netto-Kosten pro Tonne Asche für den Standort Waßmannsdorf

Den Kosten werden die Produkterlöse und die eingesparte Ascheentsorgung als Gutschrift gegenübergestellt. Die Fehlerbalken stellen die Unsicherheit der CAPEX dar (- 30 % bis + 50 % der Investitionsausgaben). Einleitend kann gesagt werden, dass in dieser Kostenschätzung beide Verfahren einen Nettowert von etwa 90 Euro/ t Asche erzielen. Das TetraPhos-Verfahren hat insgesamt höhere Aufwendungen (etwa 280 Euro/ t Asche) als das Ash2Phos -Verfahren (etwa 220 Euro/ t Asche), allerdings erzielt es auch einen größeren Produkterlös (Phosphorsäure: 120 Euro pro t Asche gegenüber $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 50 Euro pro t Asche).

Für TetraPhos sind die Energie- und Chemikalienkosten mit jeweils etwa 35 % der Gesamtkosten gleichermaßen entscheidend. Im Vergleich dazu, sind beim Ash2Phos -Verfahren die Chemikalienkosten von 60 – 75 % der Hauptkostenfaktor, während Energiekosten kaum eine Rolle spielen (7 %). Die Kapitalkosten belaufen sich auf 50 Euro/t Asche für das TetraPhos und 25 Euro/ t Asche für das Ash2Phos Verfahren.

Die Gutschrift für die eingesparte Ascheentsorgung entspricht in etwa den Entsorgungskosten für den Ascherückstand, weshalb keine Netto-Gutschrift entsteht. Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit der Verfahren ist der Produkterlös, welcher mit etwa 120 Euro/ t Asche bei TetraPhos und etwa 50 Euro/t Asche bei Ash2Phos gegengerechnet werden kann. Da die möglichen Produkterlöse unsicher sind, wird dafür eine Sensitivitätsanalyse des minimalen bzw. maximalen Marktpreises der letzten 10 Jahren durchgeführt (siehe Abbildung 12).

Als Basis-Erlös für Calciumphosphat (wie auch in Abbildung 11 angenommen) wird ein Erlös von 135 Euro/ t angenommen, welcher in Abbildung 12 zwischen 100 Euro/ t und 170 Euro/ t variiert wird. Für Phosphorsäure in Düngemittelqualität (70 %) variiert der Preis zwischen 300 Euro/t und 450 Euro/t bei einem Basis-Erlös von 350 Euro/t.

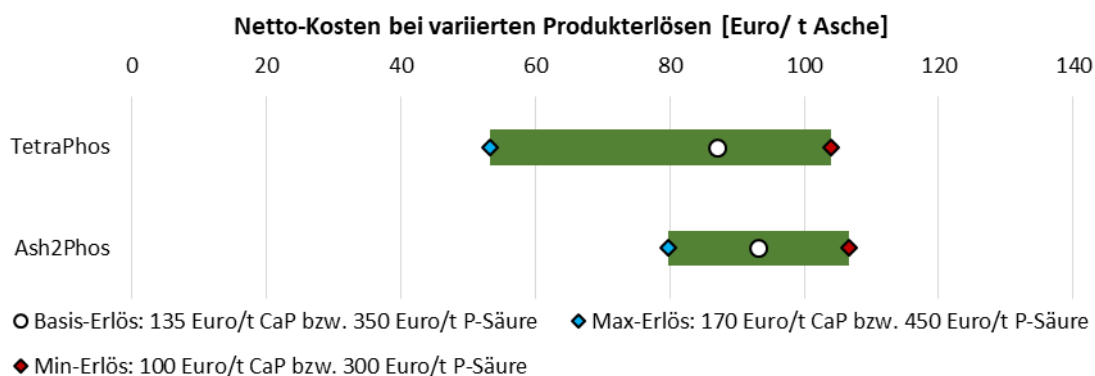


Abbildung 12: Variation der Produkterlöse für 70%ige Phosphorsäure und Calciumphosphat

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Nettokosten stark abhängig von den Produkterlösen sind. Für das Ash2Phos Verfahren liegen die Verarbeitungskosten pro Tonne Asche zwischen 80 und 110 Euro/ t Asche (CAPEX fix ohne Unsicherheit). Beim TetraPhos-Verfahren sind die spezifischen Ascheverarbeitungskosten im großen Maße abhängig vom Produkterlös und liegen zwischen 50 und 105 Euro/ t Asche (CAPEX fix ohne Unsicherheit). Gelingt es dem Anbieter, die Phosphorsäure zu Marktpreisen von technischer P-Säure zu verkaufen, kann beim TetraPhos-Verfahren ggf. ein Netto-Gewinn erwirtschaftet werden, d. h. die Erlöse übertreffen die Kosten. Da dies aufgrund von gesetzlichen Rahmenbedingungen und hohen Qualitätsansprüchen hier für unwahrscheinlich gehalten wird, wurde dieses Szenario in der vorliegenden Kostenschätzung nicht weiter betrachtet.

