

# Nährstoffe und Nährstoffrückgewinnung



VTU

**MONTAN**  
UNIVERSITÄT  
LEOBEN

Ass.Prof. DI Dr. Markus Ellersdorfer

Leitung: Univ.-Prof. Markus Lehner

Mitarbeiter: aktuell ca. 30  
(Lehre, Forschung, Organisation, Technika)

### Forschungsbereiche

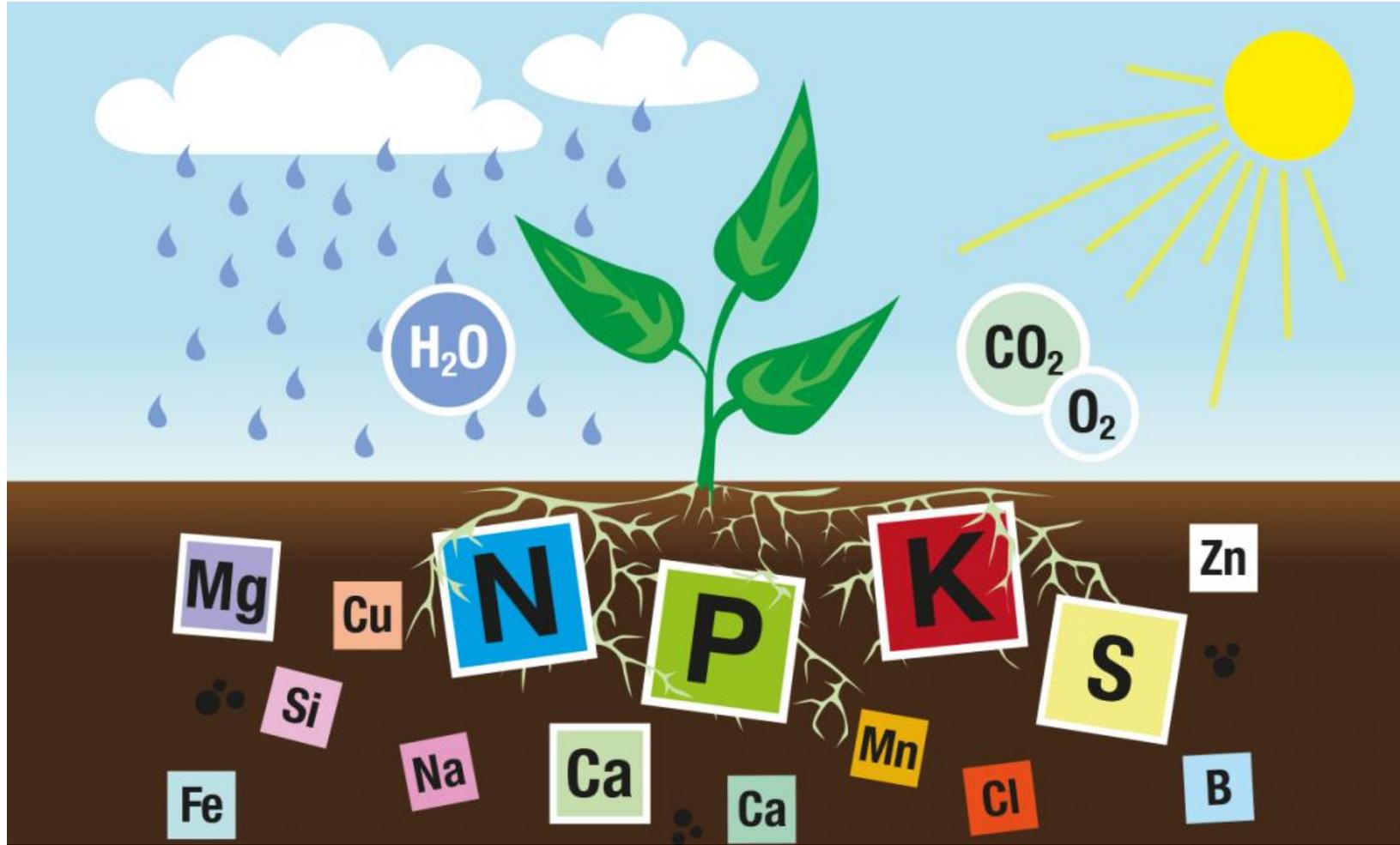
- ▀ Energieverfahrenstechnik (CO<sub>2</sub>-Verwertung)
- ▀ Fluidverfahrenstechnik
- ▀ Metallurgische Verfahrenstechnik
- ▀ **Renewable Materials Processing**

**Biogene Roh- und Reststoffe** und daraus gewonnene Bestandteile als erneuerbare Ressourcen in bestehenden Industrieprozessen einsetzen

Klärschlamm, Abwasser, Gülle, Biogene Reststoffe, Mikroalgen, Bio-CCU, Nährstoffrückgewinnung, Hydrothermalverfahren



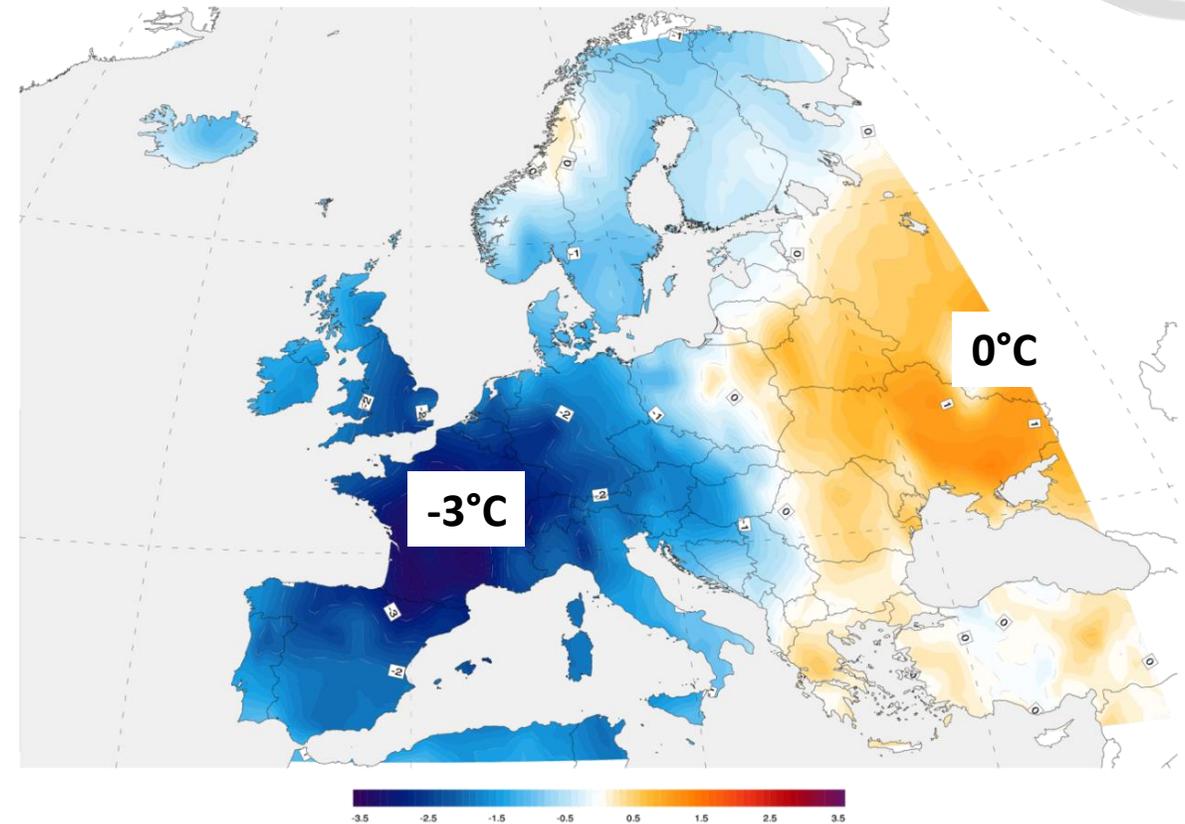
# Nährstoffe



# Nährstoffe und Pflanzenwachstum

- 1816: Jahr ohne Sommer (Ausbruch Tambora/Indonesien)
  - Ausbruch stärker als Vesuv (79 n.Chr.) und Krakatau (1883)
  - Europa: Missernten, Hungersnöte

1816 Summer Temperature Anomaly



Reference: Luterbacher, J., D. Dietrich, E. Xoplaki, M. Grosjean, and H. Wanner. 2004. European seasonal and annual temperature variability, trends and extremes since 1500. *Science*, 303, 1499-1503.

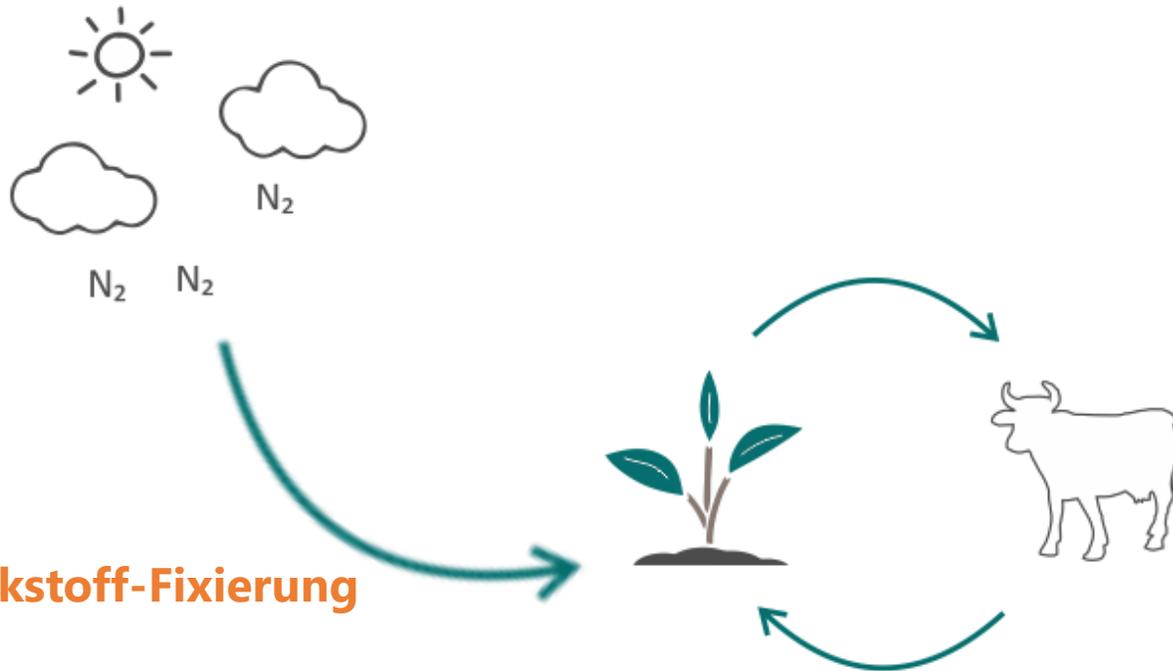
# Nährstoffe und Pflanzenwachstum

- 1816: Jahr ohne Sommer (Ausbruch Tambora/Indonesien)
  - Ausbruch stärker als Vesuv (79 n.Chr.) und Krakatau (1883)
  - Europa: Missernten, Hungersnöte
- Carl Sprengler (1828): Bodenforscher und Wegbereiter der modernen Agrarwirtschaft
  - Pflanzen brauchen nicht nur Licht und Wasser = „Mineraltheorie“
- Justus von Liebig (1803-1873): Chemiker, Kali-Apparat, organische Chemie
  - „Gesetz des Minimums“: Wachstum von Pflanzen wird durch die jeweils knappste, verfügbare Ressource limitiert
  - 1840: „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“: künstliche Zugabe von Nährstoffen („mineralische Düngung“) steigert Ernteerträge



Grafik adaptiert nach: Russel, J. (2018): Trace element supplementation as a management tool for anaerobic digester operation: benefits and risks, Project: COST Action ES1302 - Ecological Role of Trace Elements in Anaerobic Biotechnologies

# Stickstoffkreislauf und der Mensch

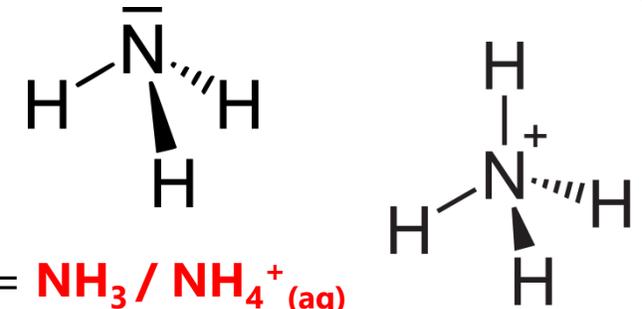


Natürliche Stickstoff-Fixierung

# Natürliche Stickstoff-Fixierung



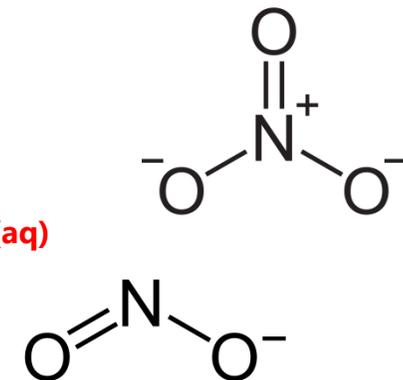
- $\text{N}_2$  = sehr stabiles Molekül, chemisch inert



- Reduktion zu reaktiverem und bioverfügbarem (!) Ammoniak / Ammonium =  $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$

- Biotisch: Azotobacter, Azomonas & Cyanobakterien; Knöllchenbakterien (Rhizobien) in Symbiose mit Leguminosen (Hülsenfrüchtler)

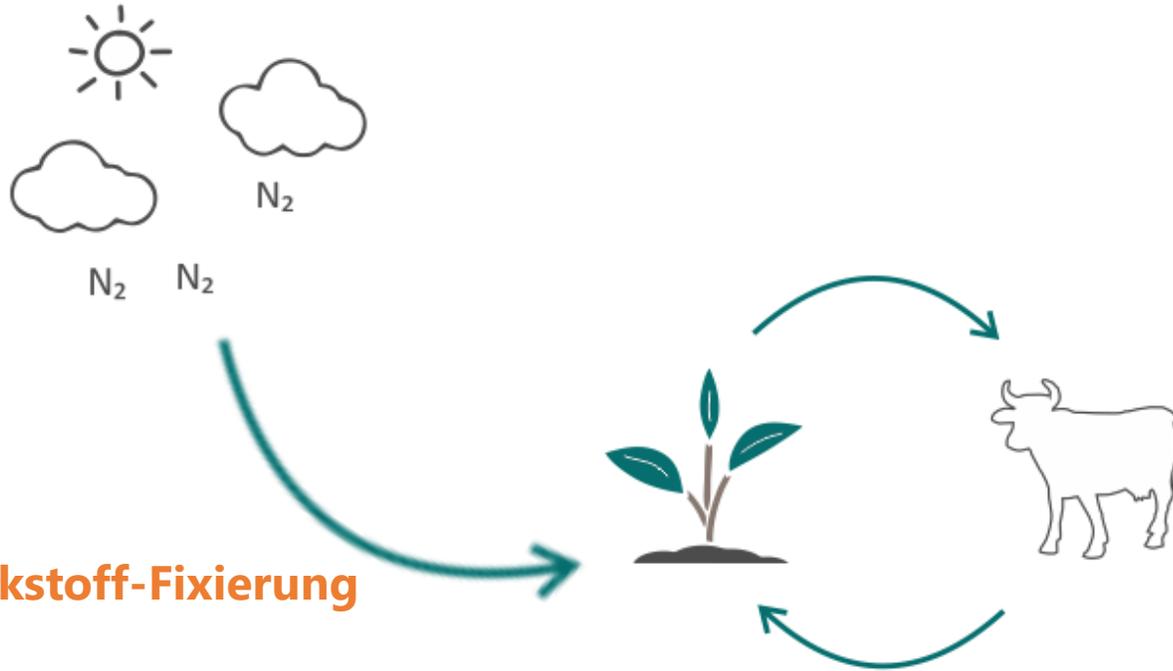
- Nitrifikation: Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) wird zu Nitrit und Nitrat oxidiert =  $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})} / \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$



