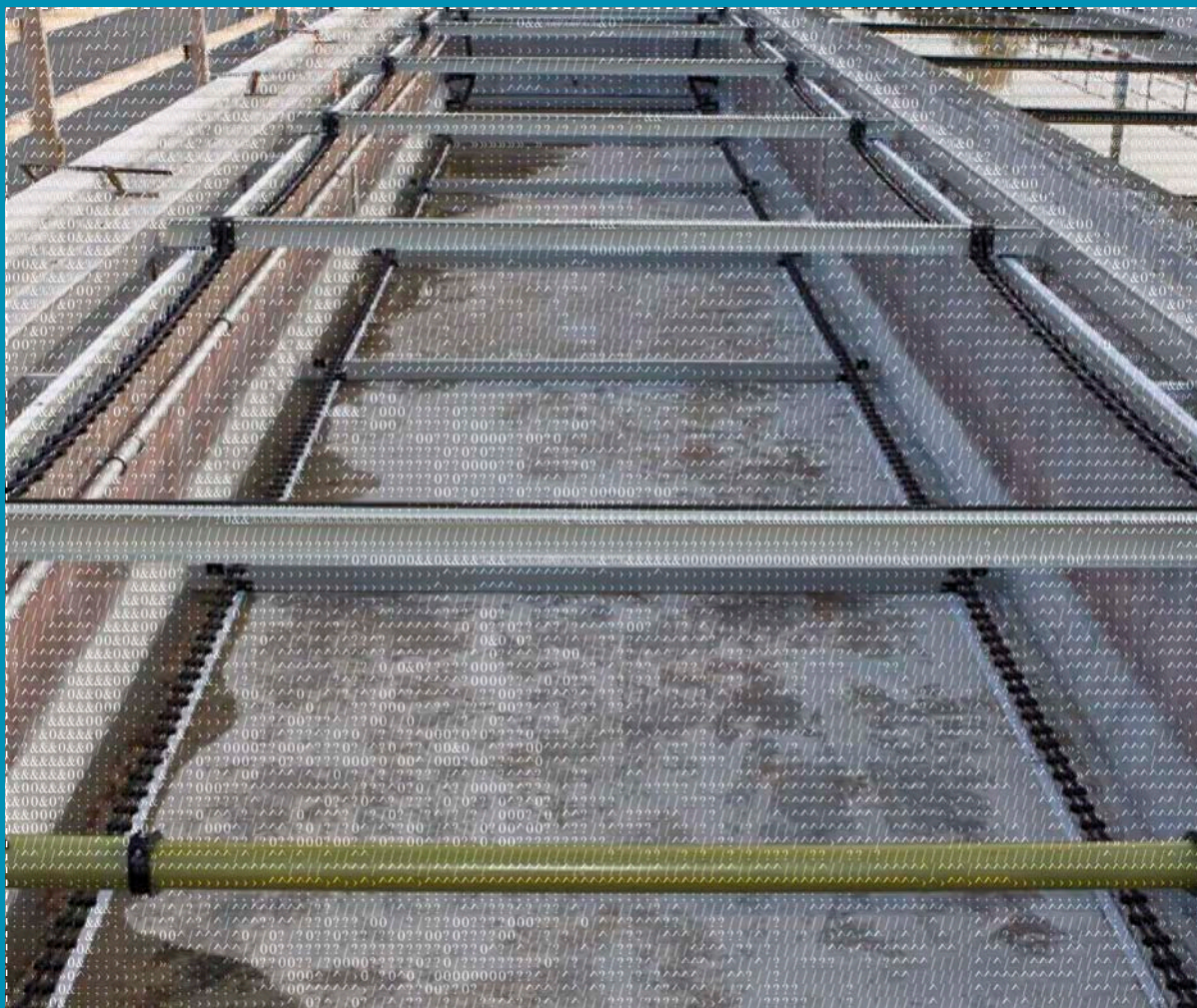


29
09

> Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung

Eine Bestandesaufnahme



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

29
09

> Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung

Eine Bestandesaufnahme

Avec résumé en français – With summary in English

Impressum

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autor

Ludwig Hermann, proman management GmbH, A-1210 Wien

Begleitung BAFU

Kaarina Schenk, Abteilung Abfall und Rohstoffe

Zitiervorschlag

Hermann Ludwig 2009: Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandesaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929. Bundesamt für Umwelt, Bern. 196 S.

Gestaltung

Ursula Nöthiger-Koch, 4813 Uerkheim

Titelfoto

BAFU/AURA

Download PDF

www.umwelt-schweiz.ch/uw-0929-d

(eine gedruckte Fassung ist nicht erhältlich)

Code: UW-0929-D

© BAFU 2009

> Inhalt

Abstracts	5
Vorwort	7
Zusammenfassung	9
Resumé	12
Summary	15
Einleitung	18

1	Ausgangslage und Rahmenbedingungen	20
1.1	Phosphor	20
1.2	Rohstoffreserven und Verbrauch	21
1.3	Abbau, Aufbereitung und Schadstoffe	22
1.4	Motivation zum P-Recycling	24
1.5	Die Sekundär-Phosphorressourcen	26
1.6	Die Phosphor-Massenbilanz der Schweiz	27
1.6.1	Entsorgungswege für Klärschlamm in der Schweiz	28

2	Verfahren zur Phosphorelimination aus dem Abwasser	29
2.1	Phosphor Verbindungen im Abwasser	29
2.2	Prozesse und Technologien zur Phosphat-Elimination auf Kläranlagen	32
2.2.1	Abscheidung über Vorklärung	32
2.2.2	Abscheidung durch Inkorporation in Biomasse	32
2.2.3	Abscheidung über Fällung	33
2.2.4	Mechanismen der Fällung und Art der Fällmittel	33
2.2.5	Verunreinigungen in Fällmitteln	37
2.2.6	Verfahren der Fällung	38
2.2.7	Abscheidung über erhöhte biologische Phosphorakkumulation in der Biomasse (Bio-P)	42
2.2.8	Leistung und Grenzen der Phosphatfällung	47
2.3	Stand der chemischen Phosphat-Elimination in der Schweiz	48
2.4	Einsatzmöglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in der Abwasserreinigung	49

3	Übersicht über die Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung	53
3.1	Verfahrensübersicht	53
3.2	Entwicklung und Einschätzung der Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung	54
3.3	Kristallisationsverfahren im Haupt- und Nebenstrom	58
3.4	Ionenaustauschverfahren im Haupt- und Nebenstrom	60
3.5	Fällungsverfahren im Nebenstrom	61
3.6	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm oder Faulschlamm	61
3.7	Nasschemische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche	62
3.8	Thermochemische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche	64

4	Beschreibung der Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung	67
4.1	Kommerziell angebotene Verfahren mit kontinuierlicher Düngerproduktion	67
4.1.1	DHV-Crystalactor®	70
4.1.2	Ostara Kristallisationsreaktor Edmonton	76
4.1.3	Unitika Phosnix	82
4.1.4	Seaborne- und Gifhorn-Verfahren	85
4.1.5	ASH DEC / BAM Verfahren	92
4.2	Verfahren nach grosstechnischem oder Pilotbetrieb, die mangels Wirtschaftlichkeit und/oder wegen technischer Mängel (teilweise) wieder eingestellt wurden	99
4.2.1	Phostrip Verfahren	101
4.2.2	MAP Kristallisation auf der Kläranlage Treviso, Italien	105
4.2.3	CAMBI Prozess	107
4.2.4	Kemira KREPRO® Verfahren	110
4.2.5	Kemira KemiCond® Verfahren	112
4.2.6	Aqua Reci Prozess	113
4.2.7	BioCon® Verfahren	116
4.3	Im Pilot- oder Labormassstab erprobte Verfahren	118
4.3.1	Rem Nut® Verfahren	120
4.3.2	Nishihara MAP Kristallisationsreaktor	122

4.3.3	P-RoC Verfahren	125
4.3.4	AirPrex MAP-Verfahren	128
4.3.5	PRISA Verfahren	133
4.3.6	SEPHOS Verfahren	137
4.3.7	ATZ-Eisenbadreaktor Verfahren	139
4.4	Verfahren aus neuen Forschungsprojekten	142
4.4.1	PECO Verfahren	143
4.4.2	LOPROX® Prozess mit anschliessender Nanofiltration im PHOXNAN Projekt	144
4.4.3	Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Faulschlamm	147
4.4.4	PASCH Verfahren	150
4.4.5	Mephrec Prozess für Klärschlammasche und getrocknetem Klärschlamm	152
4.4.6	Aufschluss von Klärschlamm- und Tiermehlasche in flüssiger Konverterschlacke	154
4.4.7	EPHOS Verfahren – Elektrokinetische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche	155
4.4.8	ProPhos Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung	156
4.4.9	RECYPHOS Recycling von Phosphor – Beitrag zur Nachhaltigkeit in der dezentralen Abwasserbehandlung	159
4.4.10	PHOSIEDI Phosphorrückgewinnung mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse	161
4.5	Verfahren ohne erkennbare Weiterentwicklung	162
4.5.1	CSIR Wirbelschichtreaktor	163
4.5.2	Kurita Festbett	164
4.5.3	Sydney Water Board Reactor	165
4.5.4	Eberhard-Verfahren	168
4.5.5	Magnetseparator Verfahren	169

Anhang	170
---------------	------------

Verzeichnisse	187
Abkürzungen	187
Abbildungen	189
Tabellen	192
Literatur	192
Links	196

> Abstracts

The increasing awareness of the finite nature of the non-renewable, non-substitutable resources of phosphorus has led governmental and private institutions to introduce processes to make the phosphorus in waste water utilisable as a raw material. Among the 30 processes available worldwide for phosphorus recovery, several have the potential to make a long-term contribution in a competitive market. The study provides information on these processes, but does not, however, provide an evaluation.

Keywords:

Phosphorus,
waste water,
sewage sludge,
phosphorus recovery

Das wachsende Bewusstsein um die Endlichkeit der nicht erneuerbaren, nicht substituierbaren Ressource Phosphor hat staatliche und private Institutionen veranlasst, Phosphor aus dem Abwasser wieder als Rohstoff nutzbar zu machen. Unter den weltweit 30 Verfahrensentwicklungen zur Phosphorrückgewinnung haben einige das Potenzial, unter marktwirtschaftlichen Bedingungen langfristig zu bestehen. Die Studie stellt Informationen zu diesen Verfahren zur Verfügung, macht aber keine Bewertung der Verfahren.

Stichwörter:

Phosphor,
Abwasser,
Klärschlamm,
Phosphorrückgewinnung

Le phosphore est une ressource à la fois non renouvelable, non substituable et limitée: ce constat de plus en plus évident a conduit diverses institutions publiques et privées à examiner les moyens de recycler cet élément contenu dans les eaux usées. Quelques-uns des 30 procédés de récupération du phosphore développés dans le monde pourraient s'avérer durablement rentables. La présente étude les passe en revue sans procéder à une évaluation systématique.

Mots-clés:

Phosphore,
eaux usées,
boues d'épuration,
récupération du phosphore

La crescente consapevolezza che la risorsa naturale fosforo non è rinnovabile, né sostituibile né disponibile in quantità illimitate ha spinto diverse istituzioni statali e private a recuperare il fosforo presente nelle acque di scarico. Fra le 30 procedure di recupero del fosforo sviluppate a livello mondiale ve ne sono alcune che hanno il potenziale per imporsi a lungo termine a condizioni di mercato. Lo studio informa sulle procedure citate ma senza proporre valutazioni.

Parole chiave:

fosforo,
acque di scarico,
fanghi di depurazione,
recupero del fosforo

> Vorwort

Heute werden jährlich rund 100 Millionen Tonnen Rohphosphat in kontinentalen Lagerstätten abgebaut. Davon gehen 90 Prozent in die Düngerproduktion für die Landwirtschaft. Preissprünge wegen Lieferengpässen haben in letzter Zeit das Interesse der Öffentlichkeit auf eine Frage gelenkt, die in wissenschaftlichen Gremien schon seit Jahren diskutiert wird: Werden auch zukünftige Generationen noch über genügend Phosphorreserven verfügen, um damit ausreichend Nahrungsmittel für die Weltbevölkerung zu produzieren? Eine verlässliche Prognose ist aus heutiger Sicht nicht möglich.

Phosphor ist für alle Lebewesen ein essenzielles Element da es primär als Speicher der Erbinformationen und als Träger des Stoffwechsels dient. Darüber hinaus bestehen Knochen und Zähne im Wesentlichen aus Phosphatverbindungen. Das wachsende Bewusstsein um die Endlichkeit der nicht erneuerbaren, nicht substituierbaren Ressource Phosphor hat staatliche und private Institutionen veranlasst, den über das Abwasser ausgeschiedenen und schliesslich im Klärschlamm angereicherten Phosphor wieder als Rohstoff nutzbar zu machen.

Klärschlamm wird heute in der Schweiz in Monoverbrennungsanlagen, Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA) und Zementwerken verbrannt, da er wegen der Gefahr der Verbreitung von Krankheitserregern und problematischen organischen Verbindungen in der Landwirtschaft nicht mehr zur Düngung ausgebracht werden darf. Die thermische Behandlung von Klärschlamm bedeutet aber so lange einen unwiederbringlichen Verlust des Nährstoffs Phosphor, als Phosphate mit den Aschen und Schlacken aus den Verbrennungsanlagen abgelagert oder nach der Verbrennung im Zementwerk in Baustoffen eingelagert werden. Hier setzen die Phosphorrecycling-Verfahren an, die in der vorliegenden Studie umfassend beschrieben werden. Die Studie gibt einen Überblick über das Angebot und den Stand der Technik von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. Sie liefert nicht nur die technischen Verfahrensbeschreibungen, sondern auch Angaben zum Entwicklungsstand 2009, zur wahrscheinlichen Verfügbarkeit und zur Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Von den mehr als 30 Verfahrensentwicklungen, über die Informationen zusammengetragen wurden, haben einige das Potenzial, unter marktwirtschaftlichen Bedingungen zu bestehen.

Die Schweiz importiert jährlich rund 16 500 Tonnen Phosphor, zur Hauptsache als Mineraldünger und in Tierfutter und Lebensmitteln. In der Abfallwirtschaft werden rund 13 500 Tonnen Phosphor umgesetzt. Der grösste Teil, d. h. rund 65 Prozent oder insgesamt 10 800 Tonnen, fallen in Form von Klärschlamm sowie Tier- und Knochenmehl als Abfall an. Hier liegt das grösste Potenzial zur Rückgewinnung von Phosphor. Weitere 20 Prozent des Phosphorverbrauchs werden in der Schweiz über den Kehricht entsorgt. Die schweizerische Abfallwirtschaft stellt somit eine grosse Phosphorsenke dar. Der derzeitige Umgang mit Phosphor ist hierzulande also noch von grossen Verlusten und geringer Kreislaufführung gezeichnet.

Mit dieser Studie und verschiedenen Forschungsarbeiten sind erste Schritte in Richtung Phosphorrecycling in der Schweiz getan. Das BAFU wird im Rahmen der Totalrevision der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) verbindliche Rahmenbedingungen für die Rückgewinnung von Phosphor prüfen.

Gérard Poffet
Vizedirektor
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

> Zusammenfassung

Die vorliegende Studie gibt einen Überblick über das Angebot und den Stand der Technik von Verfahren zur Wiedergewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung. Sie unterscheidet sich von bisherigen Arbeiten dadurch, dass sie nicht nur technische Verfahrensbeschreibungen liefert, sondern auch und vor allem den Entwicklungsstand, die wahrscheinliche Verfügbarkeit und die Wirtschaftlichkeit der Verfahren beleuchten und dem Leser eine Entscheidungshilfe geben möchte.

Sehr schnell wird klar, dass der schonende Umgang mit Phosphor zwischenzeitlich zu einem weltumspannenden Anliegen geworden ist, das zahlreiche Forschungsinitiativen hervorgerufen hat. Nicht wenige davon sind auch bereits dem Laborstadium entwachsen und werden kommerziell angeboten, wenn auch noch in einem frühen und möglicherweise noch nicht abschliessend beurteilungsfähigem Stadium.

Wie die Studie zeigt, sind auf allen 5 Kontinenten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor an die industrielle Reife herangeführt worden. Weitere Prozesse befinden sich in mehr oder weniger fortgeschrittenen Stadien der Entwicklung. Als Treiber haben sich dabei schwer beherrschbare Betriebsprobleme auf Anlagen mit biologischer Phosphorelimination (Bio-P) und politische Initiativen, vor allem in Schweden und Deutschland, erwiesen.

Im ersten Kapitel wird der Leser in die unverzichtbaren Funktionen des Elements Phosphor in den lebenden Zellen, die Bedingungen für den Abbau und die Aufbereitung der mineralischen Phosphaterze und das bedeutende Potential von sekundären Rohstoffen für eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft eingeführt.

Die anschliessende Beschreibung der Verfahren zur Abwasserreinigung und ein Überblick über die möglichen Einsatzstellen dienen dem Verständnis der Prozesse zur Phosphorrückgewinnung und sollen eine Beurteilung der nachfolgend beschriebenen Rückgewinnungsprozesse erleichtern. Immerhin setzen die Recyclingverfahren an vier verschiedenen Einsatzstellen in der Verfahrenskette der Abwasseraufbereitung an: im Hauptstrom der Kläranlage, in einem konzentrierten Nebenstrom nach der Schlamm-entwässerung, beim Nass- bzw. Faulschlamm und bei der Asche nach der Klärschlammverbrennung. In diesem Abschnitt wird auch klar, dass jede Einsatzstelle Vor- und Nachteile mit sich bringt und daher kein Verfahrenstyp für sich in Anspruch nehmen kann, die «ideale» Lösung zu bieten. Nachdem die Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung eben erst den Schritt vom Forschungsinstitut in den Pilotmassstab hinter sich gebracht haben, gibt es mit Sicherheit noch ein technologisches Potential, das unter günstigen gesellschaftlichen Rahmenbedingungen gehoben werden kann.

Nach der Anzahl der im Dauerbetrieb auf Kläranlagen arbeitenden Anlagen kann die japanische Unitika Gruppe als Marktführer bezeichnet werden. In Japan sind 3 «Phos-nix» Anlagen in Betrieb und bietet nicht nur eine offenbar marktfähige Anlagentechno-

logie, sondern auch ein Konzept für die Vermarktung der Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristalle (MAP-Kristalle), die an die japanische Düngemittelindustrie geliefert und dort zu organisch-mineralischen Düngern für Spezialkulturen verarbeitet werden.

Mit je einer Anlage in Betrieb folgen auf den Plätzen die Firmen ASH DEC in Österreich, DHV in den Niederlanden, Ostara in Kanada und Seaborne in Deutschland. Während der DHV Crystalactor® bereits seit 1994 in Betrieb ist, sind die Anlagen der anderen Firmen noch in der Pilotphase. Nachdem in Japan die Wirtschaftlichkeit von Verfahren nicht die Bedeutung hat, wie im Rest der Welt und das, in der Crystalactor® Anlage produzierte Calciumphosphat nicht kostendeckend verkauft werden kann, bleibt der wirtschaftliche Erfolg aller Verfahren gleichermassen abzuwarten.

Die weitaus grösste Betriebsleistung hat die ASH DEC Pilotanlage, die mit einer Tagesleistung von 7 Tonnen Phosphatdünger eine grössere Menge produziert, als alle anderen Anlagen zusammen.

Unitika, Ostara und ASH DEC bieten ein Gesamtkonzept aus Anlagentechnik und Düngemittelvertrieb. DHV und Seaborne beschränken sich gegenwärtig auf den Verkauf und die Installation der Anlagen, womit das Angebot nicht ganz so attraktiv für potentielle Interessenten ist.

Die Verfahren von ASH DEC und Seaborne haben im Hinblick auf das Rückgewinnungspotential die Nase vorne. Nur sie können den in der Kläranlage eliminierten Phosphor vollständig zurückgewinnen, während sich die anderen Verfahren mit Rückgewinnungsraten von 45–50 % begnügen müssen. Die quantitative Rückgewinnung von Phosphor bei ASH DEC hat allerdings zur Voraussetzung, dass die Schlämme in Mono-Verbrennungsanlagen thermisch verwertet werden.

Ausser ASH DEC verfolgen alle führenden Anbieter ein Konzept der Phosphorrückgewinnung auf der Kläranlage, also völlig dezentral. Relativ dezentral ist auch das ASH DEC Konzept mit bevorzugten Anlagenstandorten im Umfeld von Schlammverbrennungsanlagen. Der dezentrale Ansatz bringt den wirtschaftlichen Nachteil geringer Anlagendurchsätze mit sich, die den Wettbewerb mit der, auf wenige Standorte konzentrierten, Düngemittelindustrie zusätzlich erschweren.

Die MAP-Kristallisationsverfahren von Unitika, Ostara und DHV haben den Vorteil, dass direkt aus dem Reaktor ein marktfähiges Produkt gewonnen wird. Die Produkte von Seaborne und ASH DEC benötigen noch einen oder mehrere Konfektionsschritte, um als Dünger verkauft werden zu können. Allerdings nützt nur Ostara diesen Vorteil, indem das Granulat direkt als Crystal Green® verkauft wird. ASH DEC sorgt mit PhosKraft® selbst für den Konfektionsschritt, in eigenen oder fremden Anlagen. Unitika und DHV überlassen die Konfektion der Düngemittel- bzw. der Phosphorindustrie.

Die Marktentwicklung wird zeigen, ob und inwieweit sich in Zukunft vielleicht marktgängige Düngemittel aus der gemeinsamen Konfektionierung von MAP-Kristallen und

Produkten aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen herstellen lassen. Wenn sich beide Verfahrensansätze durchsetzen stellt sich die Frage nach dieser Kombination zur Erreichung maximaler Recyclingquoten. Da man weder davon ausgehen kann, dass auf allen Kläranlagen Bio-P mit MAP-Kristallisation eingerichtet wird, noch davon, dass alle Schlämme in Monoverbrennungsanlagen verwertet werden, wäre vom ökologischen Standpunkt die Koordination und Zusammenarbeit wünschenswert.

Abgesehen von den Verfahren, deren Anbieter bereits heute mit einem mehr oder weniger kontinuierlichen Dauerbetrieb die technische und wirtschaftliche Eignung für die Gewinnung von Phosphor aus dem Abwasser unter marktwirtschaftlichen Bedingungen beweisen wollen, gibt es noch jene Verfahren, die ebenfalls bereits im Pilotstadium laufen, es aber noch nicht ganz bis zur Marktreife geschafft haben.

Hier sind das AirPrex Verfahren der Berliner Wasserbetriebe, das Verfahren der Kläranlage Treviso, das Rem Nut® Verfahren und der Nishihara Kristallisationsreaktor zu nennen, die demnächst diesen Entwicklungsschritt schaffen könnten. Allerdings haben die Kläranlage Treviso und das Rem Nut® Verfahren noch den Nachteil, dass sie keinen unternehmerisch tätigen Verfahrensträger haben.

Ob jene Verfahren noch einmal ins Blickfeld treten, die sowohl die Bedingung des unternehmerisch tätigen Verfahrensträgers als auch die Erprobung in einer Pilotanlage erfüllt haben, aber mangels Wirtschaftlichkeit oder verfahrenstechnischer Probleme es nicht in einen Dauerbetrieb geschafft haben, bleibt zweifelhaft.

Wahrscheinlicher scheint da schon der Erfolg eines der Verfahren, die gegenwärtig noch im universitären Bereich entwickelt werden. Für ihren Erfolg werden aber nicht nur die technische und wirtschaftliche Machbarkeit, sondern auch die Investitionsbereitschaft von Unternehmen und die politischen Rahmenbedingungen massgeblich sein.

Wenn gerade in den letzten Wochen und Monaten zunehmend von der Bedeutung von gesellschaftlichen und politischen Rahmenbedingungen für eine Wirtschaft im Dienst der Menschen die Rede ist, dann gilt das auch und insbesondere für die Entwicklung und Durchsetzung von Verfahren der Phosphorrückgewinnung. Sie machen Europa und andere rohstoffarme Gemeinwesen weniger abhängig von potentiell unzuverlässigen Lieferquellen und leisten einen signifikanten Beitrag zur Schonung endlicher Ressourcen.

> Résumé

La présente étude passe en revue les techniques et les méthodes offertes actuellement pour recycler le phosphore contenu dans les eaux usées. Au-delà de la description usuelle de techniques envisageables, ce mémoire fait le point sur le stade évolutif, la disponibilité et la rentabilité des procédés existants, fournissant ainsi des repères aux instances chargées de faire des choix dans ce domaine.

Il faut relever tout d'abord que l'utilisation parcimonieuse du phosphore est devenue ces derniers temps une préoccupation planétaire, suscitant un foisonnement de recherches scientifiques et techniques. Un nombre appréciable de résultats a maintenant dépassé l'étape du laboratoire et donne lieu à des offres commerciales – lesquelles se trouvent cependant pour la plupart à un stade qui n'autorise pas encore de jugements concluants.

On observe d'ailleurs que les cinq continents comptent désormais des procédés de récupération du phosphore à l'échelle industrielle. D'autres méthodes en sont à des stades de développement plus ou moins avancé. A l'origine de ces efforts, il y a surtout des problèmes d'exploitation difficiles à maîtriser dans les installations comportant une élimination biologique du phosphore (Bio-P), ainsi que des initiatives politiques en Suède et en Allemagne notamment.

Le premier chapitre présente les fonctions capitales de l'élément phosphore dans la cellule vivante, les conditions d'extraction et de transformation des minerais, ainsi que le potentiel considérable de matériaux recyclables dans une perspective de gestion économique durable.

Puis on examine les divers procédés d'épuration des eaux usées et le positionnement possible du système de récupération du phosphore, afin de comprendre le contexte de cette opération et de juger en connaissance de cause les procédés de récupération décrits dans les chapitres suivants. Ces procédés de recyclage peuvent se situer en quatre points différents de la chaîne de traitement des eaux: sur le flux principal du système d'épuration, sur un flux concentré après la déshydratation des boues, au stade des boues digérées ou au niveau des cendres produites par l'incinération des boues d'épuration. On constate à cet égard que chacun des points envisageables de la chaîne de traitement présente ses avantages et ses inconvénients, et qu'aucun des procédés que cela implique ne peut prétendre offrir la solution «idéale». Alors que les technologies de récupération du phosphore sont à peine sorties des instituts de recherche pour passer le cap du projet pilote, il existe encore sans aucun doute un potentiel d'évolution qui se concrétisera si les conditions ambiantes sont favorables.

Le groupe japonais Unitika fait figure de leader quant au nombre de systèmes de récupération en exploitation permanente dans des stations d'épuration. Les trois installations *Phosnix* en service au Japon témoignent d'une technologie efficace tout en

fournissant un système de commercialisation de cristaux MAP livrés à l'industrie japonaise des engrais pour en faire des engrais organo-minéraux destinés aux cultures spéciales.

Suivent les sociétés ASH DEC en Autriche, DHV aux Pays-Bas, Ostara au Canada et Seaborne en Allemagne, avec chacune une installation en service. Alors que le DHV Crystalactor® est en exploitation depuis 1994, les systèmes de récupération des autres entreprises en sont encore à la phase pilote. Comme la rentabilité d'un tel système n'a pas la même importance au Japon que dans le reste du monde et que le phosphate de calcium produit par l'installation Crystalactor® ne peut pas se vendre à un prix couvrant les frais de production, le rendement économique reste à démontrer pour tous les procédés.

ASH DEC produit dans son installation pilote sept tonnes d'engrais phosphaté par jour, une quantité supérieure à celle de toutes les autres installations réunies.

Unitika, Ostara et ASH DEC offrent un programme complet, incluant les aspects techniques et la distribution des engrais. DHV et Seaborne se limitent pour le moment à la vente et à l'installation de leur système, ce qui rend celui-ci moins intéressant pour les acheteurs potentiels.

Les procédés ASH DEC et Seaborne ont une longueur d'avance en termes d'efficacité. Ce sont les seuls à pouvoir récupérer l'entier du phosphore éliminé dans la station d'épuration, alors que les autres méthodes doivent se contenter de taux de récupération de 45 à 50 %. Mais pour fonctionner à plein rendement, le système ASH DEC exige que les boues fassent l'objet d'un traitement thermique sous forme de mono-incinération.

ASH DEC mis à part, les principaux systèmes offerts réalisent tous la récupération du phosphore au niveau de la station d'épuration – donc de manière totalement locale. Celui de ASH DEC est quant à lui relativement décentralisé, sur des sites placés de préférence à proximité d'usines d'incinération des boues. Le principe de la décentralisation comporte le handicap économique de faibles débits unitaires, ce qui rend ces systèmes de recyclage encore moins compétitifs face à l'industrie des engrais qui concentre sa fabrication sur un nombre restreint de grandes usines.

Les procédés de cristallisation MAP proposés par Unitika, Ostara et DHV présentent l'avantage d'obtenir un produit commercialisable tel quel au sortir du réacteur. Les produits de Seaborne et ASH DEC doivent encore subir une ou deux étapes de transformation pour pouvoir être distribués comme engrais. Mais Ostara est seul à exploiter cet atout en vendant son granulé sous le nom de Crystal Green®. ASH DEC assure lui-même les opérations de fabrication de son PhosKraft®, dans ses propres installations ou dans celles de tiers. Unitika et DHV laissent ces opérations aux fabricants d'engrais et d'autres produits phosphorés.

L'évolution du marché indiquera dans quelle mesure on peut envisager pour l'avenir la fabrication d'engrais commerciaux réalisés conjointement à partir de cristaux MAP et

de produits des boues d'épuration et de leurs cendres. Si les deux modes de récupération font leurs preuves, cette combinaison serait peut-être le moyen d'atteindre des taux de recyclage maximaux. Comme on ne saurait attendre que toutes les stations d'épuration soient équipées d'un système Bio-P avec cristallisation MAP, ni que toutes les boues passent par la mono-incinération, il serait précieux, d'un point de vue écologique, de promouvoir coordination et coopération dans ce domaine.

Outre les procédés dont le vendeur entend d'ores et déjà démontrer par le biais d'un fonctionnement plus ou moins permanent qu'ils ont la capacité technique de récupérer le phosphore des eaux usées dans des conditions de rentabilité acceptables, il existe des méthodes qui ont également atteint le stade de l'installation pilote mais pas celui de la commercialisation: le procédé AirPrex des Berliner Wasserbetriebe, le procédé de la STEP de Trévise, le procédé Rem Nut® et le réacteur de cristallisation Nishihara pourraient y arriver prochainement. Mais la STEP de Trévise et le procédé Rem Nut® ont encore le handicap de ne pas disposer d'une structure d'entreprise distributrice.

Il est douteux que l'on entendra encore parler des procédés qui, ayant passé le cap de l'installation pilote dans le cadre d'une entreprise commerciale, n'ont pas atteint le stade de l'exploitation régulière en raison d'une rentabilité insuffisante ou de problèmes techniques.

On peut en revanche s'attendre au succès de l'un ou l'autre des procédés actuellement développés par des institutions universitaires. Leur réussite dépendra toutefois non seulement des critères de faisabilité technique et économique, mais aussi de la volonté d'investir des entreprises concernées et du contexte politique.

Alors que se multiplient ces derniers temps les appels à promouvoir des conditions sociales et politiques favorables à une économie au service de l'être humain, cette préoccupation devrait en toute logique conduire à développer et mettre en œuvre des procédés de récupération du phosphore. Cela rendra l'Europe et d'autres régions pauvres en matières premières moins dépendantes de fournisseurs potentiellement peu fiables, tout en contribuant de façon substantielle à ménager des ressources épuisables.

> Summary

The present study provides an overall perspective on technologies for the recovery of phosphorus from waste water treatment plants and the opportunities they offer. It differs from previous work in that it not only provides technical process details, but also – and particularly – highlights the status of development, probable availability, and economic viability of the processes, providing the reader with an aid in decision-making.

It becomes readily apparent that the conservation and careful use of phosphorus has now become a matter of worldwide concern that has given rise to numerous research activities. Many of these have now left the laboratory stage and are on offer commercially; even if at an early stage that does not permit final assessment.

As the study shows, procedures for the recovery of phosphorus have been brought to the stage of industrial maturity in all 5 continents. Further processes are now at a more-or-less advanced stage of development. The driving forces behind these have proved to be: operational problems in plants with high biological phosphorus elimination (Bio-P) that are very difficult to manage; and also political initiatives, especially in Sweden and Germany.

In the first chapter, the reader is provided with an introduction to the essential functions of the element phosphorus in living cells, the conditions for the degradation and preparation of mineral phosphate ores and the high potential of secondary raw materials for sustainable cyclic production.

The description of processes for waste water treatment that follows, and a review on possible points of application are given to provide an understanding of the processes for phosphorus recovery, and to facilitate the assessment of the recovery processes described. Not least, the recycling processes are applied at 4 different points in the process chain of waste water treatment: (a) the main flow section of the treatment plant, (b) in a concentrated secondary flow section following sludge dewatering, (c) in the wet or fermenting sludge, (d) in the ash from sludge incineration. This section makes it clear that every point of application has its advantages and disadvantages, and that therefore no one process technology can claim to be the “ideal” solution. Considering that the technologies for phosphorus recovery have only just crossed the threshold from the research institute to the pilot stage, there certainly exists a technological potential that can be exploited under favourable social and political conditions.

To judge by the number of plants in continuous operation in waste water treatment plants, the Japanese Unitika Group can be said to be the market leader. In Japan, 3 “Phosnix” plants are in operation, and these offer not only a clearly marketable process technology, but also a scheme for marketing the MAP crystals, which are supplied to

the Japanese fertiliser industry, where they are further processed to organic/mineral fertilisers for special cultures.

The following companies, which each have one plant in operation, follow in positions two to five: ASH DEC in Austria, DHV in the Netherlands, Ostara in Canada, and Seaborne in Germany. Whilst the DHV Crystalactor® has been in operation since 1994, the installations of the other companies are still at the pilot stage. Whereas in Japan the economic viability of processes is not equally prominent as in the rest of the world, and the calcium phosphate produced in the Crystalactor® plant cannot be marketed at an economic price, the commercial viability of all these processes cannot at present be ascertained.

