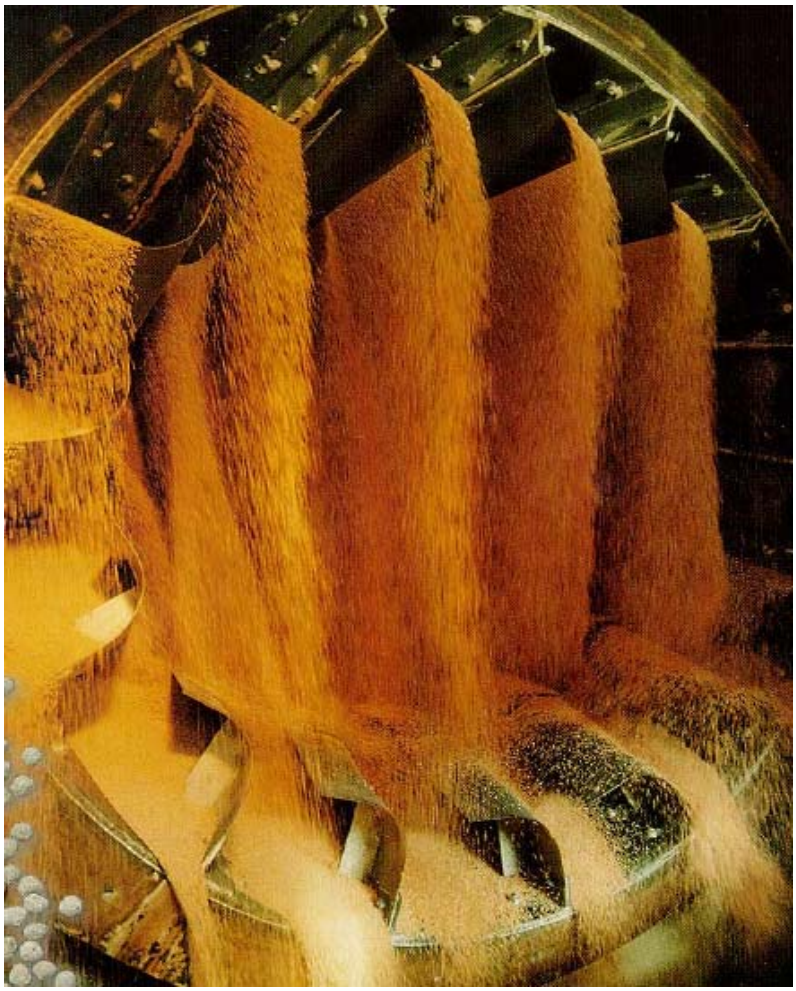
bl.iwr
bl.iwr

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

lebensministerium.at

Detaillierte Verfahrensbeschreibung, Datengrundlage und Ergebnisse

Mineraldüngererzeugung (Sekundärrohstoff Klärschlammasche)



Inhaltsverzeichnis

Mineraldüngererzeugung (Klärschlammasche als Sekundärrohstoff) 5
1.1 Grundlagen allgemein 5
1.1.1 Prozessskizze Düngemittelherstellung 5
1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell 6
1.1.3 Verfahrensbeschreibung 7
1.2 Datengrundlage für Bewertung 9
1.2.1 Sachbilanz 9
1.2.2 Stoffflussanalyse 9
1.2.3 Charakteristik Endprodukt 10
1.2.4 Umsetzung 12
1.2.5 Flächenbedarf 12
1.2.6 Ökonomische Grundlagen 12
1.3 Ergebnis Düngemittelerzeugung 13
1.3.1 Technologie Bewertung 13
1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren) 13
1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung Mineraldüngererzeugung 19
1.3.4 Ökonomische Bewertung 22
1.3.5 Literatur 24
1.4 Anhang 25
1.4.1 Stoffflussanalyse Mineraldüngerherstellung 25
1.4.2 Stoffflussanalyse gesamte Prozesskette Mineraldüngerherstellung 26

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung SSP 5
Abbildung 2: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung STAN-Modell 6
Abbildung 3: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung STAN-Modell gesamte Prozesskette 6
Abbildung 4: Prozessketten für die Herstellung von handelsüblichen Single- und Triplesuperphosphaten 7
Abbildung 5: Aufschlussgrad verschiedener Aschen nach Schwefelsäureaufschluss 8
Abbildung 6: Aufbereitung Granulat nach Ascheaufbereitung 8
Abbildung 7: Auswahl verschiedener Mineraldünger (Handel) 11
Abbildung 8: Drehrohrtrommel zur Pelletierung (links), Output als fertiger Mineraldünger (rechts) 12
Abbildung 9: P-Stoffflussanalyse Mineraldüngerherstellung (2 signifikante Stellen) 14
Abbildung 10: Stoffflussanalyse P: Gesamte Prozesskette 14
Abbildung 11: Entfrachtungsleistung (Asche:Endprodukt) 15
Abbildung 12: Ergebnis Güterflussanalyse Düngemittelindustrie 15
Abbildung 13: Vergleich CO_2- bzw. SO_2-Äquivalente Mineraldüngerherstellung 17
Abbildung 14: CO_2- Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken 17
Abbildung 15: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren) 18
Abbildung 16: Einwohnerspezifischer kumulierter Energieaufwand in kg/EW*a für Mineraldüngererzeugung 19

Abbildung 17: Veränderung der gasförmigen Emissionen und des KEA in Relation Referenzsituation 20
Abbildung 18: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (Düngemittelindustrie) 21
Abbildung 19: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung; Vergleich Klärschlammasche und Handelsdünger (SSP)..... 21

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Energiebedarf (Strom und Öl) unterschiedliche Datengrundlage 9
Tabelle 2: Produktionsspezifische Emissionen in Luft und Abwasserzusammensetzung 9
Tabelle 3: Transferkoeffizienten gesamter Prozess Mineraldüngerherstellung 10
Tabelle 4: Schwermetallgehalte und Gehalte an radioaktiven Metallen in Phosphaterzen unterschiedlicher Herkunft..... 10
Tabelle 5: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe Mineraldünger (SSP) 10
Tabelle 6: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe Mineraldünger (TSP) 11
Tabelle 7: Löslichkeit in % bezogen auf Pges handelsübliche Mineraldünger 11
Tabelle 8: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential Mineraldüngerherstellung 13
Tabelle 9: Ressourcenbedarf und Abfallstoffe Mineraldüngerherstellung 15
Tabelle 10: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf Mineraldüngerherstellung..... 15
Tabelle 11: Energiebedarf Mineraldüngerherstellung 16
Tabelle 12: Produkt- und einwohnerspezifischer Energiebedarf Mineraldüngerherstellung..... 16
Tabelle 13: Indirekte SM-Emissionen Mineraldüngerherstellung..... 18
Tabelle 14: Kumulierter Energieaufwand Düngemittelherstellung 18
Tabelle 15: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und EcoInvent Datenbank 18
Tabelle 16: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung Mineraldüngererzeugung 19
Tabelle 17: Transportwege Mineraldüngererzeugung 19
Tabelle 18: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette Mineraldüngererzeugung..... 19
Tabelle 19: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette 20
Tabelle 20: Bewertung Mineraldünger und Klärschlammasche..... 22
Tabelle 21: Jahreskosten Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche) 23
Tabelle 22: Einsparungen und Erlöse Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche) 23
Tabelle 23: Spezifische Kosten Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche) 23
Tabelle 24: Jahreskosten gesamte Prozesskette Düngemittelindustrie 23

Mineraldüngererzeugung (Klärschlammasche als Sekundärrohstoff)

1.1 Grundlagen allgemein

Ausgangsstoff für die P-Düngerherstellung ist sedimentäres oder magmatisches Phosphatgestein bzw. Phosphaterz. Nach dem Abbau wird das P-Gestein vor Ort teilweise aufbereitet. Ziel der Behandlungsschritte ist die Anreicherung von Phosphor, die Trocknung des P-Gesteins und teilweise bereits die Zerkleinerung und Herstellung des Phosphatgesteinmehles. Diese Prozesse sind sehr energieintensiv. In den Fabriken wird das Phosphatgestein entweder noch gemahlen oder wenn es bereits als Pulver vorliegt mit verdünnter Schwefelsäure (70 – 75 %) vermischt. Phosphor liegt im Erz wasserunlöslich vor. Erst durch den sauren nasschemischen Aufschluss wird der im Erz vorkommende Phosphor wasserlöslich und damit direkt pflanzenverfügbar. Durch die Schwefelsäurezugabe wird ein wasserlösliches Calciumphosphat ($(Ca(H_2PO_4)_2)$ gebildet. Bis zu diesem Schritt ist die Verfahrensweise für Singlesuperphosphat (SSP) und Tripelsuperphosphate (TSP) gleich. Zur Herstellung von TSP wird SSP zusätzliche mit Phosphorsäure versetzt. Der P-Gehalt wird gegenüber dem SSP (~9 % P/kg TS) auf bis zu 20 % P erhöht. Aufgrund ähnlicher P-Gehalte von SSP und zahlreiche Sekundärdünger, wird der Herstellprozess für SSP betrachtet. Eine Möglichkeit besteht darin, die anfallenden Klärschlammaschen direkt in den Prozess der Düngemittelerzeugung, als Sekundärrohstoff, einzugliedern. Vorreiter ist ICL-Fertilizers®, ein weltweiter agierender Düngemittelproduzent, der in Holland im Jahr 2012 rund 1,250 - 2.500 t Klärschlammasche in den herkömmlichen Düngemittelproduktionszyklus integriert hat. Ziel für das Jahr 2013 sind rund 5.000 t (Lefferts, 2012). Im Zuge der Bewertung wird die Klärschlammasche wie ein gewöhnliches Rohphosphat betrachtet. Das bedeutet, dass der Ressourcenbedarf für die Mineraldüngererzeugung aus einem Rohphosphat, dem Ressourcenbedarf für die Mineraldüngererzeugung aus einer Klärschlammasche entspricht. Grund dafür ist, dass der P-Gehalt einer Klärschlammasche dem eines Singlesuperphosphates entspricht (~8-9 %)