In Abbildung 13 werden die Nettokosten der Ascheaufbereitungsverfahren mit Nettokosten für die Ascheabgabe an Externe (inkl. P-Rückgewinnung) zu 50, 100 und 150 netto Euro/t verglichen. Die Verfahrenskosten beinhalten die Investitionsausgaben (inklusive Reinvestitionen) sowie die Betriebskosten und Erlöse.

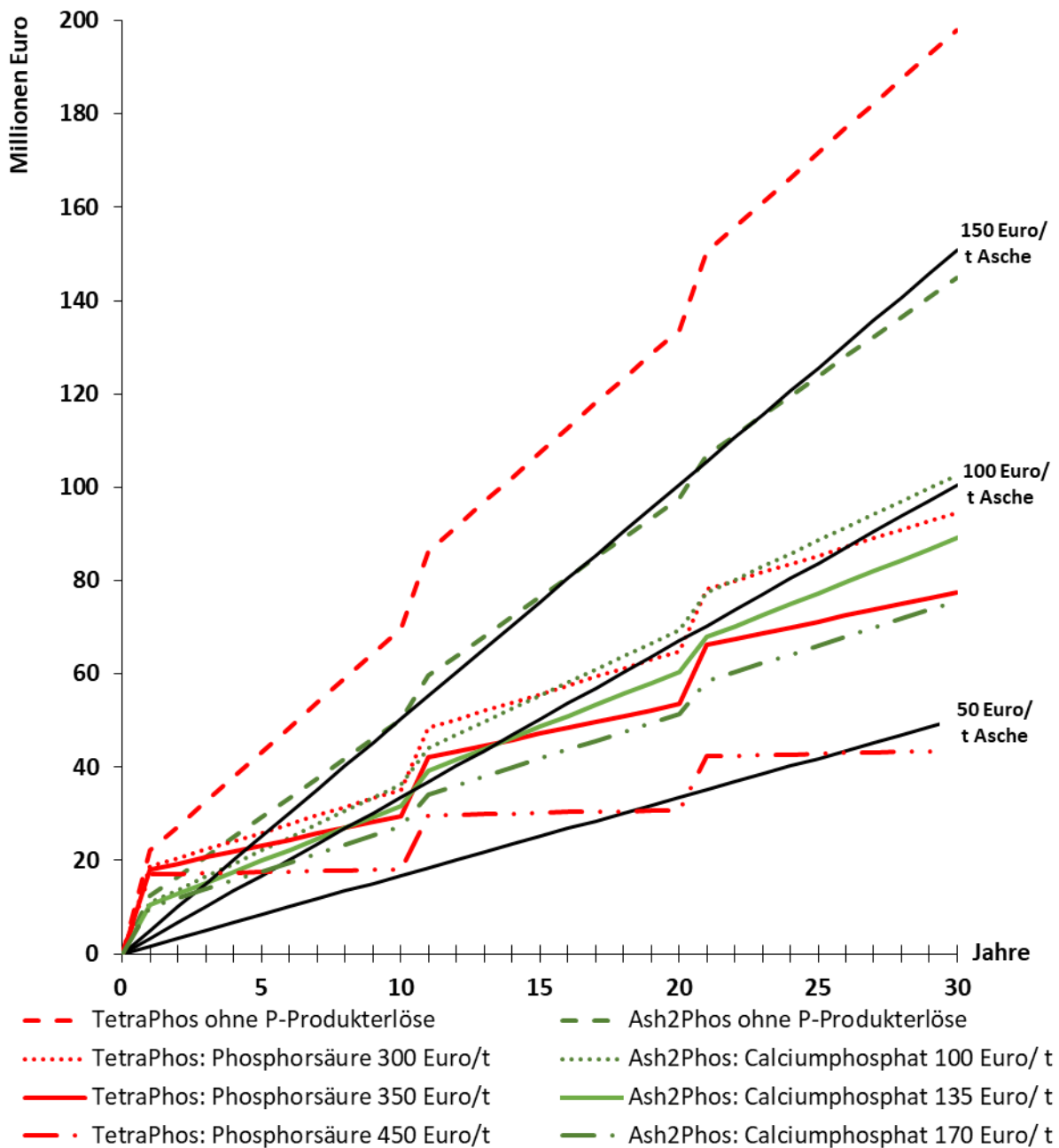


Abbildung 13: Wirtschaftlicher Vergleich von externen Ascheentsorgungskosten und den Rückgewinnungsverfahren TetraPhos und Ash2Phos mit Salzsäure für 33.500 t Asche/ a über 30 Jahre. Dabei werden die spezifischen Entsorgungskosten und P-Produkterlösen (Calciumphosphat und 70%ige Phosphorsäure) variiert.

Für die Umrechnung der Kosten von Brutto- in Netto-Werte, muss beachtet werden, dass Steuern auf Investitionsausgaben, Personal- und Betriebskosten anfallen. Für Produkterlöse müssen die Steuern abgezogen werden, da diese nicht der Anlagenbetreiber bekommt. Produkte die direkt auf der Kläranlage eingespart werden können (wie z.B. Fällmittel) können ggf. als Brutto-Wert gutgeschrieben werden.