The ASH DEC pilot plant has by far the greatest throughput, with a daily production of 7 tonnes of phosphate fertiliser – a greater production than that of all other plants taken together.

Whilst Unitika, Ostara and ASH DEC offer a comprehensive scheme comprising process technology and fertiliser marketing, DHV and Seaborne are limited at present to the sale and installation of plant, so that their offer is not quite so attractive to potential buyers.

Where the recovery potential is concerned, ASH DEC and Seaborne lead the field. These alone can recover the phosphorus eliminated in the waste water treatment plant completely, whereas the other processes must be content with recovery rates of 45–50 %. The quantitative recovery of phosphorus with ASH DEC makes necessary the thermal utilisation of the sludges in monovalent incineration plants.

Apart from ASH DEC, all the leading manufacturers follow the principle of phosphorus recovery in the waste water treatment plant, i.e. fully decentralised. The principle adopted by ASH DEC is also relatively decentralised, the preferred location of installations being near to the sludge incineration plant. The decentralized approach incurs the economic disadvantage of lower process throughput, which weakens their competitive position with respect to the fertiliser industry, which is concentrated at only a few places.

The MAP crystallization processes of Unitika, Ostara and DHV have the advantage that a marketable product is produced directly in the reactor. The Seaborne and ASH DEC products require one or more finishing stages before they can be sold as fertilisers. Regardless of this, Ostara alone exploits this advantage in that the granulate is sold directly as Crystal Green®. ASH DEC itself makes provision for this with PhosKraft®, either in its own or in third-party installations. Unitika and DHV leave the finishing stages to the fertiliser or phosphorus industries.

Market developments will show whether, and to what extent, marketable fertilisers can be produced from mutually finished MAP crystals and products from sludges and sludge ashes. Should both process approaches prove successful, the question will arise as to the combination necessary for the achievement of maximum recycling quotas.

From an ecological standpoint, as it can neither be assumed that MAP crystallization will be installed in all Bio-P waste water treatment plants, nor that all sludges will be utilized in monovalent incineration plants, further intensified coordination and cooperation are desirable.

Alongside the processes whose manufacturers are even today asserting the economic viability of processes for the recovery of phosphorus from waste water with more-or-less continuous operation, there are those processes that are likewise at the pilot stage, but which have not yet achieved market maturity.

In this connection the AirPrex process of the *Berliner Wasserbetriebe*, the process used in the Treviso waste water treatment plant, the Rem Nut® process and the Nishihara crystallization reactor should be mentioned, each of which could reach this development stage in the near future. Notwithstanding this, the Treviso waste water treatment plant and the Rem Nut® process still have the disadvantage of not disposing of a commercially active process promoter.

Whether or not those processes that fulfil both the requirement regarding a commercially active process promoter and practical testing in a pilot plant, but owing to lack of economic viability, or due to process problems, have not yet achieved continuous operation, will again come to prominence, remains doubtful.

In fact, it seems more probable that one of the processes that are at present still at the university stage could be successful. For this, not solely technical and economic feasibility but also the readiness of companies to invest, and the political conditions, will be decisive.

In view of the discussion in recent weeks and months of the importance of the prevailing social and political conditions in achieving an economy that serves humanity, this also – and particularly – applies to the development and viability of processes for phosphorus recovery. These processes will enable Europe and other communities with only few raw materials to become less dependent on potentially unreliable sources of supply and make a significant contribution to the conservation of limited resources.

> Einleitung

Die vorliegende Studie wurde mit dem Anspruch erstellt, den Entwicklungsstand der Verfahren zur Phosphorrückgewinnung am Beginn des Jahres 2009 möglichst vollständig, aktuell und objektiv darzustellen. Einzelne Passagen befassen sich direkt mit den Rahmenbedingungen in der Schweiz.

Bedeutung und Funktionen des Nährstoffs Phosphor, seine natürlichen Lagerstätten und den Prozess seines Abbaus beschreibt das Kapitel 1. Es erklärt die Motivation zum Phosphorrecycling und die Bedeutung einer nachhaltigen Verwertung des Rohstoffs.

Die Prozesse und Technologien in der Abwasserreinigung im Allgemeinen und unter besonderer Berücksichtigung der Schweizer Verhältnisse beleuchtet das Kapitel 2, im Wesentlichen in Auszügen eines vor kurzem veröffentlichten Eawag Gutachtens.

Das Kapitel 3 gibt einen allgemeinen Überblick über die Verfahren und ihre Einsatzstellen, ihr Rückgewinnungspotential, ihren Wirkungsgrad und ihre Entwicklung. Es veranschaulicht die Meinung des Autors und – in einem eigenen Beitrag – die Einschätzung von Dr. Christian Adam von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin. Die Verfahren sind in diesem Abschnitt nach Einsatzstellen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten gereiht.

Detaillierte Beschreibungen der einzelnen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor, die nach Möglichkeit wörtlich oder zumindest sinngemäss die Sicht der Personen oder Unternehmen wiedergeben, die mit der Entwicklung und der Vermarktung dieser Verfahren befasst sind oder waren, enthält das Kapitel 4. Die Reihung in diesem Abschnitt erfolgt gruppenweise nach dem Entwicklungsstand der Verfahren. Sie bietet dem Leser eine effektive Entscheidungshilfe bei der Beurteilung und Auswahl von Verfahren, die sich bereits für die industrielle Anwendung qualifizieren oder knapp davor stehen. Weiterführende Informationen sind über die am Ende jeder Verfahrensbeschreibung angeführten Koordinaten der Unternehmen, die diese Verfahren anbieten, zu beschaffen. Ein zusammenfassender Kurzkomentar des Verfassers steht am Beginn jeder Gruppe.

Darüber hinaus werden im Kapitel 4 aber auch alle jene Verfahren ausführlich behandelt, die sich in einem fortgeschrittenen oder auch frühen Entwicklungsstadium befinden, einschliesslich jener Verfahren, deren Entwicklung aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen zumindest gegenwärtig zum Erliegen gekommen ist.

Auf Referenzen am Ende der Studie wird im Text in eckigen Klammern hingewiesen. Referenzen in runden Klammern stammen aus dem Originaltext.

Eine Studie wie diese kann immer nur eine Momentaufnahme darstellen. Auch wenn das Anliegen der Wiedergewinnung von Phosphor nun schon seit mehr als einem

Jahrzehnt staatliche Initiativen und Forschungsprojekte hervorgebracht hat, stehen die meisten Verfahren erst am Anfang ihrer Entwicklung. Voraussichtlich werden sich erst in den nächsten Jahren einzelne Technologien am Markt durchsetzen und namhafte Mengen von Sekundärphosphat auf den Markt bringen.

1 > Ausgangslage und Rahmenbedingungen

1.1 Phosphor

Das Element Phosphor (P) ist notwendiger und unersetzlicher Bestandteil jeder Zelle in allen lebenden Organismen.

P ist ein Schlüsselement in essentiellen physiologischen und biochemischen Prozessen. Ein Rückgrat aus Phosphor-Zucker Verbindungen bildet die spiralenförmige Struktur des Biomoleküls DNA (Desoxyribonukleinsäure) als Trägerin der Erbinformation in der Zelle. Für die Umsetzung der genetischen Information in Proteine sorgt die RNA (Ribonukleinsäure) als Kette von Nukleotiden wie dem ATP. Das ATP (Adenosintriphosphat) ist ein Glied dieser Kette und der energiereiche Baustein der RNA. Bei seiner Spaltung entsteht unmittelbar Energie für die in den Zellen ablaufenden Prozesse. Die einzelnen Zellen verfügen, in Abhängigkeit von ihrer Ausbildung und Funktion über verschiedene Mechanismen um ATP zu regenerieren. ATP spielt eine Schlüsselrolle bei der Stoffwechselregulation.

In der Photosynthese bildet ATP gemeinsam mit der Phosphatverbindung NADPH (Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid-Phosphat) organische Stoffe. Das assimilierte CO₂ wird mit der Energie aus dem ATP und dem als Reduktionsmittel wirkenden NADPH zu Glucose (Traubenzucker) und Wasser umgesetzt. In Pflanzen, Algen und Bakterien dient dieser biochemische Vorgang der Regeneration des ATP. Überschüssige Energie wird in Form von Stärke gespeichert. Sie ist das wichtigste Kohlehydrat der menschlichen Ernährung. Ihre Funktion als Energiespeicher wird aktuell bei der Verwertung von Biomasse in Form von Bio-Energie und Bio-Kraftstoff genutzt. Der Sauerstoff wird aus der Spaltung der Wassermoleküle gebildet und als O₂ an die Umgebung abgegeben. Der auf der Erde verfügbare Sauerstoff wird hauptsächlich durch die oxygene Photosynthese gebildet.

Phosphor ist in den oben beschriebenen Prozessen eines der essentiellen Schlüsselemente. Doch nicht nur in diesen Prozessen ist er erforderlich. Knochen und Zähne bestehen im Wesentlichen aus einer Calciumphosphatverbindung, dem Hydroxylapatit. Rund ein Prozent der Körpermasse jedes Menschen setzt sich aus Phosphatverbindungen zusammen. Darüber hinaus wirken Phosphate im Blutplasma als Puffer und bei der Regulierung des Säure-Basen Haushalts.

Die Pflanze gewinnt Phosphor ausschliesslich aus dem Boden. Der damit einhergehende Entzug des Nährstoffs muss in landwirtschaftlich genutzten Systemen durch Düngergaben ersetzt werden. Der Ersatz kann grundsätzlich in Form von organischen oder

mineralischen Düngemitteln erfolgen. Um die zur Ernährung der gegenwärtigen Erdbevölkerung benötigte Nahrungsmittelproduktion sicherzustellen, ist die Gabe von mineralischen Düngemitteln unerlässlich. Sie werden ausschliesslich aus endlichen Phosphaterz-Lagerstätten bergmännisch gewonnen.

Wenngleich die Frage der Reichweite der mineralischen Phosphaterz-Lagerstätten kontrovers diskutiert wird, ist nach dem Vorsorgeprinzip der schonende Umgang mit diesem lebensnotwendigen Nährstoff geboten.

Nutzen und Methoden der Wiedergewinnung von Phosphor aus dem Abwasser und seinen Folgeprodukten werden in dieser Arbeit mit dem Ziel beleuchtet, eine Entscheidungshilfe für die Beurteilung der kurz- und mittelfristig zu erwartenden technischen Fortschritte zu finden.

1.2 Rohstoffreserven und Verbrauch

Die bekannten, zu derzeitigen Kosten und mit dem Stand der Technik abbaubaren Rohphosphatreserven betragen nach den aktuellen Auswertungen des US Geological Survey 18 Mrd. Tonnen. Die Reserve Base, d. h. die bekannten, mit dem Stand der Technik nicht abbauwürdigen Phosphatlager, beträgt 50 Mrd. Tonnen. Im Jahr 2007 wurden 156 Mio. t abgebaut. Über die weitest reichenden Phosphorreserven verfügt China (37 %), gefolgt von Marokko (32 %), Südafrika (8 %), USA (7 %), Jordanien (5 %), Brasilien, Russland und Israel (je 1 %) (Elsner H. 2008). Die chinesischen Lagerstätten weisen allerdings relativ geringe Phosphatkonzentrationen und einen hohen Grad an Verunreinigung auf. Phosphorlagerstätten in Westeuropa sind vernachlässigbar – im Jahr 2006 wurde der Rohphosphatverbrauch von 2,813 Mio. t (als P_2O_5) mit einer Förderung von 313 000 t (als P_2O_5) (IFA 2008) nur zu 12 % aus eigenen Ressourcen gedeckt. Die einzige Phosphatmine in Westeuropa befindet sich in Siilinjärvi, Finnland. Die für den westeuropäischen Markt massgeblichen Abbauggebiete von Rohphosphat sind vorwiegend die sedimentären Lagerstätten in Nordafrika und Israel.

Je nach Standpunkt gehen die Geologen von einer statischen Reichweite der Phosphatreserven von rund 100 Jahren oder von einer absehbar unbeschränkten Verfügbarkeit der Phosphatlagerstätten aus. Der zweiten Einschätzung liegt die Annahme zu Grunde, dass, so wie in der Vergangenheit, auch in Zukunft immer neue Phosphatlagerstätten entdeckt und erschlossen werden, so dass die jeweils berechenbare Reichweite relativ konstant bleibt.

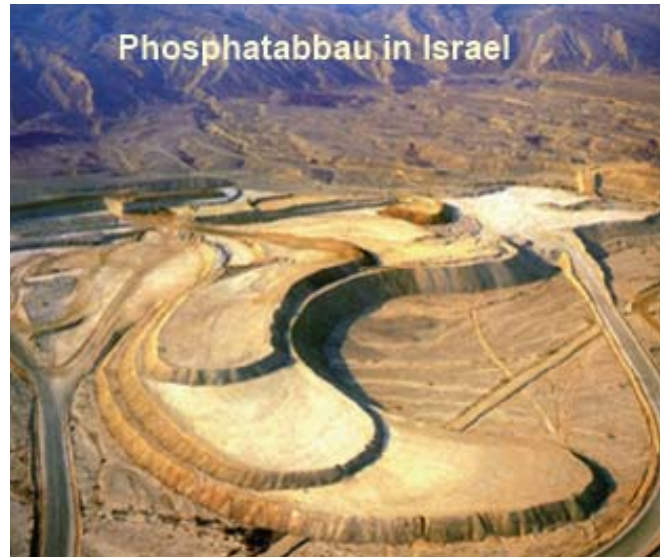
Im Verlauf des Jahres 2007 haben die Schliessung von 2 Phosphatminen in den USA und die erhöhte Nachfrage nach Düngemitteln, hauptsächlich infolge der Änderung der Ernährungsgewohnheiten (Fleisch statt pflanzlicher Nahrung) von rund 300 Millionen Menschen in den Ländern Asiens, zu erheblichen Lieferengpässen bei Rohphosphat und bei Phosphatdüngern geführt. Die Engpässe hatten 2007 und 2008 eine sprunghafte Preisentwicklung zur Folge. Marokkanisches Rohphosphat erreichte mit USD 400.– auf Basis FOB Casablanca zeitweise das siebenfache Vorjahresniveau.

Abb. 1 > Phosphatabbau aus Siilinjärvi, der magmatischen Phosphor Lagerstätte in Finnland



Quelle: Reuvers, J., 2008

Abb. 2 > Phosphatabbau aus sedimentärer Lagerstätte in Israel



Quelle: Eisner, H., 2008

1.3

Abbau, Aufbereitung und Schadstoffe¹

Phosphor wird aus einer so genannten Matrix, die aus etwa gleichen Teilen von Lehm, Sand und Phosphaterz besteht, meist im Tagbau abgebaut. Die Matrix liegt in der Regel einige Meter unter der Erdoberfläche und muss im ersten Schritt freigelegt werden. Der Phosphorgehalt (als P_2O_5) der Matrix liegt meist bei 6–7 %.

Das mit Schürfkübelbaggern geförderte Material wird mit Hochdruck-Wasserkannonen, oft über 10–20 Kilometer, zu einer Aufbereitungsanlage gepumpt. In grösseren Minen werden dabei bis zu 400 000 Liter Wasser pro Minute mit einem Feststoffinhalt von 3–5 % bewegt. In der Aufbereitungsanlage wird in mehreren Siebschritten das Rohphosphat mit etwa 28–34 % P_2O_5 gewonnen. Das Rohphosphat wird meist in nahe gelegene Chemieanlagen zur Herstellung von Phosphorsäure transportiert.

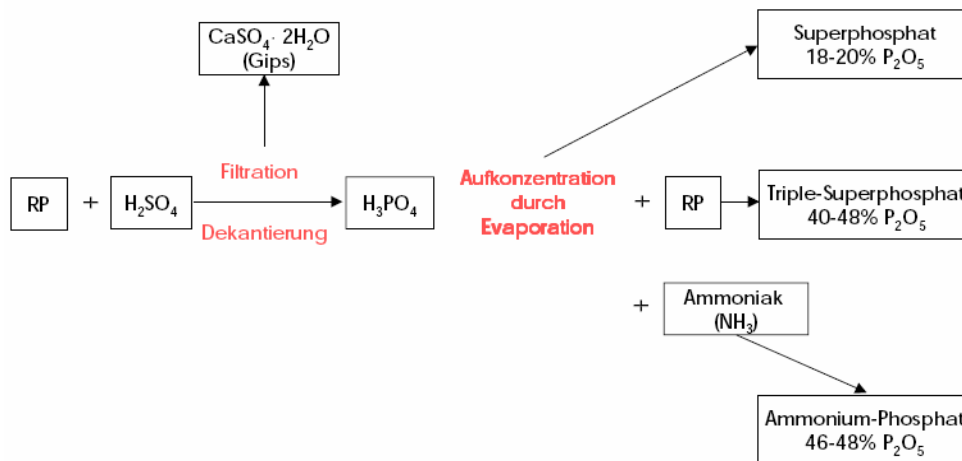
Der Rückstand wird entwässert und in Schlammteichen abgelagert, die erst nach 3–5 Jahren eine feste Oberfläche bilden. Unter der Oberfläche bleiben die Schlammteiche allerdings über Jahrzehnte von puddingartiger Konsistenz. Bei Starkregen kann es auch zu Überflutungen und zum Eintrag des Abwassers in Oberflächengewässer kommen. Moderne Phosphatminen hinterlassen ungefähr 40 % ihres Abbaubereiches als Schlammteiche, die ein latentes Umweltproblem darstellen.

Nur wenige Minengesellschaften handeln mit Rohphosphat – 75 % des Welthandels werden von nur 5 Gesellschaften kontrolliert. Meist versuchen die Minengesellschaften

¹ www.fipr.state.fl.us/

wenigstens den nächsten Verarbeitungsschritt, die Herstellung von Phosphorsäure als Ausgangsprodukt für die meisten im Handel befindlichen Düngemittel, im Nahbereich der Phosphatlagerstätten zu integrieren. Die Herstellung von Phosphorsäure erfolgt durch die Reaktion von Rohphosphat mit Schwefelsäure. Sie bringt durch die Abtrennung von Calcium ein weiteres Umweltproblem mit sich – enorme Phosphorgipsdeponien. Allein in Florida liegen auf 25 derartigen Deponien rund 1 Mrd. Tonnen an radioaktiven Phosphorgips mit einer radioaktiven Belastung von durchschnittlich 26 pCi/g. Jedes Jahr werden weitere 30 Mio. Tonnen zusätzlich deponiert.

Abb. 3 > Phosphorsäure-Prozess zur Düngemittelherstellung



RP = Rohphosphat

Die radioaktive Belastung der Phosphorgips Deponien kommt vom Uran, das in sedimentären Phosphatlagerstätten (87 % der Weltreserven) häufig mit den Phosphaten vergesellschaftet ist. Zu den Uran-Gehalten im Rohphosphat gibt es keine verlässlichen Angaben in der Literatur. Die Angaben über die Strahlung der Phosphorgipsdeponien sind den Untersuchungen des Florida Institute of Phosphate Research entnommen, einer Quelle, aus der die meisten Informationen über den Abbau und die Aufbereitung von Rohphosphat stammen. Dieser Quelle ist auch zu entnehmen, dass die Verwertung des Phosphorgipses infolge der Überschreitung der nach EPA Regelung zulässigen Strahlung von 10 pCi/g nicht zulässig ist.

Neben Uran enthalten Rohphosphate aus sedimentären Lagerstätten auch hohe Konzentrationen an Cadmium (20–375 mg/kg), das meist vollständig in den Dünger transferiert wird und zwischenzeitlich zu einer langjährigen Diskussion über die Festlegung von Cd-Grenzwerten in der Europäischen Düngemittelverordnung geführt hat, bisher ohne konkretes Ergebnis. Einzelne EU-Länder haben allerdings Grenzwerte festgelegt z. B. Deutschland mit 50 mg/kg P₂O₅. In der Schweiz gelten folgende Cadmium-Grenzwerte – für Mineraldünger 50 mg/kg und für Recyclingdünger 1 mg/kg.

Tab. 1 > Cadmium Gehalte in Rohphosphaten

	Cd-Gehalt (mg/kg P₂O₅)	Lagerstätten-Typ
Südafrika	0,1 - 10	magmatisch
Russland	0,3 - 5	magmatisch
USA	7 - 375	sedimentär
Jordanien	12 - 28	sedimentär
Marokko	13 - 165	sedimentär
Israel	16 - 126	sedimentär
Tunesien	94	sedimentär
Senegal	161 - 336	sedimentär
Togo	164 - 179	sedimentär
Andere Länder*	0,2 - 63	sedimentär/magmatisch

* Algerien, Syrien, Finnland, Schweden

Quelle: Elsner H. 2008

Den Urangelhalten in Düngemitteln ist das Braunschweiger Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen JKI systematisch nachgegangen (Kratz S. 2004) und hat in Triple Superphosphat 52–232 mg/kg Uran gefunden. Bei Düngung von 50 kg P₂O₅ gelangen damit Uran-Frachten von 10–22 g pro Hektar und Jahr auf landwirtschaftlich genutzte Böden, denen ein geschätzter Entzug von rund 6 g (Weidelgras nach Gefässversuchen) gegenübersteht. Das Institut kommt zu dem Schluss, dass nach dem Vorsorgeprinzip der Bundesbodenschutzverordnung der Uran-Eintrag mit 5 mg/kg Dünger begrenzt werden müsste.

1.4

Motivation zum P-Recycling

Wie lange die Phosphorreserven auch immer vorhalten werden – nach dem Prinzip der Nachhaltigkeit sollten wir keine Gelegenheit auslassen, unsere Ressourcen zu schonen. Insbesondere scheint die Schliessung des Phosphorkreislaufes geboten, nachdem erst der zivilisatorische Fortschritt dazu geführt hat, dass erhebliche Mengen Phosphat deponiert oder in der Bausubstanz abgelagert werden. Dieser Mangel kann und soll behoben werden.

Doch die Schonung der Reserven wird nicht das einzige Motiv sein. Wie aus den oben stehenden Ausführungen hervorgeht, gehen Abbau und Aufbereitung von Phosphaterzen und die Herstellung von Phosphatdüngern mit erheblichen Umweltbelastungen einher.

- a) 5 Tonnen Abraummateriel müssen bewegt werden, um 1 Tonne Rohphosphat hervorzubringen.
- b) Das Abraummateriel wird in Schlammteichen abgelagert, die über Jahrzehnte eine puddingartige Konsistenz behalten und daher nicht nachsorgefrei sind.
- c) Die Produktion von Phosphorsäure hinterlässt jährlich hunderte Millionen Tonnen von meist radioaktivem Phosphorgips auf Deponien, die ebenfalls eine langfristige Umweltbelastung darstellen.

Wir können davon ausgehen, dass keines der technologischen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor die Umwelt in einem ähnlichen Ausmass belastet, als der Phosphatabbau aus natürlichen Lagerstätten. Dies gilt umso mehr, als klare Informationen über die Begleiterscheinungen des Abbaus aus sedimentären Lagerstätten nur aus den USA verfügbar sind. Es besteht kein Grund zur Annahme, dass die Probleme in weniger entwickelten Ländern von geringerem Ausmass sind.

Darüber hinaus sind die aus den sedimentären Phosphatlagern hergestellten Produkte kein Modell für nachhaltige Produktion. Sie können ein Ansporn sein, mit der Verarbeitung von Sekundärressourcen ein Beispiel zu geben, wie Düngemittel umweltfreundlich und wirksam zu gleich werden können. Das eine oder andere Verfahren kann vielleicht auch Wege zur Verbesserung der Produkte aus Primärrohstoffen aufzeigen. Dies ist umso wichtiger, als mit dem Abbau weniger reicher Phosphatlager auch grössere Schadstoffbelastungen verbunden sind.

Ausgehend von der durchschnittlich erhobenen Belastung, importieren wir in Westeuropa jährlich rund 2500 Tonnen Uran und 250 Tonnen Cadmium zur Ausbringung auf die landwirtschaftlich genutzten Flächen, während wir uns gleichzeitig um die Eliminierung von Cadmium aus den Produktkreisläufen bemühen. Nachdem unser Abwasser jedenfalls mit Cadmium geringer belastet ist, wird die Substitution jeder Tonne importierten Phosphatdüngers die Cadmiumbelastung unserer Böden verringern. Voraussichtlich wird das auch für die Anreicherung mit Uran gelten, auch wenn in den oben erwähnten Arbeiten auch für Klärschlamm relativ hohe Uran Gehalte ausgewiesen werden. Dazu sind weitere Untersuchungen angebracht.

Zum Abschluss kommen noch offensichtlich strategische und wirtschaftliche Motive. Europas Abhängigkeit von ganz wenigen Lieferanten von Rohphosphat kann durch die nachhaltige Erschliessung von Sekundärrohstoffen verringert und gleichzeitig ein Beitrag zu europäischer Wertschöpfung geleistet werden.

1.5

Die Sekundär-Phosphorressourcen

Die Untersuchung der potentiellen Ressourcen zur Gewinnung von Sekundärphosphaten bringt folgende Rohstoffquellen hervor und bezieht sich auf die EU-15 (Werner W. 2003)

- a) 3597 000 t P_2O_5 aus Gülle und tierischen Ausscheidungen
- b) 671 000 t P_2O_5 aus kommunalen Klärschlämmen (Hermann L. 2005 aktualisiert)
- c) 358 000 t P_2O_5 aus Schlachtabfällen
- d) 108 000 t P_2O_5 aus Biomasse
- e) 65 000 t P_2O_5 aus Rückständen der Zuckerindustrie (inkl. Vinsasse)
- f) 17 000 t P_2O_5 aus Konverterschlacken der Stahlindustrie
- g) 7000 t P_2O_5 aus Rückständen der Stärkeindustrie
- h) 4000 t P_2O_5 aus Fermentationsrückständen
- i) 3000 t P_2O_5 aus Phosphatierschlämmen der Fahrzeugindustrie
- j) 2000 t P_2O_5 aus Rückständen der Gelatineproduktion

Darüber hinaus sind dem Autor noch phosphatreiche Rückstände aus Brauereien (Treber) bekannt, die noch nicht quantifizierbar sind.

Wir können davon ausgehen, dass die Phosphate der ersten Gruppe nahezu vollständig verwertet werden. Diese Verwertung ist dennoch nicht problemfrei, da in Gebieten mit starkem Tierbesatz eine Überversorgung der Böden vorherrscht. Das Problem dieser Gruppe ist ein Verteilungsproblem, auf das diese Arbeit nicht näher eingehen wird.

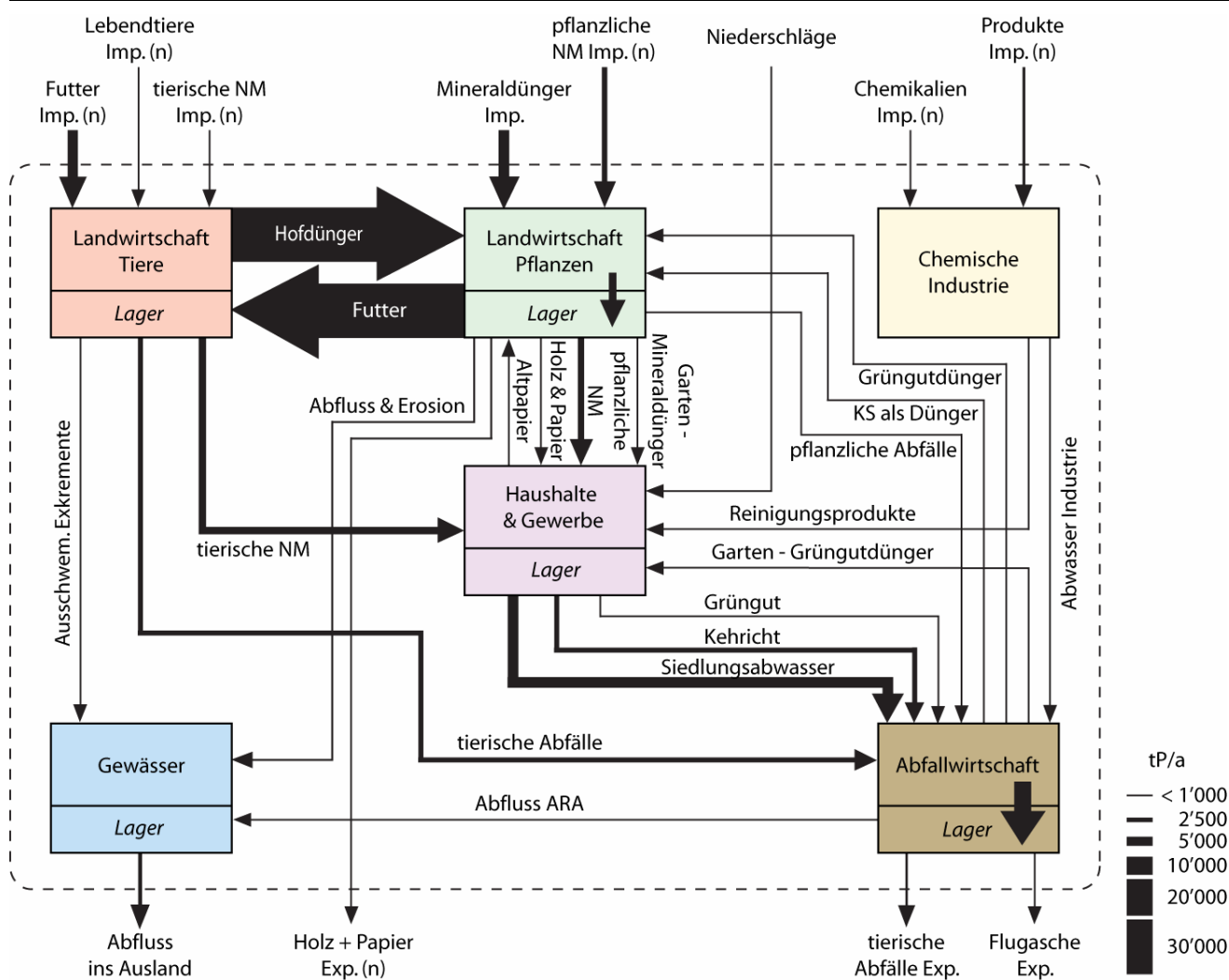
Die Phosphate der Gruppen b) und c) werden nur insoweit verwertet, als Klärschlämme zu knapp 50 % noch auf landwirtschaftlichen Flächen ausgebracht werden. Diese Praxis wird in Europa primär von der Nahrungsmittelindustrie und erst in zweiter Linie von gesetzlichen Massnahmen eingedämmt. Rund $\frac{2}{3}$ der Phosphate dieser Gruppen werden deponiert oder in der Bausubstanz abgelagert und sind damit unwiederbringlich dem Nährstoffkreislauf entzogen. In der Schweiz gehen gegenwärtig 100 % der Phosphate aus diesen Gruppen verloren, weil die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm wegen der damit einhergehenden Risiken für Boden, Pflanzen und Nahrungsmittel gesetzlich verboten worden ist.

Der Verbleib der Phosphate aus den übrigen Gruppen kann gegenwärtig nicht zuverlässig abgeschätzt werden und ist nicht Gegenstand dieser Studie.

1.6

Die Phosphor-Massenbilanz der Schweiz²

Abb. 4 > Das Gesamtsystem Phosphor in der Schweiz



Quelle: Binder C.R. et al. 2009

Nach der letztgültigen Datenlage (Schenk K. 2008, Binder C.R. et al. 2009) werden in das Gesamtsystem «Phosphor» der Schweiz rund 19 000 Tonnen Phosphor importiert und im Wege von Abflüssen aus Oberflächengewässern und Exporten von tierischen Abfällen rund 3 000 Tonnen exportiert. Der Netto-Importsaldo beträgt somit rund 16 000 t Phosphor.

Aus den Importen wird mit rund 16 500 Tonnen zu 90% das System Landwirtschaft versorgt. Davon entfallen rund 8 800 Tonnen P auf Futter- und Nahrungsmittel und

² Schenk K. 2008

5880 Tonnen P auf mineralische Düngemittel. Lediglich ca. 1800 Tonnen P entfallen auf Produktion und Handel von Gütern ausserhalb der landwirtschaftlichen Produktion.

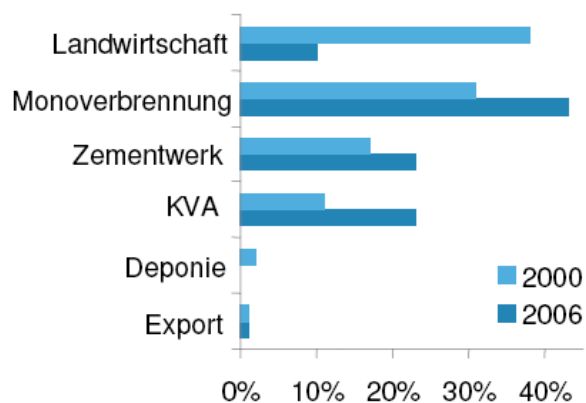
Ein relativ geschlossener Phosphorkreislauf existiert innerhalb des Systems Landwirtschaft. Während ca. 30 000 t P als Hofdünger in die Produktion von Kulturpflanzen fliessen, gehen rund 27 000 t in Form von Grünfütter in die Aufzucht von Tieren.

In das Subsystem Abfallwirtschaft gelangen rund 13 500 t P pro Jahr. Das Rückgewinnungspotential liegt in der Abfallwirtschaft bei rund 10 800 t P pro Jahr. Dabei ist mengenmässig grösste noch ungenutzte P-Potential in der Aufbereitung des Abwasser bzw. Klärschlamm zu finden.

1.6.1 Entsorgungswege für Klärschlamm in der Schweiz

In der Schweiz fallen jedes Jahr rund 200 000 Tonnen Klärschlamm Trockensubstanz an. Davon gingen im Jahr 2006 noch rund 10 % in die Landwirtschaft, rund 40 % in die Monoverbrennung und je 25 % in die Verbrennung im Zementwerk und in der Kehrichtverbrennungsanlage.