1.1.1 Prozessskizze Düngemittelherstellung

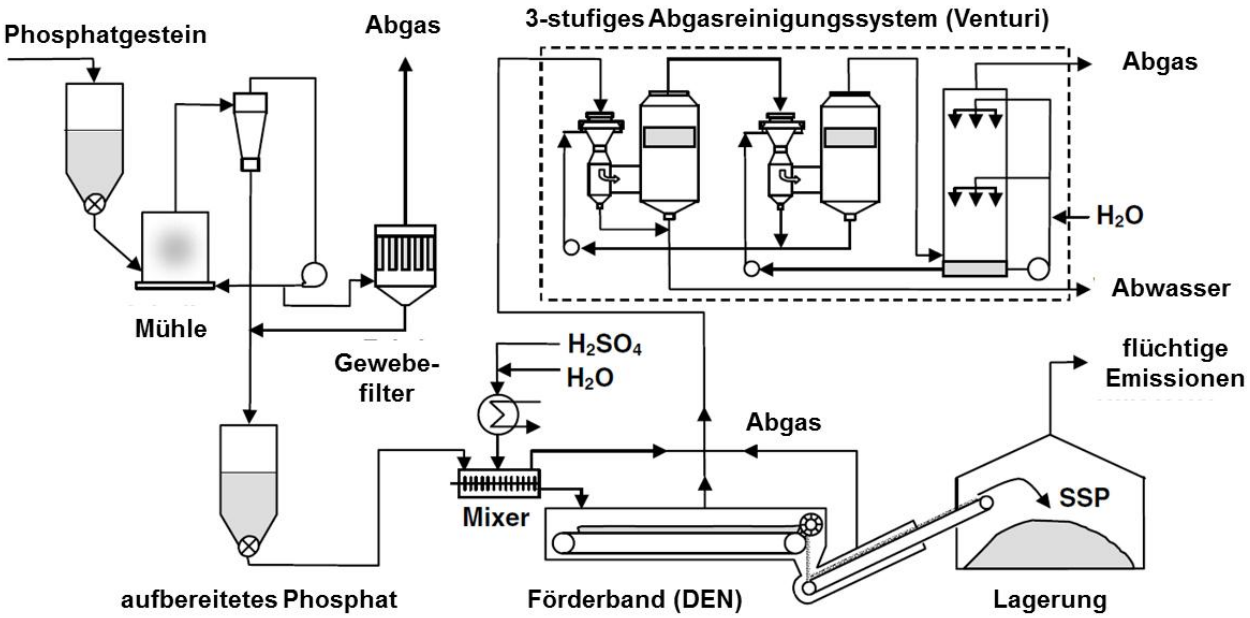


Abbildung 1: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung SSP

1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell

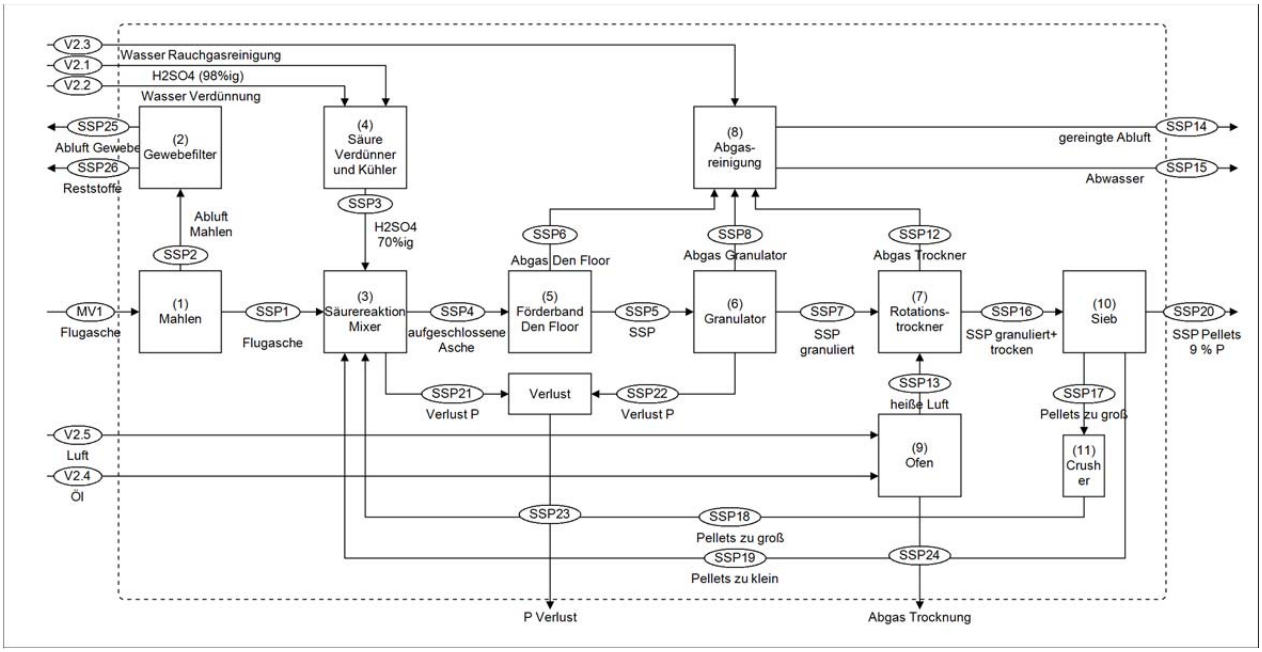


Abbildung 2: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung STAN-Modell

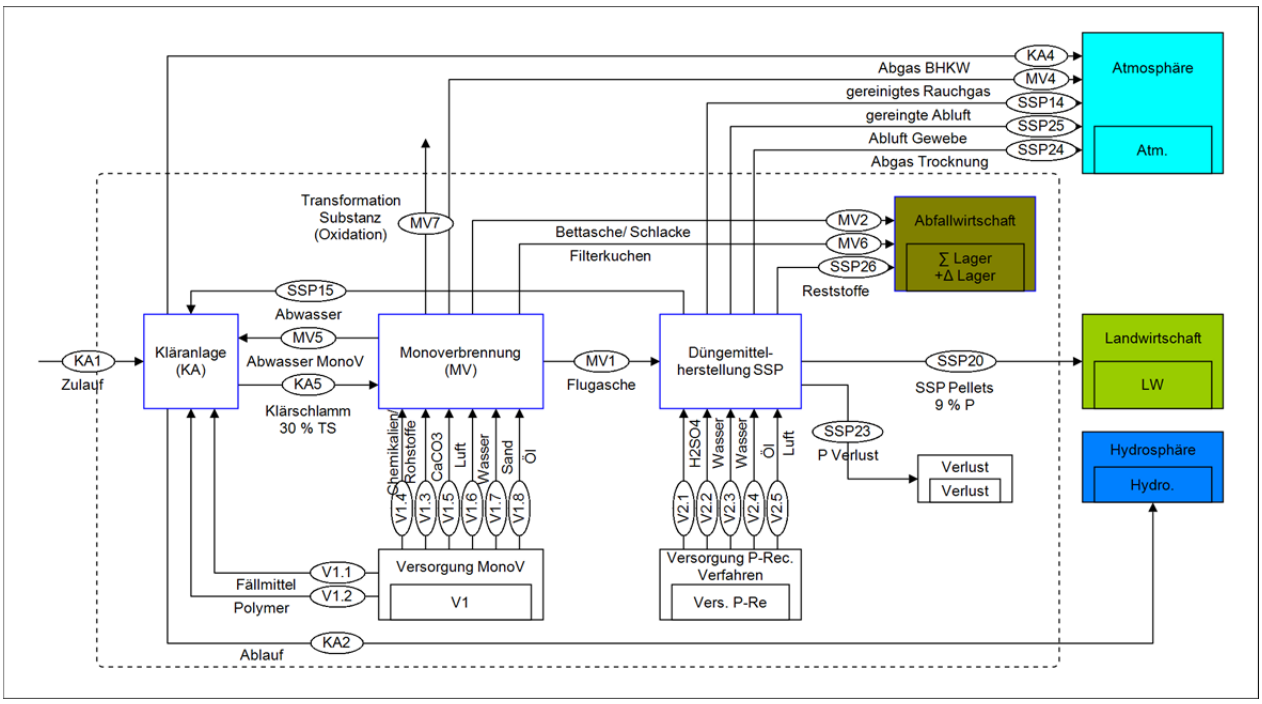
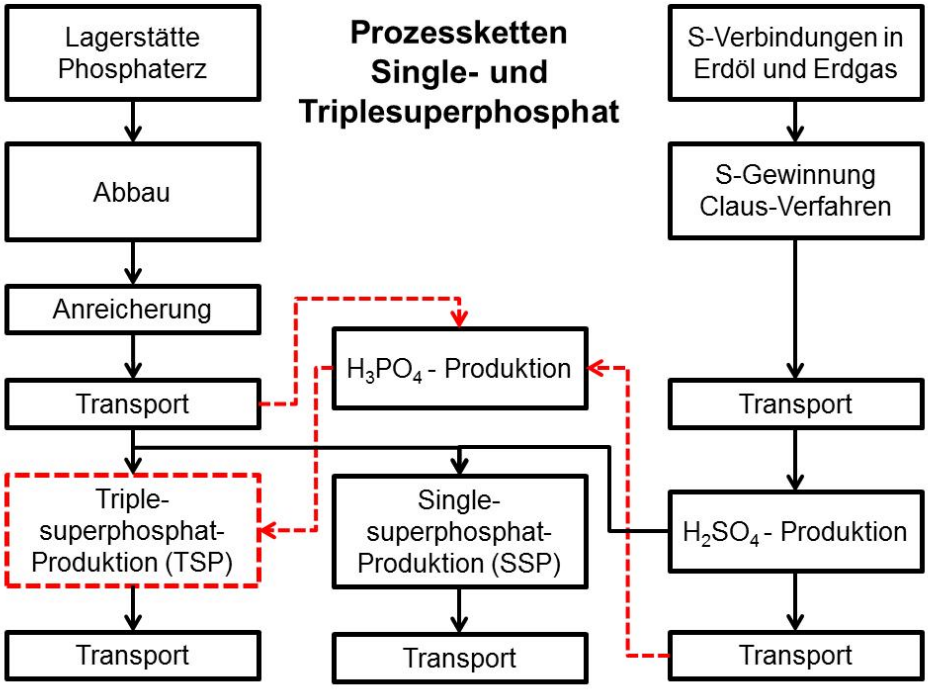


Abbildung 3: Prozessskizze Mineraldüngerherstellung STAN-Modell gesamte Prozesskette

1.1.3 Verfahrensbeschreibung

Säurereaktion/Mix [3]

Die Klärschlammasche kann bereits vor dem Mahlen oder nach dem Mahlen in den eigentlichen Produktionszyklus eingegliedert werden. Das Phosphaterzpulver wird zusammen mit der Klärschlammasche in den Säure-Reaktionsbehälter geführt. Wichtig ist eine sehr feine Kornverteilung von << 1 mm (Energieintensiv und Staubbildung). Dort erfolgt der saure nasschemische Aufschluss mit 70 %iger Schwefelsäure, die auf der Anlage durch Verdünnung von 98%ig Schwefelsäure mit Wasser hergestellt wird. Nach einer kurzen 1 – 3 minütigen Durchmischung wird die Reaktionsmaße auf ein eingeschlossenes Förderband entleert. Die Masse hat in dieser geschlossenen Umgebung eine Aufenthaltszeit von ca. 20 – 40 min. Die erstarrte bzw. verfestigte Masse wird anschließend mit Cuttern aufgebrochen und in einer geschlossenen Halle gelagert. Die Verweilzeit bis zur vollständigen Beendigung der Reaktion wird mit ein bis zwei Wochen angesetzt. Durch die Reaktion mit der Säure werden vorher unlösliche Calciumphosphatverbindungen wie $Ca_3(PO_4)_2$ zu wasserlöslichen CaP-Verbindungen wie $Ca(H_2PO_4)_2$ umgewandelt (Abbildung 4). Für die Herstellung von Triplesuperphosphat (TSP) wird das P-Erz anstatt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure (H_3PO_4) aufgeschlossen. Bezüglich des Rückgewinnungspotential wird angenommen, dass > 95 % des in der Asche vorliegenden Phosphors auch im Endprodukt wiedergefunden werden kann



TSP: $Ca_3(PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4 \rightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2$

SSP: $Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 + 2\ H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\ CaSO_4 * 2\ H_2O$

Abbildung 4: Prozessketten für die Herstellung von handelsüblichen Single- und Triplesuperphosphaten

Inwieweit die verschiedenen in der Klärschlammasche vorliegenden Phosphatverbindungen (Ca-, Al- und Fe-Phosphate) durch den nasschemischen Aufschluss umgebildet werden und dann anschließend auch wasserlöslich sind, ist noch Gegenstand der Forschung. Versuche zeigen, dass mit Schwefelsäure behandelte Aluminium- und Eisenaschen nach der Säurebehandlung eine deutlich verbesserte Wasserlöslichkeit aufweisen, wobei die Löslichkeit für Aluminiumaschen bei höherer Schwefelsäurezugabe deutlich besser ist als für Eisenaschen (Tabelle 4). Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit ICL-Fertilizers®, einem weltweit agierende Düngemittelproduzenten durchgeführt (Petzet et al., 2011). Schwermetalle verbleiben vollständig in der Asche, womit keine Entfrachtung stattfindet.

	H_2SO_4 (74%ig)	P2O5 Total [%]	P2O5 Wasserlöslich [%]	Aufschlussgrad [%]
Al Asche	39,8	12,9	6,2	48
Al Asche	80	10,8	8,7	81
Al Asche	89,4	9,6	8,7	91
Fe-Asche	39,8	12,4	5,8	47
Fe-Asche	44,7	11,7	6,1	52
Fe-Asche	79,6	9,7	5,3	55

Abbildung 5: Aufschlussgrad verschiedener Aschen nach Schwefelsäureaufschluss

Granulieren/Screenen [6,7,9,10,11]

Das getrocknete Granulat muss anschließend über verschiedene Prozesse granuliert [6], getrocknet [7] und klassifiziert [10] werden bis ein verkaufsfertiges Endprodukt entsteht. Bei der Klassifizierung zu kleine Pellets werden in den ersten Prozessschritt, der Säurereaktion bzw. Mixer [3] zurückgeführt, während zu große Pellets nochmals gemahlen [11] und ebenfalls in den ersten Schritt der Aufbereitung geführt werden. Anfallende staubige Abgase müssen in einer Rauchgasreinigung [8] unterzogen werden.