Bei einem Ascheentsorgungspreis (ohne Rückgewinnung) von netto 50 Euro/ t Asche erscheint eine eigene Behandlung der Asche als nicht wirtschaftlich. Steigt der Ascheentsorgungspreis auf netto

100 Euro/ t, so erweisen sich TetraPhos und Ash2Phos in einem Zeitraum von 20 Jahren als günstiger, wenn tatsächlich ein Durchschnittserlös (135 Euro/ t $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und von 350 Euro/ t P-Säure) angenommen werden kann. Die Autoren schätzen den Erlös allerdings geringer ein, sodass Nettokosten von etwa 100 Euro/ t Asche für beide Verfahren als realistischer erachtet werden.

II.1.2.7. Schlussfolgerungen der Studie

Im Folgenden sind die wesentlichen Erkenntnisse der Studie zusammengefasst:

- Die P-Gehalte der Berliner Klärschlämme liegen mit der Ausnahme des Klärwerks Ruhleben i. d. R. über 35 g P/kg TM. Der Klärschlamm des Klärwerks Ruhleben liegt bei etwa 20 g P/kg TM.
- Für das Jahr 2030 ist für die BWB eine Produktion von etwa 33.500 t Klärschlammasche pro Jahr zu erwarten, wobei knapp 2/3 der Klärschlammasche in der KVA Waßmannsdorf und 1/3 in der KVA Ruhleben anfällt. Die P-Fracht beider Aschen beträgt etwa 3.500 t P pro Jahr. Der P-Gehalt der Klärschlammasche aus der KVA Ruhleben beträgt etwa 95 g P/kg Asche und der P-Gehalt der Asche aus der KVA Waßmannsdorf beträgt etwa 110 g P/kg Asche. Somit sind die P-Gehalte beider Aschen, im Vergleich zum bundesdeutschen Durchschnitt, relativ hoch.
- Verfahren zur Phosphorrückgewinnung innerhalb der Schlammbehandlung sind ohne den Einsatz von Mineralsäuren nach derzeitigem Kenntnisstand nicht in der Lage, den P-Gehalt im Klärschlamm für alle Klärwerke mit ausreichender Sicherheit auf kleiner 20 g P/kg TM zu senken. Produktspezifisch ist dabei der Säureverbrauch höher als bei den Ascheverfahren. Daher ist eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche anzustreben.
- Die Klärschlammasche kann aufgrund hoher Kupfer- und Zink-Konzentrationen nicht nach düngemittelrechtlichen Bestimmungen direkt verwertet werden. Auch Verfahren welche im Speziellen diese beiden Schwermetalle nicht ausreichend abtrennen sind auszuschließen. Zwei Verfahren, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass schwermetallarme Produkte entstehen, sind das TetraPhos- und das Ash2Phos-Verfahren.
- Beide Verfahren weisen hohe Chemikalien-, insbesondere Säureverbräuche auf. Neben den diesbezüglichen Kosten sind An- und Abtransport von Chemikalien, Produkte und Rückstände bei der Beurteilung zu beachten. Das TetraPhos-Verfahren benötigt darüber hinaus Wärme zum Aufkonzentrieren der Phosphorsäure. Dieser Wärmebedarf beträgt etwa 50 % der Wärmeproduktion der neuen KVA Waßmannsdorf.
- Die Wirtschaftlichkeit beider Verfahren ist extrem von den Produkterlösen abhängig, welche z. Z. relativ unklar sind. Unter der Annahme, dass der minimale Marktpreis der letzten 10 Jahre der Produkte erzielt werden kann, ergeben sich für beide Verfahren am Standort Waßmannsdorf Kosten von etwa netto 100 Euro/ t Asche.

Unter den gegebenen Unsicherheiten ist abzuwarten, wie sich die nun abzeichnenden großtechnischen Umsetzungen beider Verfahren langfristig wirtschaftlich darstellen lassen und insbesondere mit welchen Produkterlösen für die Produkte gerechnet werden kann. So lange hierfür keine verlässlichen Zahlen gegeben sind, ist von einer großtechnischen Umsetzung eines solchen Verfahrens durch die BWB abzuraten.

Eine Direktvermarktung möglicher Produkte an Landwirte erscheint zum jetzigen Zeitpunkt unwahrscheinlich, da die BWB über keinen Marktzugang zum Düngemittelmarkt verfügen. Zudem ist zu beobachten, dass der Düngemittelmarkt sich immer mehr spezialisiert (sog. tailor-made fertilisers) mit spezifischen NPK-Verhältnissen für bestimmte Pflanzen. Einen solchen produktspezifischen Markt können Abwasserentsorger nicht bedienen, sodass die Herstellung eines P-reichen Rohmaterials eher erfolgversprechend erscheint. Als Abnehmer kommen somit entweder Düngemittelvertreiber oder die Düngemittelindustrie in Frage. Für letztere sind neben den Schwermetallgehalten die Matrixelemente Eisen und Aluminium bestimmend, sodass Produkte mit zu hohen Gehalten dieser beiden Metalle vermutlich kaum Abnehmer finden werden. Auch die Beschaffenheit und die Nährstoffkonzentration des P-Rezyklats sind entscheidend. Demnach sollte für eine industrielle Verwendung der Silikat-Gehalt ebenfalls gering sein, da dieses „Füllmaterial“ die Weiterverarbeitung zu nährstoffreichen Düngern limitiert. Gängige Produkte, welche die Düngemittelindustrie einsetzen bzw. vermarkten kann, sind Phosphorsäure, Calciumphosphate und Ammoniumphosphate.