Abb. 5 > Klärschlamm-Entsorgungswege in der Schweiz



Quelle: BAFU 2008

Das Phosphor Rückgewinnungspotential aus dem Klärschlamm bzw. aus der Klärschlammmasche beträgt rund 90 % des mit 6800 t bewerteten Zulaufs in die Kläranlage, das sind über 6000 t P.

2 > Verfahren zur Phosphorelimination aus dem Abwasser

2.1 Phosphor Verbindungen im Abwasser³

Die gesamte Phosphor Konzentration im Wasser wird als Gesamtposphor bezeichnet. Der Gesamt-P oder auch P_{tot} kann analytisch durch $0,45 \mu\text{m}$ Membranfiltration in den partikulären und den gelösten (inklusive des kolloidalen) Anteil unterteilt werden. Partikulär kann der Phosphor Bestandteil der Feststoffmasse oder an die Oberfläche der Partikel adsorbiert sein. Der Phosphoranteil aus Fäkalien und Haushaltsabfällen liegt grösstenteils in partikulärer und organisch gebundener Form vor. Etwa 5–10 % der Phosphorfracht liegt bereits im Rohabwasser als anorganischer partikulärer Anteil vor (Abramovich 1997).

Gelöster Phosphor ist im Wasser in drei wesentlichen Fraktionen vorhanden:

- a) Organisch gebundener Phosphor, als Bestandteil organischer Verbindungen, wie Kohlenhydratphosphate, Nukleinsäuren, Phosphorlipide aber auch industriell hergestellte Verbindungen, wie z. B. die schlecht abbaubaren, in Waschmitteln vorkommenden Phosphonate (Ersatzstoff für Polyphosphat),
- b) Polyphosphate mit ca. 2–7 P-Atomen, als Bestandteil von Wasch- und Reinigungsmitteln (heute praktisch nur noch in Geschirrspülmitteln) zur Komplexierung von Ca^{2+} -Ionen und als Dispergiermittel,
- c) Orthophosphat, H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} , grösstenteils aus dem Urin stammend, bei neutralem pH hauptsächlich H_2PO_4^- und HPO_4^{2-} .

Sowohl organisch gebundener Phosphor wie auch Polyphosphat können durch Mikroorganismen zu Orthophosphat mineralisiert bzw. hydrolysiert werden. Deshalb findet man in gereinigten Abwässern sowie in natürlichen Gewässern dominant Orthophosphat.

³ Auszug aus Böhler M. und Siegrist H. 2008

Tab. 2 > Vergleich der Phosphor-Frachtanteile im Rohabwasser vor den P-Reduktionen (1981, 1983) und nach dem generellen P-Verbot in Waschmitteln (1986) in der Schweiz, ergänzt mit Angaben aus der Literatur für Deutschland

Die Hydrolyse von Polyphosphaten in der Kanalisation kann den Anteil von Orthophosphat erhöhen.

Rohabwasser gP / E ³ d	Siegrist und Boller (1999, CH)		Mittel 2006 Schweizer Anlagen	Gelb- druck A131 (D)	A131 (1991, D)	A131 (2000, D)	Hamm (1989, D)	Koppe und Stozek (1999, D)
Bezugsjahr	1980	1994	2006	1988	1991	2000	1975	1989
Gesamt- Phosphor	4.6	2.4	1.7	3	2.5	1.8	4.9	2
partikulärer Phosphor	0.9	0.9	0.8					
Gelöster Phosphor	3.7	1.5	0.8 - 0.9					
organisch gebundener Phosphor	0.2	0.2	0.2					
Polyphosphonat	2.5	0.3	0.05 - 0.1					
Orthophosphat	1.0	1.0	0.5-0.7					

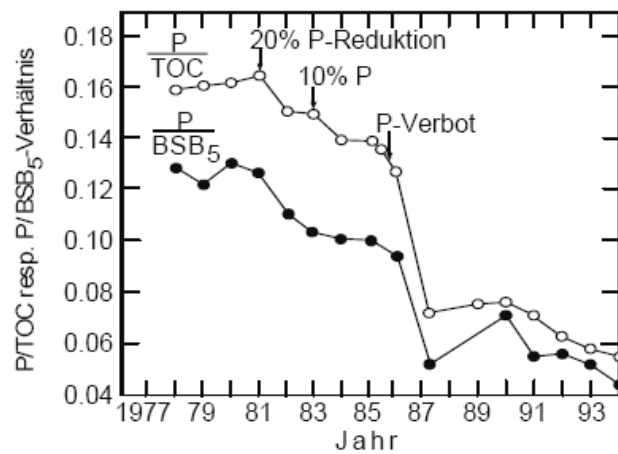
Die Anteile der einzelnen Fraktionen in einem Wasser, das durch P-Eliminationsverfahren behandelt werden soll, sind wichtig für den Erfolg der Massnahmen. Im Allgemeinen kann mit den bekannten Reinigungsverfahren nur der partikuläre Anteil sowie das Orthophosphat quantitativ eliminiert werden. Da es sich bei den Phosphaten in Waschmitteln grösstenteils um lösliche Polyphosphate handelt, ergab sich durch das P-Verbot in Wasch- und Reinigungsmitteln neben einer substantiellen Abnahme der Phosphorkonzentration, zusätzlich eine Verschiebung in Richtung grösseren partikulären Anteil. Die gelöste P-Fracht hat sich gegenüber 1980 um mehr als 50 % vermindert und beträgt heute im vorgeklärten Abwasser etwa 70–80 % der totalen P-Fracht und besteht zum grössten Teil aus gut fällbarem Orthophosphat. Trotzdem ist für eine effiziente chemische Phosphorelimination eine möglichst weitgehende Hydrolyse der Polyphosphate und Mineralisierung der organischen P-Verbindungen wichtig.

Weil in den letzten 15 Jahren intensiv Fremdwasser abgetrennt wurde, was zu einer Aufkonzentration des Abwassers führte, wurde als Indikator für den Rückgang der P-Belastung im Abwasser das P/TOC-Verhältnis gewählt. Unter der Annahme, dass die C-Frachten einen einigermaßen konstanten Verlauf aufweisen, ergibt sich im Zeitraum zwischen 1980 und 1990 ein Rückgang des P/C-Verhältnisses im vorgeklärten Abwasser um rund 50 %. Der Rückgang kann sowohl für die stufenweise Reduktion des P-Gehaltes in den Waschmitteln in den Jahren 1981 und 1983 wie auch für das P-Verbot 1986 klar nachgewiesen werden (Abb. 6).

Die organische Fracht wird heute eher in CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) oder BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf)-Einheiten ausgedrückt. Die Verhältnisse zwischen CSB:BSB:TOC sind etwa 3,3:1,6:1,0. Der BSB ist abhängig vom abbaubaren Anteil der organischen Verbindungen und kann stark variieren.

Abb. 6 > P/TOC und P/BSB₅- Verhältnisse im vorgeklärten Abwasser der Kläranlage Zürich Glatt von 1978 bis 1994

Ab 1990 wurde die Simultanfällung eingeführt. Durch die Rückführung von eisenhaltigem Überschussschlamm in die Vorklärung wurde die P-Fracht im vorgeklärten Abwasser zusätzlich vermindert.



Quelle: Siegrist & Boller 1999

2.2 Prozesse und Technologien zur Phosphat-Elimination auf Kläranlagen⁴

2.2.1 Abscheidung über Vorklärung

In konventionellen Abwasserreinigungsanlagen mit mechanisch-biologischer Reinigung wird ein Teil des Phosphors in partikulärer Form mit den übrigen Feststoffen abgetrennt. Der Anteil, der in der Vorklärung (VKB) durch Sedimentation eliminiert wird, liegt im Bereich von 10–20 % der Rohabwasserfracht und ist abhängig von der Aufenthaltszeit des Rohabwassers im VKB. In den meisten grösseren Kläranlagen wird heute die Aufenthaltszeit des Abwassers in der Vorklärung auf 0,5 bis 1 Stunde begrenzt, um in der der Nitrifikationszone vorgeschalteten Denitrifikation eine hohe Stickstoffeliminationsleistung zu erreichen.

Gemäss ATV-DVWK Arbeitsblatt A 131 (ATV-DVWK 2000) reduziert sich der P_{tot}-Gehalt des Rohabwassers bereits bei den genannten Aufenthaltszeiten durchschnittlich um rund 0,2 g P_{tot}/E*d auf 1,6 g P_{tot}/E*d im vorgeklärten Abwasser. Wird eine Vorfällung betrieben, wird ein Teil der Fällungsprodukte bereits in der Vorklärung abgeschieden, so dass eine höhere Eliminationsleistung in der Vorklärung erreicht werden kann.

2.2.2 Abscheidung durch Inkorporation in Biomasse

Ein Teil des gelösten Phosphors sowie der kolloidale und feinputikuläre Anteil werden in den Belebtschlamm inkorporiert bzw. geflockt und über den Überschussschlamm aus dem System abgezogen. Das im Faulturm durch den Abbau der organischen Stoffe freigesetzte Phosphat wird zum grössten Teil wiederum durch Fällungsprozesse mit aus Zeolithen freigesetztem Calcium und in der Wasserstrasse zudosiertem Fällmittel gebunden (Wild et al. 1996) und nur bei reinen Bio-P-Anlagen ohne chemische Fällung ergibt sich eine teilweise Rückbelastung über das Faulwasser in die biologische Stufe.

Das Mass der biologischen P-Elimination hängt von der Biomasseproduktion und dem Phosphorbedarf der Mikroorganismen ab. Im Allgemeinen ist das biologische Nährstoffverhältnis der Biomasse konstant bei C: N: P von ca. 100: 20: 5. Dieses Verhältnis ist in vorgeklärten Kommunalabwässern mit einer typischen Nährstoffzusammensetzung von C: N: P von bisher ca. 100: 36: 12 oder nach dem Phosphatverbot in Waschmitteln von ca. 100: 36: 6 nicht den Bedürfnissen der Biomasse angepasst. Die organischen Stoffe werden zum limitierenden Substrat, so dass überschüssiger Phosphor meist als Orthophosphat in grösseren Konzentrationen über den Ablauf der Kläranlage in die Gewässer abgegeben werden, wenn keine zusätzliche Fällung erfolgt.

Je weniger Phosphor das Abwasser enthält, desto grösser ist die prozentuale Eliminationsrate. Die durchschnittlich zu erwartende biologische Phosphorentfernung in einer

⁴ Auszug aus Böhler M. & Siegrist H. 2008

Belebtschlammanlage ist in Funktion des P/TOC bzw. P/CSB-Verhältnisses im Zulauf für einige Kläranlagen und für oben angegebene typische Werte als Bandbreite in Abb. 7 dargestellt. Wie die Abbildung zeigt, wurde durch das P-Verbot in Waschmitteln das P/CSB Verhältnis beträchtlich herabgesetzt, was heute in entsprechend gesteigerten Eliminationsgraden von rund 40 % resultiert.

Berechnet man die bei aktuellen mittleren CSB-Konzentrationen von 200 g CSB/m³ vorhandenen Phosphor-Ablaufkonzentrationen in Funktion des P/TOC Verhältnisses im Zulauf, so resultieren die in Abb. 7 dargestellten Beziehungen (ausgezogene Linien). Die Ergebnisse früherer und heutiger Messungen zeigen, dass durch das Phosphatverbot in Waschmitteln etwa die Zustände um 1960 erreicht werden. Sie weisen jedoch auch darauf hin, dass die Reduktion des Phosphors im Abwasser durch Massnahmen an der Quelle im Normalfall nicht zu den erwünscht tiefen Restkonzentrationen von 0,8 g P m⁻³ führt. Weitergehende Massnahmen mit chemischer Fällung oder zusätzlicher biologisch erhöhter Phosphorelimination sind notwendig.

Die Abschätzung der biologischen Phosphorelimination ist im Zusammenhang mit der chemischen Phosphorelimination von Bedeutung, da sie angibt:

- > Wie viel Phosphor für ein nicht P-limitiertes Wachstum notwendig ist, was vor allem bei der Fällung vor der biologischen Stufe von Bedeutung ist, und
- > nachweist, welche Anteile des zufließenden Phosphors nicht in die anorganischen Fällungsprodukte eingebunden werden. Da die später zu diskutierenden Dosierungsverhältnisse von Fällmittel/Phosphor sich auf die Konzentrationen im Zulauf beziehen, sind die effektiv in den Fällungsprodukten vorliegenden Verhältnisse höher

2.2.3 Abscheidung über Fällung

Die anfänglich rein empirisch ermittelten Regeln zur Bemessung von Fällungseinrichtungen wurden inzwischen durch umfangreiche Untersuchungen verfeinert. Es ist heute möglich, die massgebenden Prozesse der Fällungs- und Adsorptionsreaktionen, der Flockenbildung und der Feststoffabtrennung theoretisch zu erfassen und dadurch die Fällungschemikalien unter Berücksichtigung flockungskinetischer Parameter gezielter einzusetzen. Zuverlässige Voraussagen über die im spezifischen Falle erreichbare Eliminationsleistung sind jedoch nur über empirische Informationen aus halb- und gross-technischen Anlagen möglich.

2.2.4 Mechanismen der Fällung und Art der Fällmittel

Die Prozesse, die bei der chemischen Phosphor-Elimination eine dominante Rolle spielen, sind zusammenfassend in der nachfolgenden Tabelle dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, gliedert sich der Vorgang in die chemisch-physikalischen Prozesse der Überführung von Orthophosphat und kolloidaler, phosphathaltiger Abwasserbestandteile in die partikuläre Phase durch den Einsatz von Eisen-(Fe), Aluminium-(Al) oder

Calcium-(Ca) Salzen, sowie die hauptsächlich mechanischen Prozesse der Feststoffabtrennung wie Sedimentation, Flotation oder Filtration.

Bei den chemisch-physikalischen Prozessen unterscheiden wir: die Ausfällung von Metall-Hydroxo-Phosphat-Komplexen, die selektive Adsorption gelöster Phosphate an ausgefällten Metall-Hydroxid-Oberflächen und die Vorgänge der Mikro- und Makro-flockenbildung neu gebildeter und bereits im Abwasser vorhandener kolloidaler Feststoffe.

Tab. 3 > Prozesse der chemischen Phosphor-Elimination

Umwandlung des Orthophosphats und der phosphorhaltigen Kolloide in abtrennbare Feststoffe durch:		Abtrennung der phosphorhaltigen Feststoffe durch:
Fällung	Bildung von Hydroxo-Phosphat-Komplexen $\text{Fe}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{3-3x}(\text{H}_2\text{O})_y \quad x = 0.4-0.7$	Sedimentation bei hohen Feststoffkonzentrationen ($> 50 \text{ g TSS m}^{-3}$) Filtration Bei kleineren Feststoffkonzentrationen ($5-50 \text{ g TSS m}^{-3}$)
Adsorption	Selektive Anlagerung von Phosphaten an Fe-Hydroxid-Niederschlägen, z.B. $\equiv \text{FeOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \Rightarrow \equiv \text{FeH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
Flockung	Entstabilisierung P-haltiger Kolloide durch Adsorption polynuklearer Hydroxokomplexe und Agglomeratbildung zu grösseren Flocken	

Sowohl Fe(III), Fe(II), Al(III) und Ca(II) bilden in Gegenwart von Orthophosphat (PO_4^{3-}) in wässriger Lösung schwer lösliche Verbindungen. Am häufigsten werden die Salze von Fe(III), Fe(II) und Al(III) angewandt, wobei Fe(II) in der biologischen Stufe grösstenteils zu Fe(III) oxidiert wird. Man kann die Fällungsprodukte vereinfacht darstellen als schwerlösliche kristalline Festphasen von $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Strengit), $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Variscit) und $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z$ (Apatit).

Fällung von Phosphaten

Die Löslichkeit der gebildeten Feststoffe ist pH-Wert abhängig. Bei Verwendung von Al- oder Fe-Salzen im Abwasser wird normalerweise keine pH-Anpassung vorgenommen, so dass im kommunalen Abwasser der pH-Bereich von 7–7,5 massgebend ist. Berechnet man die bei diesen pH-Werten in Lösung verbleibende P-Fraktion, so resultieren beim Einsatz von Fe(III) Restkonzentrationen ($1-3 \text{ g P/m}^3$), die weit über den in der Praxis erreichbaren Werten liegen ($< 0,5 \text{ g P/m}^3$). Die Fällungsprodukte sind daher als wesentlich schwerlöslichere Hydroxo-Phosphat-Komplexe zu beschreiben, die allerdings in Bezug auf Struktur und Löslichkeit wenig untersucht sind.

Die Fällungsprodukte wurden von verschiedenen Autoren wie folgt dargestellt:

- > $\text{Me}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{3-3x}(\text{H}_2\text{O})_y$ mit $0,4 < x < 0,7$ Stumm und Sigg (1979)
- > $\text{CaMe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_x(\text{HCO}_3)_y(\text{OH})_z$ Arvin and Persen (1980)
- > $\text{Al}_{1,4}\text{PO}_4(\text{OH})_{1,2}$ Ferguson and Küng (1977)

Aus der Zusammensetzung der Feststoffprodukte geht hervor, dass Fe(III) oder Al(III) gegenüber Orthophosphat im Überschuss zugegeben werden muss. Überschüssiges Fällungsmittel kann auch als Metallhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) oder Metallhydroxokomplex ausgefällt werden. Es hängt von der Kinetik der im Wettbewerb stehenden Nukleierungsprozesse und von den Fällungsbedingungen ab, in welchem Ausmass das ins Wasser gebrachte Fe oder Al mit PO_4^{3-} oder OH^- reagiert.

Die Keimbildung und das Wachstum der Hydroxo-Komplexe ist bei der Phosphatfällung mit Fe(III) und Al(III) ein sehr schneller Prozess.

Die Überführung des gelösten Orthophosphats in die Feststoffe kann auch allein durch adsorptive Reaktionen an den gebildeten Metall-Hydroxid-Oberflächen erfolgen.

Die Agglomeration der gebildeten Fällungsprodukte bzw. Niederschläge zu abtrennbaren Flocken ist ein relativ langsamer Vorgang. Dementsprechend ist den physikalischen Bedingungen der Flockenbildung und Abtrennung grosse Aufmerksamkeit zu schenken.

Das Partikelwachstum bis zur abtrennbaren Makroflocke ist unter den meisten Betriebsbedingungen Geschwindigkeit bestimmendes Element der P-Elimination. Die geeignete Konditionierung der Feststoffe im Flockungsschritt hängt davon ab, mit welchem Verfahren die Flockenabtrennung erfolgt. Die am häufigsten angewandte Sedimentation verlangt entsprechend den Parametern der Absetzgeschwindigkeit nach grossen, möglichst dichten Flocken, während die Feststoffe zur Filtration aus kompakten, relativ kleinen aber doch eine gewisse Mindestgrösse ($> 5 \mu\text{m}$) aufweisenden Partikeln bestehen sollten.

Die Aggregationsgeschwindigkeit der Fällungsprodukte und der partikulären Abwasserinhaltsstoffe kann durch den Einsatz organischer Polymere (Polyelektrolyte) erheblich beschleunigt werden. Dadurch können kürzere Flockungszeiten und entsprechend kleinere Reaktionsräume realisiert werden, was von Vorteil ist bei der Vor- und Nachfällung sowie teilweise bei der Flockungsfiltration. Versuche mit Flockenfiltern haben gezeigt, dass überdies mit Hilfe von Polyelektrolyten die Wirksamkeit der Feststoffabtrennung erhöht werden kann. Speziell dann, wenn die Aufenthaltszeit im Flockungsreaktor klein ist, z. B. bei Regen oder bei Rohrflockung vor Druckfiltern. Bei Gravitationsfiltern werden jedoch heute kaum mehr Polyelektrolyte eingesetzt. Das stark unterschiedliche Verhalten der auf dem Markt erhältlichen Polymere verlangt eine sorgfältige Auswahl anhand von Filtrationsversuchen (Boller 1984).

Zusammenfassend sind die die zuvor beschriebenen Aspekte und Überlegungen zu den Prozessen der Phosphatfällung und daraus abzuleitenden Bedingungen an die Verfahrensgestaltung in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Flockung – Mikroflokkung

Tab. 4 > Bedingungen zur Bemessung von Fällungs/Flockungsreaktoren zur Phosphatfällung in Abwasser-Reinigungsanlagen

Dosierlösung	Bereich Metall-Konzentration 4 - 12 %, um vorzeitiges Ausfällen von Metallhydroxiden, respektive Auskristallisation zu vermeiden.
Dosierung	So kontinuierlich und gut verteilt wie möglich. Dosierung proportional zur P-Fracht, P-Konzentration (konstantes Me/P-Verhältnis)
Schnellmischung	Hohe Schergradienten erforderlich (Hydraulischer Sprung, Ueberfall, Mischeinrichtungen) G etwa 300 - 1000 sec ⁻¹ für ca. 30 Sekunden
Flockung	niedrige Schergradienten: G etwa 20 - 40 sec ⁻¹ für 15 - 20 Minuten bei Sedimentation, Flotation (belüfteter Sand/Ölfang, Belüftungsbecken, Flockungsbecken) G etwa 40 - 60 sec ⁻¹ für 2 - 15 Minuten bei Filtration (Flockungsbecken, Rohrflockung)

> Aluminiumsulfat: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$

Pulverförmig (8,1 % Al), weisslich, hygroskopisch, aggressiv sauer, korrosiv.

Art der Fällmittel

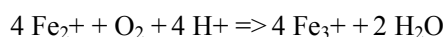
> Eisenchlorid: $\text{Fe Cl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$

Flüssige Lösung (ca. 14 % Fe), dunkelbraun, aggressiv sauer, korrosiv. Stapel-Dosierbehälter, Pumpen, Leitungen in Kunststoff.

> Eisensulfat: $\text{Fe SO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$

Pulverförmig (20 % Fe), grünlich, hygroskopisch, aggressiv, korrosiv, oxidiert an Luft.

Ausgangsprodukt ist meist ein Abfallprodukt der Titanindustrie oder der Metallbehandlung. Vielfach werden Fe(III)-Fällmittel aus FeSO_4 hergestellt durch Oxidation mit Cl_2 zu $\text{Fe}(\text{SO}_4)\text{Cl}$. Die Oxidation von Fe(II) braucht Sauerstoff (0,14 gO₂/g Fe). In Simultanfällungsanlagen wird Fe(II) durch den Lufteintrag für die Biomasse oxidiert:



Da Eisensulfat pulverförmig angeliefert wird, benötigt die Kläranlage eine Lösestation, was für kleinere Kläranlagen zu aufwendig ist.

> Polyaluminiumchlorid (PAC)

Vorpolymerisiertes Aluminiumchlorid mit Al-Anteilen von ca. 7–9 % weist gegenüber den anderen Fällmitteln bessere Flockungseigenschaften auf. Als Fällmittel sind allerdings stöchiometrisch etwa die gleichen Al-Mengen notwendig wie bei den andern Fällungsschemikalien, so dass aus der Sicht der Dosiermenge keine Vorteile erwachsen (Oedegaard et al. 1990). Es hat sich gezeigt, dass durch die Vorpolymerisierung die pH-Absenkung geringer ist als bei den andern Fällmitteln. Saisonales Auftreten von Blähschlamm kann mit Al-Salzen durch die hemmende Wirkung auf fädige Bakterien teilweise erfolgreich bekämpft werden.

> **Natriumaluminat (Tonerde) ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$)**

Leicht basisches Fällmittel, geeignet für den Einsatz in weichem Wasser. Das Fällmittel hat bisher jedoch nicht die gleich hohe P-Eliminationswirkung wie die andern hier aufgeführten Chemikalien gezeigt.

> **Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Weisse Lösung, billig, jedoch Ausfällungen in Leitungen und dadurch erschwerten Betrieb. Unterschiedliche Prozesse: bei $\text{pH} < 10$ low-lime process (LLP), bei $\text{pH} > 10$ high-lime process (HLP).

In Kombination mit Fe(III):

- Kalkdosierung bis $\text{pH} = 8,8$; Fe-Dosierung 10 mg Fe l-1
- Kalkdosierung bis $\text{pH} = 11,0$; Fe-Dosierung 1–2 mg Fe l-1

Die Anhebung des pH benötigt in gut gepufferten Abwässern grosse Mengen an Kalkmilch mit enormem Schlammanfall. Und es führt vermehrt zu Kalkausfällung in den Leitungen der Schlammbehandlungsanlagen.

2.2.5 Verunreinigungen in Fällmitteln⁵

Da die Fällmittel oftmals Neben- oder Abfallprodukte grosstechnischer Prozesse sind, können sie Verunreinigungen wie z. B. Schwermetalle und organische Halogenverbindungen enthalten. Diese Verunreinigungen werden weitestgehend in den Fällschlamm gebunden und erhöhen somit die Schadstofffracht des Klärschlammes (ATV-DVWK 2004).

Gemäss einer Studie der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) (Kupper T. 2001) betrug die auf die Fällmittel entfallende Gesamtfracht an Chrom, Nickel und Cadmium im Klärschlamm in der Schweiz im Mittel 20–30 % und an einigen Standorten deutlich mehr. Für die Elemente Chrom und Nickel konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Schwermetallfracht im Klärschlamm und dem Fällmittel nachgewiesen werden. Auffallend ist, dass beim Element Nickel bei nur 7 von 24 untersuchten Fällmitteln der Anteil des Schwermetalleintrags durch das Fällmittel mit weniger als 10 % geringfügig war, während bei 17 Fällmitteln bis zu 50 % der Schwermetallfracht im Klärschlamm auf den Eintrag durch das Fällmittel zurückzuführen war.

T. Kupper schlägt eine Reihe von Massnahmen vor, um den Eintrag von Schwermetallen im Wege der Fällmittel zu verringern. Dazu zählen die Publikation von Resultaten aus der betrieblichen Qualitätskontrolle, die Erarbeitung eines Wirkstoff-/Schadstoffindex (Anteil von Schwermetallen bezogen auf den Wirkstoff) und Mindestanforderungen an den Schwermetallgehalt in Fällmitteln. Das Ziel der Massnahmen wäre die Förderung von Fällmitteln mit geringen Schwermetallfrachten.

⁵ Kupper T. 2001

2.2.6 Verfahren der Fällung⁶

Die in der Abwasserreinigung eingesetzten Verfahren zur chemischen Phosphatfällung lassen sich unterscheiden nach dem Einsatzpunkt des Fällmittels. Die Methoden der Vor-, Simultan- und Nachfällung sind allgemein bekannt und stehen seit drei Jahrzehnten vor allem in Skandinavien, in Deutschland und in der Schweiz im praktischen Einsatz. Diese als konventionell zu bezeichnenden Verfahrensketten wurden in den 80er Jahren ergänzt durch die Möglichkeit einer weitergehenden Phosphorelimination mit Hilfe einer nachgeschalteten Flockenfiltration. Dank des Verbots von Polyphosphaten in Waschmitteln können jedoch heute auch mit einer Zweipunktfällung ohne Flockenfiltration (z. B. Vorfällung im Öl/Sandfang kombiniert mit Simultanfällung) sehr tiefe Ablaufkonzentrationen erreicht werden. Die einzelnen Möglichkeiten zeichnen sich durch verschiedene Vor- und Nachteile aus und werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Bei der Vorfällung (VF) wird die chemische Stufe der biologischen vorgeschaltet. Die Zugabe der Fällmittel erfolgt im Zulauf zum belüfteten Öl/Sandfang (wirkt als Flockungsbecken) oder Vorklärbecken (praktisch keine Flockungszeit). Die Fällungsprodukte werden im Vorklärbecken abgeschieden. Ein Restphosphorgehalt von 1 bis 2 mg/l muss erhalten bleiben, um die Versorgung der Bakterien in der nachfolgenden biologischen Stufe zu gewährleisten (FOCON® 1991). Grundsätzlich können zur Vorfällung alle Fällungsmittel ausser Fe(II)-Salzen verwendet werden (belüfteter Sandfang ist zu klein für die Oxidation des Eisens).

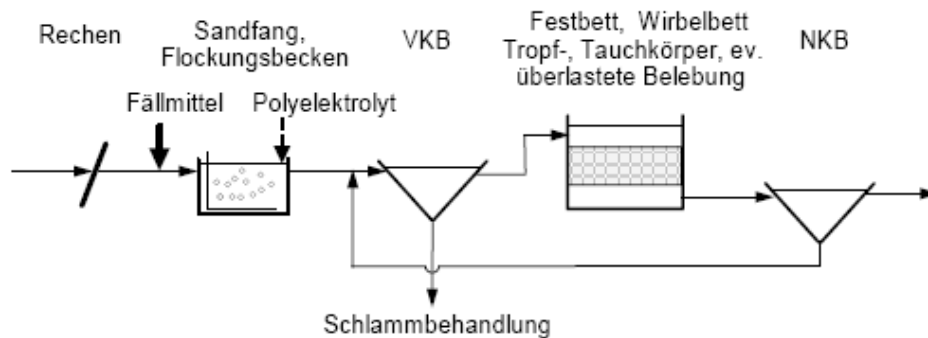
Vorfällung

In einigen Ländern wird nur die mechanische Klärung mit einer Fällung kombiniert eingesetzt. Dieses Verfahren wird als Direktfällung bezeichnet. Bei Biofilmverfahren (Festbett, Tropf-, Tauchkörper) wird vielfach die Vorfällung eingesetzt, da eine Simultanfällung nicht möglich ist und sich gleichzeitig die BSB-Belastung der Biologie reduziert, was die Verstopfungsgefahr verringert. Die Zudosierung von Fällungsmittel zum Rohabwasser im Vorfällungsverfahren hat eine erhöhte Primärschlammproduktion zur Folge, indem zusätzlich kolloidale Stoffe geflockt und im Vorklärbecken abgetrennt werden, die sonst in der biologischen Stufe eliminiert werden. Die 30–50 % erhöhte Elimination der organischen Fracht wird oft zur Entlastung überlasteter biologischer Reinigungsstufen ausgenutzt. Die stark wasserhaltigen Metallhydroxide führen im Allgemeinen neben dem erhöhten Schlammanfall als Trockenmasse zu einer beträchtlichen Zunahme des Primärschlammvolumens. Verglichen mit dem Primärschlamm ohne Chemikalienzugabe erweist sich der Fällungsschlamm als deutlich schlechter entwässerbar. In der Folge entsteht nach Vorfällung mangels beschwerender Stoffe in Belebungsanlagen ein leichter Schlamm mit verlangsamten Absetz- und Eindickeigenschaften (Gujer und Boller 1979).

Neben der Reduktion des Phosphors durch Vorfällung, kommt es auch zu der oben aufgeführten erhöhten Reduktion der organischen Fracht, so dass sich das Nährstoffverhältnis $P_{\text{tot}}/CSB_{\text{tot}}$ im Zulauf zur Biologie ändert. Es ist daher darauf zu achten, dass trotz der Vorfällung genügend Phosphor in die Biologie gelangt, um das Biomassewachstum nicht zu limitieren.

⁶ Auszug aus Böhler M. & Siegrist H. 2008

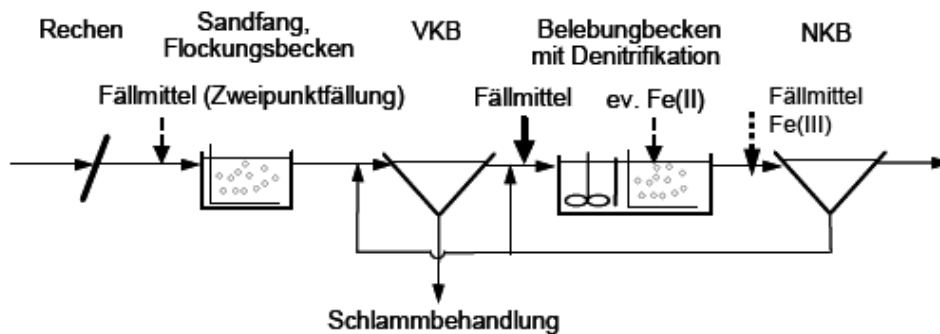
Abb. 7 > Schema der Vorfällung



Die Fällmittelzugabe erfolgt bei der Simultanfällung in den Zulauf zum biologischen Reaktor oder zum Rücklaufschlamm. Das Verfahren wird vor allem in der Schweiz sehr häufig angewandt. Bei der Simultanfällung kann neben Fe(III) oder Al(III) auch das billigere Fe(II) mit gleicher Eliminationswirkung eingesetzt werden. Kalk hingegen wird praktisch nicht verwendet (zu hoher pH für Mikroorganismen).

Simultanfällung

Abb. 8 > Schema der Simultanfällung



Mit der Kombination von Vor- und Simultanfällung (Zweipunktfällung) können heute, dank dem P-Verbot, in einigen ostschweizerischen Anlagen P-Ablaufwerte im Bereich von $0,3 \text{ gP}_{\text{tot}}/\text{m}^3$ erreicht werden. Wobei die Fällmittel zu etwa $\frac{1}{3}$ auf die Vor- und $\frac{2}{3}$ auf die Simultanfällung entfallen. Die tiefen Ablaufwerte bedingen jedoch im Mittel tiefe Ablauf TSS-Konzentrationen (TSS = total suspended solids) von ca. $5 \text{ gTSS}/\text{m}^3$.

In vielen Reinigungsanlagen werden heute auch Fällungsmittel nicht primär zur P-Elimination, sondern zur Bekämpfung von Blähschlamm eingesetzt. Meist kann mit Hilfe einer Simultanfällung eine beträchtliche Reduktion absetzhemmender, fadenförmiger Bakterien erzielt werden. In Deutschland war früher nur in rund 50 % der Fälle die P-Elimination der Grund für den Chemikalieneinsatz. Blähschlammbekämpfung, Entlastung der Biologie und Erhöhung der Reinigungsleistung sind weitere Ziele des Einsatzes von Fällungs-/Flockungsmitteln.