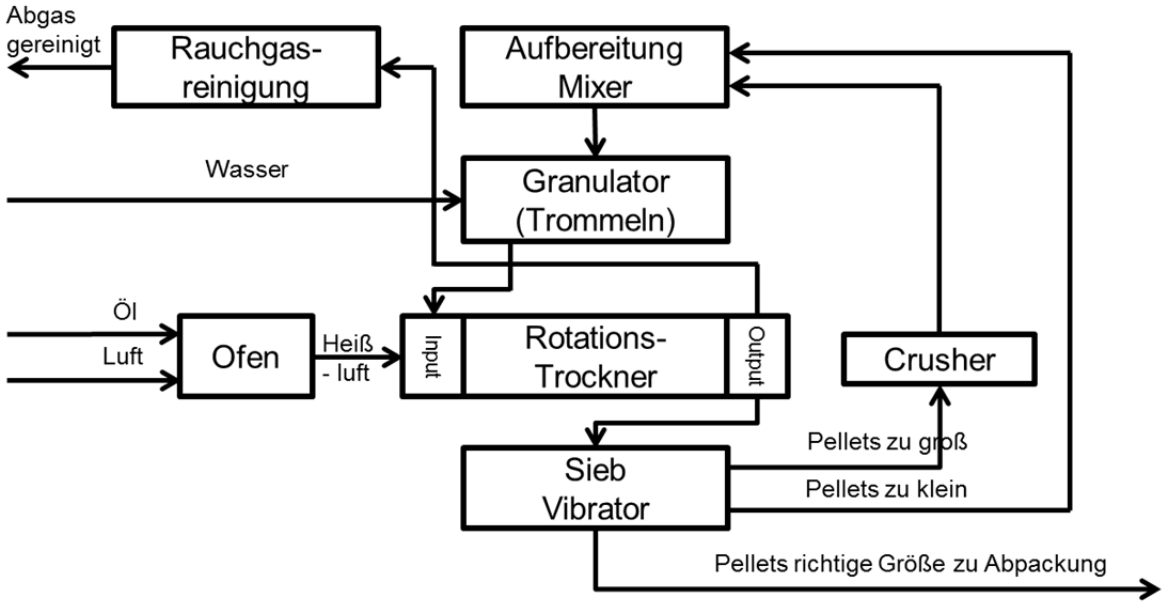


Abbildung 6: Aufbereitung Granulat nach Ascheaufbereitung

Gewebefilter/Rauchgasreinigung

Der Gewebefilter dient in erster Linie der Entfernung der anfallenden Stäube aus der P-Erz Aufbereitung. Die Rückstände des Filters werden einfach in den Prozess rückgeführt. Die Abluftreinigung wird für die Behandlung der anfallenden Abgase aus dem DEN Laufband und dem Rotationstrockner bei der Aufbereitung der Pellets benötigt.

Mögliche Betriebsprobleme

- Zu hohe Gehalte an Eisen stören in der Prozessführung. Eisen kann negative Einflüsse auf die Umlagerung der Phosphorverbindungen haben. Dies kann die Löslichkeit des Endproduktes massiv beeinflussen.
- Durch den Prozess findet keine Entfrachtung der Asche statt. Vielmehr finden sich alle Schwermetalle im Endprodukt wieder. Im Vergleich z.B. für Cu oder Zn liegen die Gehalte der Asche deutlich über den eines herkömmlichen P-Erzes. Allerdings liegen einzelne Metallgehalte wie z.B. Cadmium oder Uran deutlich unter den Gehalten der P-Erze.

1.2 Datengrundlage für Bewertung

1.2.1 Sachbilanz

In die Bewertung der Mineraldüngerherstellung aus Klärschlammasche fließen jene Ressourcen ein, die auch bei der Herstellung eines herkömmlichen Düngers benötigt werden. Vorgelagerte Prozesse wie Abbau, Aufkonzentrieren, Mahlen werden nicht berücksichtigt. Der Schwefelsäurebedarf (98 %ig) liegt bei rund 0,38 - 0,4 kg/kg Asche (++). Das entspricht jener Menge, die auch bei den nasschemischen Rückgewinnungsverfahren für den sauren Aufschluss eingesetzt wird. Der Wasserbedarf leitet sich aus der Verdünnung der hochkonzentrierten Schwefelsäure zu einer 70 %igen Schwefelsäure ab (+). Zusätzlich wird Wasser für die Rauchgasreinigung benötigt. Angenommen wird, dass rund 1/3 der Wassermenge des Referenzprozesses Monoverbrennung benötigt wird (-).

Beim Energiebedarf schwanken die Angaben in der Literatur deutlich. Der elektrische Energiebedarf für den Anlagenbetriebt liegt im Bereich von 1,2 -2,6 kWh/kg P. Umgerechnet auf eine Tonne Klärschlammasche entspricht dies rund 120 – 220 kWh (+). Der thermische Energiebedarf (Schweröl) zur Trocknung wird mit rund 0,4 TJ bzw. 175 kWh/t Asche festgelegt (+) (Silva und Kulay, 2003, Silva und Kulay, 2005; Patyk und Reinhardt, 1997).

Ressource	[kg/kg Asche]
H_2SO_4	0,40
Wasser	0,60
Energie	**[kWh/kg Asche]**
Öl [kWh/kg Asche]	0,18
Strom [kWh/kg Asche]	0,12-0,220

Tabelle 1: Energiebedarf (Strom und Öl) unterschiedliche Datengrundlage

1.2.1.1 Zu berücksichtigende Abfallstoffe

Bei der Herstellung von Superphosphaten fallen keine Abfälle oder Reststoffe an.

1.2.1.2 Emissionen in Luft und Abwasser

Auf Grundlage der Erhebungen von Wiesenberger (2002) für ausgewählte Düngemittelproduzenten in Österreich können folgende Luft- bzw. Abwasseremission in Relation zu einem kg P aus dem Produktionsprozess abgeleitet werden.

Luft	Emissionen [mg/Nm³]	[g/kg P]	UL
F (als HF)	4,9	0,07	1
Staub	46	0,64	2
HCl	26	0,37	2
Abwasser		**[g/kg P]**	**UL**
pH	6-7,5		
TP	-	1,38	1
NH4-N	-	3,9-4,6	2
Fluor	-	2,7-6,9	2
Cd	-	<0,01-0,23	
Hg	-	<0,01-0,05	
Zn	-	n.a.	
CSB	-	1,38	

Tabelle 2: Produktionsspezifische Emissionen in Luft und Abwasserzusammensetzung

1.2.2 Stoffflussanalyse

Transferkonfizienten (TK) Mineraldüngerherstellung

Bei der Phosphaterz verarbeitenden Herstellung von P-Düngern liegt die Ausbeute für P bei 96 % (Reuvers, 2008). Dieser TK wird für den gesamten Prozess Mineraldüngerherstellung angenommen, da keine detaillierte Aufgliederung möglich ist. Der Pfad der Schwermetalla ist Basis der vorliegenden Daten nicht

nachvollziehbar. Aufgrund der Prozessführung kann davon ausgegangen werden, dass die Schwermetalle nahezu vollständig im Endprodukt zu finden sind.

	Mineraldünger	Verluste/ Rauchgas	UL
P	96	4	1
As	99	1	2
Cd	99	1	2
Cr	99	1	2
Cu	99	1	2
Hg	99	1	2
Ni	99	1	2
Pb	99	1	2
Zn	99	1	2

Tabelle 3: Transferkoeffizienten gesamter Prozess Mineraldüngerherstellung

1.2.3 Charakteristik Endprodukt

1.2.3.1 Nährstoffe, (Schwer)-metalle und org. Spurenstoffe

Aufgrund des Herstellungsprozesses ist der Schwermetallgehalt in Mineraldünger direkt von den Schwermetallgehalten im Ausgangsgestein abhängig (+). Die Schwermetallgehalte im Ausgangsgestein wiederum unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer erdgeschichtlichen Entstehung (sedimentär oder magmatisch) und damit vom Herkunftsort. Tendenziell sind die SM-Gehalte in magmatischem Gestein im Vergleich zu einem sedimentären Ausgangsgestein deutlich niedriger. Deutlich wird dies bei der Cadmiumbelastung der Phosphaterze (+). Single- und Triplesuperphosphate unterscheiden sich bezüglich deren Nährstoffgehalte und Schwermetallgehalte ebenfalls.

Roh-phosphat	sedimentär								magmatisch	
	USA		Marokko		China		Mittlerer Osten		Russland (Kola)	
[mg/kg TS]	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis
As	7	24	9,2	13	9	26	2,1	35	1	10
Cd	6,1	92	15	38	2	2,5	1,5	35	0,1	1,3
Cr	60	637	75	279	18	33	25	230	13	-
Cu	9,6	23	1	22	-	-	5	31	15	30
Hg	0,05	0,29	0,04	0,86	0,005	0,21	0,002	0,02	0,04	0,01
Ni	17	37	-	26	-	-	20	80	2	15
Pb	4,6	17	7	14	1,5	6	1	33	1,8	33
Zn	204	382	-	261	-	-	29	630	19	23
U	65	180	75	155	23	31	40	170	10	28

Tabelle 4: Schwermetallgehalte und Gehalte an radioaktiven Metallen in Phosphaterzen unterschiedlicher Herkunft

Nährstoffe [g/kg TS]		Schwermetalle [mg/kg TS]		Org. Spurenstoffe [mg/kg TS]	
P	90	As	1-10	AOX	-
N	-	Cd	9,3-22	PAK	0,26
Mg	-	Cr	63-131	PCDD/F	-
Ca	220	Cu	17,2-30	LAS	0,14
K	-	Hg	n.B.-37	NPE	0,03
Metalle [mg/kg TS]		Ni	20-29	Bisphenole	0,009
Al	-	Pb	19-110	PCB	0,001
Fe	-	Zn	152-263	Phtalate	1

Tabelle 5: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe Mineraldünger (SSP)

Nährstoffe [g/kg TS]		Schwermetalle [mg/kg TS]		Org. Spurenstoffe [mg/kg TS]	
P	220	As	1,3-10	AOX	-
N	-	Cd	14-71	PAK	0,26
Mg	-	Cr	131-379	PCDD/F	-
Ca	160	Cu	5,2-98	LAS	0,14
K	-	Hg	0,04-150	NPE	0,03
Metalle [mg/kg TS]		Ni	13-48	Bisphenole	0,009
Al	-	Pb	2,1-12	PCB	0,001
Fe	-	Zn	159-367	Phtalate	1

Tabelle 6: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe Mineraldünger (TSP)

1.2.3.2 P-Löslichkeit und Pflanzenaufnahme

Aufgrund des nasschemischen Aufschlusses mit Schwefel- oder Phosphorsäure entstehen Calciumphosphatverbindungen ($Ca(H_2PO_4)$), die in Wasser ausgezeichnet löslich und damit umittelbar pflanzenverfügbar sind. Mit handelsüblichen Mineraldüngern kann der Anteil des pflanzenverfügbaren Phosphor (Pcal) im Boden signifikant erhöht werden (Kuderna, 2008). Die Pflanzenverfügbarkeit auf sauren Böden (pH < 7) ist vergleichbar mit handelsüblichen Phosphatdüngern. Auf stark basischen Böden (pH > 7,5) entspricht dies nicht dem Standard.

Exktraktionsmittel	
Wasser	100
Zitronensäure	100
Ameisensäure	100
Mineralsäure	100
Ammoncitrat	100

Tabelle 7: Löslichkeit in % bezogen auf Pges handelsübliche Mineraldünger

1.2.3.3 Eignung als Sekundärdünger

Wird die Klärschlammasche dem herkömmlichen Herstellungsprozess beigemengt, können ohne Veränderung die typischen Mineraldüngerpellets hergestellt werden und direkt in der Landwirtschaft ausgebracht werden.