Unabhängig von einer konkreten Umsetzung einer Phosphorrückgewinnung durch die BWB zeigt sich deutlich, dass vorbereitende Maßnahmen in den Klärwerken in Richtung einer verstärkten erweiterten biologischen Phosphorelimination perspektivisch Entsorgungskosten für Asche oder die Kosten der Phosphorrückgewinnung senken können. Einerseits zählt hierzu die Verringerung der P-Rückbelastung ggf. nach der Überschussschlamm- bzw. Faulschlamm-Entwässerung z. B. durch eine Struvitfällung, andererseits auch die separate Überschussschlamm-Eindickung bei Bio-P Klärwerken (Vermeidung möglicher Rücklösung von Ortho-Phosphat in der Vorklärung). Durch entsprechende Maßnahmen können die eingesetzten Fällmittelmengen, und somit auch die Klärschlamm- und Aschemengen, sowie deren Eisengehalte reduziert werden. Bei der Ascheentsorgung ist derzeit von Ascheentsorgungspreisen proportional zur Aschemenge und Produkterlösen proportional zur Phosphatmenge auszugehen, sodass geringere Aschemengen und hohe Phosphatgehalte die Wirtschaftlichkeit begünstigen. Dies kann dazu führen, dass ein externer Ascheaufbereiter pro Tonnage oder pro Phosphat höhere Gebühren für P-arme Aschen und geringere Gebühren für P-reiche Aschen dem Klärschlamm-Ascheentsorger in Rechnung stellt.

Letztlich ist die Entwicklung der nächsten Jahre im Bereich Phosphorrückgewinnung genau zu beobachten, wobei auch ein Augenmerk auf die Synergien mit anderen Stoffkreisläufen (z. B. Produktion säurehaltiger Abfallströme und deren Verwendung zum Aufschluss von Aschen) gelegt werden sollte.

II.2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Tabelle 7 zeigt eine Zusammenfassung des zahlenmäßigen Nachweises des KWB im Projekt bePhor (Konzeptphase).

Tabelle 7: Bescheide und Ausgaben des bePhor (Konzeptphase)

Position	Zuwendungsbescheid [€]	Umwidmungsbescheid [€]	Ausgaben [€]
0812 Beschäftigte E12-E15	49.442,00 €	49.442,00 €	51.204,22 €
0822 Beschäftigungsentgelte	7.200,00 €	7.200,00 €	6.343,41 €
0835 Vergabe von Aufträgen	15.000,00 €	10.000,00 €	9.409,33 €
0843 Sonstige allgemeine Verwaltungsausgaben	14.254,00 €	19.254,00 €	19.784,36 €
0846 Dienstreisen	1.000,00 €	1.000,00 €	193,30 €
Gesamtausgaben	86.896,00 €	86.896,00 €	86.934,62 €

II.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten und die finanziellen Mittel wurden entsprechend den Arbeitspaketen und an die im Verlauf des Projektes erhaltenen Ergebnisse ausgerichtet.

II.4. Darstellung des voraussichtlichen Nutzens

Kompetenzerweiterung:

Als Forschungsinstitution konnte das KWB seine Kompetenz im Bereich Schlammbehandlung, Klärschlamm Entsorgung, Aschebehandlung, Bilanzierung und Kostenschätzung erweitern. Die Ergebnisse sind dazu im Schlussbericht dargestellt.

Förderung von Folgeprojekten:

Aufgrund der im Schlussbericht genannten Randbedingungen wird keine Umsetzungsphase angestrebt. Nichtsdestotrotz ist KWB bezüglich des Themas sehr gut aufgestellt und es zeigt sich, dass KWB durch seine langjährige Forschung am Thema Phosphorrückgewinnung in der Lage ist, Klärwerksbetreiber diesbezüglich zu beraten.

Es wurde deutlich, dass es einen Bedarf für (Asche-)verfahren gibt, welche deutlich geringere Mengen an Säure bzw. Lauge einsetzen als die bislang existierenden Verfahren, da nur so ein wirtschaftlich tragbares und tatsächlich „regionales“ Phosphorrecycling ermöglicht werden kann. Bisherige

Verfahren eignen sich vorwiegend an Standorten, wo diese Chemikalien in hohen Mengen günstig verfügbar sind (Chemie-Parks).