Fe(II) kann auch direkt in den aeroben Teil der Biologie dosiert werden. Da Fe(II) zuerst mit Hilfe von Sauerstoff zu Fe(III) oxidiert werden muss, sind die hohen Turbulenzen wie bei Fe(III)- und Al-Dosierung nicht erforderlich, zudem sind Produkte auf Fe(II)-Basis kostengünstiger.

Als Sonderform der Simultanfällung kann die Dosierung von zusätzlichen Fällmitteln in den Zulauf zum Nachklärbecken bezeichnet werden. In Kombination mit der klassischen Simultanfällung ist diese Sonderform auch gleichzeitig eine Zweipunktfällung und gehört somit auch zu den kombinierten Verfahren.

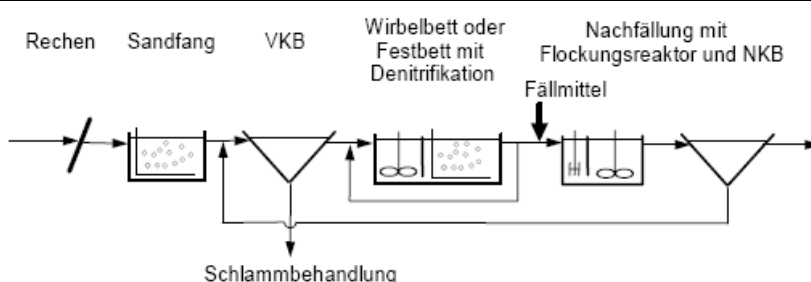
Das Fällmittel kann wie im Fallbeispiel der ARA Konstanz direkt in den Abwasser/Schlammstrom zum Nachklärbecken geleitet werden, wenn eine hinreichende Durchmischung gewährleistet ist (z. B. Zwischenpumpwerk). Es können jedoch nur bereits aufoxidierte Fällmittel Verwendung finden (z. B. Fe (III)).

Im Gegensatz zur Vorfällung kann es bei diesem kombinierten Verfahren nicht zu einer zu starken P-Elimination mit dem Effekt der Wachstumslimitierung in der Biologie kommen, da bei einer Überdosierung das Metall zu Metallhydroxid im NKB reagiert und daher zur Bildung von Metall-Phosphat bei Rückförderung über den Rücklaufschlamm bereits verbraucht ist.

Die Nachfällung ist eine der mechanisch-biologischen Reinigung nachgeschaltete, selbständige Fällungsstufe (Abb. 9). Als Fällmittel können Fe(III), Al(III) oder Ca^{2+} verwendet werden. Die Nachfällung erfordert zusätzliche Reaktoreinheiten wie Flockungsbecken und Sedimentationsbecken. Im Allgemeinen ist der Fällmittelverbrauch für die Nachfällung höher als für die Simultanfällung, damit eine ausreichende Flockung erzielt werden kann.

Nachfällung

Abb. 9 > Schema der Nachfällung



Wegen der hohen Kosten wird dieses Verfahren meist nur bei denitrifizierenden Biofilmverfahren wie Wirbelbett und Festbett angewandt, bei denen eine Simultanfällung nicht möglich ist und eine Vorfällung den für die Denitrifikation notwendigen organischen Kohlenstoff zu stark reduzieren würde. Mit einer Nachklärung vor der Nachfällung bzw. beim Festbettverfahren ergibt sich die Möglichkeit, einen praktisch anorganischen Fällungsschlamm mit hohem Phosphatgehalt zu erhalten, der separat entwässert und rezykliert werden kann.

Experimentelle Resultate von Pilot- und Grossanlagen zeigen, dass zur Erzielung tiefer Restkonzentrationen $< 0,5 \text{ g P gelöst/m}^3$ bei einmaliger Dosierung des Fällmittels erheblich grössere Dosiermengen erforderlich sind, als bei einer zweistufigen Zugabe.

Herkömmliche Fällungs- und Adsorptionsmodelle vermögen dieses Phänomen nicht nachzuvollziehen, da sie auf Gleichgewichtsbetrachtungen basieren, die im Endeffekt bei gleicher Dosierung gleiche Restkonzentrationen ergeben. Es ist jedoch anzunehmen, dass einerseits die Kinetik der Hydrolyse von Poly- Phosphaten und organisch gebundenem Phosphor und andererseits die Kinetik der Mikro- und Makroflockenbildung bei der Ausfällung der Metall-Hydroxo-Komplexe eine Rolle spielen. Recht und Ghassemi (1970) haben festgestellt, dass mit zunehmender Hydrolyse des zugegebenen Fällmittels die Wirksamkeit der Metallsalze zur Bindung von Phosphaten abnimmt. Man kann deshalb berechtigterweise annehmen, dass die Geschwindigkeit der Mikro-flockenbildung eine Funktion der zudosierten Metallmenge ist. Das heisst, dass bei höheren Dosierungen respektive höherer Übersättigung des Wassers mit Fe(III) oder Al(III) Salzen die Flockenbildung beschleunigt wird und somit die zur Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche bezogen auf die zugegebene Metallmenge schnell abnimmt. Dies bedeutet beispielsweise für das aufgezeigte Adsorptionsmodell, dass die zur PO_4 -Adsorption vorhandene Oberfläche total zwar zunimmt, jedoch die spezifische Oberfläche pro Masse gebildeter Fällungsprodukte abnimmt je mehr Metalle zudosiert werden. Die Berücksichtigung einer derartigen Abhängigkeit führt dann zu einer auch modellmässigen Bestätigung der Vorteile einer zwei- oder mehrstufigen Dosierung.

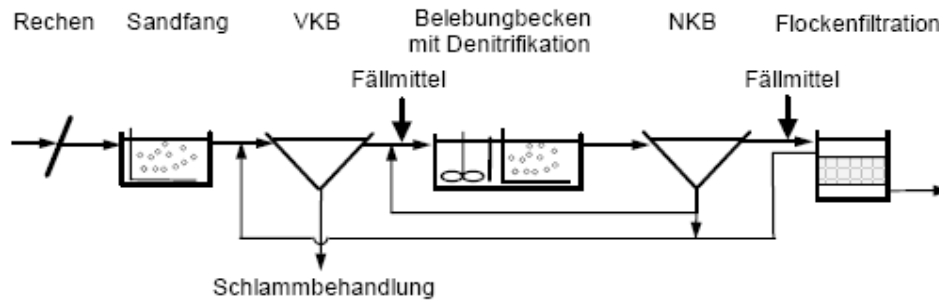
Da sich zur Erzielung tiefer Restkonzentrationen die zweistufige Fällung bezüglich Chemikalien-Verbrauch als vorteilhaft erweist, stellt sich die Frage nach einem geeigneten Verfahrensschema, mit dem diese Idee verwirklicht werden kann. Da meist Werte für den Gesamt-Phosphor, also gelöste und partikuläre Stoffe eingeschlossen, als Grenzwerte gelten, ist neben der Erzielung tiefer Gleichgewichtskonzentrationen auch die möglichst vollständige Elimination der P-haltigen Feststoffe erforderlich. Als Endstufe eignet sich deshalb besonders die Filtration, wenn Restkonzentrationen unter $0,2 \text{ g P}_{\text{tot}}/\text{m}^3$ erzielt werden sollen.

Kombinierte Verfahren –
zweistufige Fällung

Eine Möglichkeit, die Phosphorrestkonzentrationen und diejenigen anderer partikulärer Abwasserinhaltsstoffe im Anschluss an Simultan- oder Vorfällungsverfahren weiter zu verringern, bietet das Verfahren der Flockungsfiltration (Sonderform der Nachfällung). Das zu behandelnde Abwasser wird dabei durch eine Filterschicht geführt, an der die nach der Reinigung im Abwasser verbleibenden Feststoffe abgetrennt werden. Damit der Gehalt an Phosphor weiter verringert werden kann, erfolgt eine nochmalige Zugabe von Flockungs- und Fällungschemikalien (Fe(III), Al(III)) zum Zulauf der Filteranlage.

Weitergehende Massnahmen –
Flockungsfiltration

Abb. 10 > Schema der Rest-P Elimination durch Flockungsfiltration



Die bei der zweistufigen Phosphor-Elimination notwendige Dosierung von Fällungschemikalien zum Zulauf einer Filtrationsstufe bewirkt deutlich unterschiedliche Feststoffeigenschaften, die bei der Bemessung von Filteranlagen zu berücksichtigen sind. Die in einer der Filtration vorgeschalteten Misch- und Flockungsstufe neu gebildeten Partikelagglomerate sind gegenüber den im Abwasser vorhandenen Partikeln voluminös und leicht abscherbar. Sie führen in der Filtermasse zu hohen Druckverlusten und können bei unsorgfältiger Flockung oder hohen Filtergeschwindigkeiten leicht ausgewaschen werden. Diese zu kurzen Filterlaufzeiten führenden Nachteile müssen durch geeignete Auslegung des Filters (grosses Feststoffaufnahmevermögen, hohe nutzbare Druckhöhe, evtl. Polymerdosierung) kompensiert werden.

Während mit der Dosierung von Fällungsmitteln im Bereich von 2 bis 4 g Fe(III)/m³ oder 1–2 g Al(III)/m³ drei bis vier Mal kürzere Laufzeiten resultieren, wirken die Metallsalze als zusätzliches Flockungsmittel zur Destabilisierung kolloidaler Teilchen. Dies ermöglicht im Bereich kleiner Partikelgrössen eine erhöhte Feststoffentnahme.

2.2.7 Abscheidung über erhöhte biologische Phosphorakkumulation in der Biomasse (Bio-P)⁷

Bei der Bio-P Fällung wird die Entnahme des Phosphors aus dem Abwasser ohne Zugabe von Fällmitteln angestrebt. Der Phosphor kann nur über eine Festlegung im Schlamm aus dem System entfernt werden.

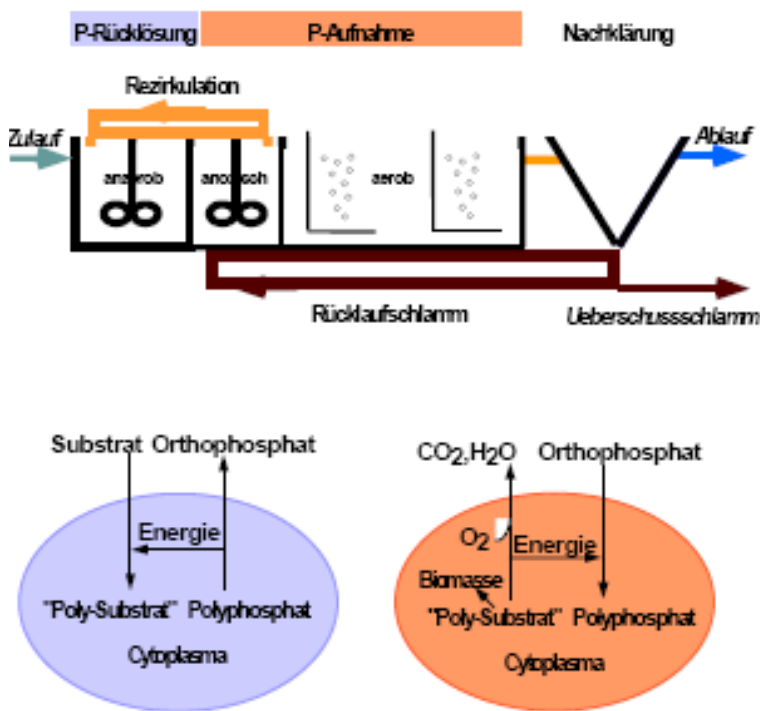
Zur vermehrten Phosphorspeicherung befähigte Bakterien (phosphorus accumulating organisms, PAO) können verfügbaren Kohlenstoff unter anaeroben Bedingungen aufnehmen und speichern (assimilieren), indem sie die notwendige Energie durch Hydrolyse intrazellulärer Polyphosphate gewinnen. Das dabei freiwerdende Orthophosphat (PO₄²⁻) wird ans Medium abgegeben. Der gespeicherte Kohlenstoff liegt als zellinternes «Polysubstrat» (Speicher-C, z. B. Polyhydroxyalkanoate PHA) vor.

Erst unter aeroben oder denitrifizierenden (anoxischen) Bedingungen kann dieses gespeicherte Substrat in grösserem Mass im Zellstoffwechsel umgesetzt (metabolisiert)

⁷ Auszug aus Böhler M. & Siegrist H. 2008

werden. Dabei wird ein Teil veratmet und der andere zum Aufbau der Zellsubstanz (Wachstum, Teilung) verwendet. Die freiwerdende Energie übersteigt dabei den direkten Energiebedarf des Stoffwechsels. Dieser Energieüberschuss kann in die Synthese intrazellulären Polyphosphats (Poly-P) investiert und damit konserviert werden. Der Energieüberschuss entsteht, weil beim Wachstum auf dem internen Substrat der Energiebedarf für die C-Aufnahme aus dem umliegenden Medium (Assimilation) entfällt, das heisst derjenige Energiebedarf, der in der anaeroben Umgebung aufgewendet wurde. Der Organismus kann gewissermassen die Assimilierungsenergie in Form von Poly-P in die anaerobe Phase transferieren, wo dann die (externe) C-Quelle zur Verfügung steht. Voraussetzung dafür ist natürlich das Vorhandensein von PO_4 im Medium in der aeroben resp. denitrifizierenden Phase. Wird Belebtschlamm in einem Verfahren abwechselnd anaeroben und aeroben (resp. anoxischen) Bedingungen ausgesetzt, reichern sich PAO an (Einwachsen von Bio-P-Aktivität). Diese Bedingung wird dadurch erreicht, dass der Schlamm nacheinander die verschiedenen Kompartimente der Anlage durchströmt. Die Animpfung des Schlamms erfolgt dabei mit PAO, welche in kleinen Mengen über das Abwasser in die Anlage eingetragen werden. Neben dem Vorhandensein der Zonen gemäss Abb. 11 bedingt das Einwachsen der PAO die Versorgung der Anaerobzone mit leicht abbaubarem Kohlenstoff (Substrat SS). Der Zulauf ist deshalb immer in die Anaerobzone zu führen. Die Anoxzone wird benötigt, um bei nitrifizierenden Anlagen überhaupt eine anaerobe Zone für die P-Rücklösung ausbilden zu können. Die beschriebene Anreicherung ist deshalb möglich, weil die PAO gegenüber anderen Organismen in der erwähnten Verfahrensführung bestimmte Selektionsvorteile gezielt erhalten: Vermehrte anaerobe Kohlenstoff-Assimilation infolge intern bereitgestellter Energie aus der Poly-P-Hydrolyse und Verfügbarkeit dieses Substrat-Pools unter anoxischen und aeroben Bedingungen bei Substratlimitierung im Aussenmedium.

Abb. 11 > Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse der Bio-P, mit Stoff und Energieflüssen und die Kompartimente einer Bio-P-Anlage



Quelle: Koch et al. 1998

Der dem Einwachsen entgegengesetzte Vorgang, welcher sich nach dem Übergang zu ungünstigen Bio-P-Bedingungen einstellt, wird als Auswaschen des Bio-P bezeichnet und ist vom Verlust der Bio-P-Aktivität begleitet.

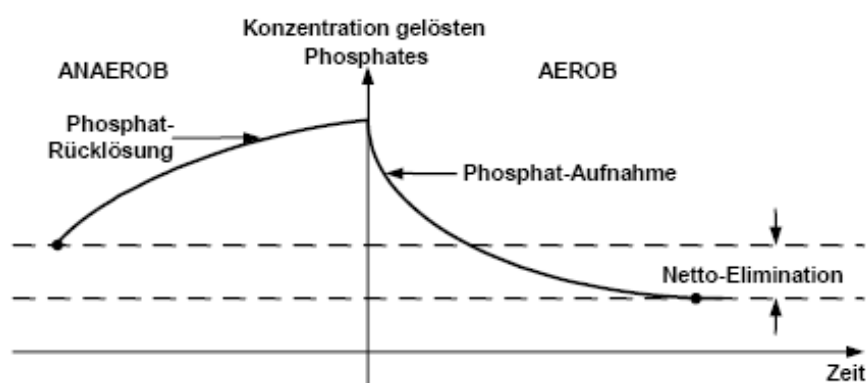
Die eigentliche PO₄-Elimination mittels PAO wird nun aus den beiden folgenden Gründen möglich:

1. Bezogen auf ein gegebenes Abwasservolumen wird in jedem Zyklus, den der Belebtschlamm in der Anlage durchläuft, mehr PO₄ aufgenommen und zur Polyphosphatbildung verwendet, als PO₄ zuvor anaerob rückgelöst wurde. Dies ist die Folge des PAO-Wachstums (vgl. Abb. 12).
2. Der Überschussschlamm wird in dem Abschnitt des Zyklus entnommen, in dem er den maximalen Polyphosphatgehalt aufweist.

Zur weiteren Veranschaulichung der Wirkungsweise der Bio-P ist in der Abb. 12 ein schematischer Längsverlauf der PO₄-Konzentration entlang einer Bio-P-Anlage dargestellt. Die y-Achse zeigt die zulaufbezogene PO₄-Konzentration in einem Abwasserpaket, welches die Anlage auf der entsprechenden Raum- resp. Zeitachse (x-Achse) durchläuft. Im dynamischen Gleichgewicht nimmt die PAO-Zelle innerhalb eines Zyklus gleichviel PO₄ auf (anoxisch und aerob), wie sie rücklöst (anaerob). Da sich die Zellzahl jedoch in der anoxischen und aeroben Phase erhöht (PAO-Wachstum), wird

im Wasserpaket mehr PO_4 aufgenommen als rückgelöst, was einer Netto- PO_4 -Elimination entspricht, falls der Überschussschlamm am Ende der aeroben Phase entnommen wird.

Abb. 12 > Schematische Darstellung der biologischen Phosphatelimination aus dem Abwasser



Quelle: FOCON® 1991

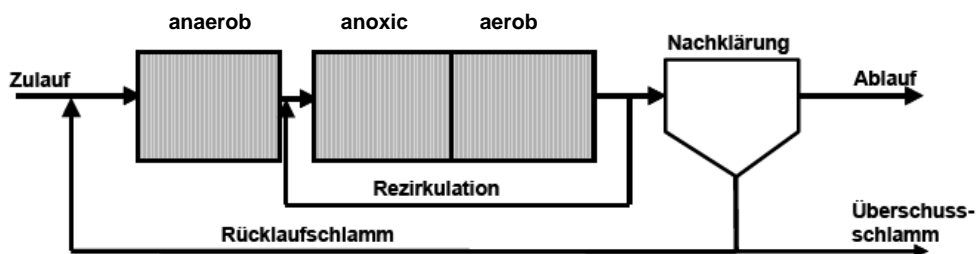
Es konnte gezeigt werden, dass sämtliche oben beschriebenen Bio-P-Prozesse im gleichen Organismus ablaufen (Hesselmann et al. 1998).

Zusätzlich zum rein mikrobiellen Bio-P wurde eine biologisch induzierte chemische P Fällung durch das im Abwasser vorhandene Kalzium beschrieben (Maurer, 1996 und Maurer et al. 1999). Unter mittleren schweizerischen Abwasserbedingungen findet dieser Prozess jedoch fast nicht statt, da die P-Rücklösung resp. der pH-Wert zu klein ist.

Die drei gebräuchlichsten Bio-P-Verfahren sind in den Abb. 13–15 dargestellt.

Im AAO-Verfahren (anaerobic anoxic oxic, Abb. 13) durchfließt der Belebtschlamm wie auch das Abwasser nacheinander die Anaerob-, Anox- und die Aerobzone. Das Fallbeispiel der ARA Thunersee ist entsprechend dieser Verfahrenstechnik ausgebaut. Eine interne Rezirkulation zur Rückführung von Nitrat (NO_3) in die Anoxzone ist notwendig, um die NO_3 -Konzentration im Ablauf und damit im Rücklaufschlamm tief zu halten. Dies wird durch eine allfällige Denitrifikation im Schlammbed der Nachklär-ung unterstützt. Im Rücklaufschlamm verbleibendes NO_3 wird zusammen mit dem NO_3 des Zulaufes in der Anaerobzone auf Kosten der P-Rücklösung denitrifiziert. Variable NO_3 -Konzentrationen im Rücklaufschlamm, wie sie in diesem Verfahren kaum vermieden werden können, beeinflussen die Stabilität der Bio-P Prozesse (Rück-lösung).

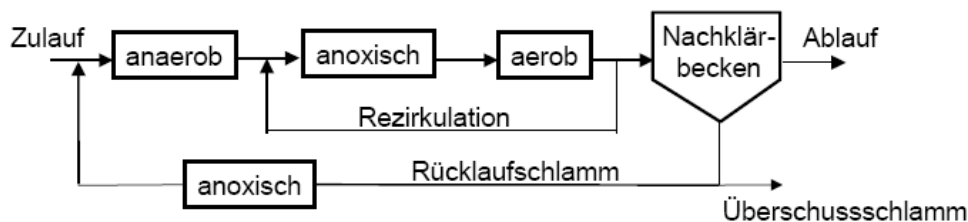
Abb. 13 > Schematische Darstellung des AAO Verfahrens



Quelle: Matsché 1989

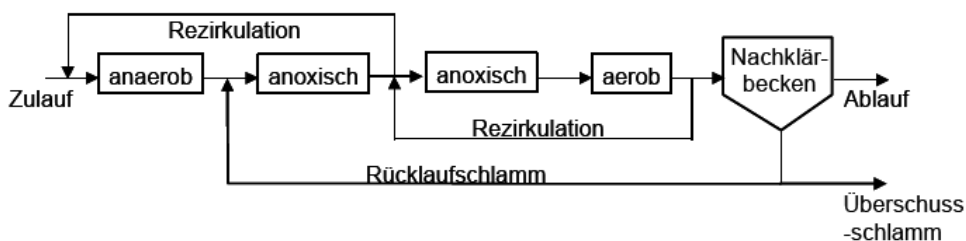
Beim JHB-Verfahren (University of Johannesburg, Abb. 14) wird im Rücklaufschlamm mit einem zusätzlichen separaten Reaktor nachgeschaltet denitrifiziert, um mit einem NO_3 -freien Volumenstrom in die Anaerobzone zu gelangen.

Abb. 14 > Schematische Darstellung des JHB Verfahrens



Das UCT-Verfahren (University of Capetown, Abb. 15) schliesslich führt den (hier NO_3 -reichen) Rücklaufschlamm in die Anoxzone zur Denitrifikation. Die Anaerobzone wird über eine separate interne Rezirkulationsleitung mit NO_3 -freiem Schlamm versorgt, der hier allerdings eine geringere Konzentration als in den übrigen Kompartimenten erreicht.

Abb. 15 > Schematische Darstellung des UCT Verfahrens



Quelle: Matsché 1989

Um entsprechende Sicherheiten zur Einhaltung des Grenzwertes im Ablauf vorzuhalten, werden Bio-P-Anlagen häufig mit einer zusätzlichen chemischen P-Elimination ausgeführt. Die Dosierung der Fällmittel erfolgt dann meist in den Zulaufstrom zur Nachklärung. Zur Überwachung und Regelung dieser Form der Nachfällung kommt häufig Online-Messtechnik zur Anwendung.

2.2.8 Leistung und Grenzen der Phosphatfällung⁸

Die Leistungsfähigkeit der chemischen Phosphorelimination unterliegt, wie in den voran gegangenen Abschnitten aufgezeigt, vielen Einflussgrössen, so dass eine pauschalisierte Herangehensweise für die Bestimmung der massgebenden Fällmittel für jede Kläranlage auszuschliessen ist und der Einzelfall betrachtet werden sollte.

Wird wie üblich die Leistungsfähigkeit über den Gesamt-P-Gehalt im Ablauf der Kläranlagen bestimmt, ist von zentraler Bedeutung die Trennleistung der Nachklärung respektive Filtration, da der Gesamtgehalt zu einem Teil durch den partikulären Anteil bestimmt wird. Aufgrund dieses Aspektes ist daher immer eine möglichst optimierte Betriebsweise der Belebungsanlage zu gewährleisten, um entsprechend gute Schlamm-eigenschaften (Absetzbarkeit) zu garantieren. Eine Filtration bzw. Flockungsfiltration kann den partikulären Anteil reduzieren, jedoch nicht grösseren Schlammabtrieb aus der Nachklärung ausgleichen bzw. entfernen, da es dann zu Überfrachtungen bzw. Überlastung mit Verstopfungen des Filters kommt. Somit sind die Grenzen der Elimination stark vom partikulären Anteil im Gesamt-P-Gehalt gesetzt.

Werden grosse Mengen Fällmittel eingesetzt, wird dennoch in den meisten Fällen ein gelöster Anteil im Ablauf der Kläranlagen verbleiben, der sich aus dem gelösten, inerten Anteil (z. B. Phosphonaten) ergibt. So ist auch hier eine Grenze gesetzt, da im Endeffekt nur der fällbare Anteil über die chemische Fällung eliminiert werden kann. Die Gehalte an inerten Phosphorverbindungen im kommunalen Abwasser sind jedoch vergleichsweise gering und sind nur dann von Bedeutung, wenn grössere Anteile über industrielle oder gewerbliche Einleitungen ins Abwasser gelangen.

Die bisherigen Erfahrungen in der Schweiz haben gezeigt, dass bei entsprechendem Einsatz von Fällmittel und angepasster Verfahrenstechnik Ablaufwerte um 0,3 g/m³ möglich sind.

⁸ Auszug aus Böhler M. & Siegrist H. 2008

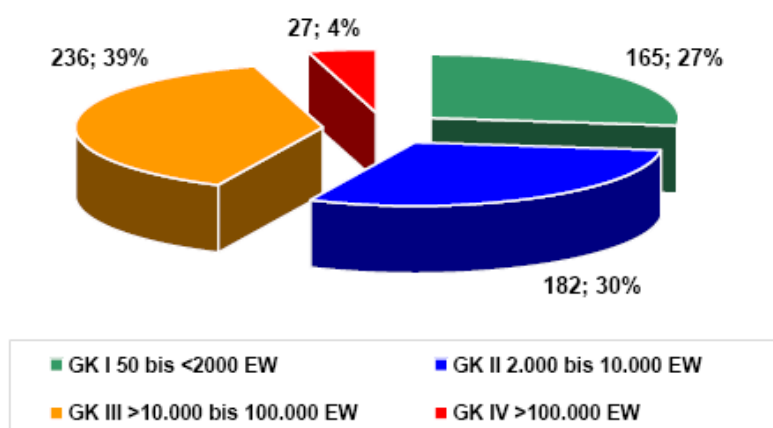
2.3

Stand der chemischen Phosphat-Elimination in der Schweiz⁹

In der Schweiz sind 2530 Gemeinden mit insgesamt 7,3 Mio. Einwohnern (E) an die 759 zentralen Kläranlagen angeschlossen. Im Mittel werden in der Schweiz 10,4 Mio. Einwohnerwerte (EW in 120 g/EW und Tag) gereinigt. Die Gesamt Ausbaugrösse aller Schweizer Kläranlagen beträgt 16,7 Mio. EW.

Von diesen Kläranlagen verfügen 610 über eine gezielte P-Elimination (rund 80 %, vgl. Abb. 16). Auch kleine bis mittlere Kläranlagen verfügen (anteilig zu 57 %) der genannten Kläranlagen über eine chemische P-Elimination (Auswertung Christoph Ort, Eawag).

Abb. 16 > Verteilung und Anzahl der Schweizer Kläranlagen mit gezielter P-Elimination nach Grössenklassen



Quelle: Böhler M. & Siegrist H. 2008

Gemäss Gewässerschutzverordnung der Schweiz von 1998 (Stand 1. Juli 2008) haben alle Kläranlagen im Einzugsgebiet der Seen und Kläranlagen ab 10 000 EW unterhalb der Seen eine Ablaufkonzentration bezüglich Gesamt-P von 0,8 g P_{tot}/m^3 einzuhalten. Es ist insgesamt eine Elimination von mindestens 80 % der Gesamt-P-Rohabwasserfracht zu erreichen.

⁹ Auszug aus Böhler M. & Siegrist H. 2008

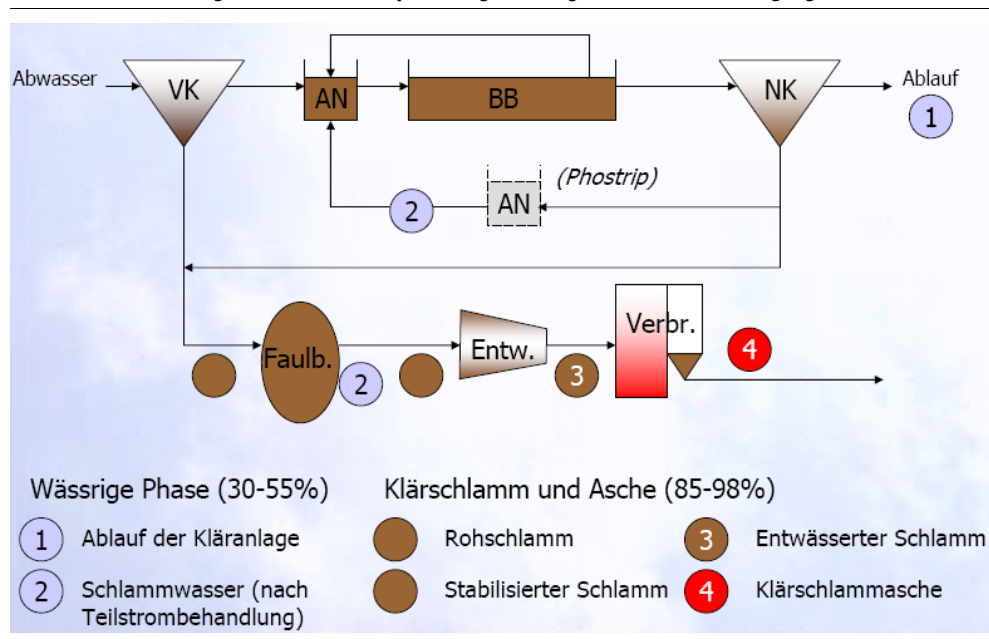
2.4

Einsatzmöglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in der Abwasserreinigung¹⁰

Grundsätzlich lassen sich Verfahren der Phosphorrückgewinnung an mehreren Stellen in die Prozesse der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung integrieren bzw. an diese anschliessen:

1. Ablauf der Kläranlage
2. Schlammwasser (nach Teilstrombehandlung)
3. Entwässerter (Faul-)Schlamm
4. Klärschlammasche

Abb. 17 > Einsatzmöglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in der Abwasserreinigung



Quelle: Adam C. 2008

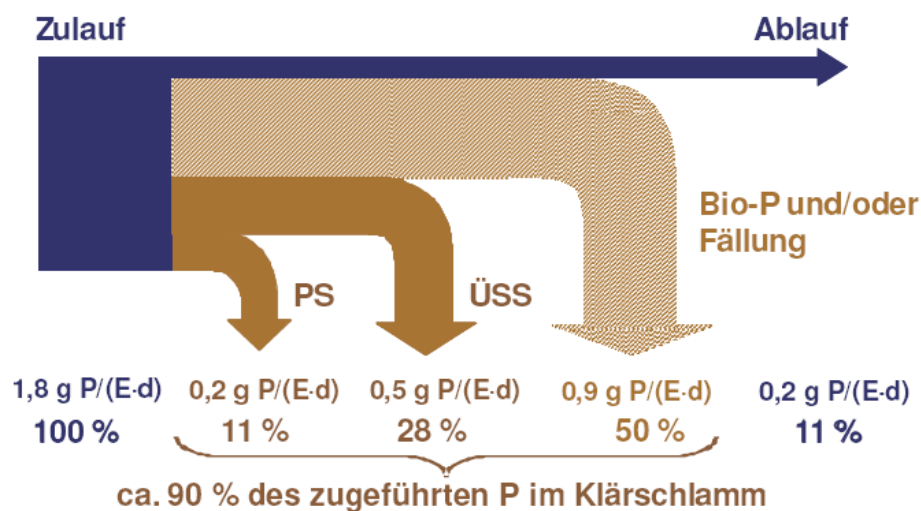
Bereits an der Einsatzstelle des Verfahrens entscheiden sich grundlegende Parameter, die entscheidenden Einfluss auf die Rahmen- und Verfahrensbedingungen für das Rückgewinnungsverfahren haben:

- > Den zu behandelnden Massenstrom. Die zu bewegendenden Massen stellen meist einen wesentlichen Einflussfaktor auf die Investitions- und Betriebskosten eines Verfahrens dar.
- > Die Phosphatkonzentration. Sie steht in der Regel im umgekehrten Verhältnis zu den Massenströmen.

¹⁰ Adam C. 2008

- > Die Bindungsform des Phosphors. Je stabiler die Phosphorverbindungen an dieser Stelle sind, desto grösser ist der spätere Aufwand für ein gut pflanzenverfügbares Düngemittel.
- > Das Potential für die Rückgewinnung. In der wässrigen Phase können nur maximal 50 % der für die Wiedergewinnung zugänglichen Phosphate tatsächlich nutzbar gemacht werden, während aus dem Schlamm und den Aschen 90 % und mehr rückgewonnen werden können.
- > Das Phosphor-Eliminationsverfahren. Eine Reihe der nachfolgend angeführten Phosphor-Rückgewinnungsverfahren haben Bio-P im Hauptstrom zur Voraussetzung.

Abb. 18 > Phosphorbilanz einer Abwasserreinigungsanlage mit oder ohne biologische Phosphor Fällung in Deutschland



Quelle: Schaum C. 2008

Um eine möglichst vollständige Rückgewinnung des Phosphors zu erreichen, ist seine Konzentration in dem Medium entscheidend, bei dem das Rückgewinnungsverfahren technisch ansetzt. Zur Konzentration des Phosphors im Klärschlamm werden normalerweise die weiter oben beschriebenen chemischen Fällmittel in der Kläranlage eingesetzt.