Abbildung 7: Auswahl verschiedener Mineraldünger (Handel)

1.2.4 Umsetzung

Das Prinzip des sauren nasschemischen Erzaufschlusses ist Stand der Technik zur Erzeugung von wasserlöslichen Düngemitteln. Die Nutzung der Klärschlammasche als Sekundärrohstoff in der Düngemittelindustrie wird nach derzeitigem Kenntnisstand nur von der Firma ICL-Fertilizers® umgesetzt.

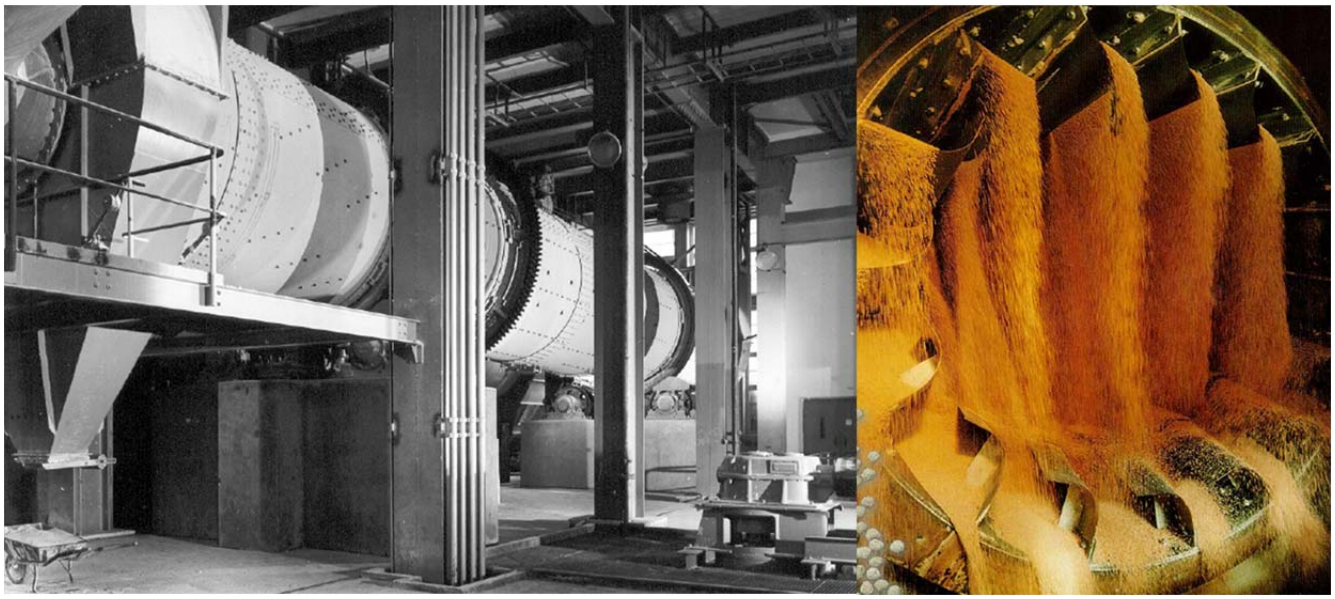


Abbildung 8: Drehrohrtrommel zur Pelletierung (links), Output als fertiger Mineraldünger (rechts)

1.2.5 Flächenbedarf

unbekannt

1.2.6 Ökonomische Grundlagen

Eine ökonomische Bewertung nach den definierten Kriterien der entwickelten Methodik ist nicht möglich, da keine Daten zu keine Investitionskosten bekannt sind. Auf Basis des Ressourcenbedarfs werden allerdings die Betriebskosten ermittelt. Unter der Annahme, dass die Klärschlammasche als Sekundärrohstoff einen Teil des bisher benötigten Rohphosphates ersetzt und damit die Anlagen bereits bestehen, können die Kapitalkosten aus der Berechnung ausgeklammert werden.

1.3 Ergebnis Düngemittelerzeugung

Bei der technischen und ökologischen Bewertung des Szenarios Düngemittelherstellung durch Beimengung von Klärschlammasche werden die erhobenen ökologischen Kriterien den Literaturdaten und Daten aus verschiedenen LCA Datenbanken gegenübergestellt und verglichen.

1.3.1 Technologie Bewertung

Die Aufbereitung bzw. Eingliederung der Klärschlammasche in bestehende Prozesse der Mineraldüngerstellung ist eine einfach Möglichkeit der Nutzung des P-Potentiales aus der Klärschlammasche. Die Herstellung von Mineraldüngern durch nasschemischen Aufschluss ist ein weltweit angewendetes und erprobtes Verfahren. Aufgrund des Einsatzes der Technologie im Anschluss an die Monoverbrennung, hat die Düngemitteerzeugung keinen Einfluss auf die Prozesse der Abwasserreinigung bzw. ist auch keine Veränderung der weiterführenden Prozesse notwendig. Das Rückgewinnungspotential ist mit 95 % sehr hoch und liegt damit bezogen auf den Kläranlagenzulauf bei rund 83 %.

Integration in Mineraldüngerherstellung	
Entwicklungsstand	Großtechnisch
Komplexität Technologie	Saure nasschemische Behandlung, Pelletieren, Klassifizieren, Abluftreinigung, Abwasserbehandlung
Implementierung	Klärschlammasche
Wartungsaufwand	mäßig
Veränderung Schlammbehandlung	keine
Effektivität des Verfahrens	~95 %
Potential bezogen auf KA-Zulauf	83 %
Qualitativer Ressourcenaufwand	H_2SO_4, H_2O Energie (elektrisch, Erdgas)
Abfallstoffe	Abluft, Abgase, Filterstaube aus Gewebefilter
Negative Effekte auf Abwasserreinigung	keine

Tabelle 8: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential Mineraldüngerherstellung

1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren)

1.3.2.1 Stoffflussanalyse P

Die Herstellung eines Mineraldüngers hat im Vergleich zu Rückgewinnungsverfahren aus dem Schlammwasser oder dem Klärschlamm keinen Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess. Die Wiederfindungsrate des Phosphors aus der Flugasche im Endprodukt liegt bei ~ 95 % .Das P-Rückgewinnungspotential bezogen auf den Kläranlagenzulauf liegt bei 83 % bei damit bei 54.500 kg/a. Hinsichtlich der Masse entspricht das Endprodukt in etwa dem Masseninput aus der Flugasche, womit auch der P-Gehalt bei einer ähnlichen Konzentration wie in der Flugasche liegt (ca. 8,5 %).

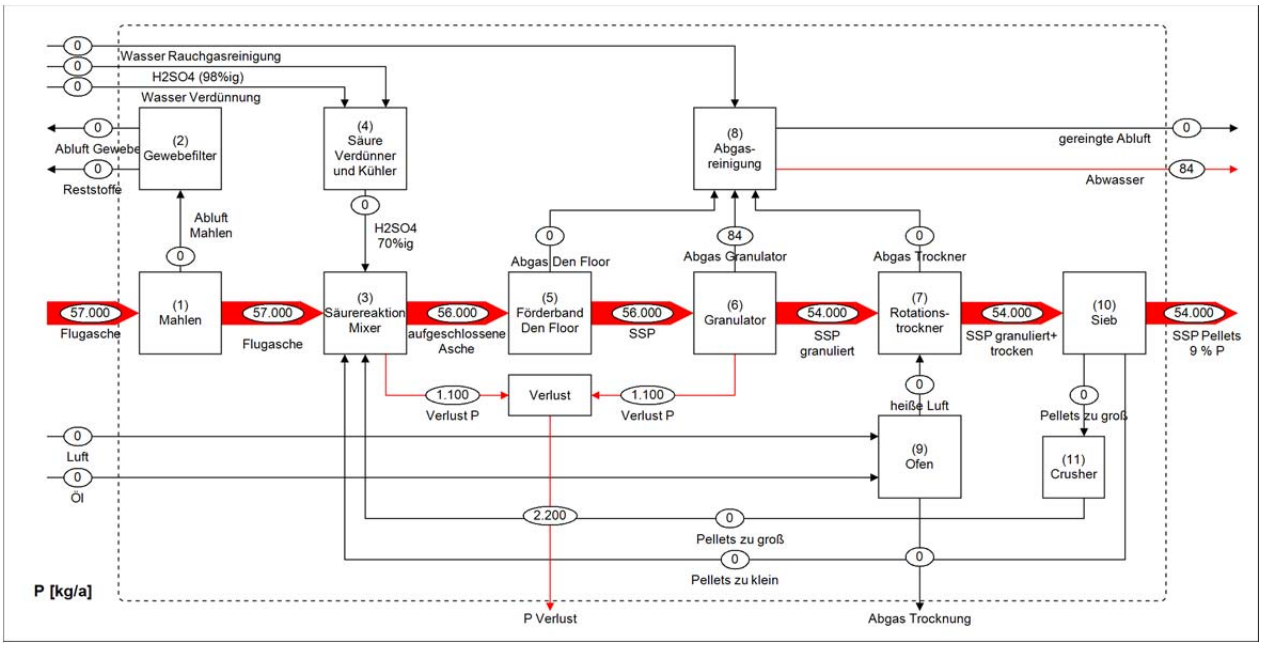


Abbildung 9: P-Stoffflussanalyse Mineraldüngerherstellung (2 signifikante Stellen)

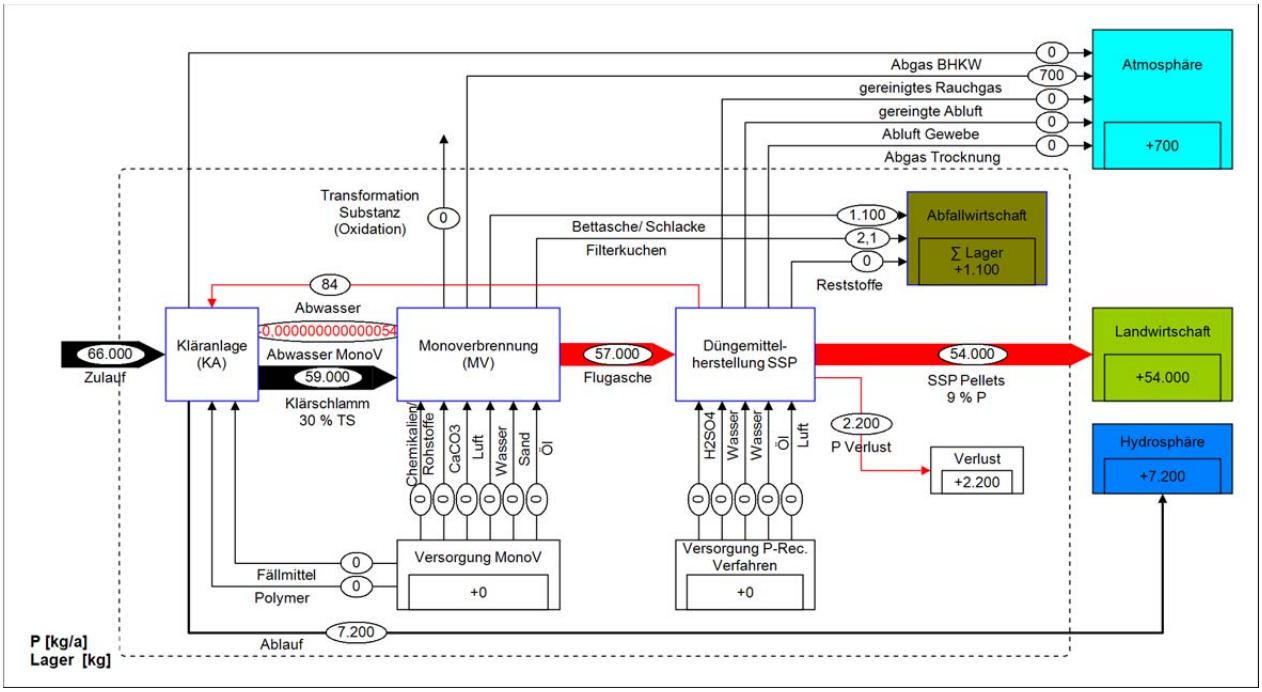


Abbildung 10: Stoffflussanalyse P: Gesamte Prozesskette

1.3.2.2 Stoffflussanalyse SM und Entfrachtungsleistung

Auf Basis der Stoffflussanalyse für die Schwermetalle und der in Kapitel 1.2.2 erhobenen Transferkoeffizienten für die Prozesse der Mineraldüngerherstellung kann gleichzeitig die Entfrachtungsleistung in Bezug auf die Klärschlammasche ermittelt werden. Aufgrund der Prozessführung und einer fehlenden SM-Entfrachtung sind die Schwermetalle vollständig im Endprodukt nachweisbar. Bereits in der Verbrennung erfolgt eine vollständige Zerstörung der organischen Spurenstoffe.