- Biotisch: Nitritbakterien (z. B. Nitrosomonas) und Nitratbakterien (z. B. Nitrobacter) – Energiegewinn

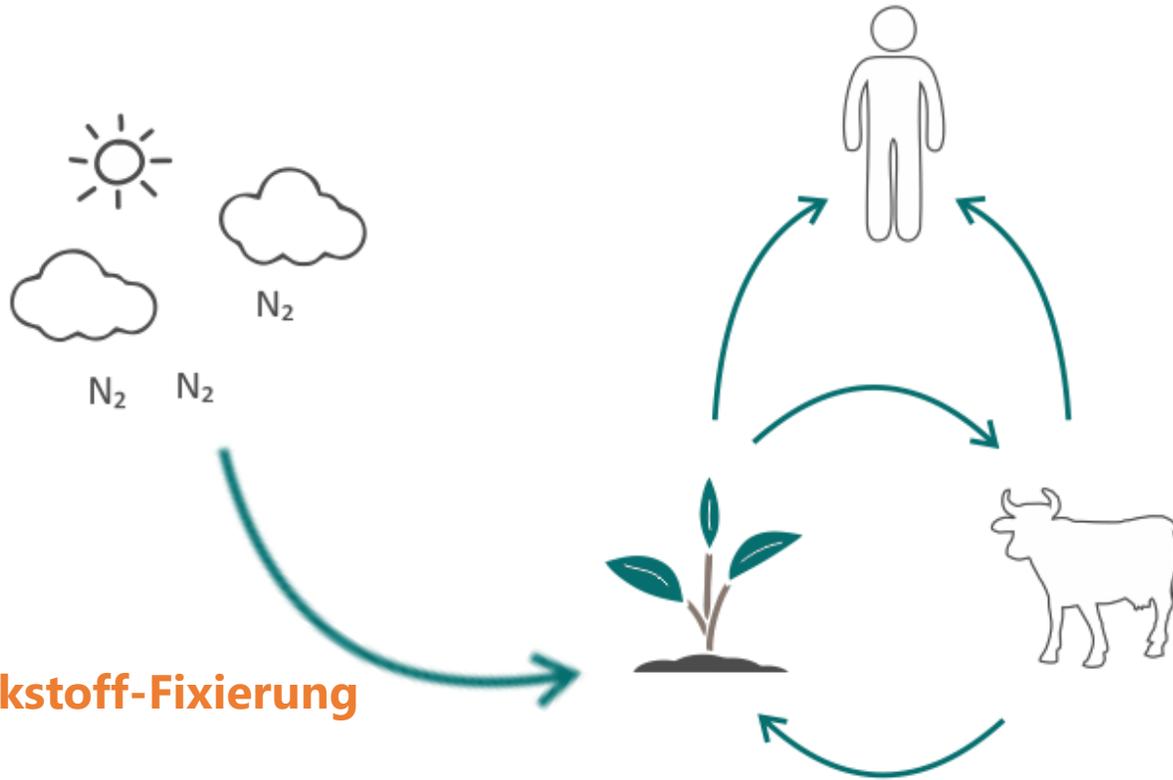
- Abiotisch: Blitze, Verbrennung, Vulkane