Es werden aber auch mehrere Verfahren beschrieben, deren Wirkmächtigkeit durch chemische Fällmittel behindert wird. In diesem Fall müsste die Kläranlage auf die vermehrte biologische Phosphorelimination umgerüstet werden, wenn sie nicht ohnehin schon biologische Verfahren anwendet. Aktuell wenden in Europa aber nur rund 10 % der Kläranlagen Phosphoreliminationsverfahren an, welche die Integration von Verfahren der Gruppen eins und zwei ohne Änderung der Phosphoreliminationsverfahren zulassen.

Ehe wir uns der Beschreibung der einzelnen Verfahren zuwenden, gehen wir nachstehend noch kurz auf die Voraussetzungen der Phosphor-Rückgewinnung an den einzel-

nen Einsatzstellen ein, wozu wir zunächst eine tabellarische Übersicht der wichtigsten Parameter geben.

Tab. 5 > Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphor-Rückgewinnung in der Verfahrenskette der Abwasserbehandlung

Einsatzstelle	Volumen-/Massenstrom L / (E-d)	Phosphor-Konzentration als (P)	Bindungsform	Rückgewinnungspotential (in % der Zulauffracht)	Maximal mögliche Rückgewinnung (in % der Zulauffracht)
1. Ablauf der Kläranlage	200	< 5 mg/l	gelöst	15–55 %	50 %
2. Schlammwasser (nach Teilstrom-Behandlung)	1–10	20–100 mg/l	gelöst	40–50 %	45 %
3. Entwässerter (Faul-) Schlamm	0,15	~ 10 000 mg/kg FS	Biologisch/chemisch gebunden	~90 %	45 %
4. Klärschlammasche	0,03	~64 000–100 000 mg/kg FS	Chemisch gebunden	~90 %	~90 %

Quelle: Montag D. 2008, verändert

Unter der Voraussetzung, dass in der Kläranlage keine gezielten Massnahmen zur Phosphorelimination gesetzt werden – was gleichzeitig Voraussetzung für Phosphor-Rückgewinnungsverfahren im Kläranlagenablauf ist – beträgt die durchschnittliche Phosphorkonzentration weniger als 5 mg P pro Liter bei einem Ablaufvolumen von etwa 200 l pro Einwohner und Tag. Phosphor liegt im Abwasserstrom als gelöstes Orthophosphat vor. Das Rückgewinnungspotential beträgt im Hinblick auf eine Ab-
lauffracht von 0,2 g P pro Einwohner und Tag zwischen 15 % und 55 % der Zulauf-
fracht in die Kläranlage.

1. Ablauf der Kläranlage

Je Einwohner und Tag fallen 1 bis 10 Liter Schlammwasser an. Damit reduziert sich das zu behandelnde Volumen auf maximal 5 % des Volumens an der Einsatzstelle Kläranlagenablauf. Auch hier liegt Phosphor als gelöstes Orthophosphat vor, in Kon-
zentrationen zwischen 20 und 100 mg P pro Liter. Das Rückgewinnungspotential aus dem Schlammwasser beträgt bis zu 45 % der Zulauffracht in die Kläranlage. An dieser Einsatzstelle ist die Abschätzung des Rückgewinnungspotentials allerdings am schwie-
rigsten, da die Schlammwasserbelastung von zahlreichen Prozessen in der Kläranlage abhängt. Relativ leicht verfügbar für eine Rücklösung aus dem Schlammwasser ist nur jener Anteil des Phosphors, der im Belebungsbecken über eine vermehrte biologische Phosphorelimination als Polyphosphat aus dem Abwasser entfernt wurde (Jardin 2002).

2. Schlammwasser nach
Teilstrombehandlung

Im entwässerten (Faul-)Schlamm liegt Phosphor in einer Konzentration von 33 g P pro kg Trockenrückstand bzw. 10 g P pro kg Faulschlamm, biologisch und chemisch gebunden vor. Das bedeutet, dass der Phosphor vor einer Phosphorrückgewinnung gezielt aus der Schlammmatrix rückgelöst werden muss. Das zu behandelnde Volumen ist mit 0,15 l P pro Einwohner und Tag an dieser Stelle noch einmal deutlich kleiner als an den vorher genannten Stellen. Als Potential steht der gesamte, in der Kläranlage eliminierte Phosphor zur Verfügung, das sind 1,6–1,8 g P pro Einwohner und Tag ausgehend von 0,2 g P pro Einwohner und Tag im Ablauf der Kläranlage. Damit beträgt das Rückgewinnungspotential 90 % der Zulauffracht.

3. Entwässerter (Faul-)Schlamm

In der Klärschlammasche liegt Phosphor schliesslich mit durchschnittlich 64 g P pro kg Asche in der höchstmöglichen Konzentration vor. Der zu behandelnde Massenstrom beträgt an dieser Stelle 0,03 kg Asche pro Einwohner und Tag. Allerdings ist der Phosphor in der Asche in Form von Eisen-, Aluminium- und vor allem Calciumphosphaten chemisch gebunden. Das Potential der Rückgewinnung beträgt wie beim entwässerten Schlamm 90 % des Zulaufs der Kläranlage. Entscheidend für die tatsächliche Erreichung der theoretischen Phosphorkonzentration in der Asche ist allerdings die ausschliessliche Verbrennung von kommunalem Klärschlamm und anderen P-reichen Reststoffen in der Verbrennungsanlage. Jede Mitverbrennung von Klärschlamm mit nicht phosphorhaltigen Stoffen vermindert die theoretische Konzentration, genau so wie jede Mitverbrennung von höher phosphorhaltigen Stoffen, wie z. B. von Schlachtabfällen, die Phosphorkonzentration in der Asche erhöht. Dieser Umstand ist bei der potentiellen Steuerung von Klärschlammströmen zu bedenken.

4. Klärschlammasche

Die zu den vier Einsatzstellen im Text genannten Rückgewinnungspotentiale geben keine Auskunft über den Wirkungsgrad des zur Rückgewinnung eingesetzten Verfahrens. Die jeweiligen Massenangaben beziehen sich lediglich auf die an der jeweiligen Einsatzstelle vorliegenden Phosphorströme. Je nach Einsatzstelle und verwendetem Verfahren beträgt der Wirkungsgrad zwischen 50 % (Faulschlamm) und 90 % (andere Einsatzstellen und Verfahren) (Montag D. 2008), so dass sich insgesamt die in Tabelle 3 angegebenen Rückgewinnungsraten ergeben. Der generell geringe Wirkungsgrad der Verfahren an der Einsatzstelle Faulschlamm resultiert aus verfahrensbedingten Schwierigkeiten bei der Einstellung der Dosiermenge von Komplexbildnern und Magnesiumfällmitteln (Pinnekamp J. et al. 2007).

Nach der oben vorgenommenen Einteilung nach Einsatzstellen werden nachfolgend die wichtigsten Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung beschrieben:

3 > Übersicht über die Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung

3.1 Verfahrensübersicht

Kristallisationsverfahren im Haupt und Nebenstrom

- > DHV Crystalactor® (Giesen A. 2002)
- > Unitika Phosnix (Ueno Y. et al. 2001)
- > Ostara-MAP-Kristallisationsanlage Edmonton (www.ostara.com)
- > MAP Kristallisation Kläranlage Treviso (Cecchi F. et al. 2003)
- > Nishihara Struvit Kristallisationsreaktor (Kumashiro K. et al. 2001)
- > P-Roc Verfahren (Schuhmann R. et al. 2008)
- > PECO Verfahren (Dockhorn T. 2007)
- > Kurita Festbett Reaktor (Pinnekamp J. et al. 2007)
- > CSIR Wirbelschichtreaktor (Pinnekamp J. et al. 2007)
- > Sydney Water Board Reactor (Angel R. 1998)

Ionenaustauschverfahren im Haupt- und Nebenstrom

- > Rem Nut® Verfahren (Petruzzelli et al. 2003)
- > PHOSIEDI (www.phosphorrecycling.de/)

Fällungsverfahren im Nebenstrom

- > AirPrex Verfahren – Berliner Wasserbetriebe (Heinzmann B. et al. 2008)
- > Phostrip Verfahren (Kaschka E. & Donnert D. 2003)
- > PRISA Verfahren (Montag D. 2008)
- > Adsorptionsverfahren (Pinnekamp J. et al. 2007)
- > Magnetseparator (Pinnekamp J. et al. 2007)

Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm oder Faulschlamm

- > Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Faulschlamm (Pinnekamp J. et al. 2007)
- > CAMBI Prozess (www.cambi.com)
- > Aqua Reci Prozess (Stendahl K. & Jäferström S. 2003)
- > KREPRO Prozess (Karlsson I. 2001)
- > KemiCond® Verfahren (www.kemira.com)
- > Seaborne Verfahren / Gifhorn-Verfahren (Müller J. 2007)
- > LOPROX Prozess mit anschließender Nanofiltration (Blöcher C. 2005)

Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche

- > ASH DEC/BAM-Verfahren (Hermann L. 2008, Adam C. 2008)
- > BioCon® Verfahren (Hultman B. et al. 2003)
- > SEPHOS Verfahren (Schaum C. 2008)
- > PASCH Verfahren (Montag D. 2008)
- > ATZ Eisenbadreaktor Verfahren (Mocker M. & Faulstich M. 2006)
- > Phosphor Aufschluss in Konverterschlacke (Rex M. & Kühn M. 2008)
- > Mephrec Prozess, (auch getrockneter Klärschlamm) (Scheidig K. et al. 2008)
- > EPHOS Verfahren (Bayrisches Landesamt für Umwelt 2008)
- > Eberhard-Verfahren (Franz M. 2007)

3.2

Entwicklung und Einschätzung der Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung¹¹

Erste Prozesse der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser waren zunächst eine Nebenerscheinung von Schutzkonzepten gegen Verkrustungen von Rohrleitungen im Bereich der anaeroben Schlammfäulung. Es wurde beobachtet, dass bei der hier vorliegenden Abwasserzusammensetzung Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) auskristallisiert, insbesondere an Stellen an denen der pH-Wert aufgrund von CO₂-Ausstrippung ansteigt. Es war nahe liegend, dass diese unkontrolliert ablaufenden Prozesse optimiert und zielgerichtet in einem Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung eingesetzt werden können. Es mussten lediglich in einem Reaktor unter Zugabe von unterstöchiometrisch vorliegenden Ionen (im Falle der MAP-Fällung aus Abwasser wird Mg²⁺ zugesetzt) und zur Einstellung des pH-Werts entsprechende Bedingungen erzeugt werden, um die Fällung oder Kristallisation anzuregen. Anschliessend werden die festen Fällungs- bzw. Kristallisationsprodukte durch eine Fest/Flüssig-Trennung separiert. Aufgrund der einfachen Prozesse beruhten die ersten Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser auf der Ausfällung oder Auskristallisation von MAP oder Calciumphosphaten aus dem Ablaufstrom von Kläranlagen.

Erste technische Anlagen zur MAP-Kristallisation dieser Art wurden bereits Mitte der 1980er Jahre in Japan in Betrieb genommen. Aus der Einfachheit der Verfahren ergeben sich Vorteile. Der im Abwasser gelöste Phosphor liegt als Orthophosphat vor und ist wie oben beschrieben leicht zu separieren (es muss nicht zuvor aus festen Bindungen gelöst werden). Die Verfahrenstechniken die zur Anwendung kommen sind Kläranlagenbetreibern bestens bekannt und können am Kläranlagenstandort gut gehandhabt werden (Betreuung durch Klärwerkpersonal). Die niedrigen Phosphorkonzentrationen im Ablauf von Kläranlagen ergaben jedoch Nachteile bezüglich der Effizienz der Verfahren.

Eine Steigerung der Effizienz und der Ökonomie konnte durch die Behandlung hochkonzentrierter Teilströme z. B. in Kombination mit der vermehrten biologischen Phos-

¹¹ Adam C. 2009

phorelimination erzielt werden. In den Niederlanden wurde 1994 in Geestmerambacht ein grosstechnischer Kristallisationsreaktor (Crystalactor®) für die P-Rückgewinnung in Form von Calciumphosphaten aus dem hoch konzentrierten Teilstrom einer Bio-P-Kläranlage in Betrieb genommen und er läuft noch heute. Das auskristallisierte Calciumphosphat wird in der Phosphorindustrie (Thermphos) verwertet. Auch die in Japan installierten Kristallisationsreaktoren zur P-Rückgewinnung aus Teilstromen von Bio-P-Kläranlagen laufen heute noch (Firma Unitika Ltd.). Das gewonnene MAP wird als Düngemittel verkauft. Zuletzt wurde eine technische Anlage zur MAP-Kristallisation 2007 in Edmonton, Kanada, errichtet. Das anfallende MAP-Produkt wird ebenfalls als Düngemittel (Markenname Crystal Green®) verwertet.

Es ist auffällig, dass sich die Kristallisationsverfahren grosstechnisch gegenüber den Fällungsverfahren durchgesetzt haben. Ein Vorteil der Kristallisationsprodukte ist sicherlich die definierte Zusammensetzung und die höhere Reinheit der Produkte. Fällungsprodukte aus Abwasser sind durch Einschlüsse und verfahrensbedingt durch die Fest/Flüssig-Trennung stärker mit Schwermetallen und organischen Schadstoffen belastet als die Kristallisationsprodukte. Allen Verfahren gemein sind jedoch die relativ grosse Dimension der Reaktoren und die damit verbundenen hohen Investitionskosten. Dies resultiert aus den hohen zu behandelnden Volumenströmen, die sich aus dem niedrigen Konzentrationsniveau von 5–150 ppm Phosphor ergeben welche im Abwasser bzw. im konzentrierten Teilstrom einer Bio-P-Kläranlage vorliegen. Im Falle der Teilstrombehandlung der neu in Edmonton installierten Anlage müssen bei einem Output von etwa 500 kg Dünger pro Tag etwa 500 m³ Wasser behandelt werden. Die relativ grossen Reaktoren und die hohen Investitionskosten sind vermutlich der Grund dafür, dass sich diese Technologie trotz der z. T. langjährig betriebenen grosstechnischen Referenzanlagen in Japan, den Niederlanden und Kanada nur zögerlich verbreitet. In Hinblick auf die P-Ressourcenfrage ist für die Verfahren der Fällung oder Kristallisation aus dem Abwasser nachteilig anzumerken, dass maximal 50 % des in die Kläranlage eingehenden Phosphors auf diese Weise zurück gewonnen werden können.

Um die oben beschriebenen Nachteile der geringen P-Konzentrationen aufzuheben wurden Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Klärschlamm entwickelt. Die Phosphorkonzentration in entwässerten Faulschlamm liegt bei ca. 10 g/kg. Es sind somit sehr viel geringere Massenströme im Vergleich zur Behandlung des Abwassers umzusetzen. Des Weiteren können in der Abwasserreinigung mehr als 90 % des Phosphors in den Klärschlamm überführt werden, was die Rückgewinnungsquote durch das Verfahren entsprechend erhöht. Allerdings liegt der Phosphor im Klärschlamm nicht mehr als leicht nutzbares Orthophosphat, sondern biologisch und chemisch gebunden vor. Um den Phosphor aus den Verbindungen zu lösen und ihn in eine landwirtschaftlich verwertbare Form überführen zu können, muss der Klärschlamm vorerst aufgeschlossen werden.

Bei den meisten Verfahren die zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm entwickelt wurden geschieht dieser Aufschluss durch Zugabe von mineralischen Säuren wie Schwefelsäure und bei höheren Temperaturen bis 200 °C und zum Teil unter hohem Druck. Verfahrensentwicklungen die in Pilot- bzw. Demonstrationsanlagen umgesetzt wurden sind das KREPRO-Verfahren (Pilotanlage) und das Seaborne-Verfahren (Pilot-

und Demonstrationsanlage). Das KREPRO-Verfahren wurde u.a. nicht weiterverfolgt, da das Hauptprodukt Eisenphosphat sowohl in der Landwirtschaft als auch in der Phosphorindustrie nicht vermarktbar ist. Nach dem modifizierten Seaborne-Verfahren wird derzeit eine Demonstrationsanlage auf der Kläranlage Gifhorn in Deutschland betrieben. Die Modifizierungen des ursprünglichen Seaborne-Verfahrens waren aus ökonomischer Sicht erforderlich, da dieses technisch sehr aufwendig ist. Nach dem Aufschluss erfolgen eine Separation von Schwermetallen und eine Nährstoffrückgewinnung in zwei Kreisläufen. Die Produkte sind MAP und Diammoniumsulfat (DAS). MAP hat sich in vielen agronomischen Untersuchungen als wirksamer Dünger bewährt. Eindeutiger Vorteil des Verfahrens ist die Gewinnung eines Phosphordüngers als auch eines Stickstoffdüngers. Auch das modifizierte Seaborne-Verfahren wie es auf der Kläranlage Gifhorn realisiert wurde ist jedoch sehr komplex und musste im Probebetrieb seit dem Jahr 2005 noch weiter an die realen Betriebsbedingungen angepasst werden. Die Investitionskosten lagen mit ca. 7,6 Mio. EUR für eine Demonstrationsanlage mit einem maximalen Output von etwa 1,3 Tonnen MAP pro Tag (und max. 1,8 t/d flüssiger Stickstoffdünger) recht hoch. Es bleibt abzuwarten ob sich das Verfahren am Markt durchsetzen wird. Zur besseren Einschätzbarkeit der Marktchancen müssen die ersten Betriebsjahre ausgewertet werden. Eine wissenschaftliche Begleitung erfolgt durch die Universität Braunschweig.

Eine weitere Aufkonzentrierung des Phosphors erfolgt durch die Mono-Verbrennung von Klärschlämmen. Bei der Verbrennung wird der Phosphor quantitativ in die Klärschlammasche überführt, was ebenfalls Rückgewinnungsraten von etwa 90 % ermöglicht. Ein grundsätzlicher Vorteil der Verbrennung ist die vollständige Zerstörung organischer Schadstoffe, die bei allen anderen Aufbereitungsverfahren nur in andere Medien verlagert werden. Dies ist ein gewichtiger Aspekt, da vor allem die im Abwasser enthaltenen organischen Schadstoffe zu der Debatte um die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm geführt hatten. Die aus der Monoverbrennung resultierenden Klärschlammaschen enthalten ca. 60–100 g/kg Phosphor. Folglich müssen geringere Mengen behandelt werden als es bei den Verfahren zur Behandlung von Abwasser und Klärschlamm der Fall ist. Der in den Klärschlammaschen enthaltene Phosphor ist in Form von Tri-Calciumphosphat und Aluminiumphosphaten gebunden.

Grundsätzlich haben sich zwei Verfahrenstypen zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen herausgebildet: der nasschemische und der thermische Ansatz. Beim nasschemischen Ansatz wird der Phosphor durch sauren Aufschluss z.B. mit Schwefelsäure aus den Aschen gelöst. Dabei gehen z.T. die Schwermetalle mit in Lösung. Anschliessend werden Schwermetalle z.B. als Sulfide gefällt und vom gelösten Phosphat separiert. Die Phosphate fallen dann bei der Neutralisation je nach eingestelltem pH-Wert als Aluminiumphosphate, Eisenphosphate und Calciumphosphate aus. Wird mit Kalkmilch ein höherer pH-Wert eingestellt, so fallen überwiegend Calciumphosphate aus. Bei hohen pH-Werten und Ca-Überschuss liegt dann z.T. das schlecht pflanzenverfügbare Hydroxylapatit vor.

Die nasschemische Extraktion von Phosphor aus den Klärschlammaschen wurde überwiegend im Labormassstab untersucht. Erste industrielle Ansätze in der Schweiz wurden scheinbar nicht weiter verfolgt. Der Grund dafür könnte in zu hohen Kosten

liegen. Bei der sauren Auslaugung der Asche bleiben ca. 80 % der Masse als wertloses feuchtes Stoffgemisch mit einem Restgehalt an Schwermetallen zurück. Dieser Hauptmassenstrom des Verfahrens ist ein Abfallstoff, der in irgendeiner Form weiter behandelt und abgelagert werden muss, was weitere Kosten verursacht. Zurzeit werden im Rahmen einer deutschen Förderinitiative des Bundesministeriums für Bildung und Forschung weitere Möglichkeiten der nasschemischen Extraktion von Phosphor aus Klärschlammaschen untersucht. In diesen Untersuchungen geht es u.a. um eine thermische Vorbehandlung der Aschen und eine vorhergehende Auftrennung in eine P-arme und eine P-reiche Aschefraktion, woraus ein entsprechend geringerer Massenstrom zur nasschemischen Behandlung resultiert. Es ist noch zu früh, um abschätzen zu können, ob ein entsprechendes Verfahren zukünftig industriell umgesetzt werden kann.

Ein wesentlicher Vorteil der bisher entwickelten thermischen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen besteht sicherlich darin, dass nicht der Phosphor aus dem Hauptmassenstrom entnommen wird und dieser dann als zu entsorgender Abfallstoff zurückbleibt. Vielmehr wird ein kleiner Nebenstrom in Form eines Schwermetallkonzentrats vom Hauptmassenstrom separiert. Der phosphorreiche Hauptmassenstrom wird somit in ein Produkt überführt, wobei die neben dem Phosphor enthaltenen Hauptelemente wie Calcium, Silizium, Aluminium, Eisen, Magnesium und Kalium nicht schädlich für das Düngemittelprodukt sind sondern in den meisten Fällen sogar zuträglich. Dies trifft ebenfalls auf Spurenkomponenten wie Kobalt oder Selen zu, welche zu Zeiten des Thomasdüngers ein entscheidendes Qualitätsmerkmal dieses Düngemitteltyps waren, der noch heute von den Bauern nachgefragt wird.

Nachteil der thermischen Verfahren ist nahe liegender Weise der Energieverbrauch. Allerdings belegen Studien der Technischen Universität Wien zur Nachhaltigkeit verschiedener Verwertungsoptionen für Klärschlamm, dass der Energiebedarf der thermischen Verfahren zum grossen Teil durch den durch Substitution von konventionell erzeugten Düngern vermiedenen Energieverbrauch ausgeglichen wird. Dennoch besteht hier ein Verbesserungsbedarf. In aktuellen Forschungsprojekten werden derzeit Möglichkeiten zur Substitution fossiler Energieträger durch biogene Energieträger untersucht. Ein interessanter Ansatz hierbei ist die Verwendung von Klärschlammgranulat und Tiermehl als Energieträger für den thermischen Prozess, da diese beiden Abfallstoffe neben dem Energieeintrag auch zum Eintrag von Phosphor in die Düngersprodukte führen.

Eine Pilotanlage mit einem Tagesdurchsatz von etwa 7 Tonnen wird derzeit von der Firma ASH DEC Umwelt AG in Leoben, Österreich, erfolgreich betrieben. Die in der Pilotanlage erzeugten Düngemittel wurden bereits verkauft und landwirtschaftlich eingesetzt. Durch die thermische Behandlung entstehen Calcium- und Magnesiumphosphate, die in landwirtschaftlichen Untersuchungen sehr gute Ergebnisse erzielen konnten. Die Installation einer Demonstrationsanlage mit einem Jahresdurchsatz von etwa 15000 Tonnen Asche ist für die Jahre 2009/2010 in Deutschland geplant. Es sollen verschiedene aschebasierte Düngemitteltypen wie PK- und NPK-Dünger angeboten werden, die den Marktanforderungen bezüglich Nährstoffzusammensetzung, Kornform und Kornstabilität entsprechen. Diese Dünger, die bereits unter dem Markennamen PHOSKRAFT® geführt werden, sind demnach direkt vermarktbare.

3.3

Kristallisationsverfahren im Haupt- und Nebenstrom

Kristallisationsverfahren können sowohl zur Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser (im Hauptstrom) als auch aus dem Klärschlamm bzw. Schlammwasser (im Nebenstrom) eingesetzt werden. Die Integration des Verfahrens in die Prozesse der kommunalen Abwasserreinigung ist leicht durchzuführen. In den Reaktoren kristallisieren Phosphate durch Chemikalieneinsatz aus und werden anschliessend abgetrennt.

Dies zeigt sich auch durch die zahlreichen Forschungsprojekte und die Umsetzung von 3 Verfahren im industriellen Massstab – dem DHV Crystalactor® (NL), dem Verfahren der Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc. (Kanada) und dem Phosnix Verfahren der Unitika Ltd. (Japan).

Der Ausgangspunkt vieler Verfahrensentwicklungen liegt in dem Bemühen um niedrige P- und N-Gehalte im Ablauf der Kläranlage nach vorhergehender vermehrter biologischer Phosphor-Elimination. Gleichermassen ist die Vermeidung der Zugabe von Eisen- und Aluminiumsalzen zur Phosphor-Elimination ein Treiber für diese Technologie.

Die Hauptstrom-Kristallisation lässt sich als nachgeschaltete Stufe in bestehende kommunale Kläranlagen integrieren. Die Phosphatrückgewinnung erfolgt unter Zugabe von Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumchlorid in einer Kristallisationseinheit, die hinter der biologischen Stufe angeordnet ist. Im Anschluss an die Kristallisation im Hauptstrom muss der pH-Wert des gereinigten Abwassers auf Einleitbedingungen eingestellt werden, da der Ablauf der Kristallisation stark alkalisch ist und direkt dem örtlichen Vorfluter übergeben werden soll.

In der Praxis des Kläranlagenbetriebs zeigt sich allerdings, dass die Hauptstrom-Kristallisation unter den Bedingungen einer kommunalen Kläranlage nicht wirtschaftlich ist, nachdem der in Westerbork installierte Crystalactor® vor Jahren ausser Betrieb genommen wurde.

Die Nebenstrom-Kristallisation ist im Verbund mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination möglich. Ein Teil des phosphorreichen, belebten Schlammes aus der biologischen Reinigungsstufe (Überschussschlamm) wird in einem Absetzbecken und einem nachgeschalteten Kristallisationsreaktor behandelt. Die Verfahrensbeschreibungen geben für diese Form der Phosphatkristallisation Rückgewinnungsraten von 25–35 % an.

Die Kristallisationsverfahren im Nebenstrom scheinen eine viel versprechende Verfahrenslösung für die Phosphor-Rückgewinnung direkt an der Kläranlage zu sein, zumindest wenn man die Entwicklung von Ostara in Kanada und den USA verfolgt. Der Nachteil des Verfahrens ist insbesondere die relativ geringe P-Rückgewinnungsrate und die Limitierung auf Kläranlagen mit Bio-P Elimination, deren Verbreitung in Europa mit weniger als 10 % am Kläranlagenbestand gering ist. Kläranlagen mit chemischer

Phosphor-Elimination müssten vor Einführung des Kristallisationsverfahrens ihren Betrieb auf Bio-P umstellen.

Wenn das Kristallisationsprodukt als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP bzw. Struvit) anfällt, kann es direkt als Dünger verwendet werden. Obwohl langsam wirkend, zeichnet dieses Produkt eine gute Nährstoffverfügbarkeit aus, die zu Ertragssteigerungen auf dem Niveau von konventionellen Handelsdüngern führen. Wenn Hydroxylapatit als Kristallisationsprodukt anfällt, eignet sich das Produkt als Substitut für Rohphosphat in der Phosphorindustrie.

Ein bedeutender Nachteil der Kristallisationsverfahren sind Störungen im Betrieb der Kläranlage und des Reaktors bzw. eine Produktausbeute, die deutlich unter den Erwartungen und den Ergebnissen im Versuchsbetrieb liegt. Ein weiterer Nachteil liegt in dem relativ hohen Investitionsaufwand im Vergleich mit der Düngerproduktion. Die gegenwärtig installierten Anlagen produzieren maximal 500 kg MAP Dünger pro Tag.

Mehrere Kristallisationsverfahren werden bereits von Unternehmen angeboten. Eine interessierte Kläranlage kann unter folgenden Anbietern auswählen:

- > DHV B.V., Amersfoort, Niederlande
- > Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., Vancouver, Kanada
- > Unitika Ltd., Osaka, Japan

Darüber hinaus arbeiten zumindest 3 weitere japanische Firmen an Kristallisationssystemen, die wahrscheinlich noch nicht reif für den grosstechnischen Dauerbetrieb auf Kläranlagen sind:

- > Nishihara Ltd., Tokio, Japan
- > Kurita Ltd., Tokio, Japan
- > Ebara Corp., Tokio, Japan

Darüber hinaus gibt es unzählige Forschungsprojekte auf allen Kontinenten, von denen einige in dieser Studie kurz beschrieben sind. Alle diesbezüglichen F&E Aktivitäten zu beschreiben, würde den Rahmen dieser Studie sprengen. Die aufgenommenen Verfahrensbeschreibungen geben dennoch einen ausreichenden Überblick über den Stand der Entwicklung dieses Verfahrensansatzes.

- > MAP Kristallisation auf der Kläranlage Treviso (Italien)
- > P-RoC Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe (Deutschland)
- > PECO Verfahren der TU-Braunschweig (Deutschland)
- > CSIR Wirbelschichtreaktor (Republik Südafrika)
- > Sydney Water Board Reactor (Australien)

Die Beschreibung der Erfahrungen mit der selbst entwickelten Pilotanlage des Sydney Water Boards gibt auch einen Hinweis für die potentiellen Schwierigkeiten mit Kristallisationsverfahren.

Aus der Sicht des Autors bieten Kristallisationsverfahren und insbesondere das professionelle Angebot der Firma Ostara eine Option für Phosphor-Recycling an der Kläranlage. Nachdem auch der Finanzmarkt an das Ostara Verfahren glaubt, wie er durch eine Investition von USD 10,5 Mio. im Jahr 2008 unter Beweis gestellt hat, kann man sich von Ostara noch eine weitere Entwicklung erwarten.

Der DHV Crystalactor® ist sowohl in Bezug auf die Investitions-, als auch die Betriebskosten ziemlich teuer und hat insbesondere deswegen noch keine weitere Verbreitung auf kommunalen Kläranlagen gefunden. Die Investitions- und Betriebskosten der japanischen Verfahren sind wahrscheinlich ebenfalls zu hoch für eine weitere Verbreitung in Europa.

Bei allen Anbietern, ausgenommen Ostara, fehlt das wirtschaftliche Rahmenangebot zur Anlage. Ein solches scheint für die wirtschaftliche Verbreitung von Phosphor-Recycling notwendig zu sein.

3.4 Ionenaustauschverfahren im Haupt- und Nebenstrom

Es gibt bis jetzt nur einen Vertreter dieses Verfahrenstyps – das von der Universität Bari (Italien) entwickelte Rem Nut® Verfahren.

Das Verfahren wurde bereits in den 1980er Jahren entwickelt und in einer mobilen Pilotanlage auf verschiedenen Kläranlagen über längere Zeiträume getestet. Dennoch, das Verfahren fand keine weitere Verbreitung und bis vor kurzem auch keine anderen europäischen Forschungsinstitutionen, die sich der Grundidee anschlossen.

In den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts gab es eine verbesserte Version des Verfahrens, die sich zum Unterschied zur ersten Variante primär auf die Phosphorrückgewinnung konzentrierte. Auch damit wurde kein Durchbruch erzielt.

Allerdings gibt es gerade in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte bei der Entwicklung von Ionenaustauschharzen und über eine solche berichtet eine neue wissenschaftliche Veröffentlichung.

Aufgrund der intensiven Forschung an selektiven Ionenaustauschern in mehreren Ländern sind diese Verfahren vielleicht noch nicht abzuschreiben, wenngleich der Ansatz, die gesamte Phosphor Elimination im Hauptstrom mittels Ionenaustauschern durchzuführen, mit den bereits beschriebenen Nachteilen aller Hauptstrom Verfahren zu kämpfen hat – extrem hohen Massenflüssen bei geringer Phosphatkonzentration.

Wahrscheinlich aus diesem Grund beschäftigt sich das eben in Deutschland begonnene Verbundprojekt «PHOSIEDI» mit phosphorreichen Prozesswässern. Zu diesem Verfahrensansatz, der neben den Ionenaustauschern auch noch den Einsatz von elektrochemischem Verfahren wie Elektrodialyse bzw. Elektrodeionisation zur Phosphorrückgewinnung erforschen möchte, liegen aber ausser der Verfahrensbeschreibung keine weiteren Informationen vor.

3.5 Fällungsverfahren im Nebenstrom

Unter den Fällungsverfahren im Nebenstrom hat sich insbesondere die von den Berliner Wasserbetrieben entwickelte Verfahrenslösung bewährt, die in der Kläranlage Wassmannsdorf seit einigen Jahren erfolgreich umgesetzt wird, wenn auch im Hinblick auf das Produkt und dessen Vermarktung weiterer Verbesserungsbedarf besteht. Das Verfahren wird mittlerweile unter dem Namen AirPrex von einem deutschen Unternehmen vermarktet, wenn auch ohne erkennbaren Hinweis auf Phosphorrecycling und den Verkauf eines Phosphatdüngers. AirPrex beschränkt sich offenbar auf jenen Verfahrensteil, der MAP-Inkrustationen in den Leitungen und Pumpen von Bio-P Kläranlagen verhindern soll.

Darüber hinaus ist das vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen entwickelte PRISA Verfahren eingehend untersucht und reif für eine Umsetzung in den Pilotmassstab.

Im Gegensatz dazu steht das bereits in den 1980er Jahren entwickelte Phostrip Verfahren, das in bis zu 30 Anlagen eingesetzt war und in vielen Fällen wieder eingestellt wurde. Probleme bei der Betriebsführung und mangelnde Effizienz bei der Phosphat-Elimination waren dafür ausschlaggebend.

Zu den Adsorptionsverfahren gibt es eine neue Verfahrensentwicklung im Wege eines eben begonnenen Verbundprojektes in Deutschland. Es trägt den Namen RECYPHOS und steht unter der Leitung des Instituts für Wasserchemie der TU Dresden.

Darüber hinaus gibt es Verfahrensansätze, die offenbar nicht weiter verfolgt werden, wie die Magnet-Separationsverfahren.

Wie schon weiter oben erwähnt, scheinen sich die Kristallisationsverfahren gegenüber den Fällungsverfahren durchzusetzen. Jedenfalls haben die Kristallisationsverfahren den Vorteil, dass die Produkte weitgehend direkt als Düngemittel oder wenigstens als Rohstoff für die Phosphatindustrie eingesetzt werden können, während die meisten Fällungsprodukte noch einer eher aufwendigen Konfektionierung bedürfen.