Parameter	Asche [kg/a]	Endprodukt [kg/a]	Rückgewinnung bzw. Entfrachtung [%]
P	**57.000**	**54.500**	**95**
As	8,0	8,0	0
Cd	2,0	2,0	0
Cr	66,3	66,3	0
Cu	380,0	380,0	0
Hg	0,05	0,05	0
Ni	50,8	50,8	0
Pb	83,1	83,1	0
Zn	1.300	1.300	0

Abbildung 11: Entfrachtungsleistung (Asche:Endprodukt)

1.3.2.3 Ergebnisse Güterflussanalyse

Der Ressourcenbedarf wird auf Basis der Datengrundlage von Düngemittelproduzenten, Literatur und diverser Ökobilanzen für die Herstellung von Düngemitteln abgeleitet. Der Ressourcenbedarf ist dabei zumeist für 1 kg P angegeben. Folglich wird der Ressourcenbedarf direkt auf die rückgewinnbare P-Fracht der Klärschlammasche (54.500 kg/a) umgerechnet. Zur Vervollständigung und auch für den weiteren Vergleich der verschiedenen Rückgewinnungsverfahren mit der herkömmlichen Düngemittelherstellung werden der Ressourcenbedarf, Güterflüsse bzw. etwaige Abfallstoffe angegeben, die vom Abbau bis zum fertigen Mineraldünger benötigt werden bzw. anfallen.

Ressource	kg/a
H_2SO_4 [98%ig]	268.700
Wasser (nasschemischer Prozess)	110.000
Wasser (Rauchgasreinigung)	303.000
Reststoffe Rauchgasreinigung	unbekannt

Tabelle 9: Ressourcenbedarf und Abfallstoffe Mineraldüngerherstellung

kg	Produktspez. [kg $P_{rückg.}$]	Einwohnerspez. [EW*a]
H_2SO_4	4,93	2,69
Wasser	7,54	4,11

Tabelle 10: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf Mineraldüngerherstellung

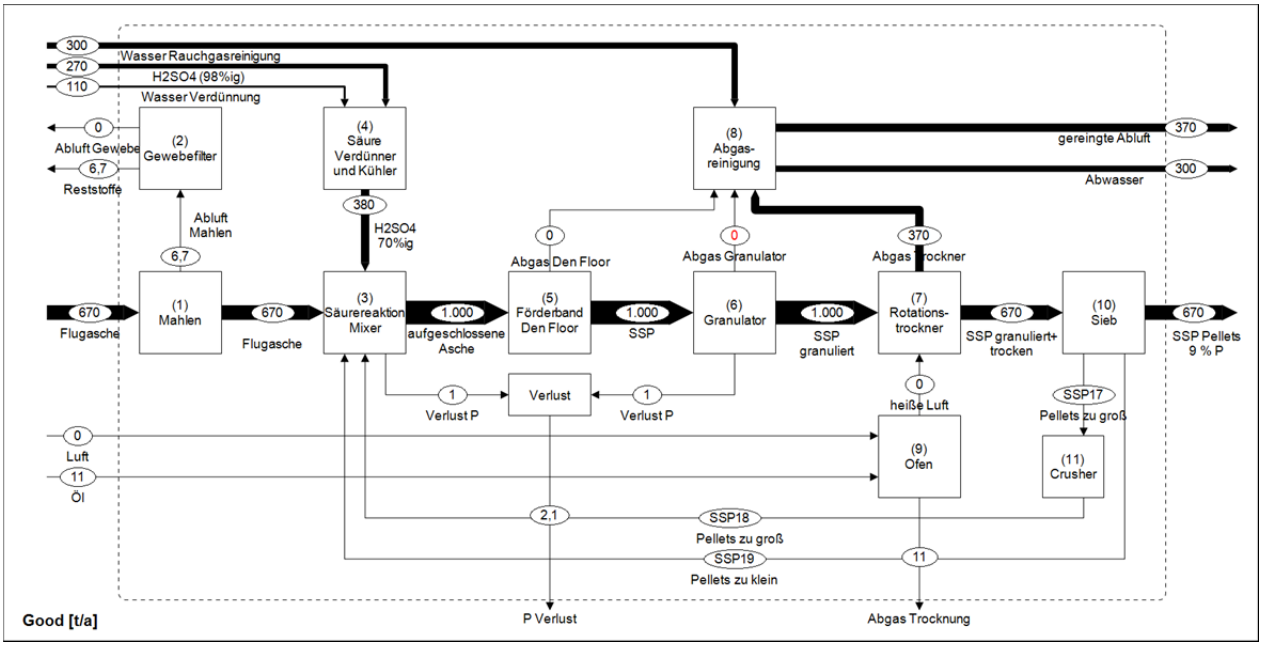


Abbildung 12: Ergebnis Güterflussanalyse Düngemittelindustrie

1.3.2.4 Ergebnisse Energieflussanalyse

Auf Basis der vorliegenden Daten kann für die Referenzkläranlage mit Referenzverbrennung ein elektrischer Energiebedarf von rund 78.900 - 142.000 kWh ermittelt werden. Der Bedarf an thermischer Energie beträgt 117.500 kWh/a. Umgerechnet auf den Ölbedarf und einem Wirkungsgrad des Trockners von 80 % entspricht dies rund 10.700 kg Öl (Tabelle 11).

Energie	kWh/a
Öl	117.500
Strom	110.700

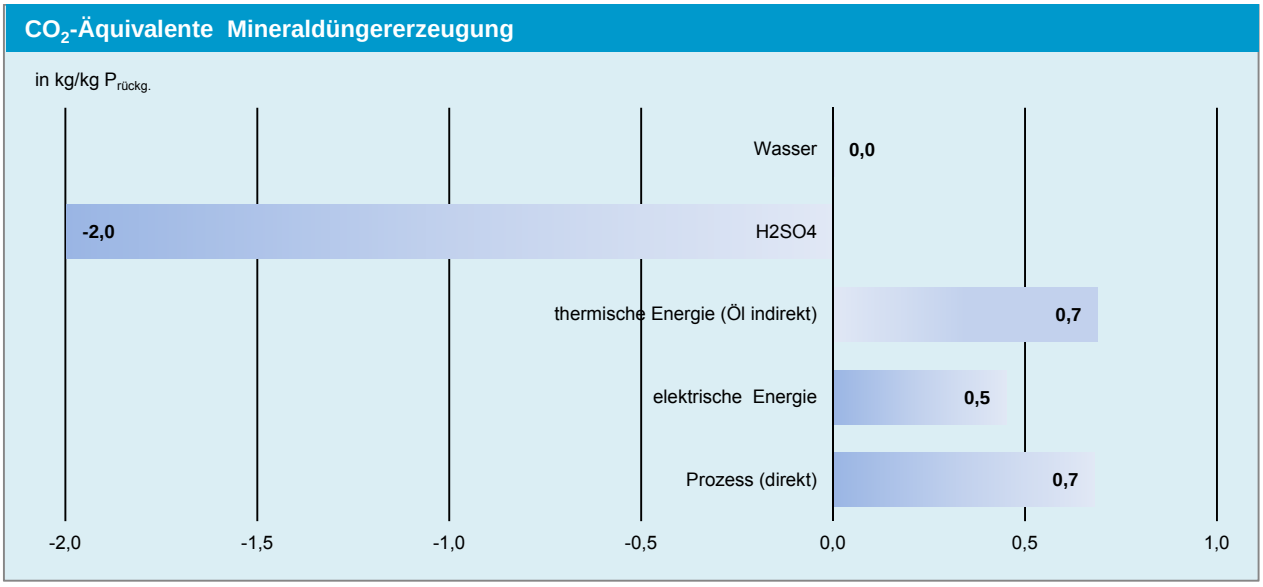
Tabelle 11: Energiebedarf Mineraldüngerherstellung

kWh	Produktspez. [kg $P_{rückg.}$]	Einwohnerspez. [EW*a]
Öl	2,16	1,18
Strom	2,03	1,11

Tabelle 12: Produkt- und einwohnerspezifischer Energiebedarf Mineraldüngerherstellung

1.3.2.5 Ergebnis direkte und indirekte gasförmige Emissionen

Auf Basis der Ergebnisse der Güter- und Energieflussanalyse und der indirekten Emissionen der notwendigen Ressourcen (GEMIS-Datenbank) kann für die CO_2- Äquivalenten sogar eine jährliche Gutschrift von 9.400 kg bzw. SO_2-Emissionen von 1.180 kg ermittelt werden. Grund für die negativen CO_2-Emissionen ist die zu Berücksichtigende Gutschrift aus der H_2SO_4 –Herstellung. Die Emissionen bezogen auf 1 kg $P_{rückg.}$ werden anhand der jährlichen Emissionen und der rückgewonnen P-Fracht von 54.500 kg/a errechnet und sind aus Abbildung 13 zu entnehmen. Aus dem Prozess sind direkte gasförmige Emissionen aus der Verbrennung des Öls zu berücksichtigten



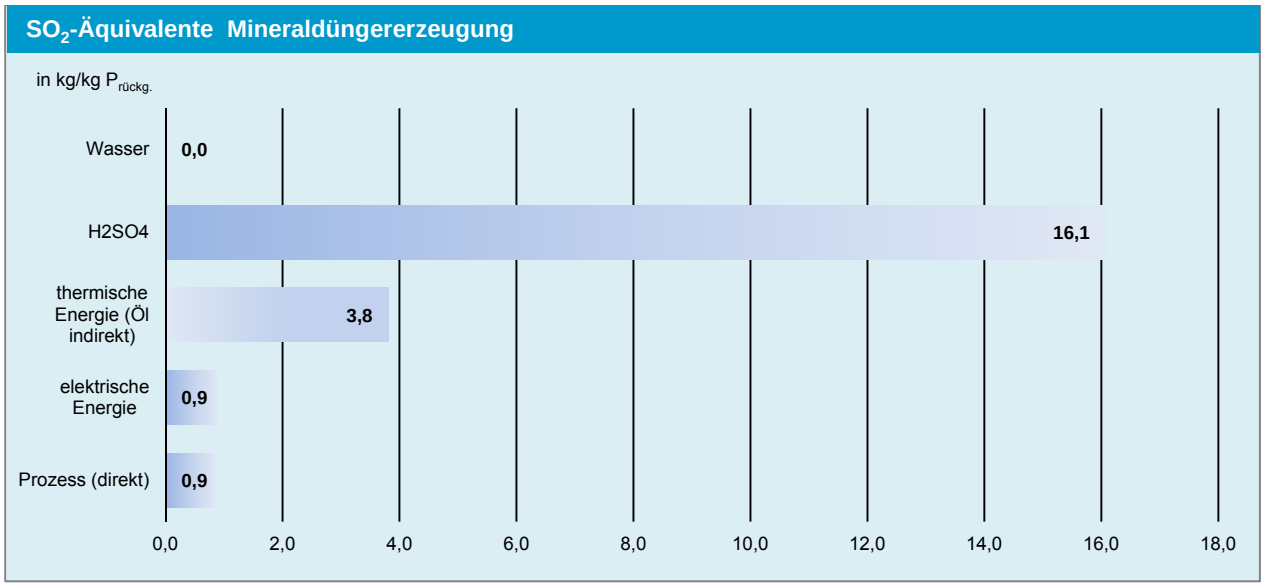


Abbildung 13: Vergleich CO_2- bzw. SO_2-Äquivalente Mineraldüngerherstellung

Allerdings weisen andere Datenbanken wie z.B. von EcoInvent deutlich abweichende gasförmige Emissionen und einen unterschiedlichen kumulierten Energieaufwand für die Schwefelsäure aus. Deshalb werden beide Varianten, einmal die Berechnung auf Basis der GEMIS-Datenbank und einmal auf Basis der EcoInvent Datenbank durchgeführt. Beispielhaft zeigt Abbildung 14 wie deutlich die Unterschiede z.B. für die CO_2- Emissionen ausfallen können. Tabelle 15 zeigt zusammenfassen die Ergebnisse der Gegenüberstellung für die ökologischen Bewertungsparameter CO_2- und SO_2– Emissionen sowie den kumulierten Energieaufwand.