# Stickstoffkreislauf und der Mensch



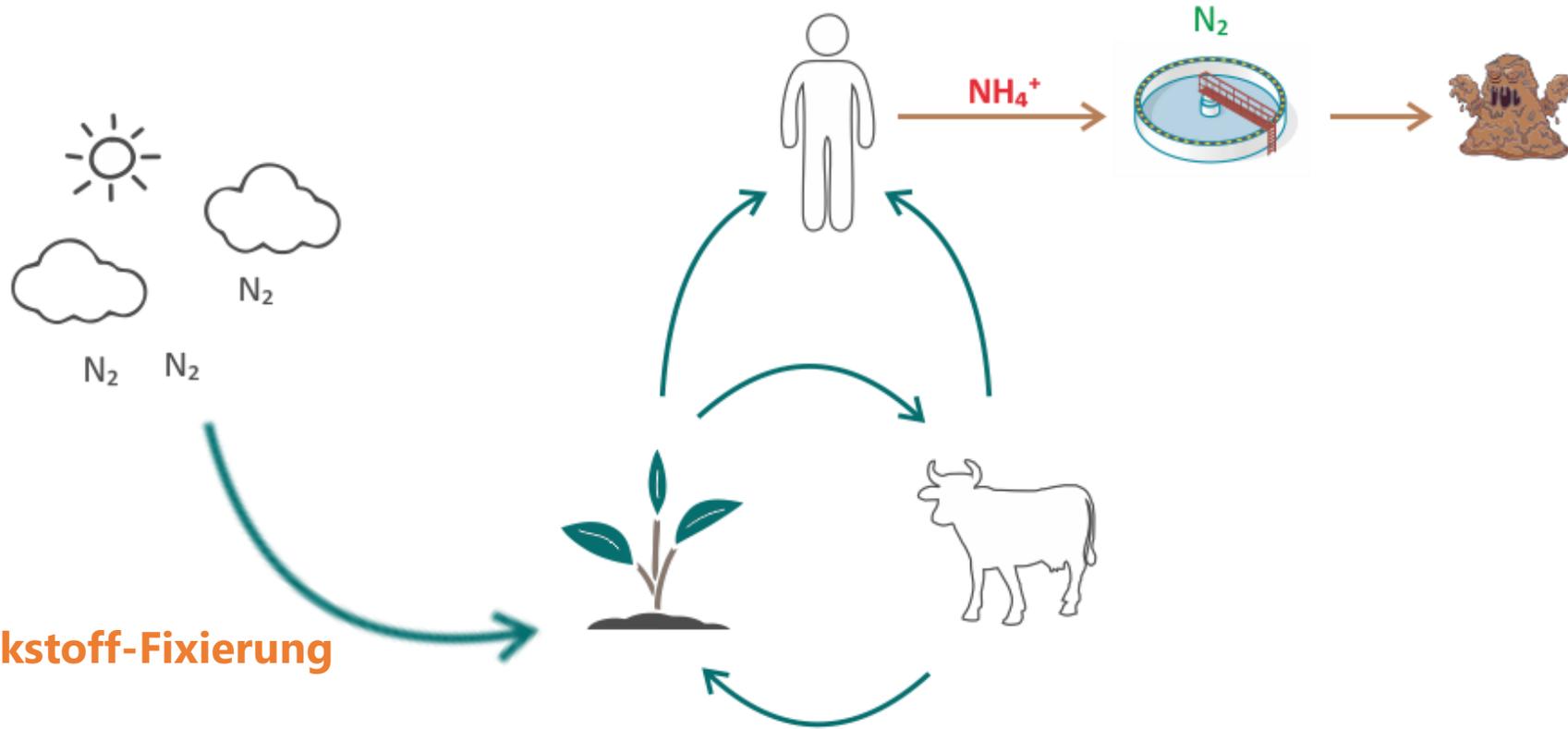
Natürliche Stickstoff-Fixierung

# Stickstoffkreislauf und der Mensch



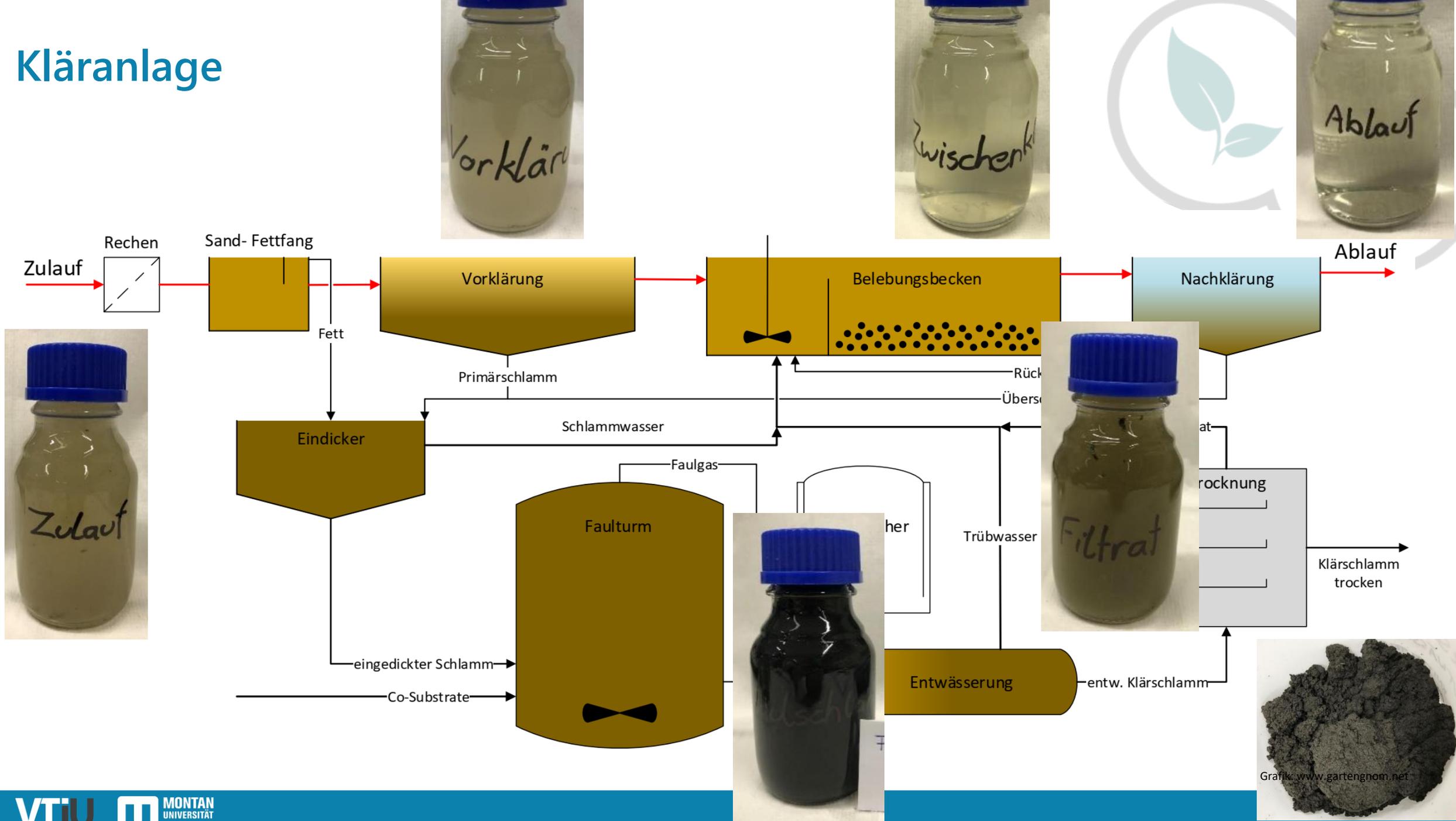
Natürliche Stickstoff-Fixierung

# Stickstoffkreislauf und der Mensch

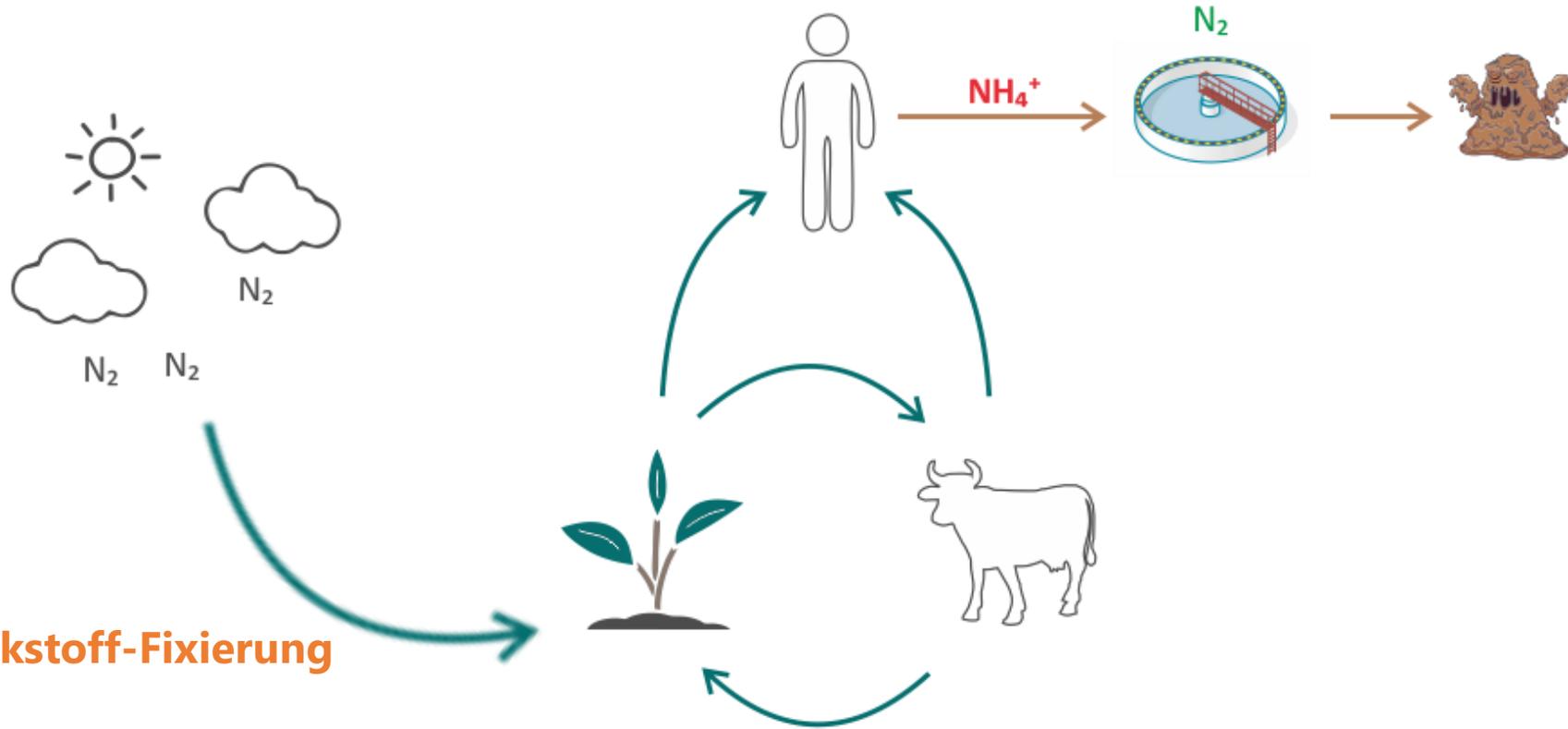


Natürliche Stickstoff-Fixierung

# Kläranlage

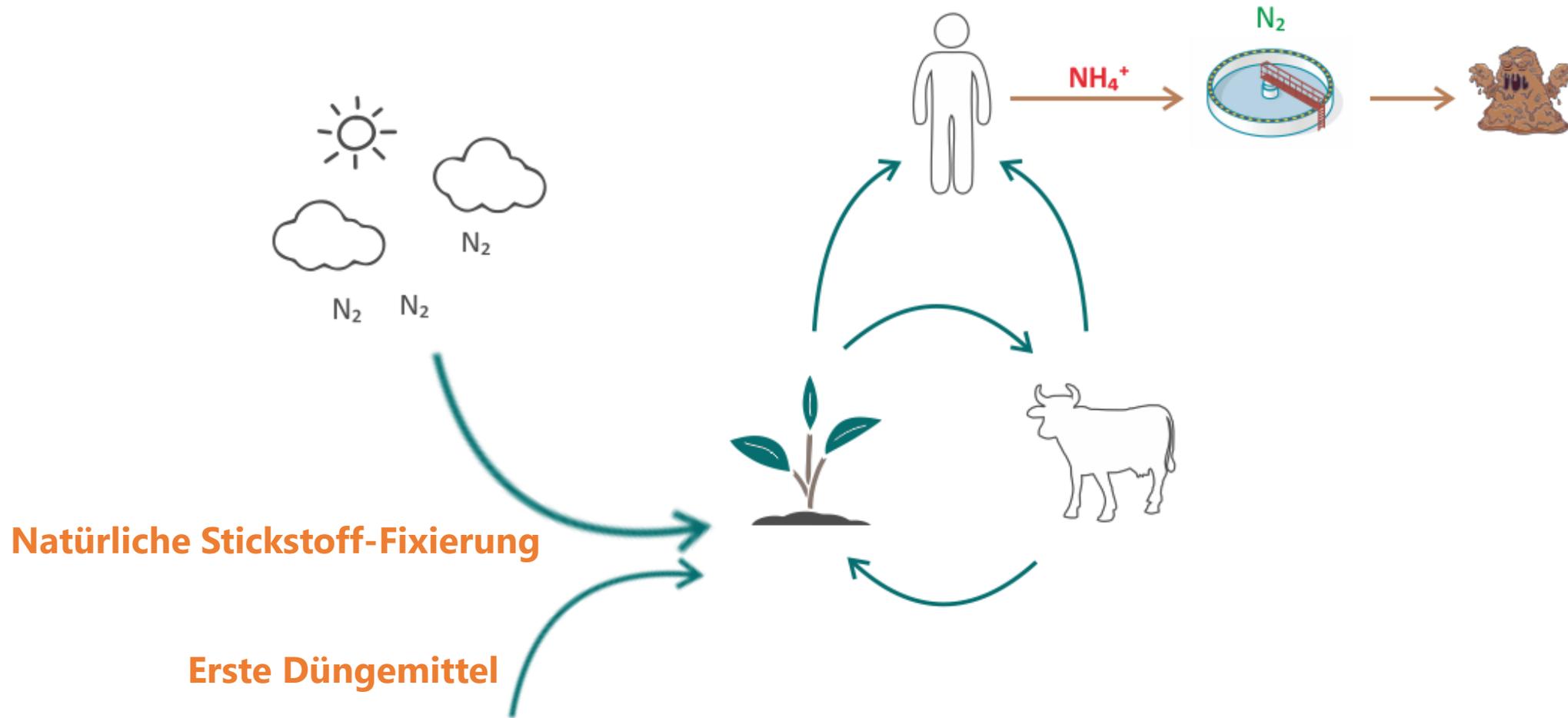


# Stickstoffkreislauf und der Mensch



Natürliche Stickstoff-Fixierung

# Stickstoffkreislauf und der Mensch



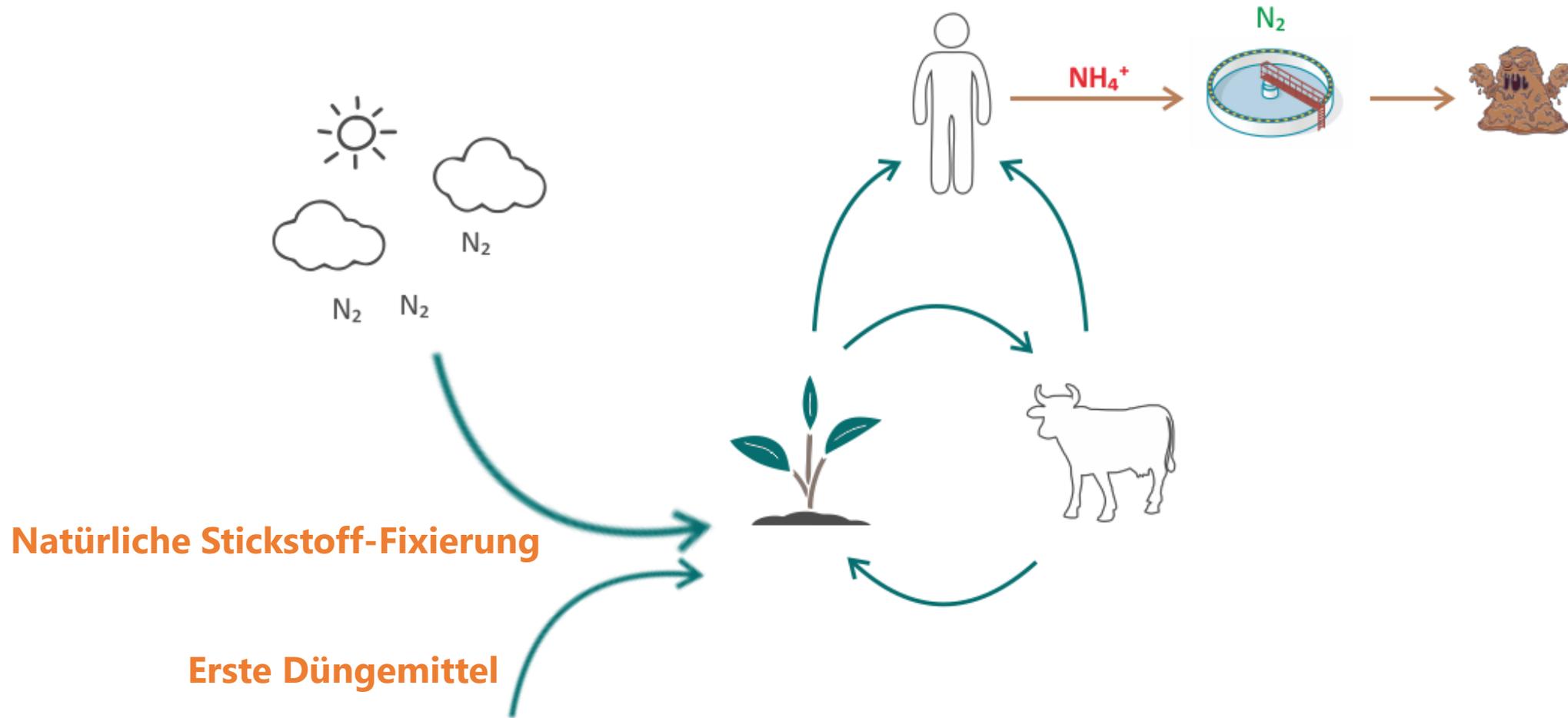
# Natürliche Düngemittel

- Ab ca. 1850: erste Düngemittelunternehmen (Deutschland, England)
- Rohstoffe
  - Salpeter - N
  - Guano (Exkrememente von Seevögeln/Fledermäusen auf Kalkstein) - P
- Chilesalpeter (Natriumnitrat;  $\text{NaNO}_3$ )
- Importiert aus Südamerika
- 1879 bis 1884: Salpeterkrieg

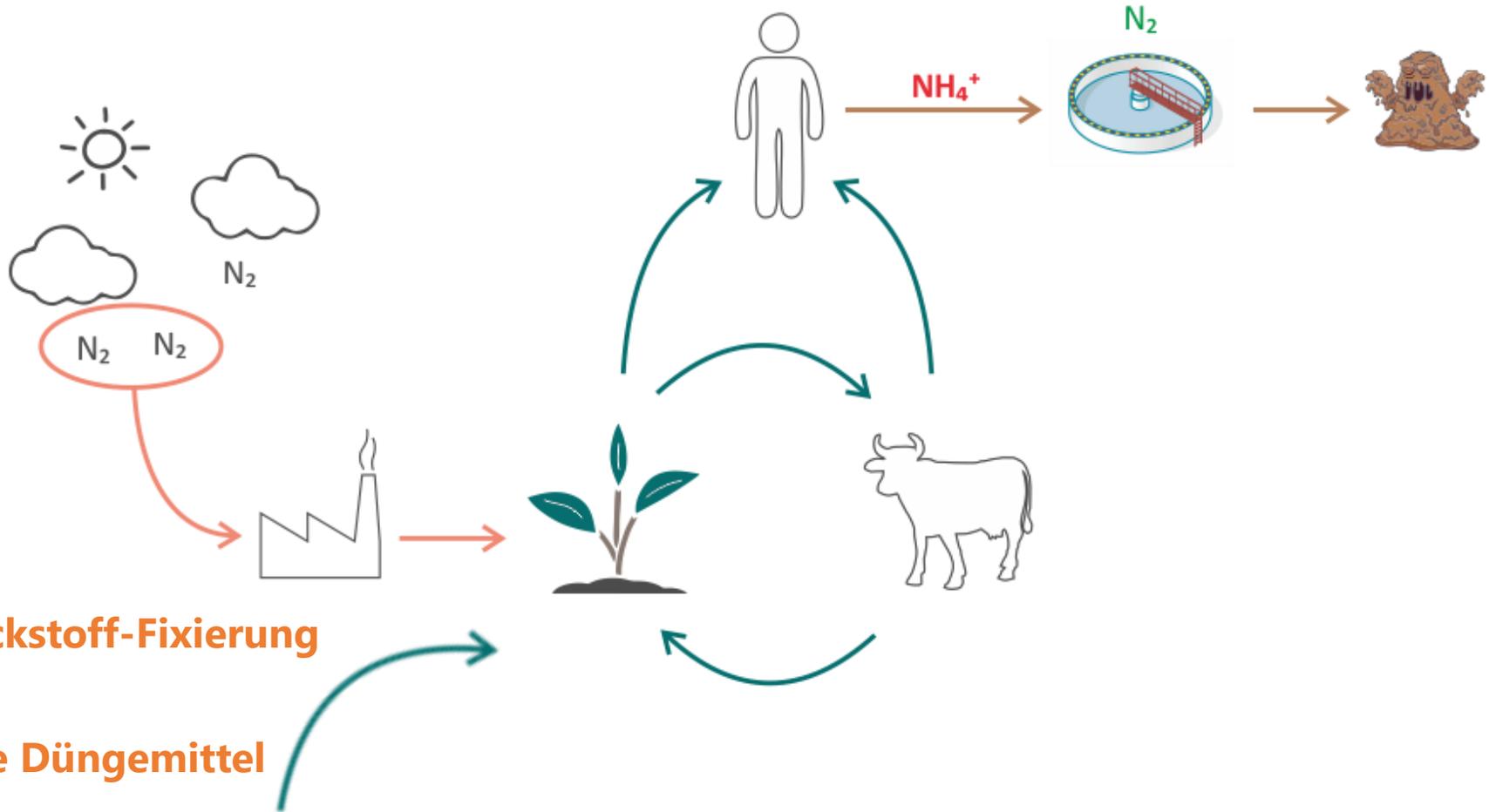


Grafik: en:User:Acatenazzi, CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons

# Stickstoffkreislauf und der Mensch

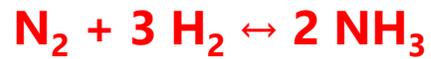


# Stickstoffkreislauf und der Mensch



# Technische Stickstoff-Fixierung

- William Crookes (1898): Notwendigkeit zur chemischen N-Fixierung: „Brot aus Luft“
- Fritz Haber (1909):



- Carl Bosch und BASF (1913):
  - Technische Realisierung, Reaktorbau

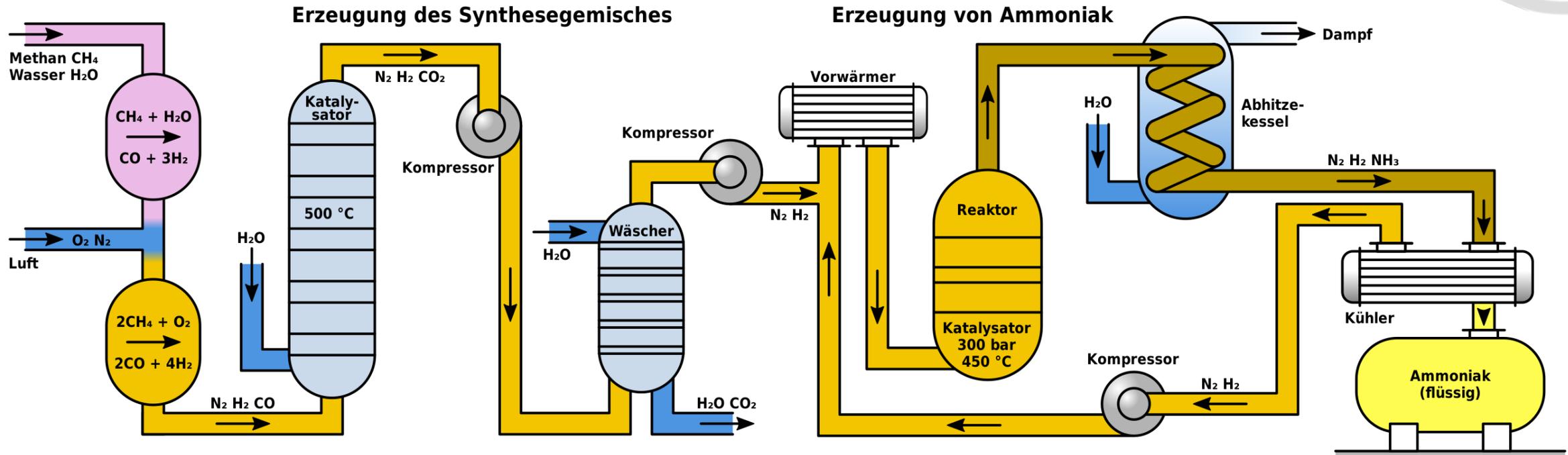


# Technische Stickstoff-Fixierung



## ☛ Haber-Bosch-Prozess

## ☛ Moderne Anlagen: ~ 3000 t NH<sub>3</sub>/Tag



- Primärreformer
- Lufteinspeisung
- Sekundärreformer
- CO-Konvertierung
- Waschturm
- Ammoniakreaktor
- Wärmetauscher
- Ammoniakkondensator

Grafik: Von Sven - Eigenes Werk, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3167578>

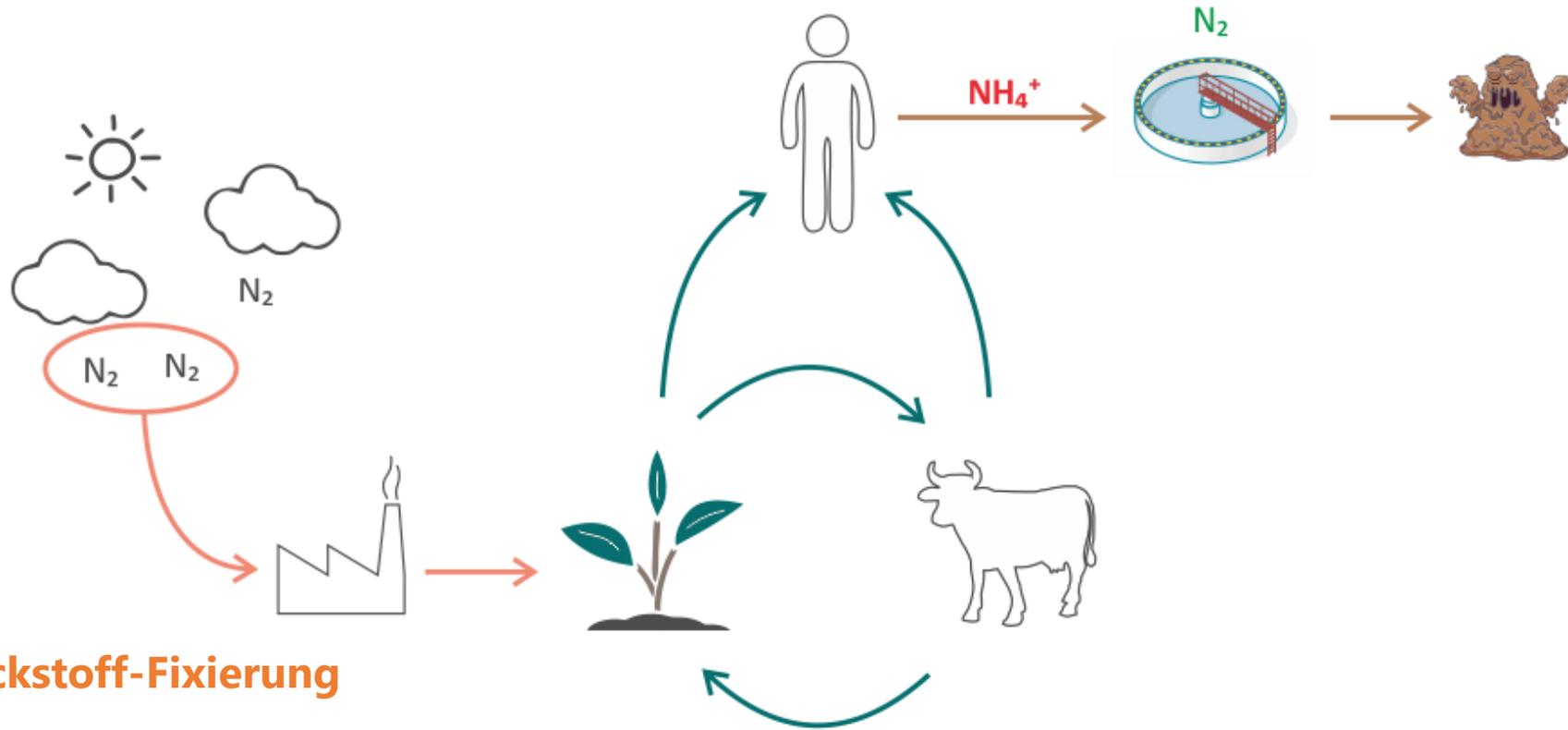
# Technische Stickstoff-Fixierung



- Haber-Bosch-Prozess
- Basiert auf Erdgas ( fossiler Energie)
- Energiebedarf:
  - Ca. 15-30 GJ / t NH<sub>3</sub>
- Emissionen:
  - Ca. 1,9 t CO<sub>2</sub> / t NH<sub>3</sub>
- Weltweit:
  - Ca. 150 Mio. t NH<sub>3</sub> / a
  - Rund 1-2 % des Weltenergiebedarf
  - Rund 2-5 % der weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen
  - 40 % des N im menschlichen Körper war 1 x in Haber-Bosch-Prozess