KWB wird daher auch in Zukunft sich um weitere nationale oder europäische Projekte auf dem Gebiet Ressourcenrückgewinnung bemühen und verstärkt auf Synergien zwischen der Rückgewinnung von Phosphor und anderen Nährstoffen, die Kopplung mit anderen Chemikalien- und Stoffkreisläufen, Energieeffizienz und die mögliche Einbindung in bestehende Infrastrukturen erforschen.

Bedeutung für die BWB:

Die BWB gewannen durch die Zusammenarbeit im Projekt für Ihre Klärwerke, Klärschlämme und Aschen spezifische Einblicke über die Machbarkeit und Eignung verschiedener Verfahren. Der Schlussbericht dient den BWB als Hilfestellung für das 2023 einzureichende Konzept.

II.5. Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Es ist davon auszugehen, dass in anderen RePhoR-Projekten Fortschritte erzielt wurden. Diese sind zum jetzigen Stand dem KWB nicht bekannt. Es wurden allerdings keine Fortschritte von anderen Stellen, speziell auf die Berliner Situation erzielt, die den bisher erzielten Ergebnissen des KWB widersprechen bzw. weitergehende Aussagen zulassen.

II.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

Vorträge bzw. Buchkapitel werden zu Teilaspekten im Rahmen der IWA Ressource Recovery Conference am 08.-11.09.2019 in Venedig und im Rahmen der Berliner Klärschlammkonferenz am 04.-05.09.2019 in Berlin veröffentlicht.

III. Erfolgskontrollbericht

III.1. Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen

Die Durchführung des Projekts „bePhor“ der Konzeptphase „Regionales Phosphor-Recycling“ im Rahmen des Forschungsprogramms „Forschung für eine nachhaltige Entwicklung“ des BMBFs, hatte zum Ziel mögliche Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen und Klärschlammverbrennungsrückständen für Berlin und Umgebung wirtschaftlich und fachlich zu bewerten.

Die Arbeiten trugen dazu bei, die heutigen und zukünftigen Schlamm- und Aschemengen von Berlin, sowie deren Zusammensetzung zu prognostizieren. Darauf aufbauend konnten die Machbarkeit verschiedener Verfahren bewertet und einige Verfahren näher betrachtet und andere ausgeschlossen werden.

III.2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Ausführung der Konzeptphase wurde auf die acht im Antrag gestellten Forschungsfragen aufgebaut, welche im Folgenden kurz beantwortet werden. Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse ist in Kapitel II.1.2 zu finden:

- a) Welche Verfahren zur P-Rückgewinnung eignen sich für die Zusammensetzung der Berliner Klärschlämme am besten?

Da eine Einhaltung der AbfklärV mit einer P-Rückgewinnung aus Schlammwasser in allen sechs Klärwerken nach heutigem Stand der Technik in Berlin wirtschaftlich nicht möglich erscheint, muss die P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche erfolgen. Dafür kommen nur Verfahren in Frage, welche Schwermetalle in ausreichendem Maße entfernen (siehe Tabelle 2). Zwei vergleichsweise weit entwickelte und für Berlin geeignete Verfahren sind TetraPhos von Remondis (Großtechnische Anlage im Bau) und Ash2Phos von EasyMining (Großtechnische Anlage in Planung). Beide Verfahren werden zum heutigen Zeitpunkt als geeignet angesehen.

- b) Welche Qualitätskriterien müssen P-Rezyklate erfüllen, damit sie von regionalen Abnehmern in Berlin und Umgebung genutzt werden?

Da höherwertige Verwertungsmöglichkeiten (z.B. im Futtermittelbereich) aufgrund bestehender EU-Gesetze ausscheiden, ist für P-Rezyklate eine Düngemittelqualität nach der deutschen Düngemittelverordnung bzw. der europäischen Fertilising Product Regulation anzustreben. Eine Direktvermarktung an Landwirte erscheint zum jetzigen Zeitpunkt unwahrscheinlich, da die BWB über keinen Marktzugang zum Düngemittelmarkt verfügen. Daher erscheint die Herstellung eines P-reichen Rohmaterials als erfolversprechend. Gängige Produkte, welche die Düngemittelindustrie einsetzen bzw. vermarkten kann, sind Phosphorsäure, Calciumphosphate und Ammoniumphosphate.

- c) Wie lassen sich Verfahren am besten in die schon bestehenden Prozesse in den Klärwerken und Infrastrukturen integrieren?

Da die betrachteten auf einem Klärwerk integrierten Verfahren (Rückgewinnung aus dem Schlammwasser) für Berliner Klärwerke nicht geeignet sind, die AbfklärV einzuhalten, ist eine

direkte Integration dieser in den Klärwerksprozess nicht zielführend. Die nachgeschaltete Rückgewinnung aus Asche ist prinzipiell standortunabhängig. Einerseits ist der Standort Waßmannsdorf naheliegend, da dort zukünftig ein Großteil der Klärschlammasche anfällt und zudem vergleichsweise viel Platz vorhanden ist. Allerdings gestaltet sich auch an diesem Standort der An- und Abtransport von Betriebsmaterial, Nebenprodukten und P-Produkten auf Grund der verkehrstechnischen Anbindung als herausfordernd.