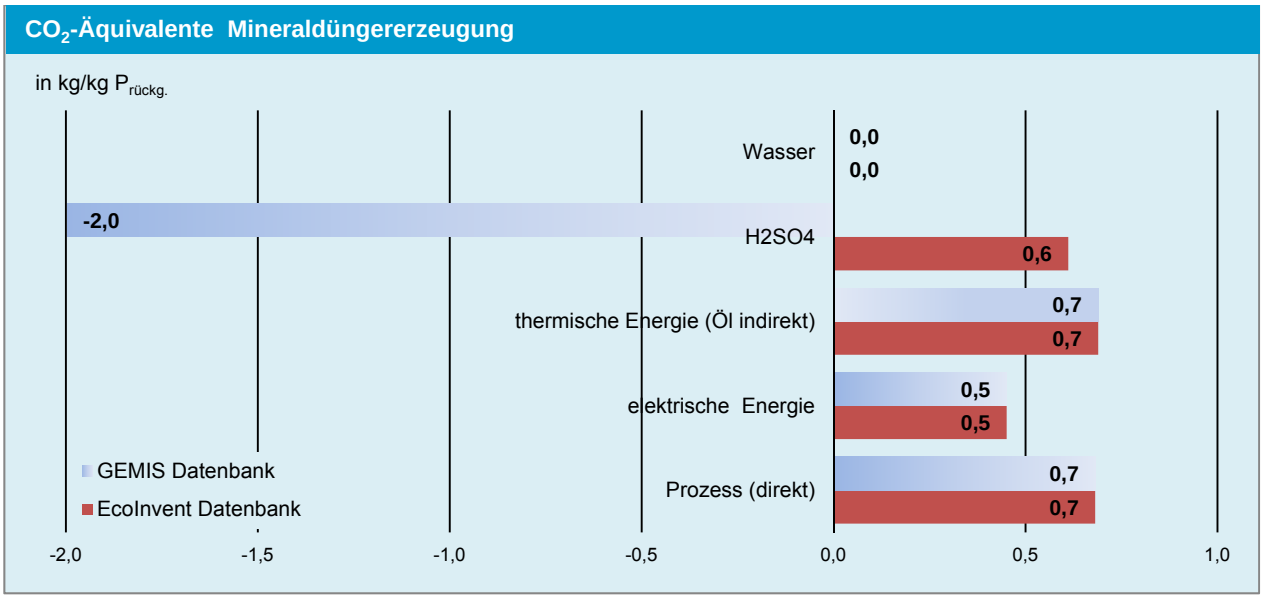


Abbildung 14: CO_2- Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken

1.3.2.6 Indirekte Schwermetallemissionen Mineraldüngerherstellung

Die indirekten Schwermetallemissionen werden analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güterflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

Indirekte Emissionen	Atmosphäre [g/a]	Hydrosphäre [mg/a]
As	-2,64	0,00006
Cd	0,19	0,00014
Cr	-1,09	0,00013

Cu	-	-
Hg	-	0,00007
Ni	7,23	-
Pb	-7,25	0,00089
Zn	-	-

Tabelle 13: Indirekte SM-Emissionen Mineraldüngerherstellung

1.3.2.7 Kumulierter Energieaufwand (KEA)

Der kumulierte Energieaufwand wird analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güter- und Energieflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

KEA	[kWh]	[kWh/EW*a]	[kWh/kg $P_{rückg.}$]
Rohstoffe	-323.800	-3,2	-5,9
Energie	344.300	3,4	6,3
Gesamt	20.500	3,9	0,4

Tabelle 14: Kumulierter Energieaufwand Düngemittelherstellung

Gegenüberstellung der Ergebnisse unter Berücksichtigung unterschiedlicher Datengrundlagen (GEMIS und EcoInvent) zur ökologischen Bewertung. In dieser Darstellung bereits berücksichtigt ist die Gutschrift aus der Wärmeenergieerzeugung. Deutlich wird an dieser Stelle, dass auf Basis der größeren CO_2- Emissionen der EcoInvent Datenbank trotz Berücksichtigung der Gutschriften aus der Wärmeenergie keine Einsparungen wie bei den Berechnungen auf Basis der GEMIS-Datenbank möglich ist.

CO_2	[kg]	[kg/EW*a]	[kg/kg $P_{rückg.}$]
GEMIS	-9.400	-0,09	-0,2
EcoInvent	132.700	1,33	2,4
SO_2	**[kg]**	**[kg/EW*a]**	**[g/kg $P_{rückg.}$]**
GEMIS	1.180	0,012	21,6
EcoInvent	4.470	0,045	83,8
KEA	**[kWh]**	**[kWh/EW*a]**	**[kWh/kg $P_{rückg.}$]**
GEMIS	20.500	3,9	0,4
EcoInvent	503.300	5,0	9,2

Tabelle 15: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und EcoInvent Datenbank

Abbildung 15 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse jener Parameter die in die ökologische Bewertung des Rückgewinnungsverfahrens einfließen.

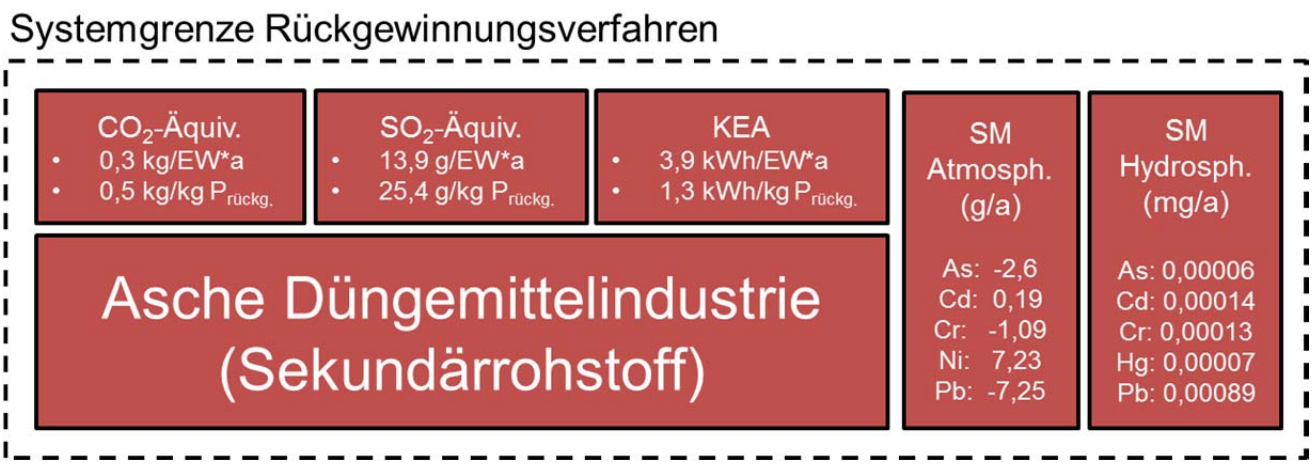


Abbildung 15: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren)

1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung Mineraldüngererzeugung

Da die Asche als Sekundärrohstoff im Anschluss an die Monoverbrennung verwendet wird, hat diese Technologie keinen Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess und damit nachfolgende Prozesse die im Rahmen der ganzheitlichen Bewertung berücksichtigt werden. Folgende Faktoren und deren Einfluss auf weitere Prozesse werden berücksichtigt:

Faktor	Einfluss auf
Ascheannahme	Keine Entsorgung bzw. Deponierung notwendig, Erlöse aus der Ascheannahme
Ressourcenaufwand	Indirekte Emissionen, Kosten
Substitution P-Erz	Einsparung indirekte Emissionen, Kosten (Erlöse aus dem Verkauf)

Tabelle 16: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung Mineraldüngererzeugung

Berücksichtigung Transport

Die Transportwege können überwiegend auf Basis der Referenzsituation angenommen werden (Tabelle 17).

Transportwege	[t/a]	[tkm]	[€/EW*a]
Klärschlamm – MonoV	4.975	696.500	0,97
Flugasche - Rückgewinnung	672	26.900	0,04
Bettasche - Reststoffdeponie	45	4.500	0,01
Filterkuchen MonoV- Untertagedeponie	32	32.000	0,05
Gesamt Transport		**759.900**	**1,08**

Tabelle 17: Transportwege Mineraldüngererzeugung

1.3.3.1 Ergebnis Gasemissionen

Im Vergleich zur Referenzsituation kann aufgrund der negativen CO_2- Emissionen aus dem H_2SO_4 Einsatz und der Gutschrift aus der P-Düngererzeugung zum einen eine deutliche Reduktion der CO_2- Emissionen (- 49%) aber auch der SO_2- Emissionen (-51 %) ermittelt werden (Tabelle 18).

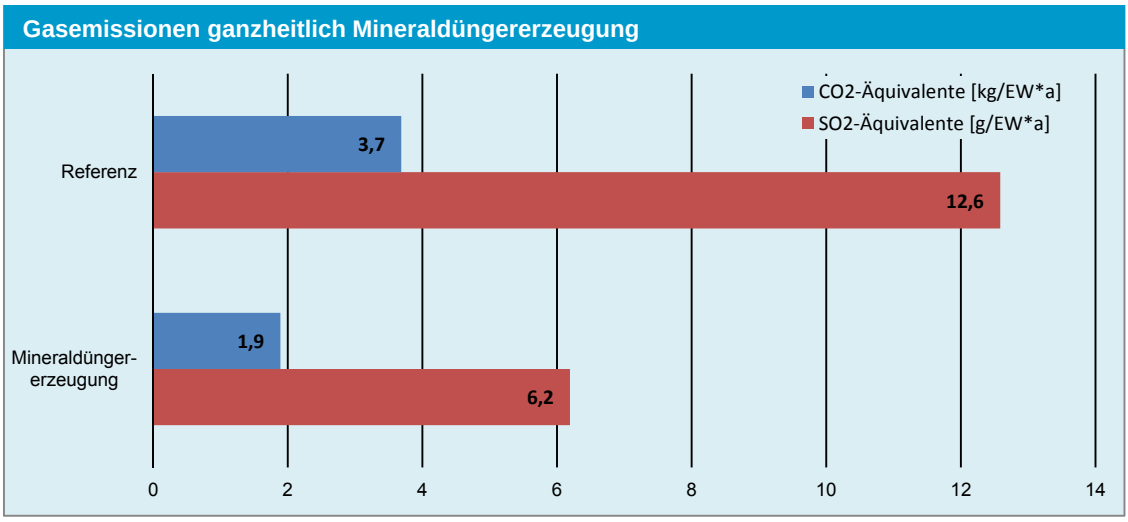


*Abbildung 16: Einwohnerspezifischer kumulierter Energieaufwand in kg/EW*a für Mineraldüngererzeugung*

CO_2-Äquivalente [kg/a]	GEMIS Datenbank	EcoInvent Datenbank
Mineraldüngererzeugung	189.100	331.200
Referenz	368.550	368.550
Δ	-49 %	-10 %
SO_2-Äquivalente [kg/a]		
Mineraldüngererzeugung	620	4.000
Referenz	1.250	1.250
Δ	-51 %	+220

Tabelle 18: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette Mineraldüngererzeugung

1.3.3.2 Ergebnis kumulierter Energieaufwand

KEA [kWh/a]	GEMIS Datenbank	EcoInvent Datenbank
Mineraldüngererzeugung	817.800	1.300.600
Referenz	1.131.700	1.131.700
Δ	-28 %	+15 %

Tabelle 19: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette

In Abbildung 19 werden die ökologisch relevanten Bewertungsparameter CO_2- und SO_2-Emissionen sowie der kumulierte Energieaufwand in Relation zur Referenzsituation zusammenfassend bezogen auf EW*a dargestellt. Die ökologische Bewertung verdeutlicht, dass durch die Nutzung der Klärschlammasche in der Düngemittelerzeugung als Sekundärrohstoff die CO_2 bzw. SO_2-Emissionen im Vergleich zur Referenzsituation deutlich reduziert werden können und der KEA auf ähnlichem Niveau liegt.