3.6 Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm oder Faulschlamm

Zur Rückgewinnung aus Klärschlamm oder Faulschlamm gibt es zahlreiche Verfahrensentwicklungen. Mehrere Verfahrensansätze wurden im Pilotmassstab erprobt (KREPRO, Aqua Reci, Seaborne), doch nur die Anlage von Seaborne ist gegenwärtig in Betrieb. Das ist auch das einzige Phosphorrückgewinnungsverfahren dieser Gruppe, das am Markt verfügbar ist.

Gleich 2 (CAMBI, KemiCond®) der Verfahren wurden auf ein Schlammbehandlungsverfahren zurückgeführt, das allein die Verbesserung der Schlammqualität zum Ziel hat. Es bleibt abzuwarten, ob auf Basis der desintegrierten und leichter entwässerbaren

Schlämme noch neue oder wiederbelebte Ansätze zum Phosphorrecycling entwickelt werden.

Der Aqua Reci Ansatz mit der Schlammoxidation im überkritischen Wasser bringt zunächst eine reaktionsfreudige Asche hervor, die sich gut für eine nahezu vollständige Phosphorrücklösung in Laugen eignet. Allerdings sind die Verfahrenskosten sehr hoch und ist das Ergebnis der Laugung noch kein vermarktbare Produkt, weswegen nach den Pilotexperimenten bis jetzt auch keine Umsetzung in den grossindustriellen Massstab stattgefunden hat. Immerhin wird das Verfahren von einem schwedischen Unternehmen angeboten und könnte, wenn sich weitere Entwicklungspartner finden, weiterentwickelt werden.

Modifizierte Verfahrensansätze erforschen die Technischen Universitäten von Stuttgart und Aachen, sowie die Firma Bayer Technology Services.

Bei ersterem wird untersucht, wie nach dem sauren Aufschluss von Faulschlamm verhindert werden kann, dass sich bei der anschliessenden MAP-Kristallisation Eisen- und Aluminiumphosphate bilden. Das soll durch den Einsatz von Komplexbildnern wie tri-Natriumcitrat erreicht werden. Vorher wird Eisen als Eisensulfit ausgefällt. Es ist zweifelhaft, dass dieser Verfahrensansatz wirtschaftliche Vorteile gegenüber anderen Verfahrensansätzen bietet, umso mehr, als das Produkt zwar eindeutig als MAP identifiziert worden ist, aber nicht die für MAP-Kristalle typische Kristallform aufweist.

Beim so genannten PHOXNAN Forschungsprojekt geht es um die Kombination des bereits bekannten LOPROX® Prozesses einer Niederdruck-Nassoxidation von schwer abbaubaren organischen Substanzen mit einer Nanofiltration zur Wiedergewinnung von Phosphor kombiniert werden kann. Dabei werden Phosphor und Metalle mittels Säure aus dem Schlamm rückgelöst und passieren Nanofiltrations-Membranen, welche die Schwermetalle zurückhalten und die Phosphorsäure permeieren lassen sollen. Forschungsergebnisse dazu sind bis dato nicht veröffentlicht.

Verbleibt das nachfolgend eingehend beschriebene Seaborne Verfahren, das auf der Kläranlage Gifhorn (Deutschland) nach einigen Verfahrensänderungen als Gifhorner Verfahren grosstechnisch implementiert ist. Mit diesem Verfahren werden regelmässig MAP-Dünger produziert, deren physikalische Beschaffenheit und Wassergehalt jedoch noch keine direkte Vermarktung als Dünger zulassen. Verbesserungsbedürftig sind, neben der ziemlich komplexen Verfahrensführung, die im Verhältnis zum Düngeroutput hohen Investitionskosten der Anlage, sowie das Produkt.

3.7 Nasschemische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche

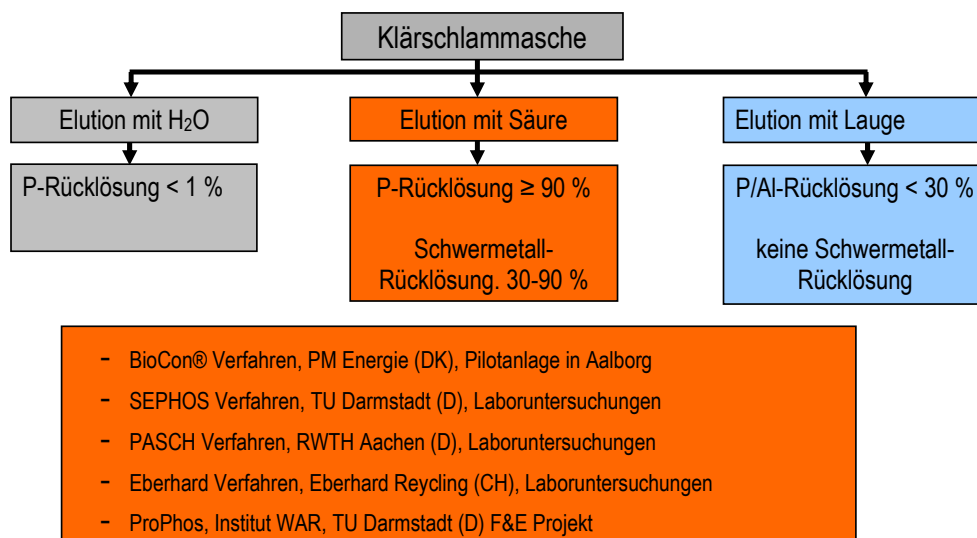
Durch den Verbrennungsprozess werden organische Schadstoffe und endokrine Substanzen in den Klärschlammaschen weitestgehend zerstört. Phosphor verbleibt vollständig als Rückstand in der Asche. Der Phosphoranteil in Aschen aus der Verbrennung kommunaler Klärschlämme liegt zwischen 5 und 10 % Phosphor (als P), der

Mittelwert untersuchter Klärschlammaschen beträgt 8 % (Adam C. et al. 2008). Die Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn und Hg liegen in der Regel nur als Neben- oder Spurenkomponenten vor. Dennoch kommt es in der Regel zu Überschreitungen dieser Elemente bezüglich der in den Düngemittelverordnungen festgelegten Grenzwerten, so dass eine direkte Verwendung der Klärschlammasche als Landwirtschaftsdünger meist nicht möglich und eine weitere Behandlung erforderlich wird (Adam C. et al. 2008).

Zu beachten ist, dass unter dem Aspekt einer späteren Phosphorrückgewinnung aus der Asche nur die Mono-Verbrennung von Klärschlamm eine sinnvolle Entsorgungsoption ist. Wird der Klärschlamm in bestehenden Müllverbrennungsanlagen oder Kohlekraftwerken mit verbrannt, ist der P-Gehalt in der Asche so niedrig, dass eine Rückgewinnung nicht wirtschaftlich durchgeführt werden kann (Montag D. 2008).

Die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen kann mit nasschemischen oder thermochemischen Verfahren erfolgen. Die Mehrzahl der Verfahrensentwicklungen hat sich mit nasschemischen Verfahren beschäftigt. Die nachfolgende Abbildung gibt einen Überblick über die grundlegenden nasschemischen Verfahrensansätze:

Abb. 19 > Verfahrensansätze zur nasschemischen Phosphor-Rückgewinnung



Quelle: Adam C. 2008

Bei den oben genannten Verfahren der Elution von Phosphor mit Säuren oder Laugen besteht ein grundsätzliches Problem in der Selektivität des Lösungsprozesses. Wenn die Lösung im sauren Bereich liegt und aggressiv genug ist, Phosphor weitgehend in Lösung zu bringen, gehen auch die meisten Schwermetalle in Lösung und müssen in weiteren Verfahrensschritten separiert werden. Wenn die Lösung im alkalischen Bereich liegt, gehen zwar keine Schwermetalle in Lösung, aber auch nur ein geringer Anteil des Phosphors.

Dieser Problematik wird in alternativen Verfahrensansätzen begegnet, in denen die Phosphorrückgewinnung mittels Ionenaustauschern selektiv erfolgen soll. Die auf Basis dieses Verfahrensansatzes arbeitende Pilotanlage der dänischen Firma Krüger A/S wurde aber wieder eingestellt. Das BioCon® Verfahren besteht heute nur noch aus der klassischen Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm.

In beiden Fällen liegt die weitere Verfahrensproblematik darin, dass die Anteile der Lösung gegenüber dem Feststoff immer ein Vielfaches sind und damit der durch die Aschenbehandlung gegebene Vorteil der geringen Massenströme, teilweise wieder zunichte gemacht wird. Schliesslich bleiben auch nach erfolgreicher Fällung eines Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumphosphats flüssige Abfallströme, auf deren Reinigung in den Verfahrensbeschreibungen meist nicht näher eingegangen wird. Sämtliche Rückstände liegen wieder als Schlämme vor.

In der Regel ist der Verbrauch an Chemikalien abhängig von der Konzentration der bei den Fällungsprozessen unerwünschten Metalle (meist Fe, Al) in der Asche und der angestrebten chemischen Zusammensetzung des Endprodukts. Wenn Aschen mit relativ hohen Eisen- und/oder Aluminiumgehalten mit nasschemischen Verfahren behandelt werden, ist der Verbrauch an Chemikalien meist relativ hoch.

Ein neuer Verfahrensansatz ist die elektrokinetische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. In dem 2008 begonnenen Projekt des Bayrischen Landesamts für Umwelt wird dieser Verfahrensansatz untersucht. Ergebnisse liegen noch nicht vor.

3.8 Thermochemische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche

Die oben bereits beschriebenen Vorteile der Verwertung von Aschen als Rohstoff gelten natürlich gleichermassen für nasschemische wie für thermochemische Verfahren. Die Sicherheit bei der Zerstörung der organischen Substanzen ist bei der hier vorgestellten Gruppe noch einmal erhöht, weil in allen Fällen eine zumindest minutenlange Verweilzeit bei sehr hohen Temperaturen erforderlich ist, die auch noch den letzten Rest an unverbrannten Verbindungen, der sich in manchen Aschen noch finden kann, vollständig ausbrennt.

Die thermochemischen Verfahren lassen sich grundsätzlich 2 Verfahrenstypen unterscheiden:

- a) Verfahren mit Behandlungstemperaturen unter der Aschen-Schmelztemperatur
- b) Verfahren mit Behandlungstemperaturen über der Aschen-Schmelztemperatur

Die Aschen-Schmelztemperatur liegt – je nach Aschenzusammensetzung – im Bereich von 1150–1250 °C. Der Ursprung aller thermochemischen Verfahren liegt in der Metallurgie. Bei beiden Verfahrenstypen werden leichtflüchtige Metalle über die Gasphase abgeschieden. Schwerflüchtige Metalle werden nur bei den Schmelzverfahren über eine eigene, flüssige Metallphase abgeschieden, wobei die Phosphate in der

Schlacke konzentriert werden. Folglich gibt es bei der Verfahrensgruppe a) nur 2 Materialströme aus dem Ofen – das Produkt als Feststoff und die entfernten Schwermetalle als mit Staub beladenes Gas – während es bei der Verfahrensgruppe b) 3 Materialströme gibt, eine flüssige Metallphase, eine feste Schlackenphase und eine gasförmige und mit Staub beladene Phase der leichtflüchtigen Metalle.

Die Gruppe a) wird nur vom ASH DEC/BAM Verfahren vertreten. Entscheidend für die effektive Abscheidung von Metallen über die Gasphase sind die chemischen Verbindungen, in denen sie vorliegen. Nachdem Metall-Chlorid-Verbindungen bereits bei den relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von 1000 °C gasförmig werden, werden durch die Zugabe von Chloridträgern Voraussetzungen geschaffen, dass sich solche Verbindungen bilden. Das Verfahren benötigt naturgemäss weniger Energie als die Schmelzverfahren und nach ihm arbeitende Produktionsstätten können daher unabhängig von anderen Industriestandorten, bevorzugt in der Nähe von grossen Verbrennungsanlagen eingerichtet werden.

Die Gruppe b) wird von mehreren Verfahren vertreten – dem ATZ Verfahren, dem Mephrec Verfahren und dem Verfahren zum Aufschluss von Phosphor in flüssiger Konverterschlacke. Sie arbeiten in einem Temperaturbereich von 1500–2000 °C. Wegen des grundsätzlich hohen Energieverbrauchs gehen die ersten beiden, oben genannten Verfahren von einer Behandlung von phosphathaltigen Rückständen (Asche, Tiermehl, Klärschlamm) in einer Anlage zur Eisen und Stahlerzeugung aus. Diese Verfahrenskombination ist gleichzeitig ein Vor- und Nachteil des Verfahrens. Der Vorteil liegt darin, dass der Hauptprozess bereits einen erheblichen Teil der benötigten Energie mitbringt. Der Nachteil, dass der Prozess in einer Produktionsumgebung ablaufen müsste, die ganz andere Ziele und Aufgaben hat.

Beide Verfahrenstypen benötigen chemische Additive, um die gewünschten Reaktionen herbeizuführen oder zumindest zu verbessern. Beiden Verfahren gemeinsam ist auch, dass Reaktoren (Öfen) mit Feuerfest-Auskleidungen benötigt werden, die gegen Hitze, aggressive Atmosphären und Chemikalien beständig sind.

In den Schmelzverfahren wird bei der Düngerherstellung auf den Erfahrungen mit dem früher bei der Eisenerzeugung in dem, nach seinem Erfinder benannten Thomas-Konverter anfallenden, Thomasphosphat aufgebaut. Thomasphosphat war über Jahrzehnte der meistverkaufte Phosphatdünger in Deutschland. Seine Wirksamkeit ist durch langjährige Feldversuche nachgewiesen. Sein Nachteil sind erhöhte Schwermetallgehalte, insbesondere bei Chrom, die sich auch in erhöhten Konzentrationen im Boden niederschlagen (Spiegel 2000).

Im ASH DEC/BAM Verfahren war dieser Bezug auf Erfahrungswerte nicht bzw. nur sehr begrenzt möglich. Das wurde durch eine höchst engagierte und umfassende Forschung an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, am Julius Kühn Forschungsinstitut für Kulturpflanzen, am Institut für Pflanzenernährung der ETH Zürich und der Österreichischen Agentur für Ernährungssicherheit ausgeglichen. Wir neueste Forschungsergebnisse mit Topf- und Feldversuchen zeigen, bewirkt das Ver-

fahren eine Neuordnung der Phosphatphasen und die Bildung von gut pflanzenverfügbaren Calcium-Magnesium-Phosphaten.

Den thermochemischen Verfahren gemeinsam ist auch der Rückgriff auf eine bestehende Aggregate- und Anlagentechnik, die eine relativ gute Abschätzung der Verfahrenskosten ermöglicht. Ihr wesentlicher Nachteil ist der Energieverbrauch, der in beiden Fällen durch Zugriff auf sekundäre Energiequellen zumindest dahingehend beeinflusst werden kann, dass sie in Zukunft weitgehend CO₂-neutral bleiben. Als Energieträger bieten sich naturgemäss solche Brennstoffe an, die einen ausreichend hohen Heizwert mit hohen Phosphorgehalten verbinden, wie z. B. getrockneter Klärschlamm oder Tier- und Knochenmehl.

4 > Beschreibung der Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung

4.1 Kommerziell angebotene Verfahren mit kontinuierlicher Düngerproduktion

Gleich vorweg: es gibt noch kein Phosphor Recycling Verfahren, das sich am Markt durchgesetzt hat, auch wenn eines der in dieser Rubrik genannten bereits seit mehr als einem Jahrzehnt erfolgreich ganz ähnliche Aufgaben erfüllt. Dennoch sind die Bedingungen, unter denen der Crystalactor® in zahlreichen Varianten offenbar wirtschaftlich und zuverlässig arbeitet nicht allgemein gültig für die Phosphor-Rückgewinnung aus dem Abwasser. Das Problem scheint eher wirtschaftlicher als technischer Natur zu sein. Relativ hohe Investitionskosten stehen Anlagendurchsätze von wenigen hundert Tonnen Dünger gegenüber, wie die Anlage in Geestmerambacht veranschaulicht.

Ein weiteres Kristallisationsverfahren, das im Nebenstrom mit hohen Phosphor Konzentrationen auf Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphor-Elimination Erfolg versprechend arbeitet, ist bereits auf mehreren Kläranlagen in Japan im Einsatz. Allerdings dürfte die hierzulande nicht ganz problemlos sein, da der Anbieter, die Firma Unitika Ltd., Tokio, in Japan zwar zu den langjährig erfolgreichen Lieferanten von Anlagen und Chemikalien für die Abwasserreinigung zählt, in Europa aber nur eine Vertriebsniederlassung in Düsseldorf unterhält. Immerhin vermarktet Unitika die MAP Kristalle als Bestandteil von 2 Spezialdüngern, die in Japan offenbar erfolgreich verkauft werden.

Letzteres gilt auch für den dritten Anbieter eines Kristallisationsverfahrens, die Ostara Nutrient Recovery Inc., Vancouver, die seit etwas mehr als einem halben Jahr eine grosstechnische Anwendung in Edmonton, Kanada, betreibt. Das Geschäftsmodell der Ostara Inc. ist noch kundenfreundlicher als das der beiden oben genannten Lieferanten. Ostara sorgt für den Vertrieb des Düngers und bietet auch eine Art Leasingmodell für die Anlagen an, so dass Abwasserverbände nicht notwendigerweise mit hohen Investitionen konfrontiert sind. Darüber hinaus sind solche Modelle sicher ein Ansporn für die beschleunigte Überwindung von technischen Anlaufschwierigkeiten. Das Geschäftsmodell von Ostara könnte der Verbreitung von MAP Kristallisationsverfahren einen deutlichen Impuls geben.

Ähnlich wie Ostara betreiben auch die beiden verbleibenden Anbieter eine grosstechnische oder Pilotanlage – das ist abhängig vom Massstab, den man anlegt.

Die Seaborne EPM AG in Owschlag, im hohen Norden Deutschlands, hat im Herbst 2007 eine grosstechnische Anlage im niedersächsischen Gifhorn in Betrieb genommen. In der Phase der seit 2005 dauernden Inbetriebnahme wurde die Anlage in verschiede-

nen Bereichen umgebaut. Jetzt scheint sie einigermaßen zuverlässig ihre Aufgaben zu erfüllen, wenngleich der Betreiber selbst noch Kritik an der Produktqualität übt. Dabei geht es nicht um die Düngewirkung, sondern um die optische und physikalische Qualität des MAP Düngers, die seine Vermarktungsfähigkeit noch beeinträchtigen. Nachdem Seaborne kein Konzept für den Vertrieb des Produkts anbietet, bleibt der Abwasserverband mit der Lösung dieser Probleme auf sich allein gestellt. Immerhin wurden 2008 rund 300 Tonnen MAP Dünger aus fermentiertem Schlamm produziert.

Als einziger unter den lieferfähigen Anbietern beschäftigt sich die ASH DEC Umwelt AG mit der Asche aus Klärschlammverbrennungsanlagen. Die ASH DEC Pilotanlage wurde nur einen Monat nach der Ostara Anlage in Betrieb genommen. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Unternehmen ist die Übernahme des Vertriebs des Düngers. Dabei geht ASH DEC noch einen Schritt weiter und erwartet von seinen Rohstoff-Lieferanten – den Schlammverbrennungsanlagen – nichts weiter als die gesicherte Lieferung der vereinbarten Menge von Aschen mit einem Qualitätsstandard, den die Verbrennung ausschliesslich kommunaler Schlämme zweifellos erfüllen kann. Auch die ASH DEC Anlage hat nicht auf Knopfdruck Qualitätsdünger hergestellt. Dennoch wurden im ersten halben Jahr nach Inbetriebnahme zwar deutlich weniger als geplant, aber immerhin 230 Tonnen Dünger produziert und verkauft.

In der Natur des Rohstoffs und der Einsatzstelle des Verfahrens liegt der, weiter oben schon angedeutete, Unterschied im Verständnis von industrieller und Pilotanlage. Obwohl eindeutig als Pilotanlage konzipiert und ausgeführt, hat die ASH DEC Anlage mit rund 1500 Jahrestonnen Phosphordünger, die bei weitem grösste, nominelle Kapazität der in der Folge vorgestellten Anlagen. Industrielle ASH DEC Anlagen sollten wenigstens die 6-fache Kapazität haben, um wirtschaftlich produzieren zu können. Die als industriell bezeichneten Anlagen von DHV, Ostara, Unitika und Seaborne haben Jahres-Nominalkapazitäten von 350 (DHV und Seaborne), 550 (Unitika) und 550 (Ostara) Tonnen MAP-Dünger. Bezogen auf den wieder gewonnenen Phosphor wird der Abstand noch grösser. Bei den Investitionskosten verhält es sich genau umgekehrt. Während die MAP-Anlagen jeweils zwischen 3 MEUR (Ostara) und 7,6 MEUR (Seaborne, einschliesslich der wissenschaftlichen Begleitung) an Kapitalinvestition erfordern, fand ASH DEC mit rund 1,5 MEUR das Auslangen, wenn auch teilweise unter Verwendung bereits vorhandener Anlagenbauteile. Dieses Bild reflektiert die grundsätzliche Problematik von radikal dezentralen Anlagenkonzepten – sie tragen das Handicap einer extrem hohen Kapitalintensität.

Allen Anbietern der neueren Verfahren gemeinsam sind rund 10 Jahre an intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeit von der Erfindung bis zum grosstechnischen Einsatz.

Ostara, Unitika und ASH DEC bieten ein Gesamtkonzept bis zur Vermarktung des Düngers, Ostara und ASH DEC unter Eigenmarken. Die Dünger sind bereits im Handel. Das Angebot von DHV und Seaborne beschränkt sich auf die Anlage, den Dünger muss der Kläranlagenbetreiber selbst vermarkten. MAP-Dünger von Seaborne ist noch nicht wirklich marktfähig.

Fazit

ASH DEC übernimmt – auf Wunsch – das gesamte Kapital- und Betriebsrisiko. Ostara übernimmt das Kapitalrisiko zum Teil. DHV und Seaborne übernehmen kein Risiko. Das Geschäftsmodell von Unitika ist von Europa aus nicht durchschaubar.

DHV, Ostara und Unitika Verfahren arbeiten im Nebenstrom der Kläranlage mit einer maximalen P-Rückgewinnungsrate von 45 % der Zulauffracht. Die Kläranlage hat weiterhin Schlämme kostenpflichtig zu entsorgen.

Seaborne behandelt den fermentierten Schlamm und gewinnt bis zu 90 % der P-Zulauffracht zurück. ASH DEC behandelt die Klärschlammasche und gewinnt ebenfalls 90 % der P-Zulauffracht zurück. Beide Unternehmen verwerten den gesamten Rückstand ihres Vorlieferanten und entsorgen kleine Sekundärrückstandsmengen auf eigene Kosten.

4.1.1 DHV-Crystalactor®¹²

- > Verfahrenstyp: Kristallisationsverfahren
- > Produkt: Calciumphosphat-Kristalle
- > Standort: Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination

Die Entwicklung des Crystalactors, basiert auf einer über 20-jährigen Erfahrung mit Enthärtung von Trink- und Prozesswasser und Phosphatentfernung aus Abwasser. Das Wirkungsprinzip des Crystalactors und einige Anwendungen werden in diesem Abschnitt beschrieben und dargestellt.

Entwicklung des CRYSTALACTORS®

Die älteste Anwendung ist die Enthärtung (Entkarbonisierung) von Trink- und Prozesswasser, wobei durch Zugabe von Kalkmilch oder Natronlauge CaCO_3 -Körner entstehen. Anfang der siebziger Jahre wurde diese Anwendung durch das städtische Wasserwerk Amsterdam entwickelt.

Der Prozess wurde von der DHV Water BV patentiert. Sie hat den Kornreaktor oder Crystalactor® technisch und kommerziell entwickelt. Seit den siebziger Jahren wurden in den Niederlanden etwa 30 und im Ausland 20 Kornreaktoranlagen für Wasserwerke und Industriebetriebe gebaut. Vorteile und Kosten der Enthärtung von Trinkwasser sind:

- > weniger Cu- und Pb-Abgabe der Trinkwasserleitung
- > weniger Kalkablagerung
- > Vermeidung von Energieverschwendung in Heizanlagen
- > Waschmitteleinsparung
- > keine Schlamm Bildung
- > Wiederverwendung der Körner (für Schlammkonditionierung und als Viehfutter)

Eine Reihe dieser Anlagen sind sehr gross, z. B. die Enthärtungsanlage des städtischen Wasserwerks Amsterdam in Leidsuin besteht aus 10 Kornreaktoren mit einer Gesamtleistung von 8500 m³/h. Die produzierten Körner werden u.a. an die Viehfutterindustrie (als Kalkquelle für Geflügel) verkauft.

Die zweite Anwendung betrifft die Entfernung von Phosphat aus dem Abwasser von kommunalen Kläranlagen und aus Industrieabwasser, wobei $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – Körner gebildet werden. Die erste Grossanlage wurde bei der kommunalen Kläranlage in Westerbork realisiert. Die Anlage arbeitete zufrieden stellend und beseitigt das Phosphat auf weniger als 1,0 mg/l.

Es fiel kein Schlamm an und die Körner wurden von der Phosphatindustrie wieder verwendet. Seit der Anwendung von phosphatfreien Waschmitteln hat sich der Phosphatgehalt des kommunalen Abwassers verringert. Die direkte Phosphatentfernung aus dem Ablauf der kommunalen Kläranlage ist nicht länger wirtschaftlich, und deshalb ist

¹² www.dhv.com; Giesen A. 2002

die Anlage ausser Betrieb gestellt worden. 1994 ist eine Phosphatentfernungsanlage bei der kommunalen Kläranlage von Edam in Geestmerambacht (230 000 EW) in Betrieb genommen worden. Das Phosphat wird auf biologische Weise konzentriert und letztendlich durch $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – Kristallisation entfernt.

Systembeschreibung

Das Wirkungsprinzip des Crystalactors® ist in Abb. 10 dargestellt. Der Reaktor besteht aus einer zylindrischen Kolonne, die teilweise mit geeignetem Impfmateriell (zumeist Filtersand oder Mineralien) gefüllt ist. Das Wasser wird durch den Reaktor mit einer solchen Geschwindigkeit (40–120 m/h) nach oben gepumpt, dass sich das Körnerbett in fluidisiertem Zustand befindet. Oben in der Kolonne sind Körnermasse und Wasser klar voneinander getrennt.

Das anionen- oder metallhaltige Abwasser und das Reaktionsmittel werden unten im Reaktor über einen speziellen Verteilboden eingespritzt und mit dem Kreislauf vermischt. Die unten im Reaktor vorherrschenden Prozessbedingungen werden so eingestellt, dass eine relativ starke Übersättigung im Hinblick auf das gewünschte Salz zustande kommt. Das Wirbelbett hat eine riesige Kontaktfläche und das Salz kristallisiert in einer schnellen kontrollierten Reaktion nahezu vollständig aus.

Die Körner wachsen an und sinken aufgrund ihres Gewichts auf den Reaktorboden. Regelmässig, meistens einmal am Tag, werden Körner abgezogen und wird neues Impfmateriell hinzugefügt, um die Körnerzahl konstant zu halten. Je nach Grösse der Anlage erfolgt dies manuell oder automatisch.

Zwei Eigenschaften sind für die erfolgreiche Anwendung des Crystalactors® verantwortlich:

1. Das Wirbelbett

Das Wirbelbett besitzt eine sehr grosse Kontaktfläche (5000–10 000 m^2/m^3), so dass der Prozess mit hoher Geschwindigkeit (und daher kompakte Bauweise) und hoher Leistung (somit niedrige Chemikalienkosten) abläuft und Verkrustungsprobleme vermieden werden. Der Kristallisationsprozess läuft durch die Anwesenheit von Impfmateriell kontrolliert ab, so dass eine spontane Keimbildung nahezu vermieden wird.

2. Kristallisation anstelle von Ausflockung/Sedimentation

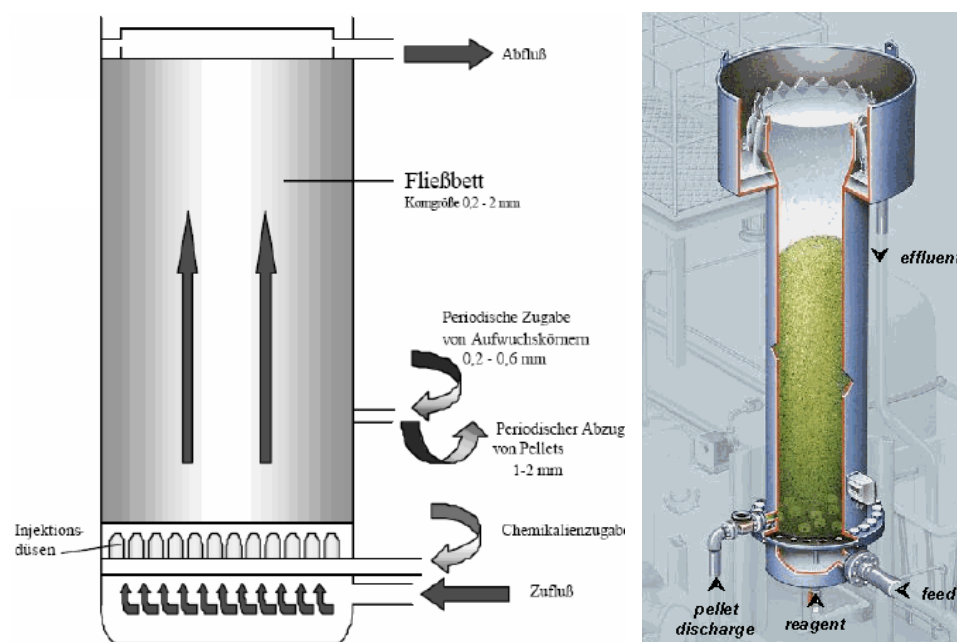
Die Prozessbedingungen im Reaktor werden so gewählt, dass die Metalle oder Anionen aus dem Wasser direkt in das Kristallgitter der Körner auskristallisieren, so dass relativ reine, fast wasserfreie Salzkörner entstehen. Nebenverunreinigungen wie organische Substanzen, Schwebstoffe und andere Ionen werden praktisch nicht eingebaut. Nach atmosphärischer Trocknung enthalten die Körner oft weniger als 5–10 % Wasser.

Bei Ausflockung/Sedimentation, wie sie in einer Fällungsanlage eintritt, entstehen voluminöse Flocken, wodurch viele Nebenverunreinigungen absorbiert werden und ein Schlamm entsteht, der nicht wieder verwendbar ist.

Dieser voluminöse Schlamm muss nach mechanischer Entwässerung (Wassergehalt 40–70 %) entsorgt werden, während die im Crystalactor® anfallenden Körner wieder verwendet oder verkauft werden können.

Das Wirkungsprinzip des Umlaufsystems ist in Abb. 10 dargestellt.

Abb. 20 > Verfahrensschema des Crystalactors ®



Quelle: Giesen A. 2002

Das Abwasser wird auf dem Boden des Reaktors mit einer bestimmten Menge Umlaufwasser vermischt. Im Reaktor werden Metall- oder Anionen durch Kristallisation bis auf eine geringe Konzentration entfernt. Ein Teil des gereinigten Abwassers wird abgeleitet und der restliche Teil des Gesamtstroms wird als Umlaufwasser wieder in den Reaktor gepumpt.

Durch Kombination mit dem Umlaufsystem werden Robustheit und Flexibilität des Kornreaktors stark erhöht:

- > Schwankungen in Durchsatz und Konzentration des Abwassers werden abgeschwächt
- > Abwasser mit Phosphor Konzentrationen von 10 bis 100 000 mg/l kann durch einfache Angleichungen des Umlaufverhältnisses behandelt werden
- > Das Wirbelbett bleibt bestehen falls kein Abwasser zugeführt wird.

Das Umlaufsystem bleibt wegen der hohen hydraulischen Belastung des Reaktors wirtschaftlich attraktiv.

Im Falle von konzentriertem Abwasser wird ein relativ hohes Umlaufverhältnis angewandt. Dies bedeutet eine starke Verringerung der Metall- oder Anionenkonzentration unten im Reaktor, so dass spontane Keimbildung vermieden wird und die Kristallisation mit hohem Ertrag verläuft.

Je nach Art der Metall- oder Anionen, der Art des Abwassers und der gewählten Belastung des Reaktors können geringe Mengen Schwebstoffe (carry over) anfallen.

Diese können in einem Anthrazit-Sandfilter oder kontinuierlichen Sandfilter oder Membranfilter, je nach geforderter Abwasserqualität, ausfiltriert werden.

Die Filtrationsstufe kann entweder im Umlauf oder im Ablauf liegen. Wird ein Anthrazit-Sandfilter eingebaut, muss er regelmässig rückgespült werden. Dazu verwendet man gereinigtes Abwasser.

Durch Mischung des Rückspülwassers oder des Konzentrats (bei Membranfiltration) mit saurem Ablaufwasser und eventueller Dosierung einer gewissen Menge konzentrierter Säure, werden die Schwebstoffe gelöst. Diese Lösung wird in den Reaktor zurückgeleitet, so dass die Metall- oder Anionen als Salz auf den Körnern auskristallisieren und kein Abfallschlamm zurück bleibt.

Im Prinzip können nahezu alle Schwermetallionen, Metalloide und Anionen aus fast allen Arten von Abwässern durch Kristallisation im Crystalactor® entfernt werden.

Der Crystalactor® kann für die Behandlung von Abwässern in der chemischen, Erz verarbeitenden, galvanischen und anderen Industrien, jedoch auch als Grundverfahren in Produktionsprozessen, z. B. als Kompaktalternative für einen Fällungsprozess eingesetzt werden.