- Produkte
  - 80 % Dünger (Ammoniumnitrat & Harnstoff)
  - Rest: Nitrile/Amide/Amine; Sprengstoffe etc.
- Rolle von Stickstoff in der Pflanzenphysiologie
  - Aufbau von Aminosäuren und Proteinen
  - Bestandteil der Grundstruktur von Chlorophyll (Grünfärbung)
  - fördert Wachstum von Blättern, Stängeln und Wurzeln
  - verbessert die Qualität der Früchte und
  - erhöht den Proteingehalt von Futterpflanzen

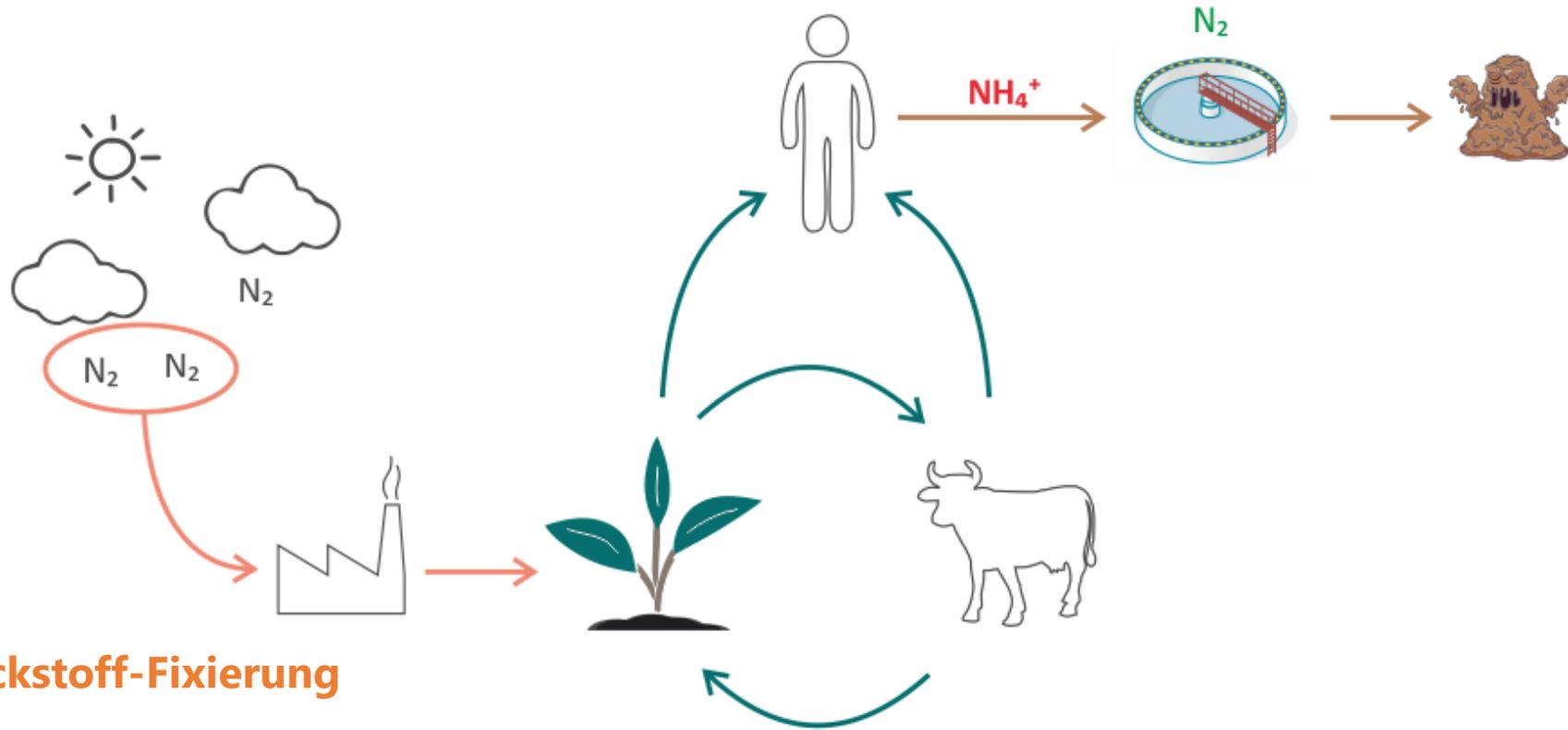
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



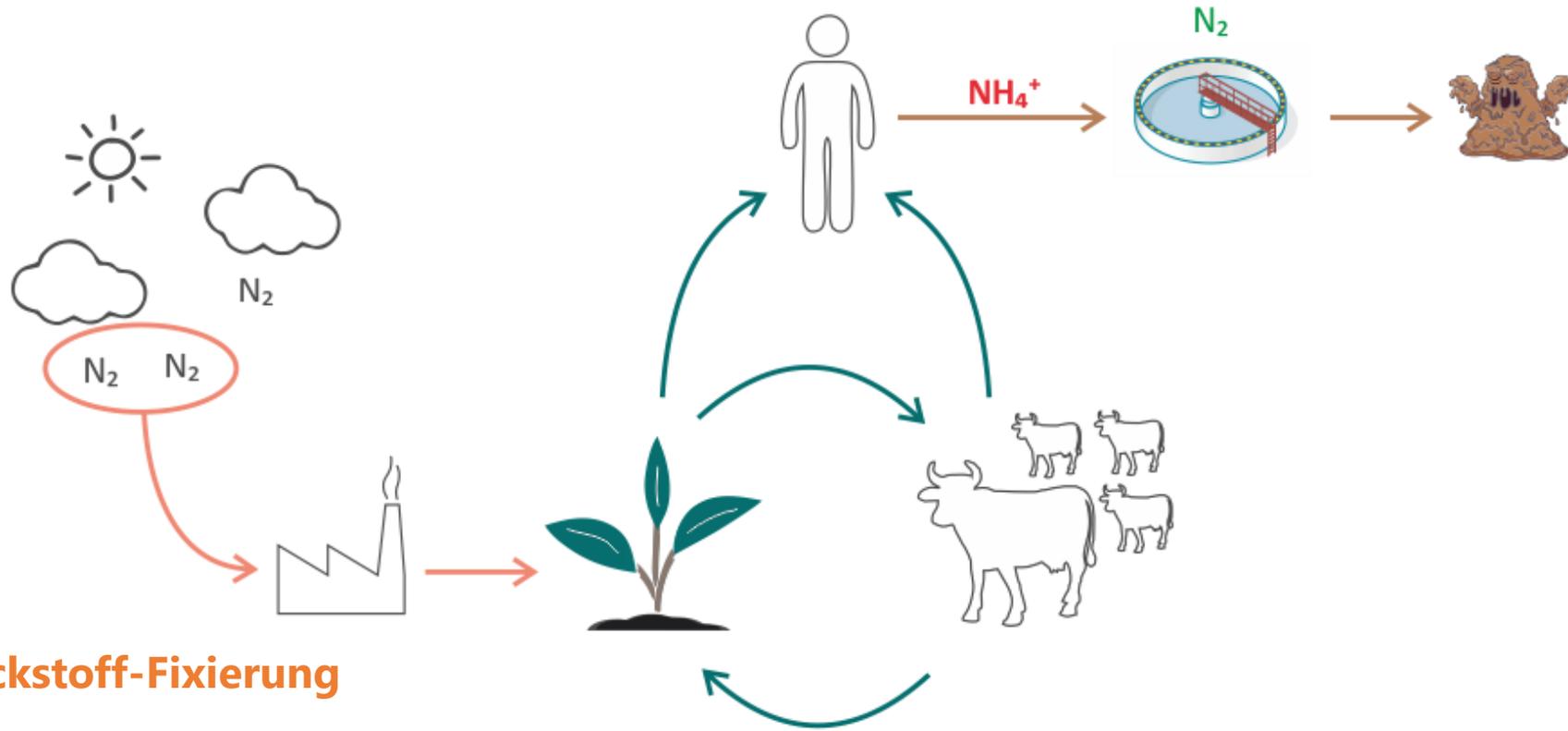
Technische Stickstoff-Fixierung



# Stickstoffkreislauf und der Mensch

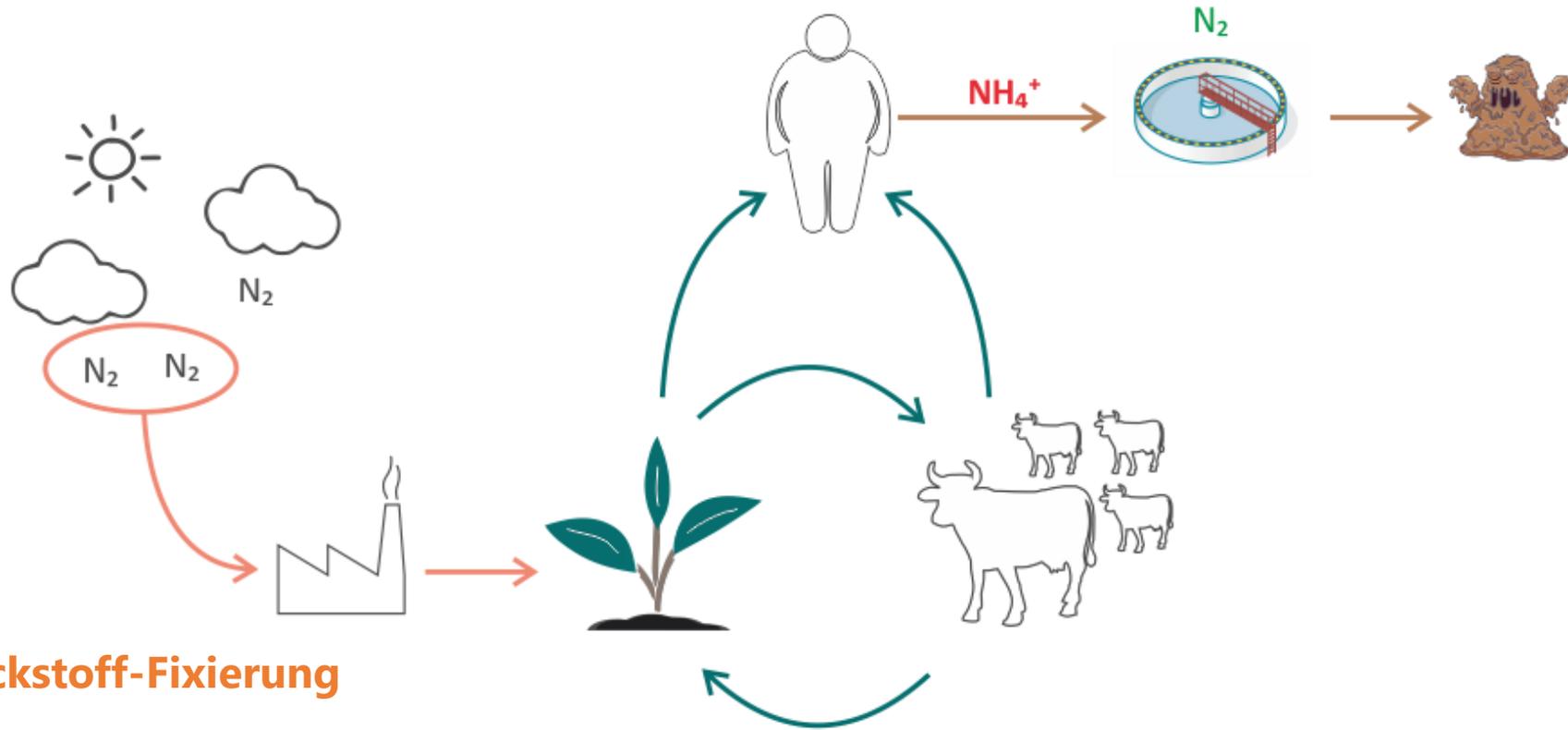


# Stickstoffkreislauf und der Mensch



Technische Stickstoff-Fixierung

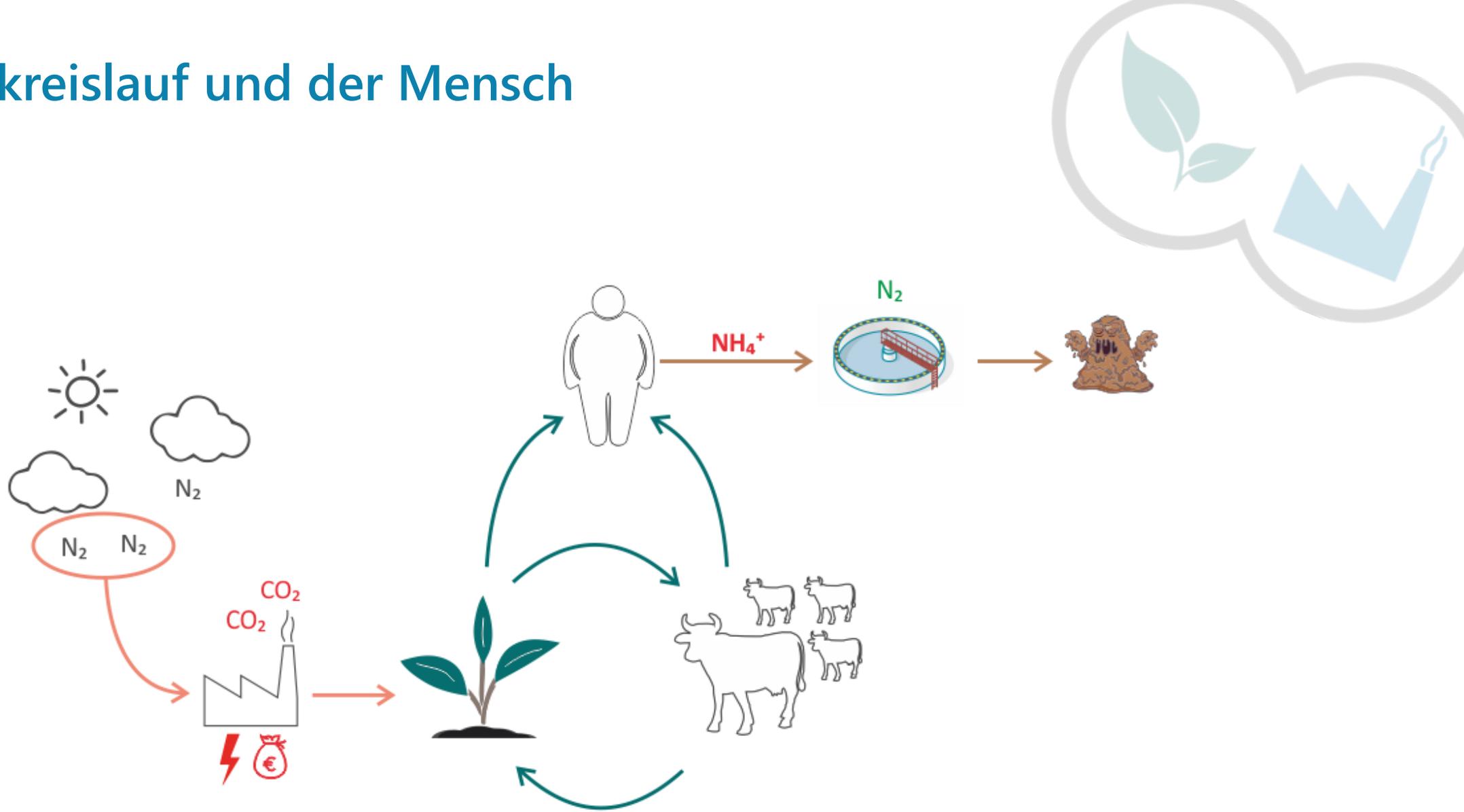
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