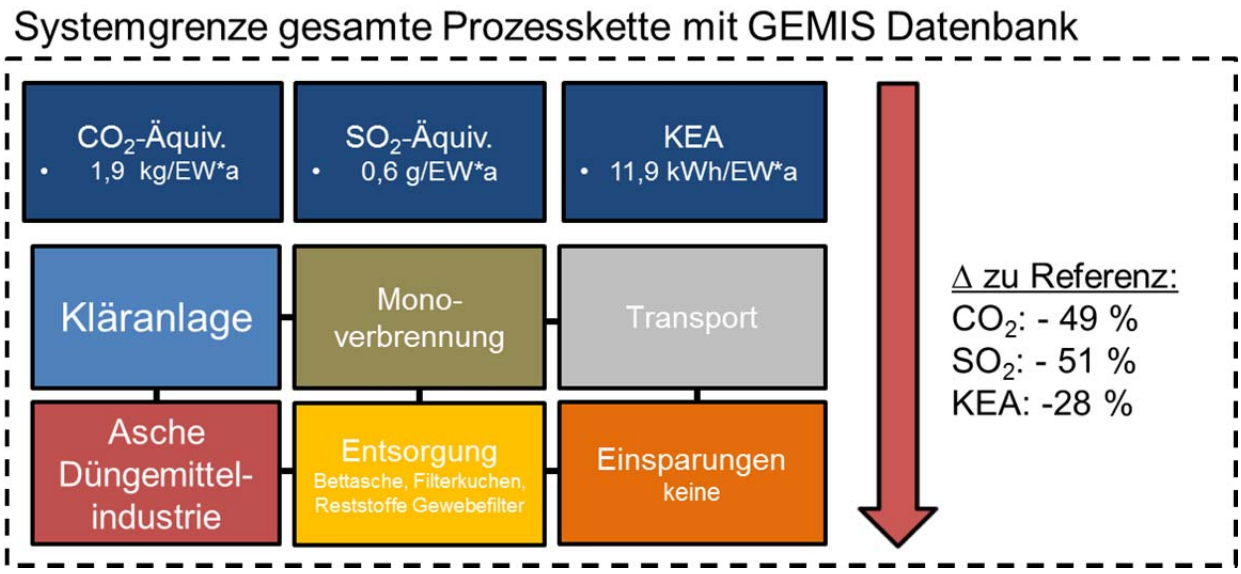


Abbildung 17: Veränderung der gasförmigen Emissionen und des KEA in Relation Referenzsituation

1.3.3.3 Ergebnisse Stoffflussanalyse Schwermetalle und organische Spurenstoffe

Auf Basis der Stoffflussanalysen können die Pfade von P und den ausgewählten Schwermetallen zu den Zielprozessen nachvollzogen werden (Abbildung 18). Die Schwermetallfrachten in die Atmosphäre und Hydrosphäre entsprechen den Frachten der Referenzsituation. Im Falle einer Ausbringung des Endproduktes nimmt die P- und Schwermetallfracht in die Landwirtschaft im Ausmaß der P-Fracht bzw. der SM-Fracht im Endprodukt zu. Das heißt, dass alle Schwermetalle in der Klärschlammasche in Form des Endproduktes aus der Düngemittelindustrie auf die landwirtschaftlichen Flächen gelangen. Organische Spurenstoffe sind im Endprodukt nicht nachweisbar, womit auch keine Spurenstoffe über das Endprodukt in die Landwirtschaft gelangen.

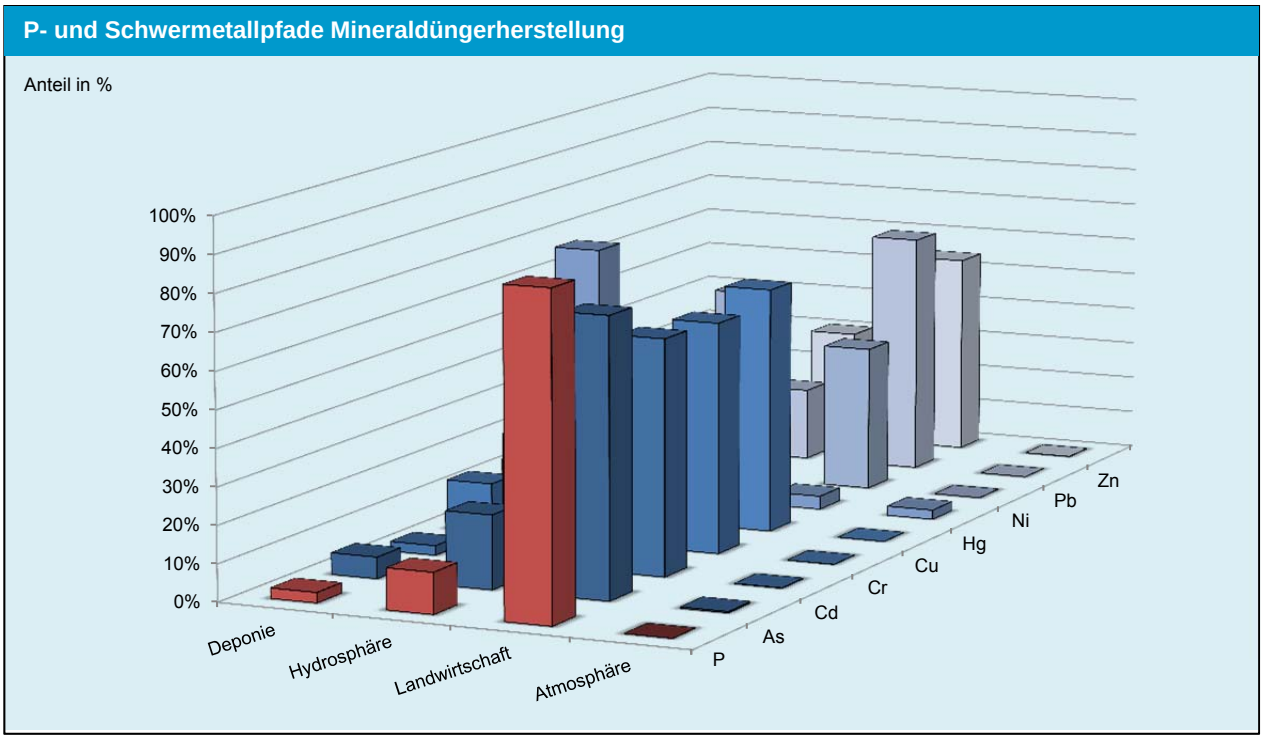


Abbildung 18: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (Düngemittelindustrie)

1.3.3.4 Ergebnis Endprodukt

Endprodukt aus der Mineraldüngererzeugung ist ein handelsüblicher Dünger. Die Schwermetallgehalte können nicht ermittelt werden, da nicht bekannt ist, welche Schwermetallgehalte über den Stoffstrom Phosphaterz in den Prozess gelangen und wie hoch das Mischverhältnis der Asche zum Phosphaterz ist. Anzunehmen ist, dass die Klärschlammasche im Vergleich zum Rohphosphat nur ein kleiner Massenstrom ist und damit kaum Veränderungen hinsichtlich der Schwermetallgehalte im Endprodukt zu erwarten sind.

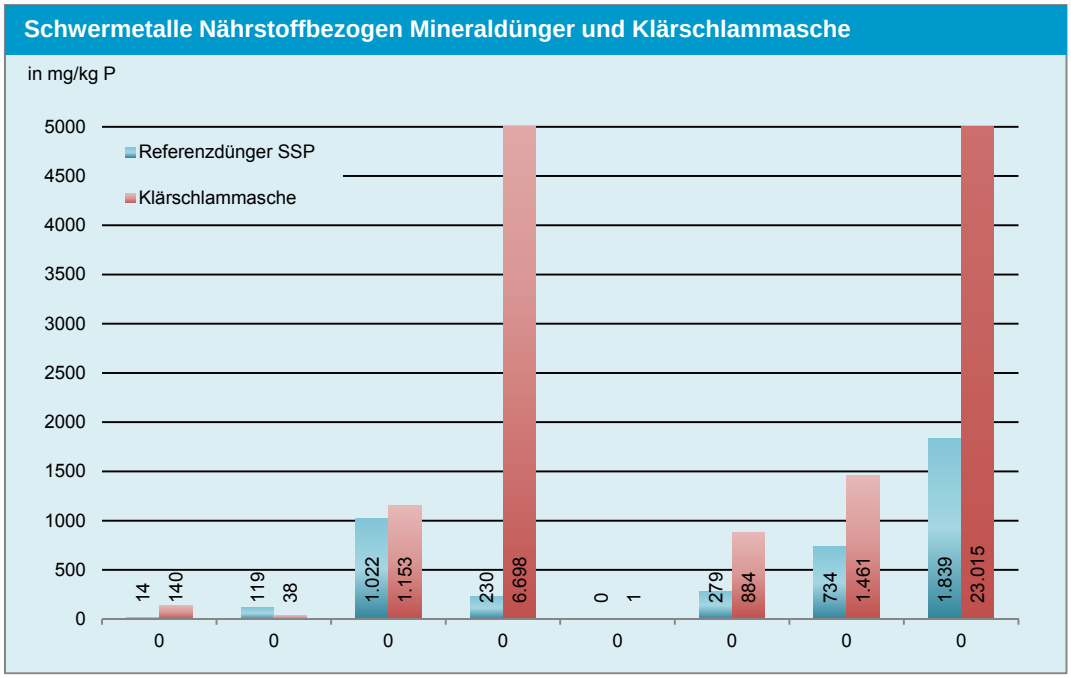


Abbildung 19: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung; Vergleich Klärschlammasche und Handelsdünger (SSP)

Bewertung Endprodukt	Unbehandelte Asche	SSP
Löslichkeit	Schlecht/Mäßig	Sehr Gut
Düngewirksamkeit	Schlecht/Mäßig	Sehr Gut
Monetäre Wert [€/t Endprodukt]	223	230
Anorganische Verunreinigungen		
SM:P [mg Cd/kg P]	37,9	118
Schadeinheit [SE/kg P]	0,35	1,26
Referenzbodenmethode [*limitierendes Element)	1.100 (Ni*)	1.450 (Cd*)
Tolerierbare Menge bezogen auf Cd	1,76	-
Organische Verunreinigungen		
Keine organische Spurenstoffe	5[2]	5
Keine hygienischen Bedenken	5[2]	5
Handhabung		
Einfache Lagerung möglich	5	5
Direkter Einsatz in LW möglich	5	5

Tabelle 20: Bewertung Mineraldünger und Klärschlammasche

Das Cd:P Verhältnis ist mit 37,9 mg Cd/kg P äußerst gering und liegt deutlich unter jenem eines handelsüblichen Düngers (SSP). Das Schadeinheitenmodell und die Referenzbodenmethode verdeutlichen jedoch, dass im Vergleich zu anderen Endprodukten noch hohe Gehalte an Schwermetallen im Endprodukt nachweisbar sind. Theoretisch kann die entfrachtete Asche rund 1.100 Jahre aufgebracht werden bis die tolerierbare Konzentration des ersten begrenzenden Schwermetalls erreicht wird. In diesem Fall ist Nickel das limitierende Element. Bei der Betrachtung der maximal tolerierbaren Menge bezogen auf den Cd, könnte das Endprodukt im Vergleich zum SSP um den Faktor 1,8 mal häufiger ausgebracht werden. Organische Spurenstoffe bzw. hygienische Bedenken sind aufgrund der Prozessführung nicht möglich. Es werden Pellets erzeugt, die problemlos gelagert werden können oder direkt mithilfe moderner Ausbringungsgeräte in der Landwirtschaft ausgebracht werden.