In der Nahrungsmittelindustrie fallen hoch mit organischen Stoffen belastete Abwässer an. Das Abwasser der Kartoffel verarbeitenden Industrie AVEBE wird wegen der geringen Schlammerzeugung des geringen Energieverbrauchs und der Biogasproduktion in einem anaeroben biologischen Reaktor behandelt. Der Ablauf wird in einer aeroben biologischen Kläranlage nachbehandelt. Die wirtschaftlich sehr attraktive Phosphatentfernung durch Struvit-Kristallisation im Crystalactor® wurde im industriellen Massstab erprobt.

Konzentrierte MgCl_2 – und NaOH -Lösungen werden in einem Teilstrom des Ablaufs des anaeroben Reaktors eingespeist und im Crystalactor® werden in einer schnellen Reaktion NH_4MgPO_4 -Körner gebildet. Wegen des hohen Kristallisationswirkungsgrades und der Restphosphatentfernung in der aeroben Kläranlage entfällt die Ablauffiltration. Im Crystalactor® mit einem Reaktordurchmesser von 1,8 m werden maximal 150 m^3/h , 120 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ enthaltendes Abwasser erfolgreich behandelt. Der Ablauf enthält zirka 10 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ bei einem pH-Wert um 8–8,5. Die NH_4MgPO_4 -Körner können als Düngemittel eingesetzt werden. Die Vorteile des Crystalactors® für AVEBE sind:

- > komplette Lösung der Struvit Verkrustungsprobleme
- > kompakte Anlage, die einfach zwischen den anaeroben und aeroben biologischen Anlagen aufgestellt werden kann

- > kompakte wieder verwendbare Körner werden statt voluminösen Schlammes erzeugt
- > sehr attraktive Investitions- und Betriebskosten.

Im Rahmen des internationalen Abkommens über die Verringerung der Stickstoff- und Phosphateinleitung in den Rhein und die Nordsee, sollen die niederländischen kommunalen Kläranlagen strengere Grenzwerte einhalten. Um den Totalphosphatgrenzwert von 1 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ einzuhalten, wenden die Kläranlagen Geestmerambacht und Heemstede das kombinierte Verfahren von biologischer Phosphatkonzentrierung und Phosphatrückgewinnung im Crystalactor® an:

- > ein Teil des Rücklaufschlammes wird in einen anaeroben Behälter gefördert. Wegen der Zugabe von Essigsäure (oder einer anderen niedrigen Fettsäure) wird Phosphat aus dem Schlamm freigesetzt;
- > der Schlamm wird in Geestmerambacht mittels einer Zentrifuge vom phosphathaltigen Wasser getrennt;
- > der eingedickte Schlamm wird zur erneuten Phosphataufnahme in das Belebungsbecken zurückgeführt;
- > mittels $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Kristallisation im Crystalactor® wird das Phosphat aus dem, vom Schlamm getrennten, Wasser zurück gewonnen;
- > ein Ablauffilter ist nicht erforderlich, weil der Ablauf in das Belebungsbecken zurückgeführt wird.

Der Crystalactor® in Geestmerambacht umfasst zwei Reaktoren mit einem Durchmesser von je 3,0 m. Ein Nebenstrom von 100–150 m³/h mit 80–90 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ wird durch Zugabe von Kalkmilch bei pH = 7,0–7,5 behandelt. Der Ablauf enthält 5–15 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$.

Abb. 21 > Crystalactor® in Geestmerambacht



Abb. 22 > Still gelegter Crystalactor® in Westerbork



Quelle: Giesen, A., 2003

Ein Erfahrungsbericht (Gaastra S. et al. 1998) gibt die Investitionskosten für das Nebenstromsystem mit insgesamt 4,2 MEUR an. Die Calciumphosphat-Kristall Kapazität mit 11 % P-Gesamtgehalt lag bei 350 t/Jahr. 1998 wurden bei einer Auslastung von rund 60 % über 200 Tonnen Calciumphosphat Kristalle produziert und als Tierfutter verkauft. Der Preis pro Tonne P_2O_5 lag bei 3200 EUR und damit deutlich über dem Marktpreis.

Zu Beginn des Jahres 2009 werden optisch ansprechende, schwarze Calciumphosphat-Kristalle produziert und an die Phosphatindustrie (Thermfoss Vlissingen, NL) verkauft. Wegen der hohen Produktionskosten wird überlegt, die Produktion ein- oder auf direkt verkaufbare MAP-Kristalle umzustellen.

Kontakt

DHV B.V., P. O. Box 1132, NL-3800 AE Amersfoort, Die Niederlande

Tel.: +31 33 468 20 00, Fax: +31 33 468 28 01

E-Mail: info-water@dhv.com, Url.: www.dhv.com

4.1.2 Ostara Kristallisationsreaktor Edmonton¹³

- > Verfahrenstyp: Kristallisationsverfahren
- > Produkt: MAP Kristalle als Crystall Green® Turf-Dünger
- > Standort: Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination

Ostaras Technologieplattform beruht auf einem proprietären Wirbelschichtreaktor, der Stickstoff und Phosphat aus nährstoffreichen Nebenströmen von Kläranlagen in Form des langsam wirkenden Düngemittels Struvit zurück gewinnt.

Ostaras Struvit Technologie wurde an der Universität von British Columbia entwickelt. Das Forschungsteam entwickelte einen Wirbelschichtreaktor, der nicht nur mehr als 85 % der eingehenden Phosphorströme eliminieren, sondern auch einen granulierten Dünger produzieren konnte, der mit handelsüblichen Phosphatdüngern kompatibel ist.

Die Technologieentwicklung wurde unterstützt von BC Hydro, der Stromgesellschaft der Provinz British Columbia, der Engineering Firma Stantec Inc., der NORAM Engineering und Constructors Ltd., dem Engineering Research Council für Naturwissenschaften der Regierung Kanadas (NSERC), dem National Research Council und Sustainable Development Technology Canada (SDTC).

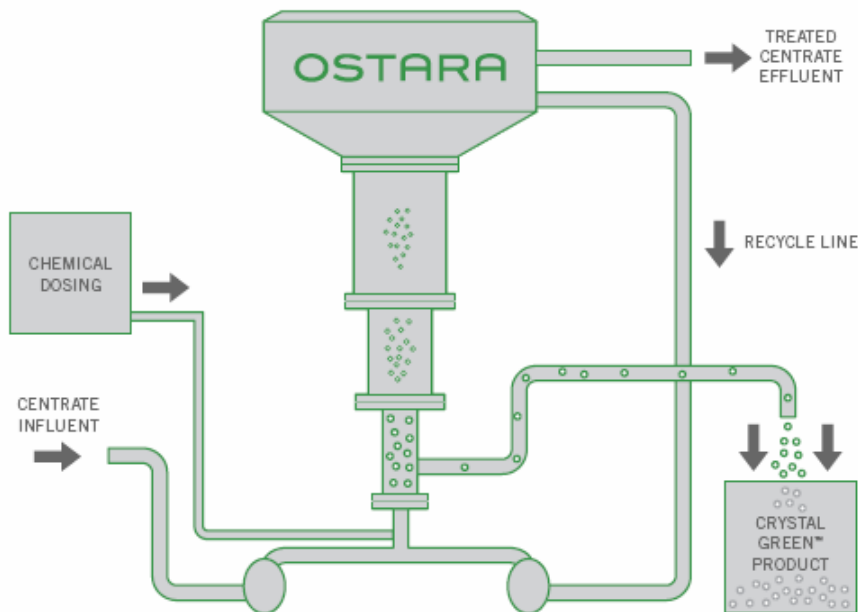
Die Implementierung dieser Technologie in einer Kläranlage brachte nicht nur qualitativ hochwertige Düngemittel hervor (P-Rückgewinnung mehr als 85 % bezogen auf das Schlammwasser), sondern sie unterstützt auch einen niedrigen Phosphor- und Stickstoffgehalt im Kläranlagenablauf, unabhängig vom, in der Kläranlage implementierten, Eliminationsverfahren. Die Technologie vermeidet gleichzeitig teure und wartungsintensive Struvit Ablagerungen in Pumpen, Ventilen und Rohrleitungen.

Der Ostara Prozess passt ideal zu Kläranlagen mit vermehrter biologische Phosphorelimination und anaerober Schlammfermentation. Diese Anlagen konzentrieren Phosphor im Ablauf der Schlammmentwässerung, wo häufig prozessbedingte Struvit Ablagerungen auftreten. Sobald die Ostara Struvit Technologie implementiert ist, reduziert sich die Phosphatbelastung, die von der Schlammphase in die flüssige Phase rückgeführt wird, dramatisch. Diese Reduktion hat nachweisbar eine stabilisierende Wirkung auf den biologischen Phosphor-Eliminationsprozess, verhindert Struvit Ablagerungen und reduziert den Phosphorgehalt im Kläranlagen-Ablauf.

Der erste industrielle Ostara Struvit Reaktor wurde im Mai 2007 in Edmonton, Kanada in Betrieb genommen. Das Struvit Düngerprodukt wird unter dem Namen Crystal Green® vermarktet. Vor Inbetriebnahme des industriellen Reaktors wurde eine Pilotanlage auf der Clean Water Services Durham Advanced Wastewater Treatment Facility, Oregon, erfolgreich getestet. Dort wurde ein Phosphor-Grenzwert im Kläranlagen Ablauf von 0,1 mg/l eingehalten. Versuche wurden auch auf der Nansemond Wastewater Treatment Plant des Hampton Road Sanitation Districts in Suffolk, Virginia (Chesapeake Bay), durchgeführt.

¹³ www.ostara.com

Abb. 23 > Verfahrensschema des Ostara Kristallisationsreaktors



Im Dezember 2008 wurde ein Pilotversuch an der Kläranlage der SEPUC – San Francisco Wastewater Utilities Commission gemeldet, der 6 Wochen dauern und die Voraussetzungen für die Implementierung der Technologie an dieser Anlage klären sollte.

Ostara erklärt, dass der Verkauf des Struvits als Dünger die Betriebskosten der Anlage deckt, sobald diese installiert und betriebsbereit ist. Die Kapitalkosten werden mit 2–4 Millionen Euro angegeben, die innerhalb von 3–5 Jahren durch Einsparungen bei den Betriebskosten der Anlage amortisiert werden sollen. Darüber hinaus wird eine Einsparung von 4–6 Tonnen CO₂ pro Tonne Struvit Dünger reklamiert.

Der Dünger Crystall Green™ wird vornehmlich in Nischenmärkten wie zur Düngung von Golfkursen und kommunalen Rasenflächen verkauft. Sein Gehalt an Schwermetallen wird als gering und unter dem Niveau kommerzieller Handelsdünger angegeben.

Die grosstechnische Anlage Edmonton ist seit Mai 2007 in Betrieb und behandelt 500 000 l Schlammwasser pro Tag. Dabei werden mehr als 85 % des Phosphors und 15 % des Stickstoffs entfernt und zurück gewonnen. Pro Tag werden 500 kg MAP produziert.

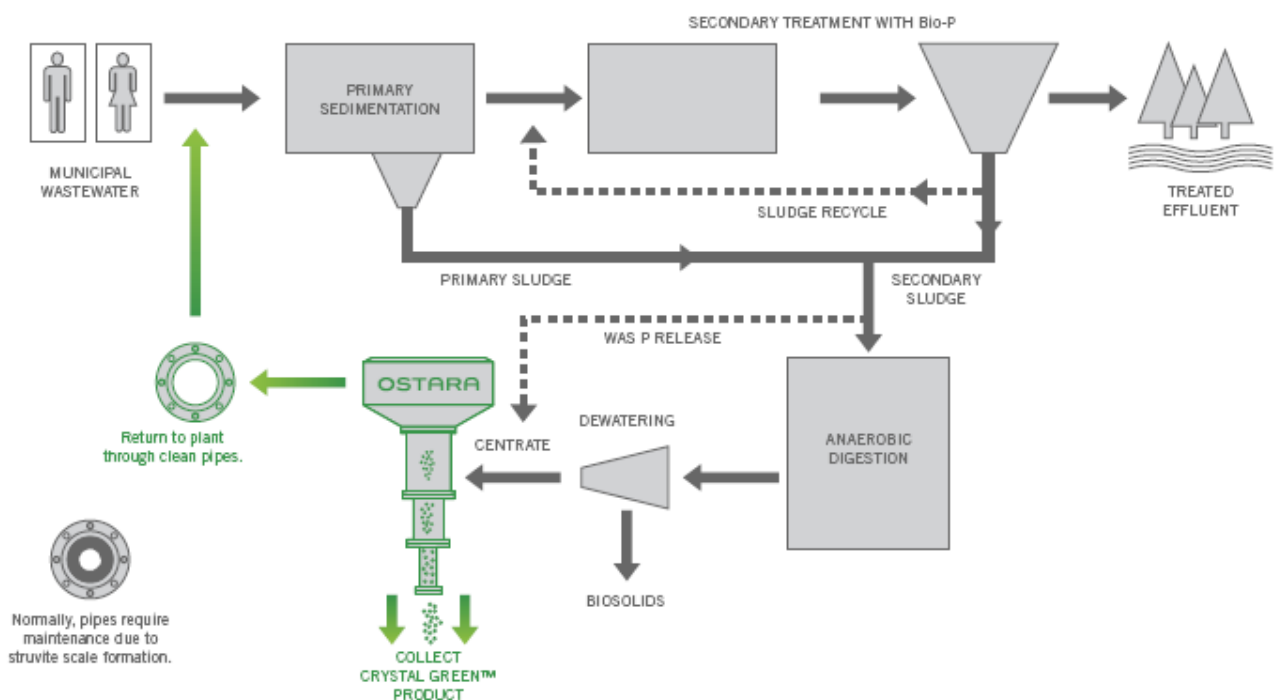
Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc. ist eine in Vancouver domizilierte Gesellschaft, die proprietäre Technologien kommerziell verwertet, um Nährstoffe aus Abwässern zu gewinnen und in wirtschaftlich verwertbare Produkte transformieren. Der Struvit Recycling Prozess verwertet Schadstoffe, die ansonsten unkontrolliert in die Umwelt ausgetragen würden. Er hilft den Kläranlagen bei der Reduktion ihrer Betriebskosten und der Erfüllung ihrer Umweltauflagen und liefert Gemeinden und Verbänden zusätzliche Einnahmen aus dem Verkauf eines Nebenprodukts unter dem

Namen Crystal Green®. Das Produkt liefert Erhalten von Rasenflächen, insbesondere von Parkanlagen und Golfplätzen, Kindergärten und anderen landwirtschaftlichen Nischenmärkten einen einzigartigen und nachweislich wirksamen «Slow Release Fertilizer», der ohne CO₂ Emissionen produziert wird und der verhindert, dass Phosphor in das Grundwasser ausgewaschen wird.

Im September 2008 haben die Fonds Foursome Investments Limited und Vantage Point Venture Partners zusammen 10,5 Millionen USD als Equity Capital in Ostara investiert.

Der Ostara Prozess lässt sich kosteneffektiv auf Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination und anaerober Schlammfermentation betreiben. Das liegt daran, dass bei dieser Betriebsweise ein Grossteil des aus dem Abwasser eliminierten und an Mikroorganismen gebundenen Phosphors während der anaeroben Behandlung in Lösung geht. Das führt zu den bevorzugten hohen Konzentrationen von 100–900 mg PO₄-P/l im Schlammwasser. Anlagen, die Abwässer aus Industrieanlagen mit hoher Phosphor-Konzentration verarbeiten können sich ebenfalls als Standorte für eine Ostara Anlage eignen, unabhängig von ihrer Betriebsweise. Grosse Kläranlagen ab 95 Millionen Liter Zulauf pro Tag, mit chemischer Phosphorelimination und anaerober Schlammfermentation können vom Prozess ebenfalls profitieren. Obwohl solche Anlagen typischerweise lediglich PO₄ P Konzentrationen von 60–150 mg/l im Schlammwasser aufweisen, kann auf ihnen ebenfalls ökonomisch Struvit kristallisiert werden.

Abb. 24 > Schema für die Integration des Ostara Reaktors in die Kläranlage



Der Ostara Reaktor ist ein Fliessbettreaktor, durch den das Schlammwasser im Nebenstrom gepumpt wird und dabei ein Bett von granuliertem Feststoff (Struvit-Kristalle) von unten nach oben durchströmt. Sein Vorteil liegt im intensiven Kontakt zwischen flüssigen und festen Stoffen, der für hohe Reaktionsraten sorgt. Der Reaktor ist rund 7,3 m hoch und hat einen Durchmesser von 0,8 m im unteren Teil und bis zu 4,2 m in der oberen Settling-Zone. Ostara arbeitet gegenwärtig an einem grösseren Reaktor um damit eine Reihe von Anfragen grosser Kläranlagen zu befriedigen. Das System mit einem Reaktor der derzeitigen Grösse verbraucht im Durchschnitt 7,2 kW zur Trocknung der täglich produzierten 550 kg Crystal Green®, sofern Abwärme verfügbar ist. Wenn zur Trocknung Strom verwendet wird, beträgt der tägliche Energiekonsum 13 kW. Der Reaktor kann ab 10 mg/PO₄-P/l MAP-Kristalle bilden, aber erst bei PO₄-P Konzentrationen von 20–30 mg PO₄-P/l ist ein regulärer Betrieb zu erwarten. Die wirtschaftliche Mindestgrösse liegt bei PO₄-P Konzentration von 60 mg/l.

Dabei sollte die durch den Reaktor geleitete Fracht an suspendierten Feststoffen 1000 mg/l nicht überschreiten. Höchstfrachten von bis zu 4000 mg/l sind kurzzeitig verkraftbar. Der optimale pH-Wert im Reaktor hängt von den Behandlungszielen, der Zusammensetzung des Abwassers und der wirtschaftlichen Optimierung ab. Üblicherweise wird der Reaktor in einem pH Bereich von 7,2 bis 8,0 betrieben. Höhere pH-Werte erlauben bessere Rückgewinnungsraten, niedrigere resultieren in niedrigeren Rückgewinnungsraten. Der pH-Wert der Behandlung hat normalerweise keinen signifikanten Einfluss auf den Betrieb der Anlage, denn das Schlammwasser macht typischerweise nur 0,5–1 % des Abwasserstroms einer Kläranlage aus.

Die wirtschaftlich interessante Anlagengrösse hängt in erster Linie von der Phosphorfracht ab, die in das Schlammwasser transferiert werden können. Als Daumenregel kann eine Mindestanlagengrösse von 19 Millionen Liter/Tag im Kläranlagenzulauf angesetzt werden. Eine bessere Grundlage zur Bestimmung der wirtschaftlichen Machbarkeit einer Ostara Anlage bildet die PO₄-P Konzentration im Schlammwasser. Sie sollte bei einem Minimum von 70 kg löslichem Orthophosphat (PO₄) pro Tag liegen. Der Ostara Reaktor wird nach der optimalen Struvit Produktionsmenge dimensioniert. Jeder 32 Zoll Reaktor kann ungefähr 550 kg Struvit pro Tag herstellen, was einer Ausschleusung von ungefähr 70 kg/Tag Orthophosphat und 32 kg/Tag Ammonium-Stickstoff gleichkommt. Diese Reaktoren sind modular aufgebaut und mehrere Reaktoren können parallel aufgebaut werden, um mit grösseren Anlagendurchsätzen umzugehen.

Der Prozentsatz der Phosphor-Elimination kann an die Kundenbedürfnisse angepasst werden. Er kann bis zu einer Ablaufkonzentration von 5 mg/l optimiert werden, obwohl die wirtschaftlich interessanten Ablaufkonzentrationen bei 20–30 mg/l liegen. Eine höhere Effizienz kann über einen höheren pH-Wert oder über einen höheren Magnesium-Eintrag gesteuert werden. Die Stickstoff-Elimination hängt von der Phosphor-Konzentration ab, weil jeweils nur 1 M Stickstoff an 1 M Phosphor gebunden werden kann. Das läuft typischerweise auf die Elimination von 10–50 % der Stickstofffracht im Schlammwasser hinaus. Eine höhere Rate für die Stickstoff-Elimination kann über die zusätzliche Dosierung von Phosphor erreicht werden, um die Reaktion weiter in Gang zu halten. Die typische Magnesium Konzentration im Ablauf des Ostara Reaktors beträgt 30–80 mg/l, gegenüber einer Fracht von 3–30 mg/l im Schlammwas-

ser normaler Bio-P Anlagen. Der höhere Magnesiumgehalt fällt mit einem Anstieg der Mg Konzentration im Hauptstrom von 0,2–0,5 mg/l beim Betrieb der Kläranlage nicht ins Gewicht. Durch die Beschränkung des Verfahrens auf das Nebenstrom-Schlammwasser, gibt es insgesamt nur geringe Auswirkungen auf den Betrieb des Hauptstroms der Kläranlage. Eine insgesamt stabilere Betriebsweise soll die Folge der geringeren Frachten an Phosphor und Stickstoff im Hauptstrom sein.

Der Lieferumfang von Ostara umfasst den Reaktor einschliesslich seiner Peripherie, Anlagen zur Aufbereitung der Betriebsmittel Natronlauge und Magnesiumchloridlösung, Sieb, Trockner und Absackanlage. Die Anlagen sollte eingehaust werden, insbesondere der Teil der Produktverarbeitung.

Das Geschäftsmodell von Ostara bietet 2 Optionen für den Kunden. Im Kaufmodell investiert die Kläranlagen-Betriebsgesellschaft und trägt die Kapital- und Betriebskosten der Anlage. Die Betriebskosten werden durch Gutschriften aus dem Verkauf des Düngers kompensiert. Im Behandlungskostenmodell stellt Ostara die Anlage auf eigene Kosten her. Der Anlagenbetreiber zahlt eine monatliche Gebühr, die deren Höhe von der Erfüllung bestimmter Mindeststandards abhängig ist. Ostara gibt an, dass die Anlage mit weniger als einer Vollzeitarbeitskraft zu betreiben ist. Zur Bewertung der Machbarkeit eines Projekts bietet Ostara Pilotversuche mit einer mobilen Anlage im Massstab von 1/100 der industriellen Anlage auf der Kundenanlage gegen Kostenersatz an. 50 % der Kosten des Pilotversuchs werden beim Kauf einer Full-Scale Anlage rückerstattet. Der Dünger wird in allen Fällen von Ostara vermarktet.

Nach Angaben von Ostara amortisiert sich die Anlage in 3–5 Jahren gegenüber den Kosten für den Betrieb einer Kläranlage mit konventionellen, chemischen Phosphor-Fällmitteln und bietet zusätzlich den Vorteil einer teilweisen Stickstoff-Elimination.

Abb. 25 > Crystall Green™ aus dem Ostara Reaktor Edmonton



Abb. 26 > Ostara Reaktor in Edmonton



Das Produkt Crystall Green™ soll nach Angaben von Ostara frei von organischen Spurenstoffen (PCBs, organischen Chlorverbindungen etc.) und frei von Pathogenen sein (E-coli, Coliform Bakterien und Salmonellen). Seine Schwermetallgehalte sollen deutlich unter jenen von konventionellen Phosphatdüngern liegen. Die Nährstoffformel des Produkts ist NP 5–28 mit 10 % Mg.

Aus wirtschaftlichen Gründen beschränkt sich die Phosphor-Rückgewinnung auf 75–95 % der im Schlammwasser enthaltenen P-Fracht. Ostara geht von 30 % der Phosphor-Zulaufmenge im Schlammwasser aus, woraus sich eine Gesamtrückgewinnungsrate von 22,5 bis 28,5 % des Phosphor-Zulaufs der Kläranlage ergibt.

Kontakt

Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.
690–1199 West Pender Street, Vancouver, BC V6E 2R1, Kanada
Telefon: 604 408 6697 Fax: 604 408 4442
E-Mail: info@ostara.com Url: www.ostara.com

4.1.3 Unitika Phosnix¹⁴

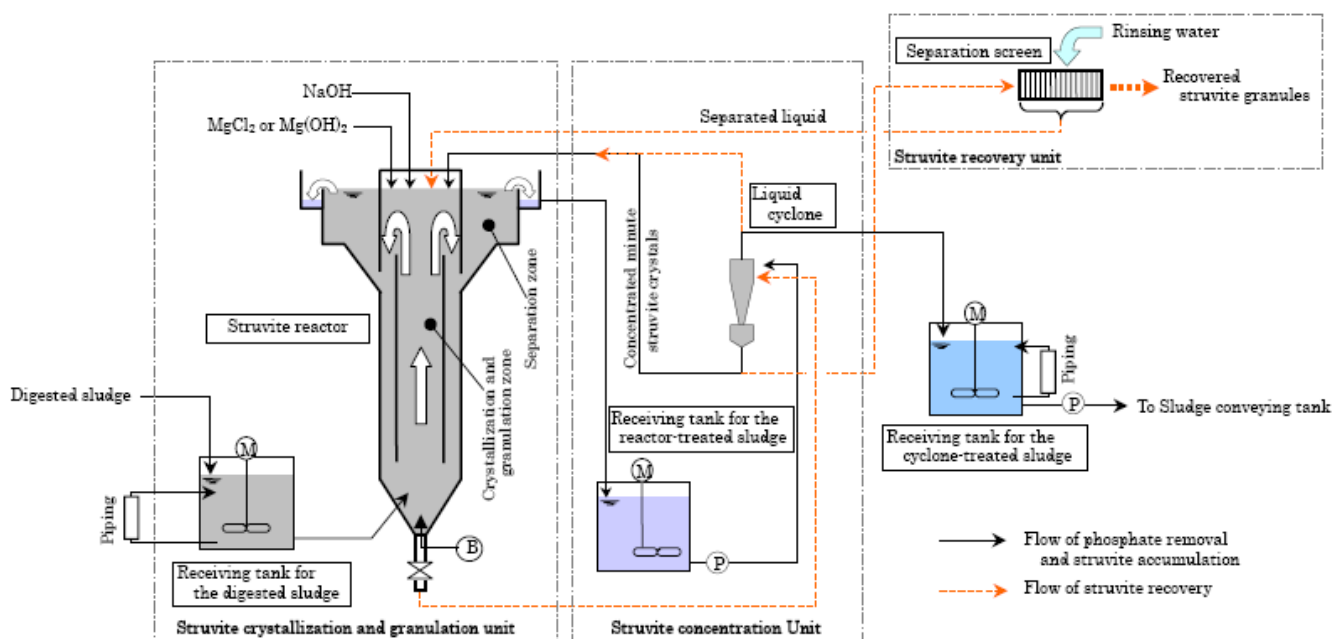
- > Verfahrenstyp: Kristallisationsverfahren
- > Produkt: MAP Kristalle als Bestandteil von Spezialdüngern
- > Standort: Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination

«Phosnix» ist ein Markenname der Unitika Ltd. für die Wiedergewinnung von Phosphor aus dem Abwasser im Haupt- oder Nebenstrom. Mit dem Kristallisationsverfahren gewinnt man Struvit bzw. Magnesium Ammonium Phosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in Form von Pellets mit einem Durchmesser von rund 1 mm.

Unitika betreibt in Japan seit 1998 Phosnix Kristallisationsanlagen (Shimane Prefecture, Fukuoka Prefecture und Osaka South Ace Centre) und produziert dort mit Erfolg MAP-Kristalle im Durchmesser von 0,5–1 mm. Die Anlagen behandeln täglich zwischen 170 und 500 m³ Schlammwasser und erzeugen zwischen 150 und 550 kg MAP Kristalle pro Tag. Die letzte Anlage wurde 2000 errichtet.

Generell eignen sich die Anlagen für den Nebenstrom von kommunalen Kläranlagen oder den Hauptstrom von industriellen Kläranlagen, die P-reiches Abwasser verarbeiten. Unitika Ltd. verkauft und errichtet Anlagen in den oben genannten Größenordnungen.

Abb. 27 > Schematische Darstellung der Unitika MAP Kristallisationsanlage



Quelle: Nakamura T. et al. 2007

¹⁴ www.unitika.co.jp/e/home.htm, Ueno, Y. et al. 2001

In dem Verfahren wird Abwasser in die Mitte eines Reaktionsbehälters gepumpt, in den auch Magnesiumionen und Natronlauge zur pH Kontrolle eingebracht werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich MAP Kristalle spontan. Am Boden des Reaktionsgefässes werden die MAP Kristalle fluidisiert. Sie bilden den Kern für die Anhaftung weiterer kleiner MAP Kristalle an der Oberfläche der bereits vorhandenen und bringen damit grössere Körner hervor. Nach Erreichen der erwünschten Grösse wird das Granulat periodisch vom Boden des Reaktors abgezogen.

Die MAP Kristallisation wird zur Klärung eines hoch mit Phosphor angereicherten Nebenstroms aus der Schlammmentwässerung eingesetzt. Phosphor und Stickstoff des Abwassers werden im Reaktor in Struvit Moleküle umgewandelt ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und vom Reaktorboden abgezogen. Sie können als Düngemittel-Rohstoff eingesetzt werden.

Abb. 28 > PHOSNIX Anlage im Lake Shinji Eastern Clarification Center der Shimane Prefecture (SECC)



Die SECC Anlage behandelt 45 000 m³ Abwasser pro Tag. Die Phosphor Konzentration (als PO_4) im Zulauf der Phosnix Anlage (500 m³/Tag) liegt bei 100–110 mg P/l, während die PO_4 -Konzentration im Ablauf nur noch 10 mg P/l beträgt. Eine Eliminationsrate von mindestens 90 % wird in allen Fällen erreicht.

Der Struvit Reaktor ist 9 m hoch. Der Reaktionsturm hat einen Durchmesser von 1,43 m bzw. 3,6 m im Precipitationsbereich.

Vor der Installation der Phosnix Anlage erreichte die P-Konzentration im Ablauf der Kläranlage Spitzenwerte von 1,8 mg p/l, obwohl grosse Mengen von Polyaluminiumchlorid zur Phosphorelimination dosiert wurden. Im Betrieb mit der Phosnix Anlage werden durchschnittliche Ablaufwerte von 0,3–0,6 mg P/l konstant eingehalten.

Die MAP Kristalle sind ein direkt verwertbarer, nahezu schwermetallfreier Dünger, der in Japan um rund 250.– EUR pro Tonne an die Düngemittelindustrie verkauft wird (2001). Das Produkt entspricht einem NP 6–30 (P als P_2O_5) Dünger mit 16 % Mg.

Das Produkt

Tab. 6 > Zusammensetzung des «Phosnix» MAP Düngers

	N	P_2O_5	Mg
Gehalt real	5,67 %	29,53 %	16,18 %

In Japan werden 2 Spezialdünger auf Basis der Phosnix MAP Kristalle verkauft:

- > AGRIYUKI MAP AJIGEN Spezialdünger für köstlichen Reis mit 20 % MAP
- > HIYAKU MAP, Organic Compound No. 8: NPK 8–10–8+4 Mg mit 30 % MAP

Die Düngerhersteller vermarkten das Produkt nicht mit Begriffen wie «Recycling Dünger, Grüner Dünger» oder ähnlich, sondern stellen ausschliesslich die Qualität des Produkts und seine Wirkung auf Spezialkulturen wie Reis, Gemüse, Blumen, usw. in den Vordergrund.

Abb. 29 > MAP Dünger aus dem Kristallisationsreaktor



Abb. 30 > Spezialdünger für Reis mit 20 % MAP



Kontakt

Unitika Ltd., Overseas Division

Osaka Center Bldg., 4-1-3 Kyutaro-cho, Chuo-ku, Osaka, 541-8566 Japan

Tel.: +81 6 6281 5688 Fax: +81 6 6281 5823

E-Mail: info@unitika.co.jp Url: www.unitika.co.jp

4.1.4 Seaborne- und Gifhorn-Verfahren¹⁵

- > Verfahrenstyp: Fällungsverfahren
- > Produkt: MAP (Struvit) als feuchtes Pulver
- > Standort: Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination

Das Verfahren ist ein Produkt der Seaborne EPM AG – Engineering & Projectmanagement in Zusammenarbeit mit Seaborne ERL GmbH – Environmental Research Laboratory. Das Unternehmen wurde 1993 gegründet und widmet sich der Forschung und Entwicklung im Bereich Biomasseaufbereitung.

Neben der Entwicklungs- und Forschungstätigkeit richtet das Unternehmen sein Augenmerk auf die verfahrenstechnische Umsetzung der im Labor entwickelten Prozesse. Im Jahr 2000 wurde mit finanzieller Unterstützung des Landes Schleswig-Holstein eine Versuchsanlage in Owschlag (Deutschland) in Betrieb genommen. Dort werden die Seaborne-Prozesse im Verbund mit einer Biogasanlage in einer anwendungsnahen Dimension vorgestellt.

Die Seaborne-Technologie ermöglicht eine Rückgewinnung der Nähr- und Wertstoffe aus dem Abfall im Sinne von Kreislaufwirtschaft und Ressourcenschonung. Das Prinzip: Zerlegung der Biomasse in Einzelkomponenten mit Hilfe chemischer Prozesse und Herstellung von Produkten, die entweder gefahrlos in den Naturkreislauf entlassen werden oder als Wertstoffe in den Wirtschaftskreislauf eingehen. Die Anwendung und Verknüpfung unterschiedlicher Verfahrensschritte, aufbauend auf der anaeroben Fermentation, ermöglichen eine umweltverträgliche, aber auch wirtschaftlich sinnvolle Aufbereitung.