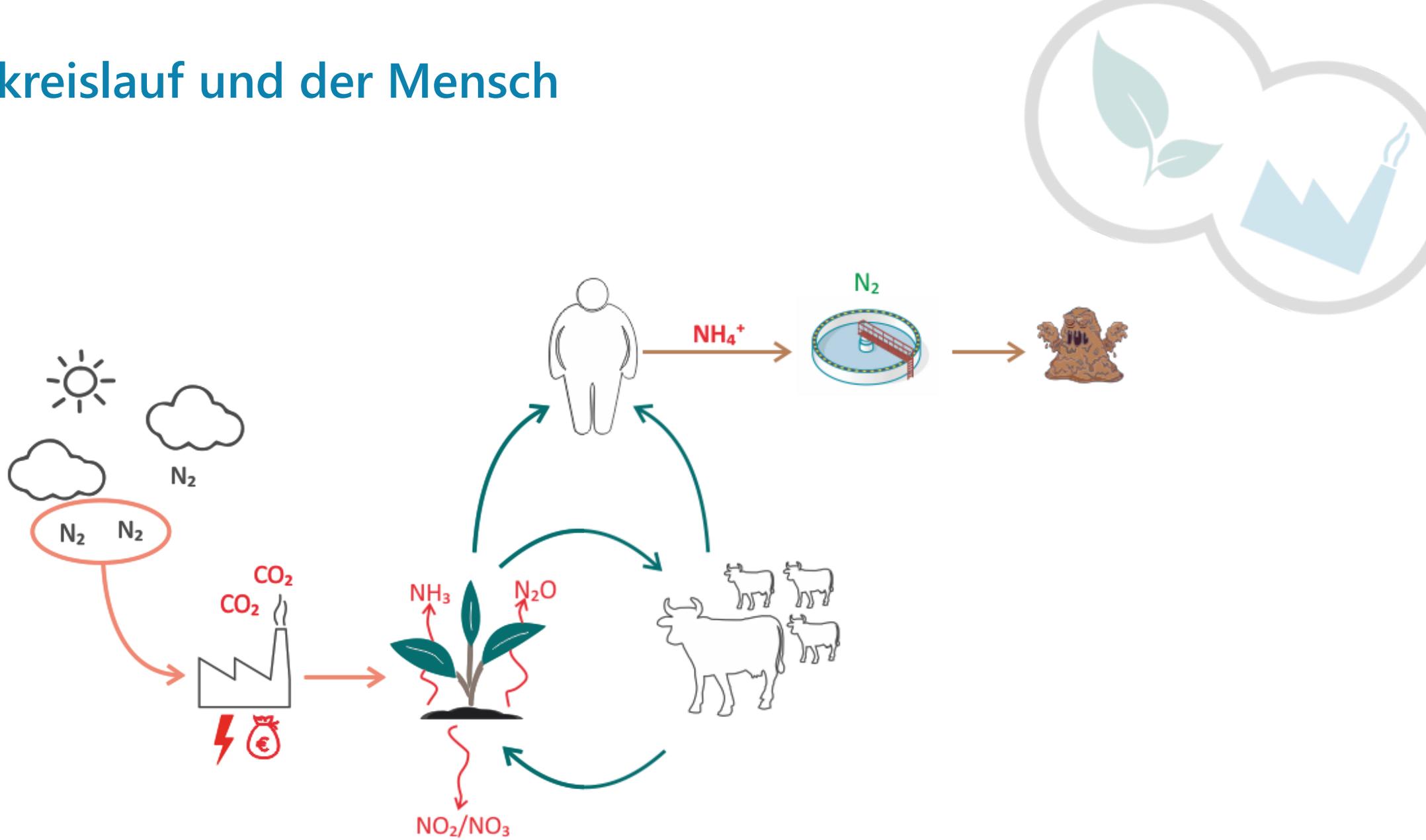
Technische Stickstoff-Fixierung



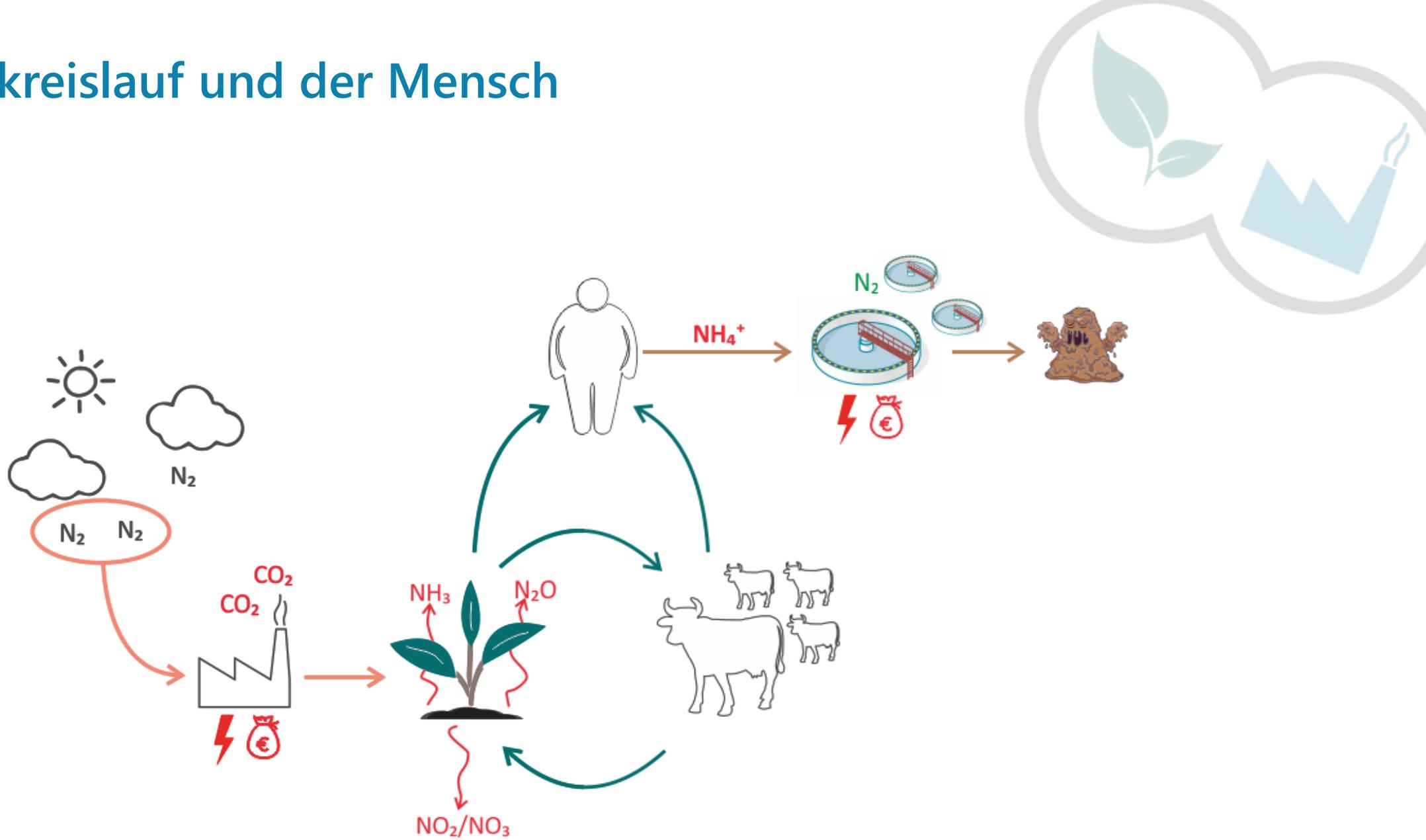
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



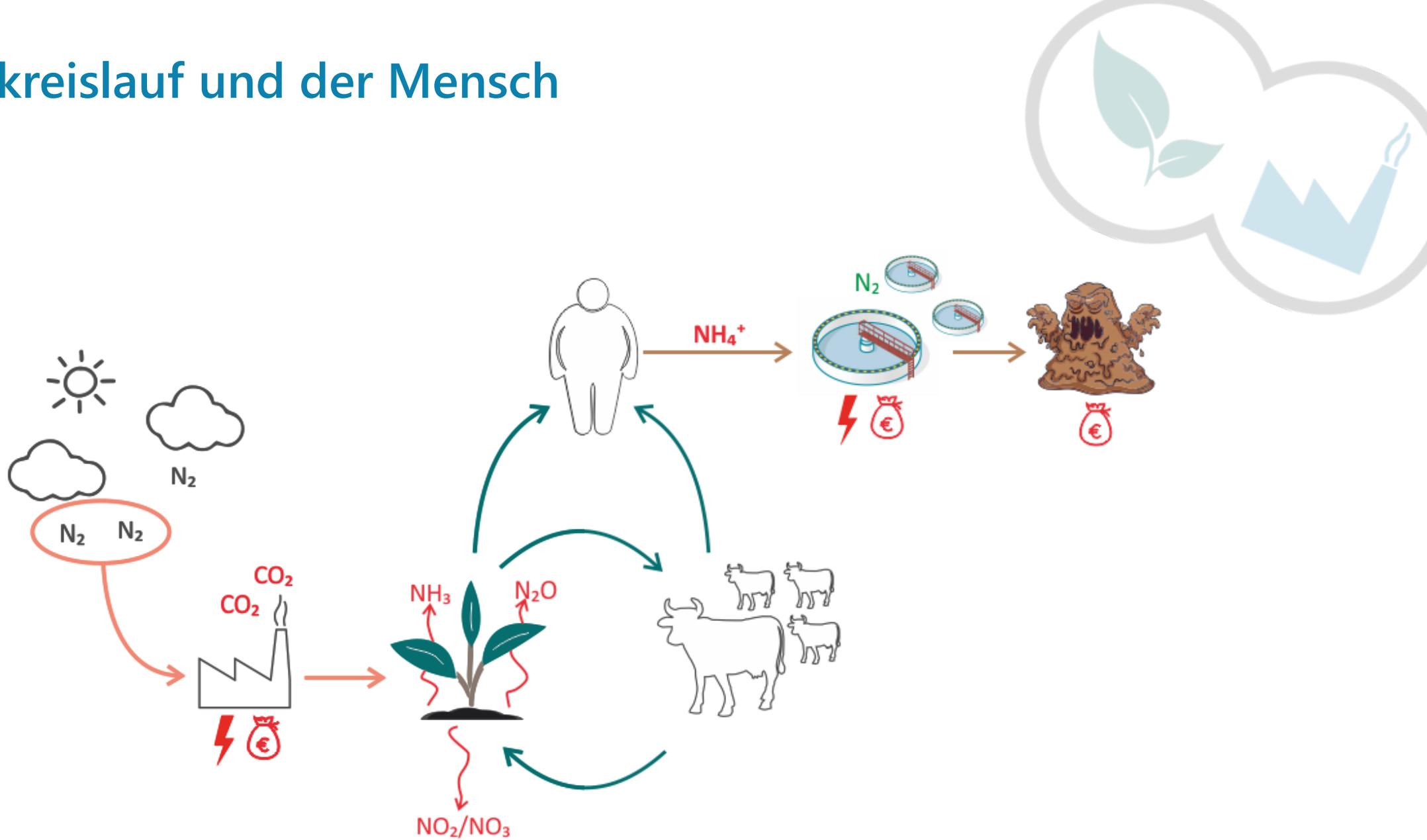
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



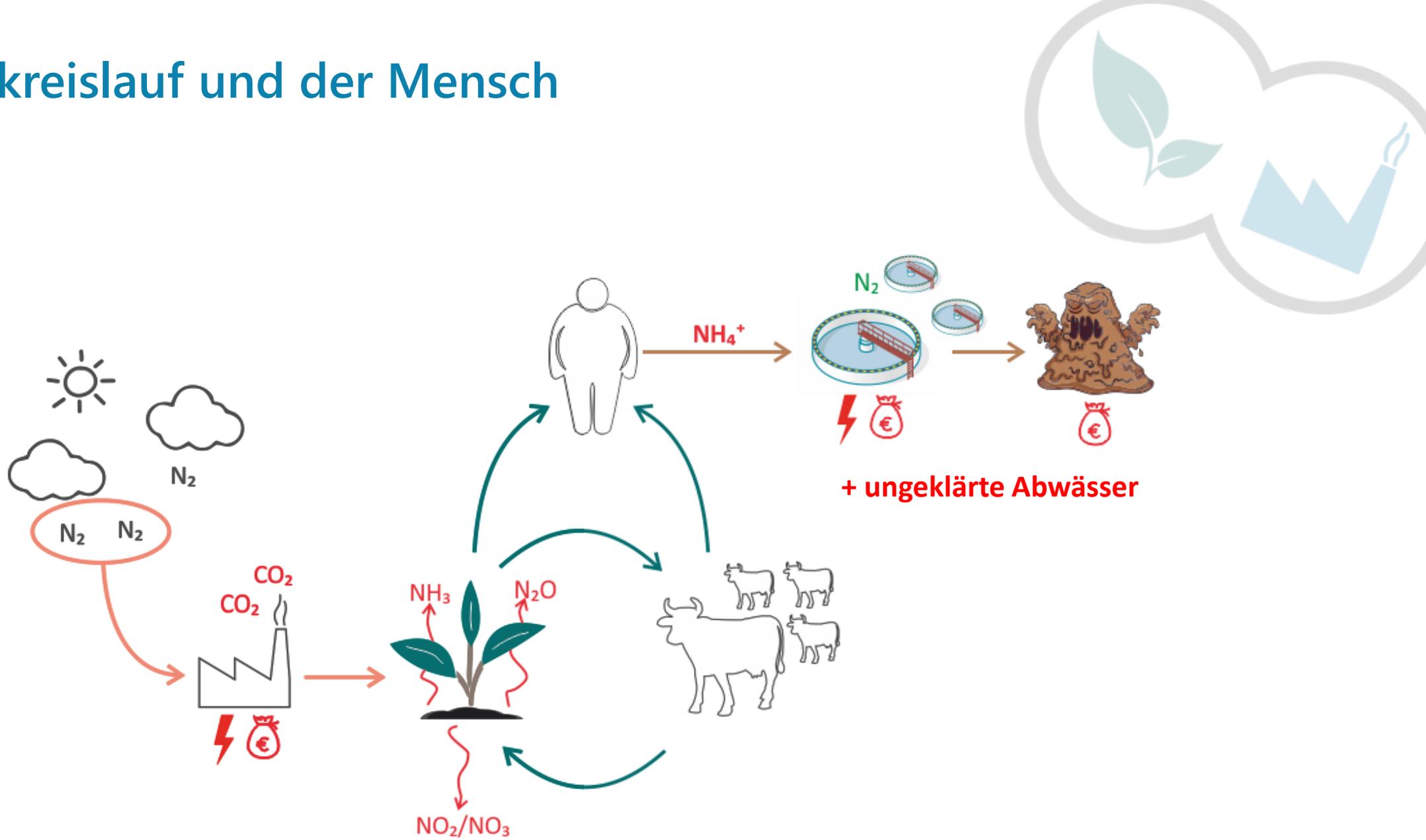
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