- d) Welche chemischen Reststoffe (Säure/Lauge) sind regional verfügbar und in Bezug auf die P-Rückgewinnung nutzbar?

Der Fokus der Untersuchung wurde auf den Säureverbrauch gelegt, da die basische Rücklösung von Phosphaten aus Asche unzureichend ist. Eine Recherche hat ergeben, dass die Kraftwerksstandorte in Berlin-Brandenburg in großem Umfang Branntkalk bzw. Kalkmilch zur Entschwefelung bzw. Entchlorung verwenden und somit keine säurehaltigen Rückstände produzieren, sondern REA-Gips. Die nächsten säureproduzierenden Standorte sind Bitterfeld-Wolfen (DE), Schkopau (DE), Leuna (DE), Police (PL), Glogów (PL), Legnica (PL) und Hamburg (DE), wobei nur teilweise Überschusssäure existiert.

- e) Welche weiteren Stoffströme wie z.B. Stickstoff, Eisen und Aluminium können im Zuge der P-Rückgewinnung ebenfalls zurückgewonnen werden und wo können sie in der Region genutzt werden?

Im Falle einer wasserrechtlichen P-Rückgewinnung in Form von Struvit könnten neben Phosphor, Stickstoff, ggf. Kalium (in Form von K-Struvit) und teilweise Magnesium zurückgewonnen werden.

Im Falle der P-Rückgewinnung aus Asche produzieren die vorgestellten Verfahren neben einem P-Produkt eine Eisen-/Aluminiumchlorid-Lösung bzw. Eisenhydroxid und Aluminiumhydroxid, welche perspektivisch direkt oder nach weitergehender Aufbereitung auf den Berliner Klärwerken als Fällmittel zur Phosphatentfernung eingesetzt werden könnten. Inwiefern sich diese Lösung oder recycelte Fällmittel für die P-Elimination eignen, müssen weitere Versuche der Verfahrensanbieter zeigen. Das Ash2Phos Verfahren erzeugt zusätzlich einen Ascherest, welcher hauptsächlich aus Silikaten und Hämatit besteht. Hierfür werden durch den Verfahrensanbieter momentan Verwendungsmöglichkeiten in der Bauindustrie gesucht. Das TetraPhos-Verfahren erzeugt Gips, welcher ggf. regional weiterverwendet werden könnte.

- f) Welcher Standort ist für eine nachgeschaltete P-Rückgewinnung geeignet?

Prinzipiell ist neben einem externen Standort (Ascheentsorgung mit P-Rückgewinnung), der Standort Waßmannsdorf denkbar. Jedoch würde sich die Anzahl der LKW-Fahrten durch eine P-Rückgewinnung am Standort Waßmannsdorf mindestens verdreifachen, da neben dem Antransport der Ruhlebener Klärschlammasche, die Entsorgung des Ascherestes und der An- bzw. Abtransport von Chemikalien, dem Endprodukt und Nebenprodukten erforderlich wäre. Konkret wäre durch eine P-Rückgewinnung am Standort Waßmannsdorf von ca. 120-140 LKW-

Fahrten pro Woche zusätzlich zu den Schlammtransporten auszugehen, wovon es sich bei etwa 20 % der Fahrten um flüssige Gefahrenstoffe (Säuren) handelt. Daher wäre im Falle einer P-Rückgewinnung am Standort Waßmannsdorf der Bau einer Umgehungsstraße des Ortes oder sogar ein Bahnanschluss ratsam, welcher als unwahrscheinlich erachtet wird.

Unter diesen Gegebenheiten erscheint ein externer Standort für die Ascheaufbereitung z.B. in einem Chemie-Park, in dem Säuren nicht antransportiert werden müssen, als ratsamer.

g) Welche Lösungen sind am wirtschaftlichsten?

Als Lösung für die Region Berlin sind drei Szenarien denkbar: i) Die Abgabe der Asche (gegen eine Gebühr) an einen Dritten, ii) die Beteiligung an einer Ascheaufbereitung an einem externen Standort oder iii) eine eigene Ascheaufbereitung. Das wirtschaftlichste Szenario ist einerseits stark von den Abgabegebühren und andererseits von den Produkterlösen abhängig. Da sich die Entwicklung der Kostenpunkte nicht voraussehen lassen, ist eine genaue Einschätzung derzeit nicht möglich.

Tendenziell ist eine eigene Ascheaufbereitung um eine Abgabegebühr von 100 Euro/t Asche wirtschaftlich, sofern tatsächliche und ausreichend hohe Produkterlöse erzielt werden können.

h) Welche Genehmigungen sind für eine großtechnische Umsetzung erforderlich?

Da eine großtechnische Umsetzung im Rahmen des RePhoR-Vorhabens nicht geplant ist oder beantragt wurde, wurde dieser Aspekt nicht näher beleuchtet.

III.3. Fortschreibung des Verwertungsplans

a) Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte, die vom ZE oder von am Vorhaben Beteiligten gemacht oder in Anspruch genommen wurden, sowie deren standortbezogene Verwertung (Lizenzen u. a.) und erkennbare weitere Verwertungsmöglichkeiten.