1.3.4 Ökonomische Bewertung

1.3.4.1 Jahreskosten

Für die ökonomische Bewertung werden auf Basis des ermittelten Rohstoffbedarfs die Betriebskosten zur Herstellung eines Düngers auf Basis der Klärschlammasche berechnet. Da die Klärschlammasche in bestehende industrielle Prozesse eingegliedert wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Kapitalkosten nicht mitberücksichtigt werden müssen. Das bedeutet, dass mit den Betriebskosten gleichzeitig die Jahreskosten berechnet werden. Die Kostenkalkulation wird auf Basis eines jährlichen Durchsatzes von 30.000 t Anlage (= 3.500.000 EW) durchgeführt. Die Kosten für die Betriebsmittel werden auf Basis des Sachbilanz ermittelt. Die Erlöse aus dem Verkauf des Endproduktes werden auf Basis des P-Gehaltes im Endprodukt unter der Annahme des derzeit marktüblichen P-Preises von 2,5 €/kg P ermittelt. Für die eingesetzte Asche wird ein P-Gehalt von 8,4 % (Referenzklärschlammasche) angenommen. Bei 30.000 t Asche entspricht dies 2.520 t P. Bei Berücksichtigung des Rückgewinnungspotentials von 96 % sind 2.417 t P im Endprodukt wiederzufinden.

Jahreskosten	Menge [t bzw. kWh]	Preis/Einheit	€/a
Kapitalkosten			**0**
Wartung + Reparaturen			0
H_2SO_4	12.000	150 €/t	1.800.000
Wasser	18.300	1,5 €/m³	27.500
Öl	657.900	0,5 €/kWh	32.900
Energie	3.210.000	0,1 €/kWh	321.000
Personal	5	50.000 €/MA	250.000
Sonstiges	-	-	-

Abwasser	9.200	2 €/m²	18.400
Betriebskosten			**2.918.800**
Gesamt			**2.918.800**

Tabelle 21: Jahreskosten Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche)

Einsparungen/Erlöse	Menge (t)	Preis/Einheit	€/a
Ascheannahme	30.000	50 €/t	1.500.000
Verkauf Endprodukt	2.416,5	2500 €/t P	6.041.000
Gesamt			**7.541.000**

Tabelle 22: Einsparungen und Erlöse Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche)

Spezifische Kosten	Ohne Erlöse	Mit Erlöse Ascheannahme	Mit Produkterlös
€/kg $P_{rückgewonnen}$	1,2	0,6	-1,3
€/EW*a	0,8	0,4	-0,9
€/E*a	1,6	0,8	

Tabelle 23: Spezifische Kosten Düngemittelindustrie (Referenzkläranlage 30.000 t Asche)

1.3.4.2 Kosten gesamte Prozesskette

Die Kostenrechnung zeigt, dass die Gesamtkosten gerundet im Bereich von 13,1 €/EW*a liegen. Das entspricht zusätzlichen Kosten im Vergleich zur Referenzsituation in rund 2,0 €/EW*a oder + 18 %. Hauptgrund für die höheren Kosten ist die deutlich teurere aber erforderliche Monoverbrennung anstatt einer Mitverbrennung. Werden z.B. Erlöse aus dem Produktverkauf berücksichtigt schneidet das Szenario Klärschlammasche in Düngemittelindustrie im Hinblick auf die gesamte Prozesskette fast kostenneutral ab (+2 %). Da es sich um ein hochwertiges handelbares Endprodukt handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die angenommenen Erlöse auch den tatsächlichen Marktpreisen entsprechen und dieses Szenario als realistisch betrachtet werden kann. Im Falle, dass zusätzlich Erlöse aus der Ascheannahme möglich sind, schneidet diese Variante der Phosphorrückgewinnung sogar besser als die Referenzsituation ab (-1 %). Dieses Szenario ist allerdings nicht in Tabelle 24 dargestellt.

Kostenstellen (Kosten in €/EW*a)	Ohne Erlöse	Mit Erlöse Ascheannahme	Mit Erlöse Produktverkauf
Kläranlage			
Abwasserreinigung	4,50	4,50	4,50
Schlammbeh. inkl. Entwässerung	1,50	1,50	1,50
Kosten Kläranlage	6,00	6,00	6,00
Monoverbrennung	5,22	5,22	5,22
Entsorgung			
Bettasche (MonoV)	0,01	0,01	0,01
Filterkuchen (MonoV)	0,06	0,06	0,06
Düngemittelindustrie	0,83	0,83	0,83
Transport			
Schlamm zu Verbrennung	0,98	0,98	0,98
Asche zu Rückgewinnung	0,04	0,04	0,04
Bettaschasche zu Deponie	0,01	0,01	0,01
Filterkuchen (MonoV) zu Untertagedeponie	0,04	0,04	0,04
Summe Kosten (gerundet)	13,12	13,12	13,12
Einsparungen und Erlöse			
Erlös Endprodukt	-		1,73
Erlöse Ascheannahme	-	0,43	
Gesamtkosten	13,12	11,40	11,12
Δ zu Referenz	**+18%**	**+14%**	**+2%**

Tabelle 24: Jahreskosten gesamte Prozesskette Düngemittelindustrie

1.3.5 Literatur

ICL-Fertilizers. Internetauftritt: http://www.iclfertilizers.com/

Leffers, M. (2012) Referenzanlagen zur P-Rückgewinnung SNB Moerdijk - Niederlande. In: ÖWAV-Klärschlammseminar 2012. Verwertung-Behandlung-Phosphorrückgewinnung. 22.-23.11.12 Wels

Patyk, A., Reinhardt, G.A. (1997) Düngemittel- und Energie- und Stoffstrombilanzen. Vieweg Verlagsgesellschaft.

Reuvers, J. (2008) Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten. Braunschweiger Nährstofftage 2008, Vortrag im Rahmen des Symposiums "Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft. 10. -11. November 2008, Braunschweig.

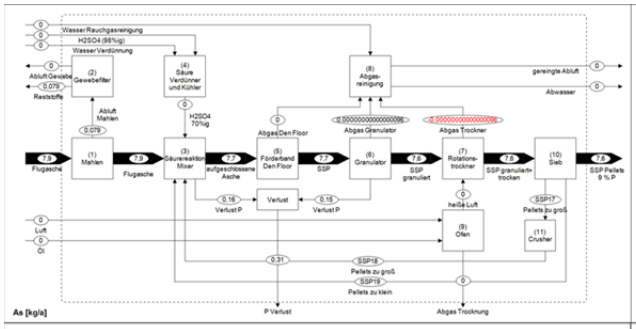
Silva, G.A., Kulay, A. (2003) Application of life cycle assessment to the LCA case studies single superphosphate production. The International Journal of Life Cycle Assessment, Vol. 8 (4), pp 209-214.

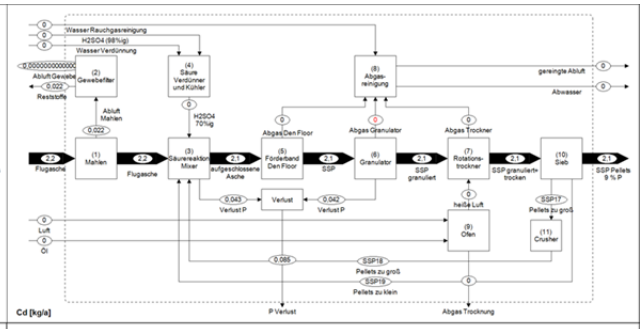
Silva, G.A., Kulay, A. (2005) Environmental performance comparison of wet and thermal routes for phosphate fertilizer production using LCA e A Brazilian experience. Journal of Cleaner Production Vol.13, pp.1321-1325.

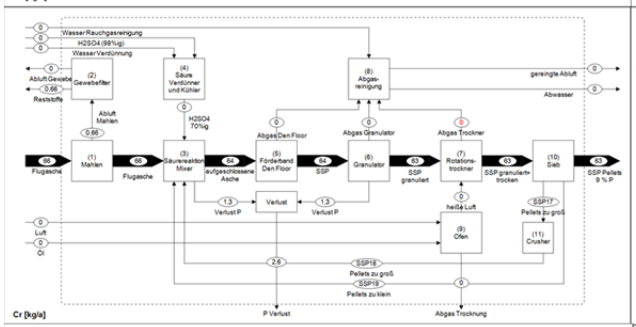
Wiesenberger, H. (2002) State-of-the-art for the production of fertilisers with regard to the IPPC-Directive. Umweltbundesamt, Monographie Band 105. Wien

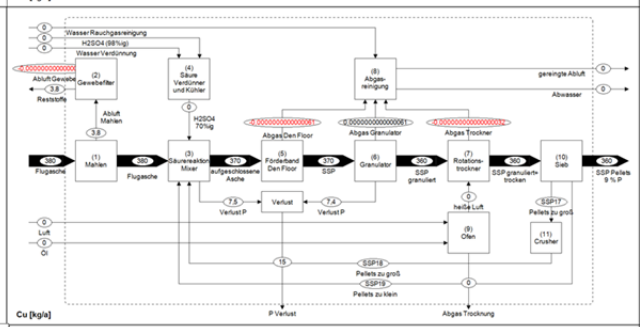
1.4 Anhang

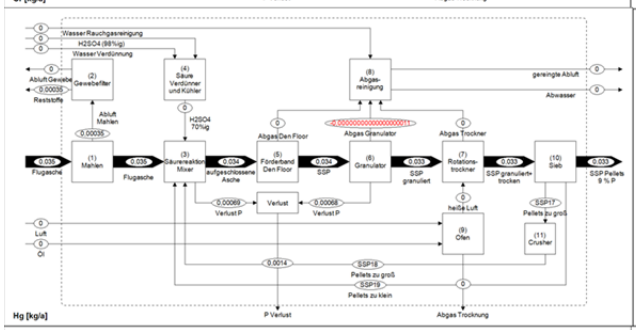
1.4.1 Stoffflussanalyse Mineraldüngerherstellung

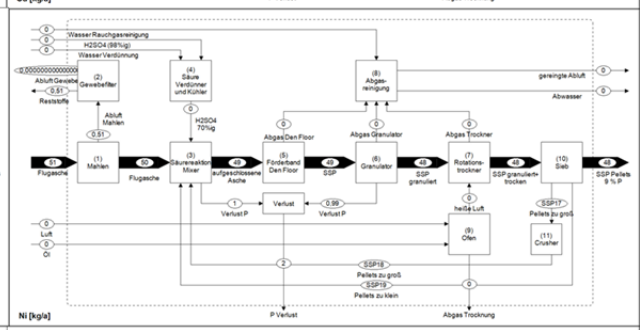


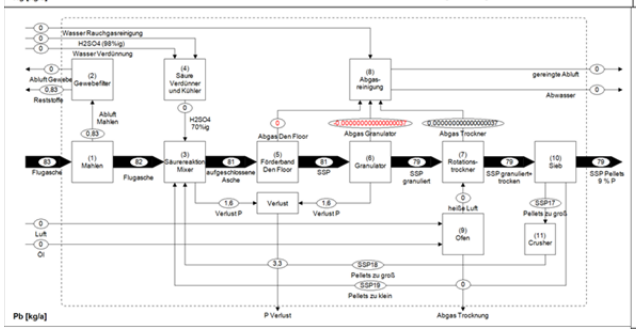


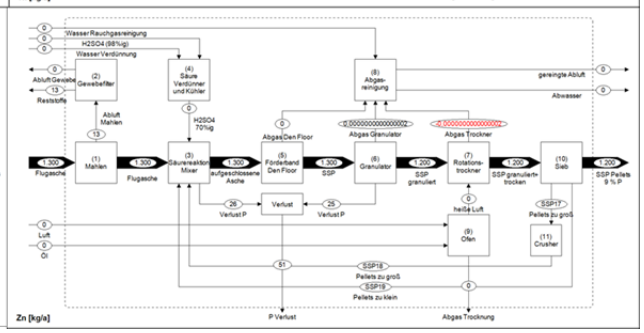












1.4.2 Stoffflussanalyse gesamte Prozesskette Mineraldüngerherstellung