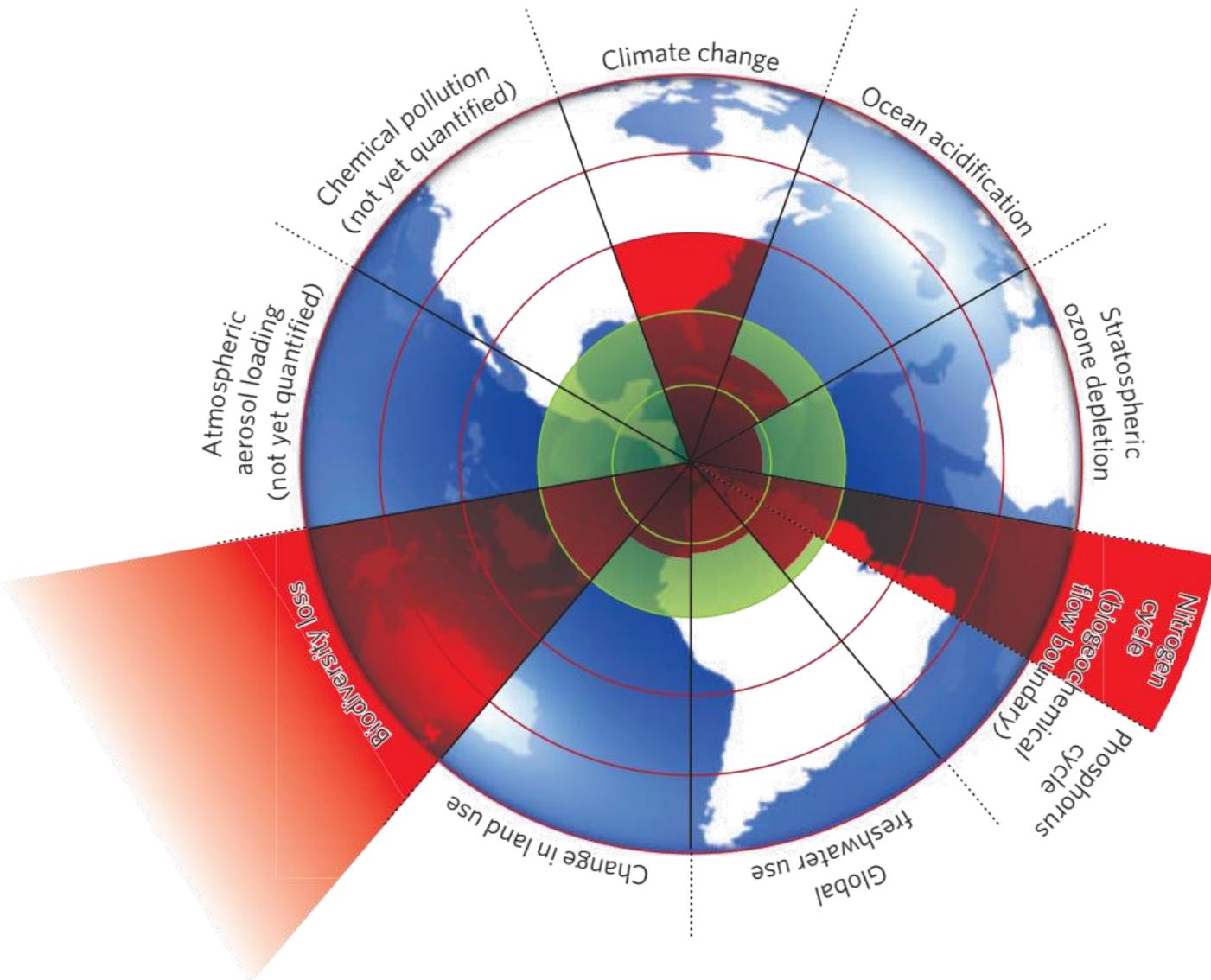
# Stickstoffkreislauf und der Mensch



# Stickstoffkreislauf und der Mensch



# Globale Herausforderungen



**“DREI VON NEUN NATÜRLICHEN, PLANETAREN GRENZEN SIND BEREITS ÜBERSCHRITTEN...”**

## Stickstoff

Natürlicher Kreislauf	35 Mio. t N <sub>2</sub> a <sup>-1</sup>
Menschliche Aktivität	121 Mio. t N <sub>2</sub> a <sup>-1</sup> (x 3,5)

## Phosphor (Kritischer Rohstoff)

Natürl. Kreislauf (Ozeane)	11 Mio. t a <sup>-1</sup>
Menschliche Aktivität	~9 Mio. t a <sup>-1</sup> (in Ozeane)

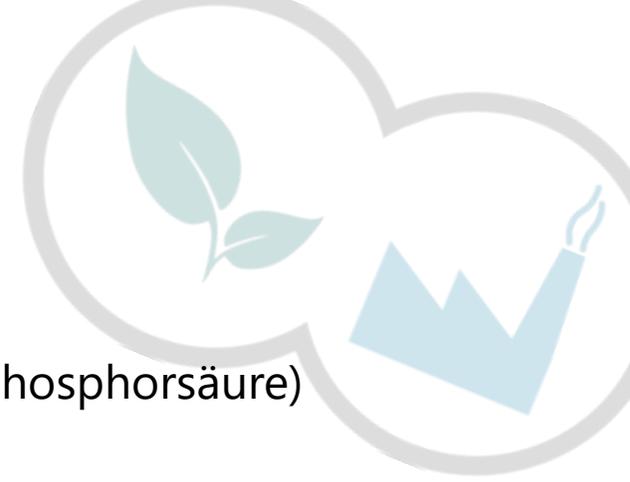
Rockström, J. et al (2009): A safe operating space for humanity, NATURE, Vol 461

# Auswirkungen von Nährstoffüberschüssen



- ▀ Eutrophierung
- ▀ Algenblüten
- ▀ Anoxische Gewässer

# Phosphor



- Henning Brandt (1669): Entdeckung elementaren Phosphors (weiß) in Urin - leuchtet im Dunklen
- Rolle von Phosphor in der Pflanzenphysiologie:
  - ⊗ Zellmembranen (Phospholipide)
  - ⊗ DNA-Aufbau / ATP
  - ⊗ Stimuliert Keimung und kräftigt Halme/Stängel
- Herstellung: überwiegend aus Phosphatgestein (Apatit;  $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{Cl},\text{OH})|(\text{PO}_4)_3]$ )
  - ⊗ Durch Säureaufschluss

- Herstellprozess (pro Tonne Phosphorsäure)
  - ⊗ 9,5 t Phosphaterz
  - ⊗ 6,5 t Bergematerial
  - ⊗ 21,8 t Abfälle (Phosphorgips)

- Halden (Bsp. Litauen)

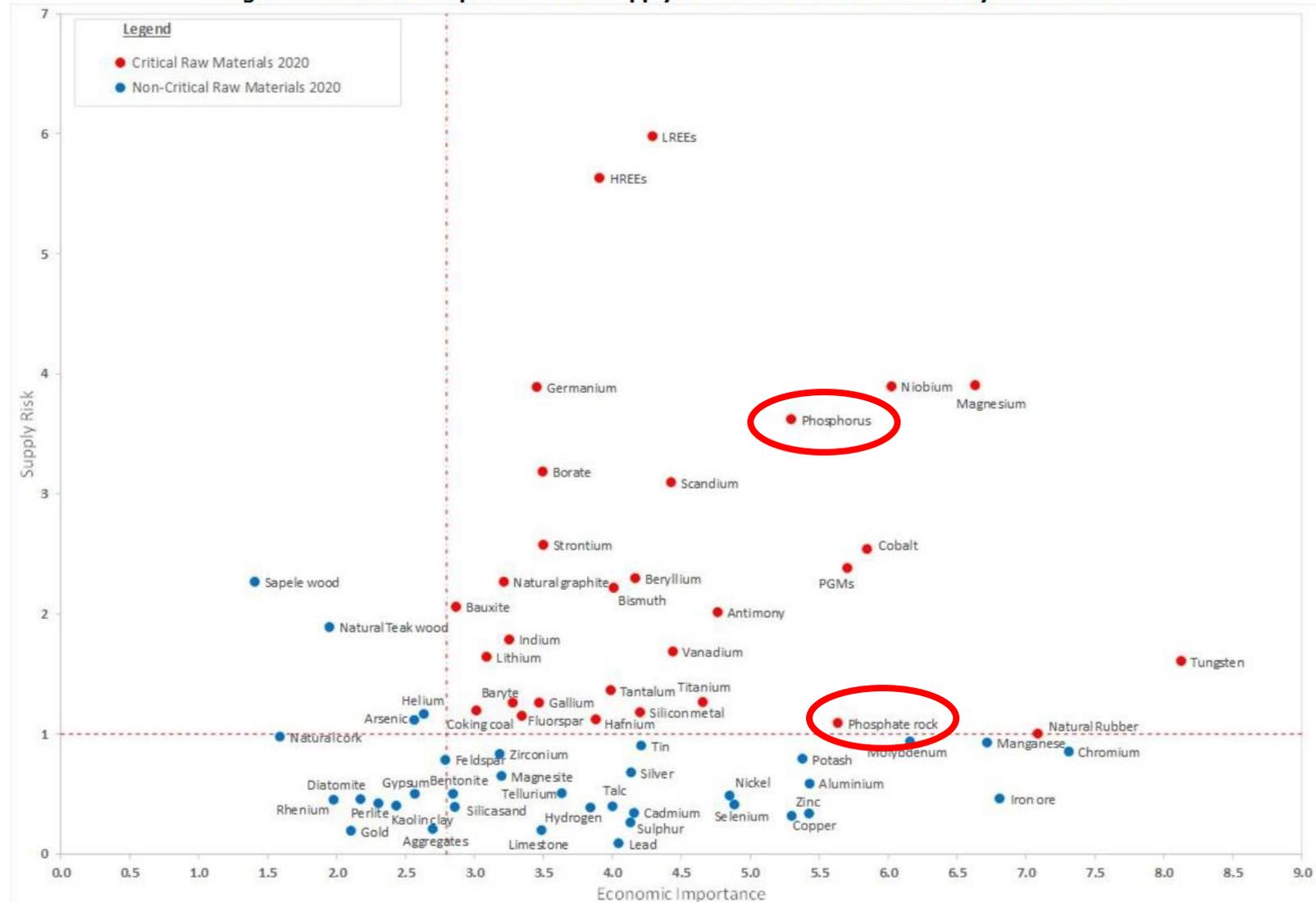


Grafik: Photo taken on 17 April 2012; Author: Bearas; CC BY-SA 3.0 <<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons

# Phosphatkrise

- Weltweit:  
rund 260 Mio. t Phosphatgestein a<sup>-1</sup>  
-> daraus ca. 20 Mio. t P  
über 80 % für Düngemittel genutzt
  - überwiegender Teil aus Lagerstätten in China, USA & Marokko
  - Phosphorvorräte auf der Erde begrenzt und lokal ungleich verteilt
  - EU: zu 90 % von Importen abhängig
  - Phosphatmangel und steigende Preise für Phosphatdünger
- > **KRITISCHE ROHSTOFFE**

Figure A: Economic importance and supply risk results of 2020 criticality assessment



# Kalium

- Rolle von Kalium in der Pflanzenphysiologie:

- Beeinflusst Enzymaktivität
- Pflanzenwachstum
- Widerstandsfähigkeit gegen Krankheiten

- Abbau aus unterirdischen Kalilagerstätten (Kalisalze aus Evaporiten): ~ 70 % weltweit

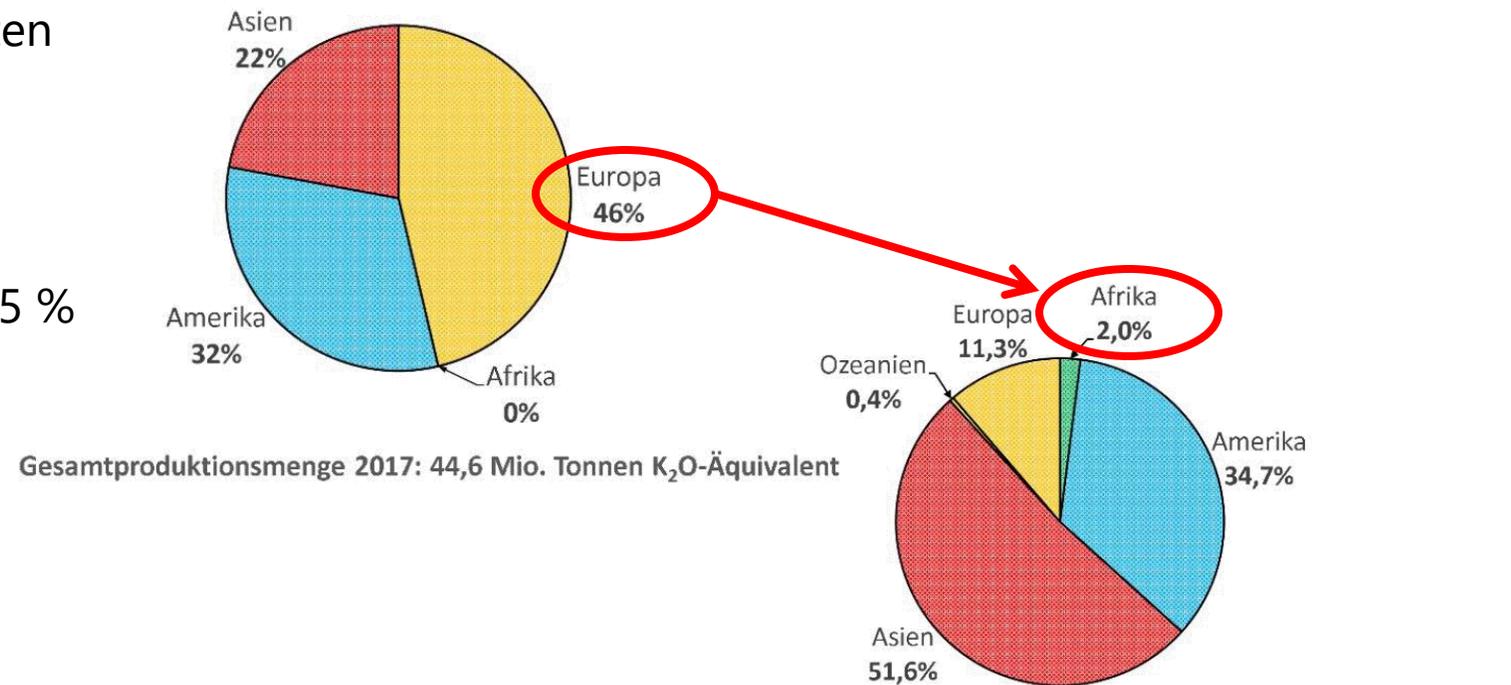
- Gewinnung aus Salzseen/Salzlösungen: ~25 % weltweit