Aus dem Projekt bePhor resultierten keine Erfindungen oder Schutzrechtsanmeldungen.

b) Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) -z. B. auch funktionale/wirtschaftliche Vorteile gegenüber Konkurrenzlösungen, Nutzen für verschiedene Anwendergruppen/-industrien am Standort Deutschland, Umsetzungs- und Transferstrategien (Angaben, soweit die Art des Vorhabens dies zulässt).

Die enge Anbindung des KWB an die BWB als Gesellschafter des KWB und assoziierter Partner sicherte die direkte Übergabe der wesentlichen Erkenntnisse in die strategische Planung der BWB. Die BWB waren durch regelmäßige Treffen, in denen (Zwischen-)Ergebnisse diskutiert wurden, eingebunden und übernahmen die inhaltlich-sachliche Prüfung der durch KWB vorgelegten technischen Dokumentationen.

Zudem wurden die Massenbilanzen der einzelnen Klärwerke durch Daten der BWB ermöglicht. Es wurden Gespräche mit Mitarbeitern auf den Klärwerken geführt, um die Daten zu validieren und zu interpretieren.

- c) Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende (mit Zeithorizont) - u. a. wie die geplanten Ergebnisse in anderer Weise (z. B. für öffentliche Aufgaben, Datenbanken, Netzwerke, Transferstellen etc.) genutzt werden können. Dabei ist auch eine etwaige Zusammenarbeit mit anderen Einrichtungen, Firmen, Netzwerken, Forschungsstellen u. a. einzubeziehen.

Das KWB hat sein Wissen im Bereich Phosphorrückgewinnung aus Klärwerken weiter vertieft und einen sehr guten Überblick über aktuelle deutsche (und europäische) Entwicklungen gewonnen. Dadurch kann sich das KWB auf Beratungsaufträge und weitere Forschungsvorhaben in diesem Bereich bewerben und auf Grund der Erfahrungen qualitativ hochwertige Arbeit liefern. Der Zeithorizont für die Beratungstätigkeit wird zunächst auf 2023 gesetzt, da sich bis dahin die meisten Klärwerke und Verbände für eine Strategie entschieden haben müssen, um rechtzeitig die P-Rückgewinnung durchführen zu können.

Zudem kann das KWB die BWB weiterhin in Bereich P-Rückgewinnung beraten, da besonders berlinspezifische Erkenntnisse gesammelt wurden (Zeithorizont 2023 und darüber hinaus).

Aufgrund der hohen Expertise im Bereich der rechtlichen Rahmenbedingungen und einer detaillierten Verfahrensübersicht über P-Rückgewinnungsverfahren, ist die Mitarbeit des KWBs in Umsetzungsphasen anderer Projekte des gleichen Fördervorhabens bereits angefragt worden.

- d) Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der FE-Ergebnisse.

Das KWB ist ein Forschungsinstitut und wird daher die FE-Ergebnisse weitergeben, aber nicht direkt umsetzen.

III.4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben wurden verschiedene Ansätze bearbeitet, welche nicht unbedingt in dem Zeitraum der Konzeptphase zu einer Lösung geführt haben oder weiterverfolgt werden. Trotzdem haben diese Arbeiten zu wichtigen Erkenntnissen geführt.

- a) Die Versuche zur sauren Faulung und der Möglichkeit der integrierten Phosphorrückgewinnung werden vorerst nicht weiter verfolgt, da diese Verfahren nicht in das Berliner Klärschlamm-Sorgungskonzept passen und voraussichtlich die Kriterien der AbfklärV nicht eingehalten werden können. Dennoch war es wichtig, die Möglichkeit einer integrierten P-Rückgewinnung zu überprüfen, da diese Verfahren vergleichsweise geringe Aufwendungen aufweisen.
- b) Die Versuche mit der Klärschlamm-Asche haben zu keiner konkreten Verfahrensentwicklung geführt. Allerdings wurden einige Erkenntnisse über die Berliner Asche gewonnen, welche weiterverfolgt oder ggf. später genutzt werden können.

III.5. Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer

Der "Hauptnutzer" der Forschungsergebnisse sind die BWB. Deshalb wird im Herbst ein öffentlicher Workshop stattfinden, in welchem die bePhor-Ergebnisse durch KWB vorgestellt und mit allen Anwesenden diskutiert werden.

III.6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die Kostenplanung wurde eingehalten, allerdings gab es eine kostenneutrale Umwidmung von der Position 0835 zur Position 0843, welche genehmigt wurde. Da eine Mitarbeiterin weiterqualifiziert wurde, konnte die wirtschaftliche Bewertung der Verfahren KWB-intern im Rahmen der beantragten Personalausgaben durchgeführt werden. Dieses Geld wurde z.T. für Labormaterialien verwendet, um eigene Versuche zur Phosphorrücklösung aus Asche durchzuführen und somit die Chemikalienverbräuche zu validieren.