- Globale Produktion: ~ 50 Mio. t  $K_2O$

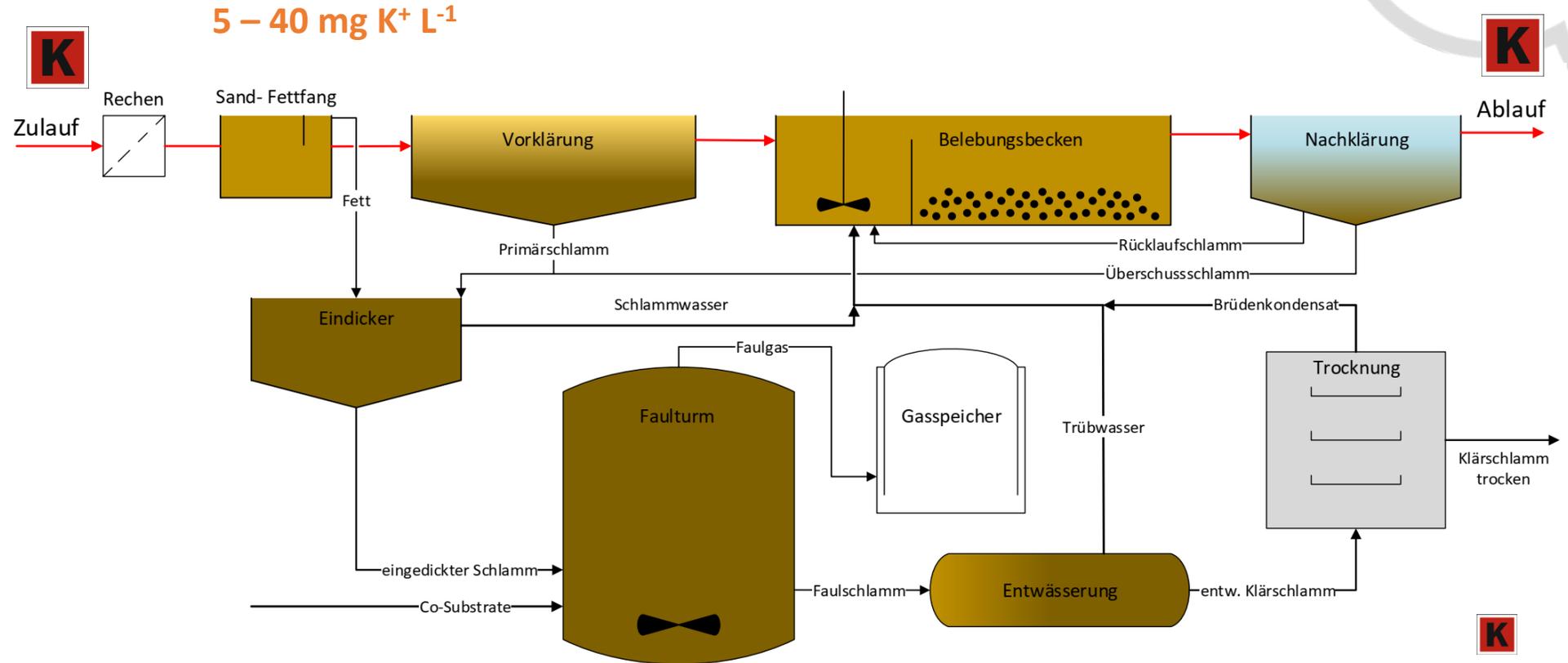
- Ca. 85 % davon in Agrarindustrie

- Kaum Ressourcenknappheit

- Aber Verteilungsproblem

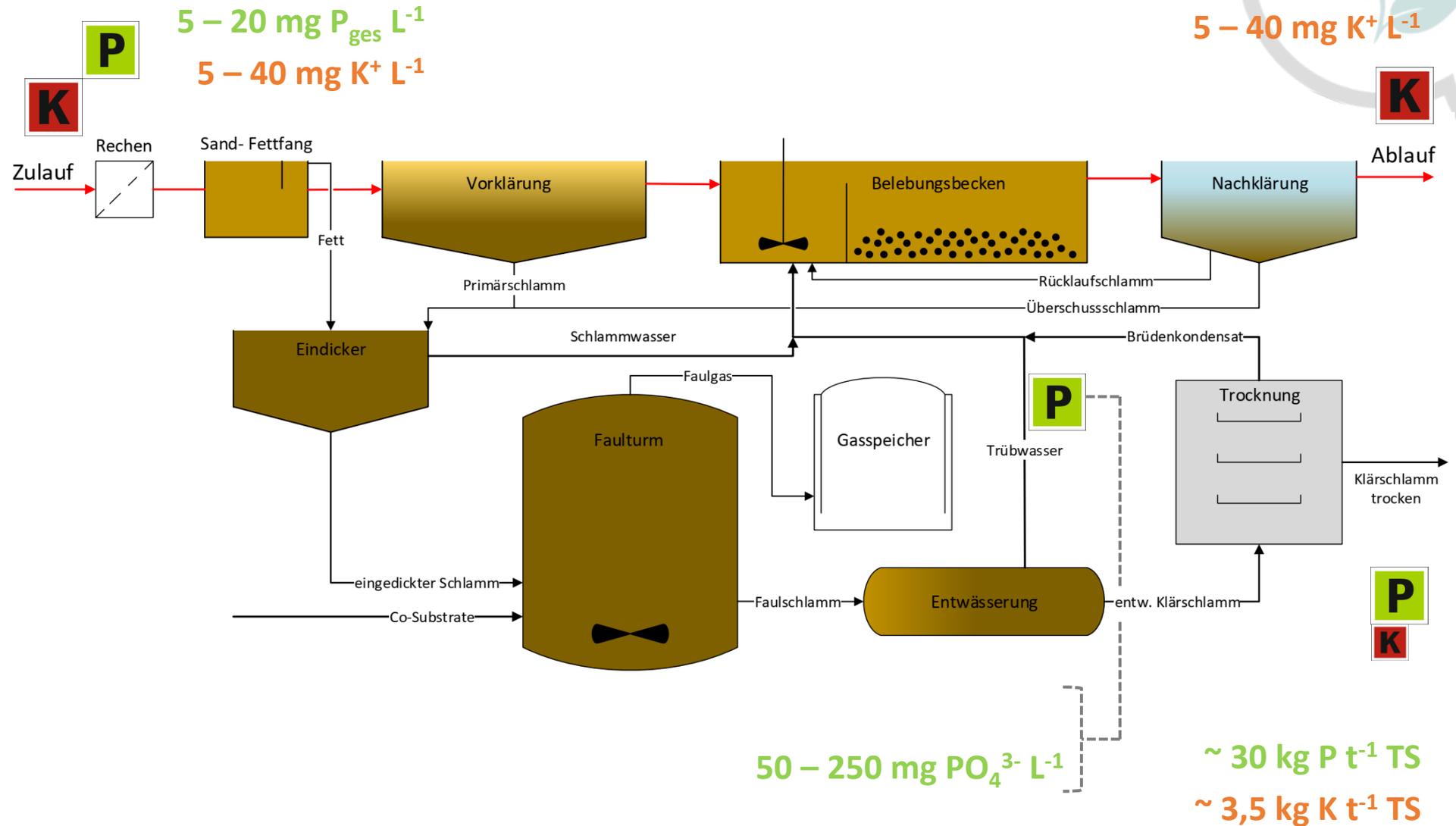


# Nährstoffe an Kläranlagen



$\sim 3,5 \text{ kg K t}^{-1} \text{ TS}$

# Nährstoffe an Kläranlagen

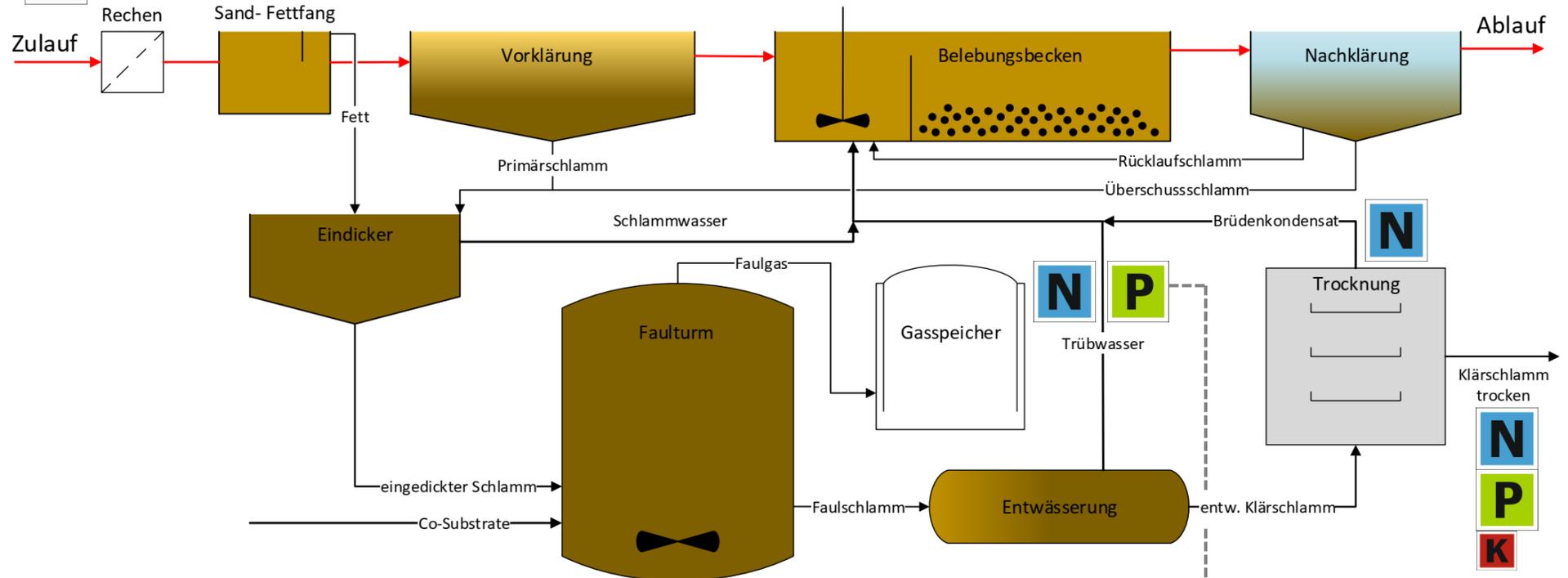
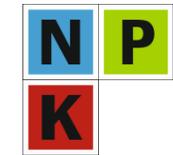


# Nährstoffe an Kläranlagen

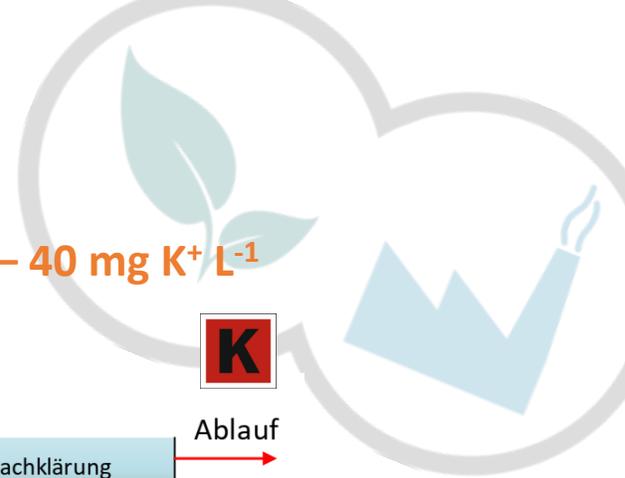
30 – 100 mg  $\text{NH}_4^+$  L<sup>-1</sup>

5 – 20 mg  $\text{P}_{\text{ges}}$  L<sup>-1</sup>

5 – 40 mg  $\text{K}^+$  L<sup>-1</sup>



5 – 40 mg  $\text{K}^+$  L<sup>-1</sup>

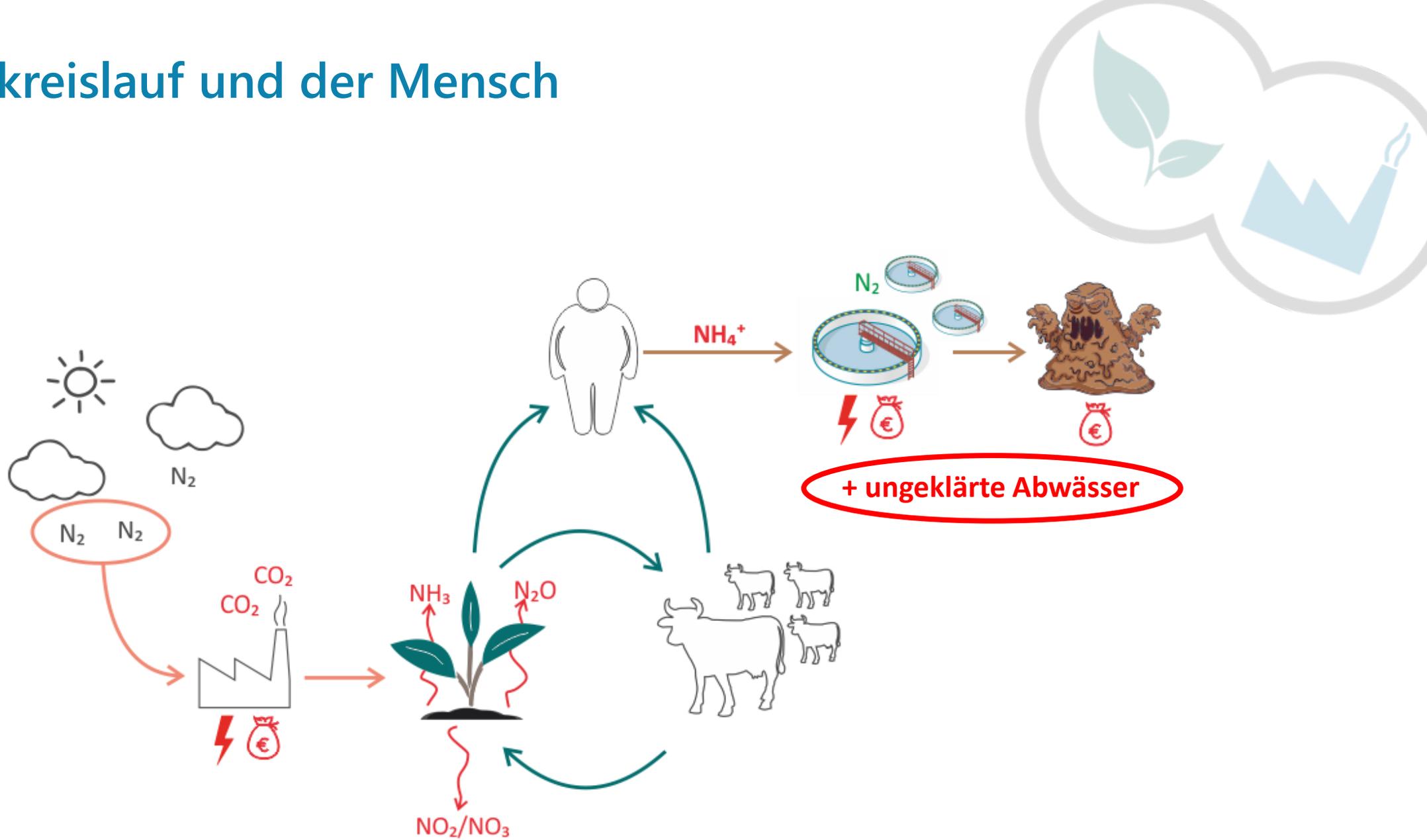


500- 1500 mg  $\text{NH}_4^+$  L<sup>-1</sup>  
50 – 250 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  L<sup>-1</sup>

~ 40 kg N t<sup>-1</sup> TS  
~ 30 kg P t<sup>-1</sup> TS  
~ 3,5 kg K t<sup>-1</sup> TS



# Stickstoffkreislauf und der Mensch



# Abwässer weltweit



- ▀ Jährlich: rund 43,2 Mio. t Stickstoff und 8,6 Mio. t Phosphor über die Flüsse in die Weltmeere

- = 2 x natürlicher Stickstoffeintrag
  - = 8 x natürlicher Phosphoreintrag

- ▀ Hauptquelle: ungeklärte Abwässer

- Nordatlantik/Ostsee: 10-15 % ungeklärt
  - Mittelmeer: 53 % ungeklärt
  - Südasien: 85 % ungeklärt

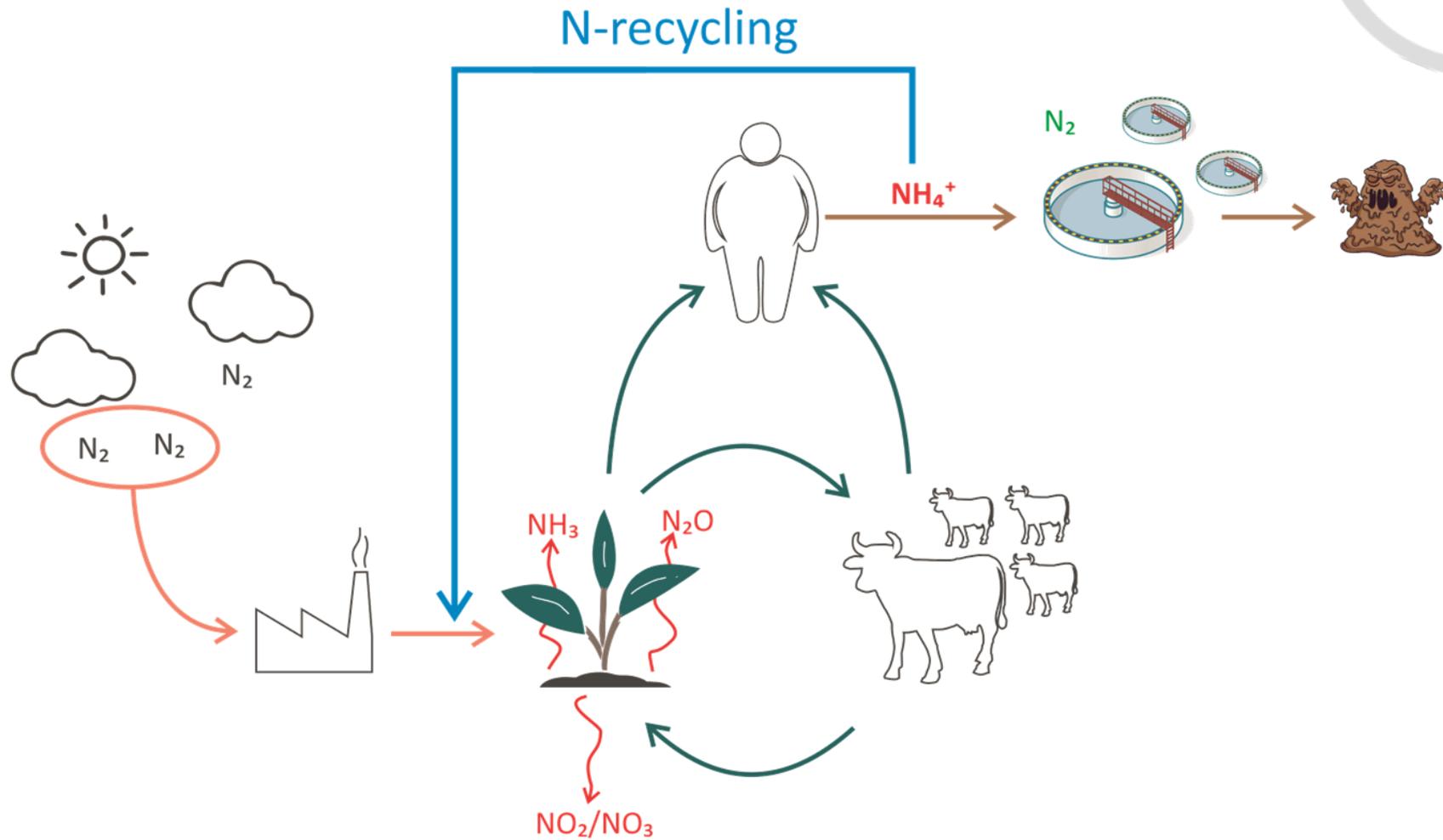
- ▀ Potential zur Nährstoffrückgewinnung

- 380 Milliarden m<sup>3</sup> Abwasser
  - ~ 16,6 Mio. t Stickstoff
  - ~ 3 Mio. t Phosphor

- ▀ Annahme: Anstieg Düngerverbrauch 40-50% in nächsten 40 Jahren

- ▀ Nährstoffeinträge steigen auch an

# Nährstoffrecycling



# Nährstoffrückgewinnung



**N**

- Strippung, Ionentauscher-Loop-Stripping (ILS), Membranverfahren

**P**

- Flüssigphase: Fällung, ILS
- Klärschlammmasche: thermochemisch, Rücklösung

**N P**

- Fällung

**K**

- praktisch keine – in der Entwicklung

# Nährstoffrückgewinnungsverfahren



- ☛ Gegenstand aktueller Forschungen

- ☛ Auswahl (!)

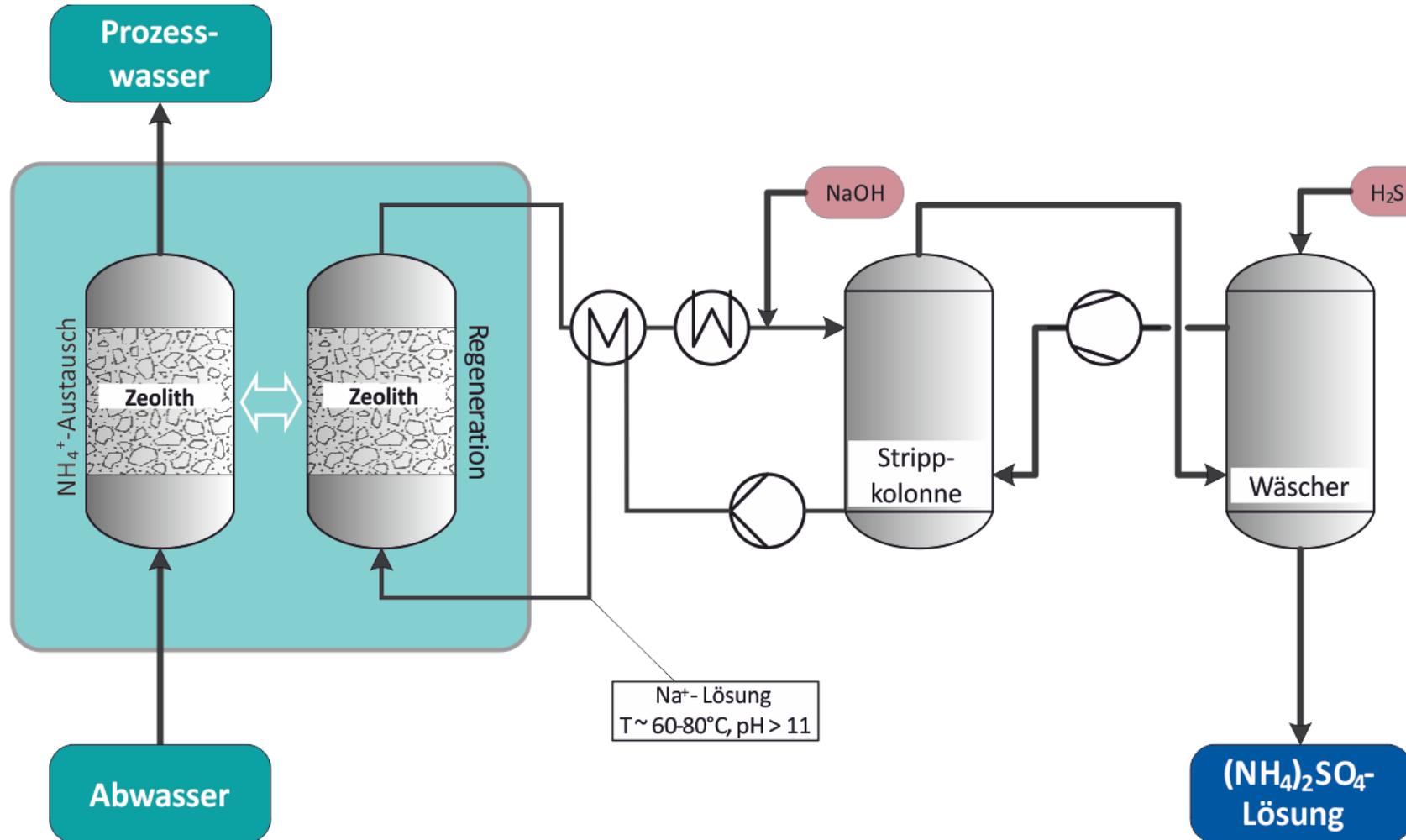
- ☛ D-A-CH-Raum

- ☛ <http://www.phosphorusplatform.eu/>

Verfahren	Jahr	Land	Nährstoff	Prinzip	Abwasserstrom	Zusätze	Produkt	Großanlagen	Pilotanlagen
konventionelle Strippung	-	-	N	Strippung	Trübwasser	NaOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat	8	-
ANAStrip®	2003	GER	N	Strippung	Biogasgülle, Trübwasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat	2	1
Ionentauscher-Loop-Stripping	2015	AUT	N	Ionentausch	Trübwasser	NaOH, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ammoniumsulfat	-	1
Crystalactor®	1993	NLD	P	Fällung	Trübwasser	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca-PO <sub>4</sub> -Verbindung	-	2
ASH DEC	2007	AUT	P	thermochemisch	Klärschlammasche	MgCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	Ca-, Mg-Phosphate	-	1
RecoPhos	2019	AUT	P	thermochemisch	Klärschlammasche	C-Träger	Phosphor(-säure)	-	1
MEPHREC®	2014	GER	P	thermochemisch	Klärschlammasche	Koks	Phosphatreiches Granulat	-	1
Tetraphos®	2015	GER	P	Rüchlösung	Klärschlammasche	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Metallsalze	1 (IBN 2020)	1
P-RoC®	2011	GER	P	Fällung	Trübwasser	Calcium-Silicat	Calciumphosphat	-	1
PHOSPAQ® und ANPHOS®	2006	NLD	NP	Fällung	Trübwasser, Hauptstrom	MgO	Struvit	6	-
NeReSys®	2011	BEL	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, MgCl <sub>2</sub>	Struvit	3	-
PHOSNIX	2001	JPN	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, Mg(OH) <sub>2</sub>	Struvit	2	-
PEARL®	2007	CAN	NP	Fällung	Trübwasser	NaOH, MgCl <sub>2</sub>	Struvit (Crystal Green®)	4	-
AirPrex®	2008	GER	NP	Fällung	Faulschlamm (anaerob)	MgCl <sub>2</sub>	Struvit (Berliner Pflanze®)	3	-

# Nährstoffrückgewinnungsverfahren

„Ionentauscher-Loop-Stripping“ (2014 – 2021)



- Hybridverfahren: Ionenaustausch + Luftstripping = Prozessintensivierung
- Möglichkeit kompakte / mobile Nachrüstaggregate für bestehende Anlagen zu bauen
- Abwassereigenschaften werden nicht wesentlich verändert
- Robust gegenüber Verunreinigungen

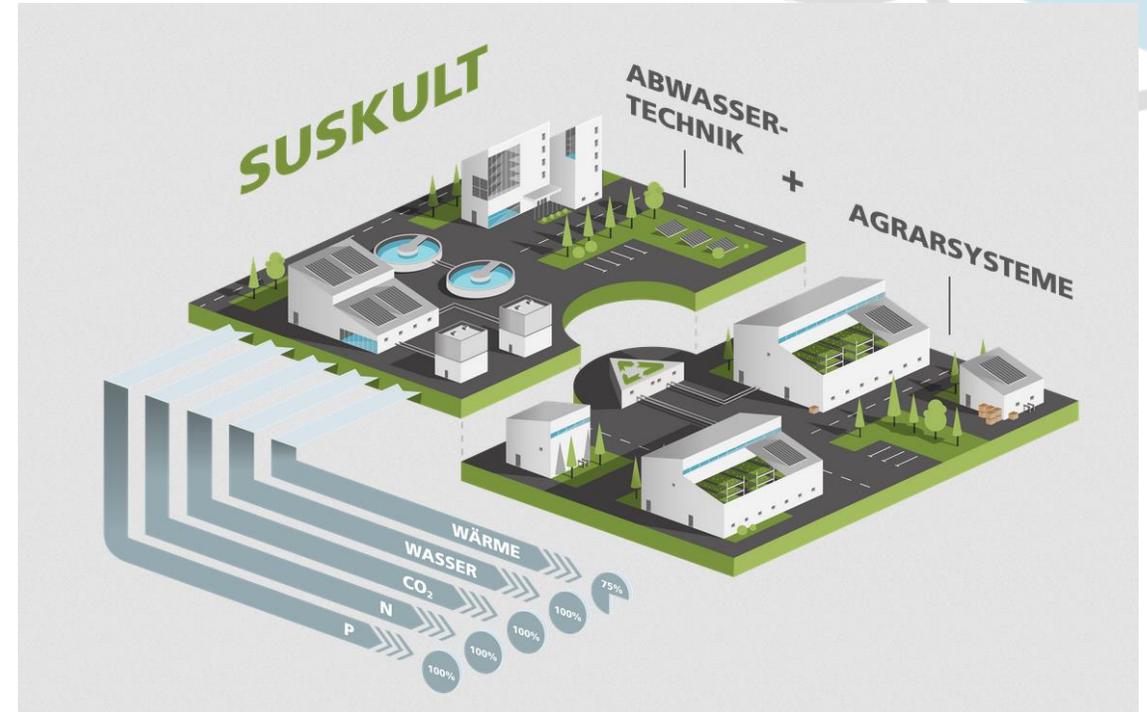
# ILS-Verfahren

- ▀ Mobile Pilotanlage (6m-Container)
- ▀ 3 Zeolithkolonnen mit je 120 kg
- ▀ Behandlungskapazität: 500 L h<sup>-1</sup>



Fotos © Christof Industries

- Oder: wie man an Kläranlagen Gemüse produziert...
- Nachhaltige und regionale Lebensmittel der Zukunft
- Kläranlage als NEWtrient-Center
- ZIEL 2024: Umsetzung einer in eine bestehende Kläranlage integrierte Nahrungsmittelproduktion von ca. 40 t Gemüse pro Jahr in Form einer Pilotanlage



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

 **Fraunhofer**  
UMSICHT



## ☛ Kläranlage Emschermündung

1976 gebaut, damals größte Kläranlage Europas

Zulauf: 10.000 - 30.000 L Wasser pro Sekunde  
Ausbau: 930.000 EWG  
Faultürme: 3 x 17.000 m<sup>3</sup>



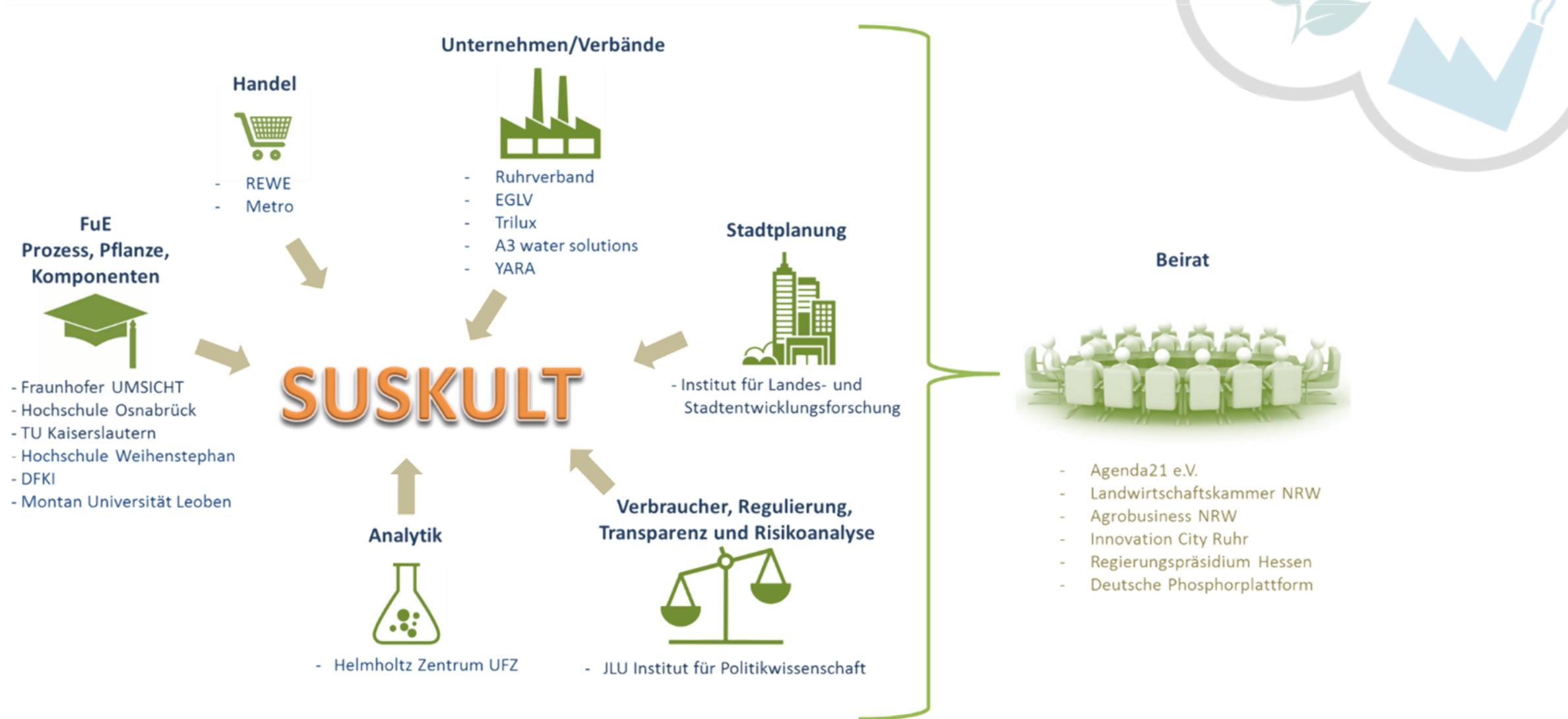
☛ rund 4 000 t N a<sup>-1</sup> und 660 t P a<sup>-1</sup>

-> Nährstoffe für etwa 2 000 000 t Tomaten pro Jahr

## ☛ Herausforderungen

- ☛ Technologie: NPK-Düngerlösungen
- ☛ Pflanzenauswahl / Hygiene / Akzeptanz

# SUSKULT



# Danke und Schöne Feiertage!



<http://vtiu.unileoben.ac.at/renewmat>