IV. Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Schlussbericht Konzepte zur Phosphor-Rückgewinnung und –Recycling aus Klärschlammen und Klärschlammverbrennungsgaschen für Berlin und Umgebung (bePhor) für die Konzeptphase zum Thema Konzeptphase „Regionales Phosphor-Recycling (RePhoR)“		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Kraus, Fabian Conzelmann, Lea Zamzow, Malte	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.07.2019	6. Veröffentlichungsdatum 31.01.2020
	7. Form der Publikation Bericht	
	8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH Cicerostr. 24 10709 Berlin	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
		10. Förderkennzeichen: 02WPR1497
		11. Seitenzahl 44
16. Zusätzliche Angaben		13. Literaturangaben 13
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)		14. Tabellen 7
		15. Abbildungen 13

18. Kurzfassung

Im Rahmen der im Oktober 2017 in Kraft getretenen Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wird ab 2029 für Klärwerke mit einer Genehmigungsgröße ab 100.000 Einwohnerwerten die Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen bzw. Klärschlammaschen gesetzlich vorgeschrieben. Diese Vorgabe betrifft auch alle Berliner Klärwerke. Dazu wurden in bePhor für Berlin und die direkte Umgebung verschiedene Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche und der P-Rückgewinnung aus Schlamm auf den Klärwerken betrachtet.

Schlämme der Berliner Kläranlagen wurden analysiert und einige Versuche zur P-Rücklösung mittels saurer Faulung durchgeführt. Es kann davon ausgegangen werden, dass das in der AbfKlärV geforderte Konzentrationskriterium nicht zuverlässig für alle Klärwerke eingehalten werden kann. Deshalb ist dieses Konzept für die Berliner P-Rückgewinnungsstrategie uninteressant.

Für Klärschlammasche wurden die Verfahren TetraPhos von Remondis und Ash2Phos von EasyMining, als erfolgsversprechend für die Berliner Aschen identifiziert, da diese Verfahren alle relevanten Schermetalle in ausreichendem Maße abreichern. Ob eine eigene Ascheaufbereitung günstiger ist, als die Gebühren für eine externe Aufbereitung zu bezahlen, ist stark von den Chemikalienkosten und den Produkterlösen abhängig. Die Wirtschaftlichkeit kann besser abgeschätzt werden, sobald diese Verfahren großtechnisch in Betrieb gehen, womit innerhalb der nächsten Jahre gerechnet werden kann.

Da die Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit der bestehenden Verfahren heute noch nicht abschließend beurteilt werden kann, wird sich das Kompetenzzentrum Wasser zusammen mit den Berliner Wasserbetrieben nicht auf die anschließende Umsetzungsphase bewerben.

Die Arbeiten und Ergebnisse des KWB werden im vorliegenden Bericht ausführlich erläutert.

19. Schlagwörter

Phosphor, Klärschlamm, Klärschlammasche, Kostenschätzung, Rückgewinnung

20. Verlag

21. Preis

V. Literatur

- DACE, 2019. DACE Price Booklet, 33 ed. Dace, Nijkerk.
- Higgins, M.J., Novak, J.T., 1997. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludge: Laboratory results. *Water Environment Research* 69.
- Kabbe, C., Bäger, D., Mancke, R., 2014. Phosphorpotenziale im Land Berlin. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH.
- Kraus, F., Zamzow, M., Conzelmann, L., Remy, C., Kleyböcker, A., Seis, W., Kabbe, C., Miehe, U., Hermann, L., Hermann, R., 2019. Phorwärts Abschlussbericht: Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung. Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Proman Management GmbH, Umweltbundesamt, Julius Kühn Institut, UBA Texte 13/2019.
- Krüger, O., Adam, C., 2014. Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Umweltbundesamt.
- LAWA, 2005. Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien). Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin.
- Lozowski, D., 2019. The Chemical Engineering Plant Cost Index. *Chemical Engineering*.
- Peters, M.S.T., Klaus D.; West, Ronald E., 2003. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5 ed. McGraw-Hill Higher Education, Singapore.
- Pinnekamp, J., Baumann, P., Cornel, P., Everding, W., Göttlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Londong, J., Meyer, C., Mocker, M., Montag, D., Müller-Schaper, J., Petzet, S., Schaum, C., 2013. Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm - Zweiter Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“. *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 11/2013.
- Remy, C., Stüber, J., 2015. Weiterentwicklung des Klima- und Ressourceneffizienzpotentials durch HTC-Behandlung ausgewählter Berliner Klärschlämme - HTC-Berlin (11443UEPII/2). KWB, Berlin.
- Rieckmann, T., 2019. Methoden zur Ermittlung der Investitionsausgaben und der Produktionskosten im Anlagenbau und der Prozessindustrie, Kostenschätzung in frühen Projektphasen, Berlin.
- Systems, B.F.C., 2019. Beständigkeitstabelle, Ingelfingen.
- Ullrich, G.D.P., T.V.. 2004. *Chemical Engineering Process Design and Economics: A Practical Guide*, 2 ed. Process Publishing, New Hampshire.