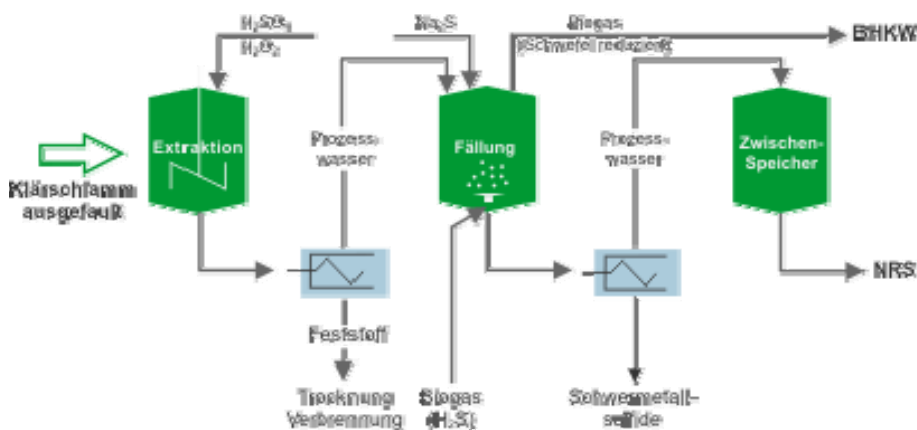
Das Verfahren besteht aus drei miteinander verbundenen Modulen:

- > Das erste Modul besteht im Wesentlichen aus einem Vergärungsreaktor, in dem die anaerobe Schlammbehandlung stattfindet. Angeschlossen an den Reaktor ist ein Blockheizkraftwerk, das der Energiegewinnung und -erzeugung dient und in dem die Verfahrensschritte der Biogasreinigung (RGU = Regenerative Gas Upgrading) integriert sind. Das System zur Biogasreinigung hat die Seaborne EPM AG in Zusammenarbeit mit MTU CFC Solutions GmbH, dem Hersteller der Karbonat-Brennstoffzelle «Hot Module», entwickelt. Das Verfahren reduziert Schwefelwasserstoff und Siloxane in einem nasschemischen Verfahren und verdichtet das Gas zur Überwindung der Strömungswiderstände in Prozessfiltern und in der Brennstoffzelle.
- > Das zweite ist das so genannte ROHM Modul (Removal of Heavy Metals), wo die Aufbereitung des Substrates aus der Fermentation startet. Die Extraktion der Schwermetalle und Nährstoffe aus der Festsubstanz erfolgt durch Ansäuerung und Zugabe von reaktivem Sauerstoff. Die restlichen Feststoffe werden vom Prozesswasser abgetrennt. Sie werden getrocknet und als Brennstoff genutzt. Die Flüssigphase wird weiter behandelt. Biogas wird durch den Prozessbehälter geleitet. Der

¹⁵ www.seaborne-epm.de, Müller, J., 2007

Schwefelwasserstoff des Biogases reagiert mit den Schwermetallionen in der Flüssigkeit zu Schwermetallsulfiden. Diese fallen aus der Flüssigkeit aus und werden abgetrennt.

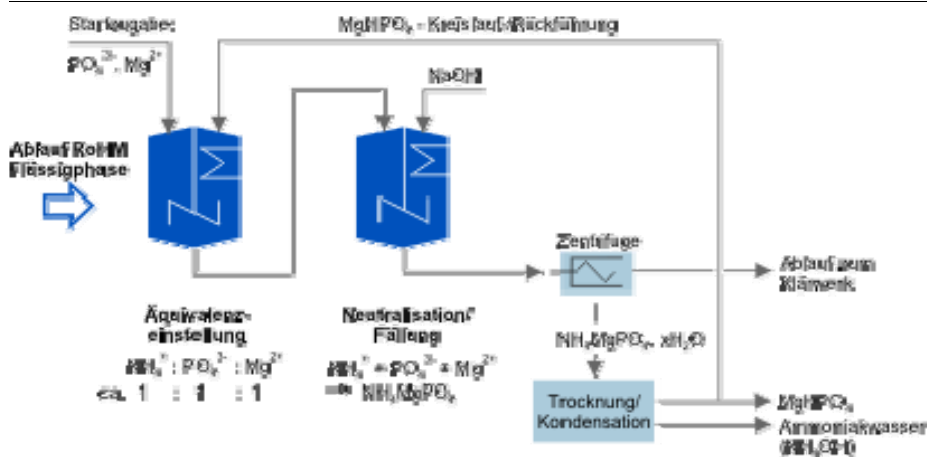
Abb. 31 > Verfahrensschema des ROHM-Moduls



Quelle: www.seaborne-epm.de

- > Das dritte Modul ist der so genannte NRS Prozess (Nitrogen Recycling System). In der ersten Stufe des NRS-Prozesses wird ein bestimmtes Molverhältnis von Ammonium, Phosphat und einem zweiwertigen Metall, z.B. Magnesium, eingestellt. Durch Anhebung des pH-Wertes fällt Ammonium-Metall-Phosphat aus. Das Fällungsprodukt wird mittels Zentrifuge von der Flüssigkeit abgetrennt. Durch Trocknung wird der «Rohdünger» in die Bestandteile Ammoniak und Metallphosphat zerlegt. Ein Teil der Metallphosphat-Verbindung wird im Kreislauf geführt. Der übrige Teil kann direkt als Phosphordünger oder als Düngerrohstoff verwendet werden. Aus den Brüden der Trocknung wird durch Kondensation Ammoniakwasser hergestellt.

Abb. 32 > Verfahrensschema des NRS Moduls



Quelle: www.seaborne-epm.de

Am Ende des Prozesses verbleiben ein Dünger, Wasser, das die Einleitanforderungen erfüllt, elektrische und thermische Energie sowie abgetrennte Schwermetalle. Die Schwermetalle können nach Aussage der Firma zu über 95 % in industriellen Prozessen eingesetzt werden.

Eine grosstechnische Anlage wurde 2007 mit einem Investitionsaufwand von knapp 8 MEUR (davon knapp 4 MEUR für Anlagen und Ausrüstungen) auf der Kläranlage Gifhorn in Niedersachsen in Betrieb genommen. Nach einer detaillierten Kostenbetrachtung entfiel bei dieser Umsetzung ein Teil der ursprünglichen Seaborne-Technologie. Dies betrifft insbesondere die Produktion von Calciumchlorid und die Stickstoffelimination, die statt im Wege einer Trocknung und Entgasung des MAP durch eine Strippung erfolgt. Die wichtigsten Bestandteile des Seaborne-Verfahrens wie die Schwermetallabtrennung und das Nährstoffrecycling bleiben aber erhalten (Müller J. 2007).

Das vereinfachte Verfahrensschema ist in der Abbildung weiter unten dargestellt. Der thermophil fermentierte Klärschlamm wird mittels Seaborne-Technologie aufgeschlossen. Die enthaltenen Schwermetalle werden ausgeschleust und die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor in Form von einem verwertbaren, schadstofffreien Dünger zurück gewonnen. In diesem Prozess wird der Schwefel weitgehend aus dem Biogas entfernt. Es kann daher unbedenklich in einem BHKW verstromt werden.

Zwischenbewertung des Projekt begleitenden Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover (ISAH)

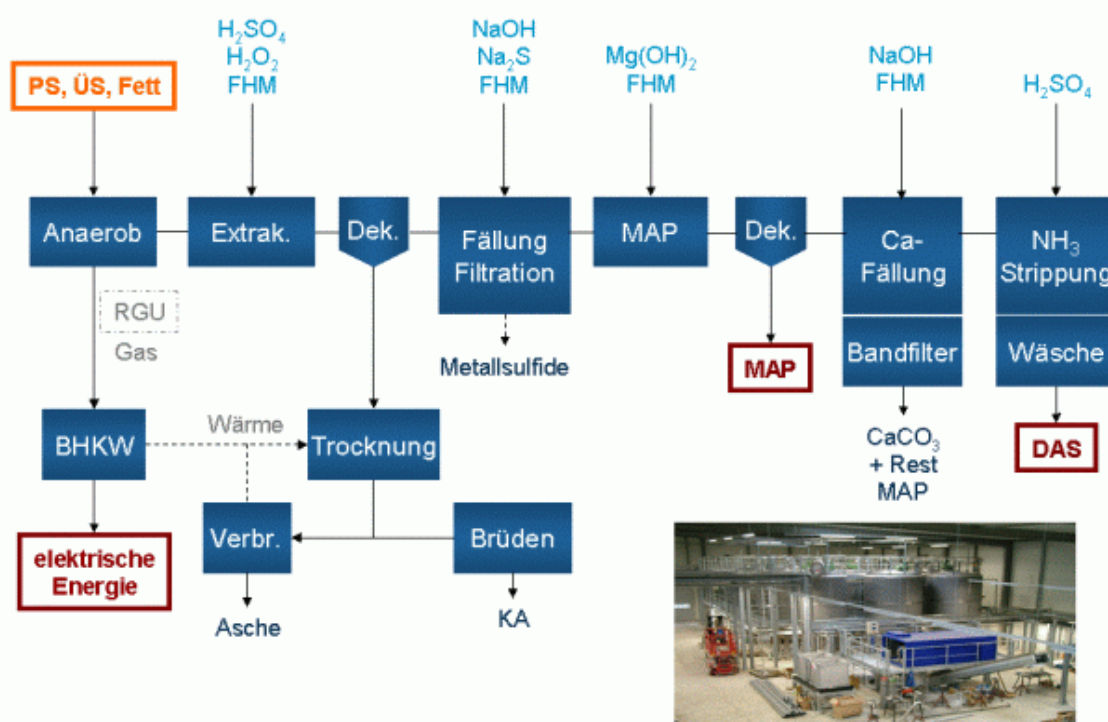
Das Seaborne-Verfahren kann unter Umständen als eine ökologisch günstige Variante bewertet werden. Drei gestellte Probleme (Phosphor, Energie und Schwermetalle) können zum Teil gelöst werden:

- > P-Rückgewinnung ca. 30 000 kg je 100 000 E/a
- > Energie ca. 2 Mio. kWh je 100 000 E/a
- > Schwermetallentfrachtung der Schlämme, so dass eine landwirtschaftliche Verwertung verbessert werden kann oder alternativ die Verbrennung zur weiteren Energienutzung.

Eine weitere Anwendung des Seaborne-Verfahrens auf anderen Kläranlagen, sowohl bundesweit, als auch international, sollte an die individuellen Situationen (Substratquelle, Klärschlammeigenschaften usw.) angepasst werden.¹⁶

¹⁶ www.isah.uni-hannover.de/pages/forschung/Naehrstoff/seaborne.shtml

Abb. 33 > Verfahrensschema des modifizierten Seaborne Verfahrens der Kläranlage Gifhorn



Quelle: ISAH, Leibnitz Universität Hannover, 2008

Erfahrungen mit der MAP-Gewinnung aus Klärschlamm nach dem modifizierten Verfahren der Fa. Seaborne auf der Kläranlage Gifhorn¹⁷

Das insgesamt sehr komplexe Verfahren der Fa. Seaborne zur Nährstoffrückgewinnung aus organischen Stoffen musste für den Betrieb der Kläranlage Gifhorn aus vielen Gründen nicht nur bereits in der Planungsphase, sondern auch nach seiner Inbetriebnahme im Dezember 2005 teilweise erheblich modifiziert werden (Anmerkung des Autors: die Anlage wurde 2007 offiziell in Betrieb genommen, lief aber schon 2 Jahre im Probetrieb).

Bevor es in die eigentliche Nährstoffrückgewinnung geht, musste die «alte» Schlammbehandlung modifiziert werden. Neben diversen Modernisierungen von Umwälzanlagen und Heizsystemen, sowie der Installation eines weiteren Blockheizkraftwerkes, wurden vor allem im Bereich des Überschussschlammes, nach der maschinellen Eindickung, ein ebenfalls neuartiger, chemisch/thermischer Zellaufschluss und eine Fettanahme- und Aufbereitungsstation vor die Faulstufe gesetzt. Diese Massnahmen sollen der wesentlichen Steigerung der Energieausbeuten aus der Faulstufe dienen, denn es war bereits in der Planungsphase klar, dass die Kosten der Nährstoffrückgewinnung

¹⁷ Bayerle N. 2007, im Anhang 2, Texte 25/07 Umweltbundesamt Dessau, Deutschland

durch den erforderlichen Einsatz von diversen Betriebs- und Hilfsstoffen erheblich teurer werden würden als die bisherige landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Dies kann nur durch die Steigerung der Energieeffizienz der Faulstufe kompensiert werden.

Ca. 110 m³ Rohschlamm fallen pro Tag aus der Faulstufe an, die der Nährstoffrückgewinnung zugeführt werden. Die Faulstufe wird mesophil betrieben (vorbereitet für einen evtl. späteren thermophilen Betrieb). Der TSG (Trockensubstanzgehalt) liegt zwischen 1,5 und 2 %. Die Nährstoffrückgewinnung besteht heute im Wesentlichen aus 6 Schritten:

In der EXT wird der Rohschlamm zunächst mit H₂SO₄ auf pH 3 eingestellt und mit einer geringen, vorwählbaren Menge H₂O₂ zur weiteren Oxidation versetzt mit gleichzeitiger Verbesserung der Fest-Flüssig-Trennung. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden wird der Schlamm zentrifugiert. Der Feststoff (TSG > 25 %) wird getrocknet und soll verbrannt werden. Die Verbrennung soll Ende September 2007 in Betrieb gehen. Das Zentrat wird über ein 80-µm- Bandfilter geleitet, um noch Restorganik herauszuholen. Von dem ursprünglichen Ziel, den Schlamm auf pH 2 einzustellen musste zunächst abgegangen werden, da sich bei diesen pH-Werten die Fest-Flüssig-Trennung mit Zentrifuge als sehr schwierig herausgestellt hat. pH 3 lässt sich mit einer Monoflockung noch sehr gut beherrschen. Unter pH 3 ist nur eine Dualflockung möglich. Untersuchungen der Rücklösegrade von Schwermetallen haben zudem ergeben, dass sich einige Schwermetalle auch bei pH 2 kaum bzw. nur unter sehr hohem und unwirtschaftlichem Einsatz von H₂O₂ in Lösung bringen lassen. Eine um 20 % geringere P-Rücklösung ist bei pH 3 gegenüber pH 2 ebenfalls in Kauf zu nehmen, allerdings steigen die Rücklösegrade von Fe und Al von pH 3 zu pH 2 signifikant um bis zu 60 % an.

In der SMF wird zunächst durch Zugabe von NaOH der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Danach wird dem Prozesswasser eine vorwählbare Menge Na₂S zugegeben, was unmittelbar zu einem tiefschwarzen Niederschlag führt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 10 min wird in den Reaktor noch ein kationisches Polymer zugegeben und das Rührwerk abgestellt. Es bildet sich sehr schnell eine grosse Flocke, die sich gut am Reaktorgrund absetzt, allerdings nur wenig scherstabil ist. Der Absatz wird daher nur mit dem hydrostatischen Vordruck des Behälters über ein weiteres 80-µm-Bandfilter geleitet. Der Rest des Prozesswassers wird zur AEE weitergepumpt.

Hier wird durch Zugabe von Mg(OH)₂ das natürliche Defizit von Mg im Verhältnis von Mg: NH₄: PO₄ auf 1: 1: 1 eingestellt. Die erforderliche Menge Mg ergibt sich durch Messung des PO₄-P-Gehaltes im Ablauf des Dekanters der NF 1.

In der NF1 wird zunächst durch die Zugabe von NaOH der pH-Wert auf den für die MAP-Fällung optimalen Bereich von pH 8,7 eingestellt. Die Reaktionszeit nach Erreichen des pH-Wertes beträgt ca. 60 Minuten. Anschliessend wird das Zentrat unter Zugabe eines ebenfalls kationischen Polymers zentrifugiert. Die Polymerzugabe ist erforderlich geworden, weil das MAP ohne Polymer zu sehr schnellem und immer wieder kehrendem Verkleben/Verblocken der Zentrifuge führte. Das hier anfallende

MAP ist in seiner Struktur krümelig, mit einem TSG zwischen 30 und 45 %. Das Zentrat ist klar und hat noch Restgehalte von $\text{PO}_4\text{-P}$ von $< 5 \text{ mg/l}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ zwischen 500 und 700 mg/l.

Diese Stufe ist ganz neu eingeführt worden und befindet sich noch in der Umsetzung/Erprobung. Sie wurde erforderlich, weil das Prozesswasser einen sehr hohen Gehalt an Ca-Ionen und Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) enthält.

Diverse Versuche, das Ca in vorhergehenden Prozessschritten zu beherrschen, sind fehlgeschlagen bzw. haben sich als unwirtschaftlich erwiesen. In der nachfolgenden Nährstofffällung 2 war ein Betrieb länger als 4 Tage nicht möglich, da es sehr schnell zu erheblichen Verblockungen mit CaCO_3 kam. Ab pH 10 fällt CaCO_3 spontan als helle, sehr feine und leichte Flocke aus. Der pH-Wert wird daher schon hier in einem Prozessbehälter und nicht wie ursprünglich betrieben in der NF2 durch die Zugabe von NaOH auf $\text{pH} \geq 10,5$ angehoben. Die Zugabe eines Polymers führt auch hier zur Bildung einer grossen Flocke, die sich ähnlich wie in der SMF sehr gut durch ein 80- μm -Bandfilter aus dem Prozess holen lässt. Es verbleibt ein klares Zentrat.

Die NF2 ist eine bereits bekannte und vielfach bewährte NH_4/NH_3 -Strippung mit anschliessender saurer Wäsche mit H_2SO_4 . Es entsteht Diammoniumsulfat 38 %-ig (DAS) ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) als flüssiger Dünger. Im Ablauf zur Kläranlage sind die Gehalte an $\text{NH}_4\text{-N} < 50 \text{ mg/l}$.

Insgesamt ist der Prozess nach diversen Modifikationen durch das vorhandene Kläranlagenpersonal gut beherrschbar. Aufwändig in der Unterhaltung sind hauptsächlich die pH-Messungen und die Höhenstandsmessungen in den Reaktoren, da es hier häufig zu Ablagerungen und Verklebungen kommt. Über Verbrauchszahlen von Betriebsmitteln und Hilfsstoffen liegen im Moment noch keine endgültigen belastbaren Zahlen vor, da durch die diversen Modifikationen noch kein längerer konstanter Durchlaufbetrieb gefahren werden konnte.

Zurzeit fällt etwa 1 Tonne gewonnenes MAP pro Tag an. Für eine gute Vermarktung wäre ein trocken/pulveriges Material von Vorteil. Auf eine Nachtrocknung und evtl. Pelletierung wurde aber in der Planung aus Kostengründen verzichtet.

Abb. 34 > Klärschlammaufbereitungsanlage Stadt Gifhorn



Kontakt

Seaborne EPM AG, Mooshörner Weg, D-24811 Owschlag, Deutschland

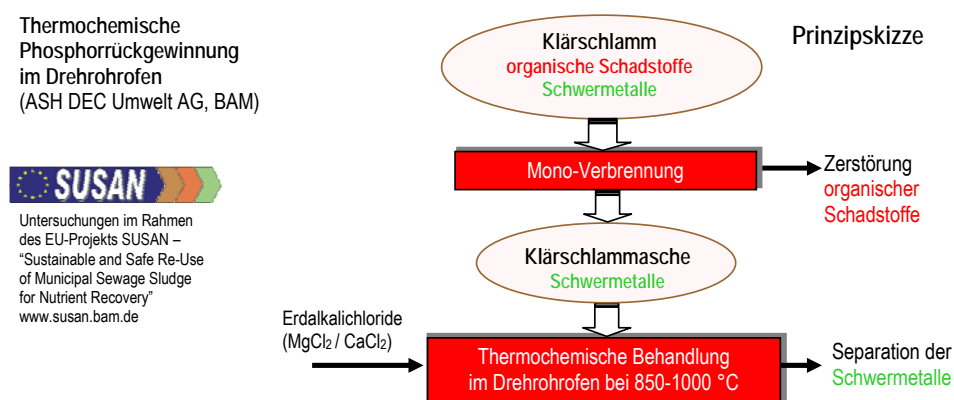
Tel.: +49 (0)4336 99 76 0 Fax: +49 (0)4336 99 76 185

E-Mail: info@seaborne-epm.de Url.: www.seaborne-epm.de

4.1.5 ASH DEC / BAM Verfahren¹⁸

- > Verfahrenstyp: Thermochemisches Verfahren
- > Produkt: Calcium-Magnesium Phosphat als PhosKraft® Granulat
- > Standort: Unabhängig, bevorzugt bei Verbrennungsanlage

Abb. 35 > Schema der thermochemischen Phosphorrückgewinnung nach dem ASH DEC/BAM Verfahren



Bereits um die Jahrhundertwende hat ein leitender Mitarbeiter der ASH DEC Umwelt AG am Paul Scherrer Institut (Villigen, CH) die Grundlagen der chlorierenden Schwermetallabscheidung aus Aschen erforscht und 2002 im Rahmen seiner Dissertation veröffentlicht. Seit Beginn des Jahrhunderts hat die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin) die Wirkungsweise dieser Mechanismen vor allem im Hinblick auf Rückgewinnung von Phosphor und die Abscheidung von Schwermetallen aus Klärschlammaschen erforscht. Seit 2004 arbeiten ASH DEC und BAM gemeinsam an der Erforschung, Entwicklung und industriellen Umsetzung des Verfahrens zur Herstellung von Phosphat-Düngemitteln aus Klärschlammaschen. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeiten wurde im Rahmen des EU-Projekts SUSAN im 6. Rahmenprogramm für Forschung und Entwicklung geleistet.

¹⁸ Hermann L. 2008, Adam C. 2008

[illegible]

Asche wird mit Alkali- und/oder Erdalkalichloriden in einem Intensivmischer homogenisiert und pelletiert. Zusammensetzung und Dosierung der Additive sind ein wesentlicher Parameter, mit dem die in Calcium- und Aluminiumverbindungen vorliegenden Phosphate in lösliche Phosphatverbindungen geführt und die toxischen Stoffe über die Gasphase entfernt werden.

Um ein Düngemittel zu produzieren, das auf die regionalen Bedürfnisse des Marktes, des Bodens und der Kulturpflanzen abgestimmt ist, wird das schwermetallfreie Phosphor- Granulat nach Bedarf mit zusätzlichen Phosphaten und anderen Nährstoffen wie Stickstoff, Kalium, Magnesium und Schwefel angereichert.

Noch während der Laufzeit von SUSAN wurde von ASH DEC eine semi-industrielle Pilotanlage errichtet und im Juni 2008 in Betrieb genommen. Bereits im September 2008 wurden rund 230 Tonnen NPK 20-8-8 Mehrnährstoffdünger bei der LONZA AG in der Schweiz konfektioniert, verkauft und an Landwirte ausgeliefert. Der Dünger wurde ohne jede Reklamation angenommen. Das Produkt wurde 2008 am Julius Kühn

Institut im Topfversuch getestet und für gleich gut befunden als ein handelsüblicher Vergleichsdünger. Weitere NPK Produktionskampagnen sind im Jahr 2009 geplant.

Die Pilotanlage dient der Bewertung der Maschinen- und Anlagentechnik im kontinuierlichen Betrieb, der Optimierung des Verfahrens und der Produktion und dem Verkauf von industriellen Mengen von Düngern, die im Wege des Handels an Landwirte verkauft werden. Nach rund 6-monatiger Betriebszeit zeigen sich 2 Schwachstellen, die bei der Planung der ersten industriellen Anlage berücksichtigt und geändert werden. Zu sensibel und anfällig für Material-Ablagerungen und Anpackungen ist die Asche-Aufbereitung, die in den industriellen Anlagen wesentlich vereinfacht wird. Ebenfalls anfällig für Ablagerungen sind die trockene Abgasreinigung und das System für das Chloridrecycling. Beide Anlagenkomponenten werden in industriellen Anlagen durch Systeme ersetzt, die den Anforderungen besser entsprechen werden.

Abb. 37 > ASH DEC Pilotanlage, Ofen und Kühlschnecken



Abb. 38 > Gewebefilter und saurer Wäscher



Die in Altenstadt (Deutschland) geplante Demonstrationsanlage wird weltweit die erste industrielle Anwendung des thermochemischen Prozesses zur Abscheidung von Schwermetallen aus Klärschlammaschen sein, der gleichzeitig die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors auf nahezu 100 % erhöht. In ihr wird ein Düngemittel hergestellt, das gleichzeitig:

Frei von toxischen Schadstoffen ist

- > Phosphor in gut pflanzenverfügbaren Magnesium-Calcium-Verbindungen enthält
- > Die Mikronährstoffe des Klärschlammes zum Grossteil erhält
- > Die neutralisierende Wirkung des Calciums nutzt
- > Mit herkömmlichen Düngerstreuern ausgebracht werden kann
- > Mit mineralischen Düngemitteln vergleichbare Ertragssteigerungen bewirkt
- > In Österreich bereits seit Mai 2006 als Düngemittel amtlich zugelassen ist
- > In Deutschland ab Dezember 2008 als Düngemittel zugelassen ist.

Die Demonstrationsanlage wird selbstverständlich als Referenzanlage für das Verfahren dienen und Fachbesuchern von öffentlichen Institutionen und Privatunternehmen in vollem Umfang zugänglich sein.

Die Technologie ist in der Schweiz an 2–3 Standorten mit Bezug zu bestehenden Mono-Schlammverbrennungsanlagen einsetzbar. Bei einer weitgehenden Mono-Verbrennung von Klärschlamm in der Schweiz können nahezu 100 % der Phosphatimporte durch erneuerbare Phosphate substituiert werden. Das Verfahren kann darüber hinaus in allen Ländern mit energetischer Klärschlammverwertung in Form von Mono-Verbrennung eingesetzt werden.

Mit der industriellen Umsetzung der hier dargestellten Technologie wird die Schweiz erstmals in der Geschichte über eigene, dezentrale Phosphorressourcen verfügen und die Wertschöpfung der Phosphorgewinnung im Wege technischer Anlagen ins Inland verlagern. Darüber hinaus kann eine weitgehende Unabhängigkeit von natürlichen Rohstoffquellen in entfernten und häufig politisch instabilen Gebieten erreicht werden.

Die Demonstrationsanlage wird über eine, in die Anlagensteuerung integrierte, Tracing- und Trackingfunktion verfügen, mit der der Produktionsverlauf und die eingesetzten Rohstoffe zeitnahe rückverfolgbar sind.

Ausserdem werden die wichtigsten Nährstoff- und Schwermetallströme online gemessen und überwacht. Diese Funktion wird sicherstellen, dass das Produkt aus der Anlage einen konstanten Nährstoffgehalt und konstant niedrige Schwermetallgehalte aufweist.

Im Hinblick auf den Modellcharakter des Verfahrens und der Anlage ist geplant, nach Abschluss der Inbetriebnahme und Aufnahme der Regelbetriebs eine produktionsbegleitende Begutachtung durch die Bundesanstalt für Materialforschung durchführen und deren Ergebnis veröffentlichen zu lassen.

Das Düngemittel, das ASH DEC aus Aschen aus der Verbrennung von Klärschlamm herstellt, wurde unter dem Namen PhosKraft® markenrechtlich geschützt.

In seiner Primärvariante, also unmittelbar nach der thermischen Behandlung, enthält es neben 15–24 % Phosphor (als P_2O_5), 15–25 % Calcium (zum Teil basisch wirksam), 15–25 % Silizium, 5 % Magnesium, in geringeren Konzentrationen Kalium, Natrium und Schwefel, sowie zahlreiche weitere Spurenelemente. Ein Teil dieser Stoffe und damit auch die Bildung der erwünschten Phosphatphasen, kann über die als Reaktionspartner aufgegebenen Additive gesteuert werden. Während das Verfahren primär zur Abscheidung der Schwermetalle entwickelt wurde, wirkt es symbiotisch noch auf einer zweiten Ebene: die Phosphatphasen werden von schwer pflanzenverfügbaren chemischen Bindungen zu leichter löslichen und damit für die Pflanzen besser aufnehmbaren Bindungen hin verschoben. Das Produkt enthält im Wesentlichen Magnesium- und Calcium-Phosphate. Die Reaktionsprodukte sind verschiedenen Temperaturbereichen zuzuordnen und wurden mittels Röntgendiffraktometrie identifiziert. Die Löslichkeit des Phosphors in 2 %iger Zitronensäure (ein Indikator für die Pflanzenverfügbarkeit)

wird von 30–50 % in den Ausgangsaschen auf 80–100 % in den thermochemisch behandelten Pellets angehoben.

Das Primärprodukt kann direkt als P-Dünger verkauft oder zu Mehrnährstoffdüngern (NP, PK oder NPK) weiterverarbeitet werden. Dabei bilden sich zum Teil sogar wasserlösliche, schnell wirkende Phosphatverbindungen wie Ammoniumphosphat.

Die Entwicklung und Optimierung des Düngers wird in erster Linie in Kooperation mit dem Institut für Pflanzenernährung an der ETH Zürich im Rahmen des Projekts «PHOSKRAFT» vorangetrieben. Nach ausgedehnten Analysen und Topfversuchen in den Jahren 2007 und 2008 stehen 2009 weitere Topfversuche und ein Feldversuch auf dem Programm. Das Team der ETH unter der Führung von Prof. Emmanuel Frossard arbeitet als einziges Universitätsinstitut in Europa mit Radioisotopen zur genauen Verfolgung der Nährstoffwege und hat bereits zur Halbzeit des Projekts extrem wertvolle Beiträge zum Verständnis der Mechanismen im System Boden, Pflanzen und Dünger geliefert. Der Verband der Betriebsleiter und Betreiber Schweizerischer Abfallbehandlungsanlagen (VBSA) als Konsortialmitglied und das BAFU als Beobachter sorgen für die optimale Integration des Projekts in das wirtschaftliche und gesetzliche Umfeld der Schweiz.

Abb. 39 > PhosKraft® NPK 20-8-8 +3S Mehrnährstoffdünger, chlorfrei



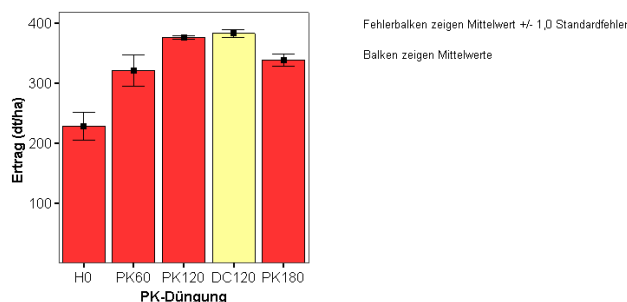
NO ₃ -N	10 %
NH ₄ -N	10 %
P ₂ O ₅ gesamt	8 %
K ₂ O wasserlöslich	8 %

P ₂ O ₅ Löslichkeiten:	
Wasser	2 %
Neutral-Ammoncitrat	6 %
Zitronensäure	8 %

Die ausgezeichnete Ertragswirkung von PhosKraft® ist bereits in 5 unabhängigen Topfversuchen mit Raygrass, Sommerweizen, Mais und Raps bestätigt worden. Die österreichische Agentur für Ernährungssicherheit AGES hat 2007 einen Feldversuch mit Kartoffeln und 2008 mit Roggen mit überzeugenden Ergebnissen durchgeführt. Neben den weiter oben bereits erwähnten Arbeiten an der ETH Zürich laufen weitere Topf- und Feldversuche in Österreich, Deutschland, den Niederlanden und Russland.

Abb. 40 > Feldversuch mit Kartoffeln in Schönfeld (Österreich)**Abb. 41** > Feldversuch mit Kartoffeln im Jahr 2007

PhosKraft® PK 12–20 bringt gleichen Ertrag wie PK Dünger (DC) des Marktführers



Quelle: wpa Beratende Ingenieure und Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit

Im «SUSYPHOS Sustainable Symbiotic Phosphorus Fertiliser Production from two Renewable Materials» genannten Eurostars Projekt entwickeln ASH DEC und BAM in einem Konsortium die Nutzung von nährstoffreichen Ersatzbrennstoffen wie Klärschlamm-trockengranulat und Tiermehl zur Energiebereitstellung im Prozess. Ziel ist die weitgehend CO₂ neutrale Prozessführung bei gleichzeitiger Phosphor-Anreicherung des Produkts.

Im Rahmen des Projekts «Urban Mining» als Vienna Spot of Excellence wird an der Technischen Universität Wien insbesondere die Frage nach der optimalen Reaktorlösung für das Verfahren behandelt. Schwerpunktmässig wird dabei das Potential von Wirbelschichtreaktoren als zukünftige Alternative zum Drehrohrföfen untersucht und eine nachhaltige Lösung für die Verbrennungsrückstände der Stadt Wien entwickelt. Das Projekt wird von den Wiener Magistratsabteilungen für Abfall und Umwelt begleitet.

Um für zukünftige Anforderungen gerüstet zu sein und das Verfahren auch auf andere Anwendungen, als die Herstellung von Düngemitteln, ausdehnen zu können, laufen auch noch Versuche zur Wiedergewinnung der Metalle, insbesondere Kupfer und Zink. Geprüft werden dazu die Fällung der Schwermetalle mit den klassischen, nasschemischen Verfahren und die selektive Extraktion von einzelnen Metallen mit organischen Extraktionsmitteln wie z. B. LIX 984.

Das Geschäftsmodell von ASH DEC ist die Rückgewinnung von Phosphor und die Vermarktung von daraus produzierten P- oder Mehrnährstoffdüngern. Die Schlammverbrennungsanlage ist in der Regel Standortpartner und Rohstofflieferant. Mit der Lieferung wird ein Entsorgungsbeitrag verbunden, der unter den langjährigen Entsorgungskosten liegt.

Die Anlage wird von einer Projektgesellschaft errichtet und betrieben. Die Betreiber der Schlammverbrennungsanlage werden eingeladen, sich an der Anlageninvestition von 12–20 MEUR zu beteiligen. Wird das nicht gewünscht, investiert ASH DEC. Je nach Produktmix erwirtschaftet die Anlage Jahreserlöse von 4–12 MEUR und amortisiert sich in 3,5–6 Jahren. Die Produktionskosten liegen deutlich über jenen von Rohphosphat. Da PhosKraft® als hochwertiger Dünger vermarktet wird, entsprechen die Verkaufspreise vergleichbaren Handelsdüngern.

Kontakt

ASH DEC Umwelt AG

A-1210 Wien, Donaufelderstrasse 101/4/5, Österreich

Tel.: +43 1 734 46 40 Fax: +43 1 734 46 40 20

E-Mail: office@ashdec.com Url.: www.ashdec.com

Artho-Biovis

CH-8832 Wollerau, Schollenmatt 2, Schweiz

Tel.: +41 (44) 784 50 01 Fax: +41 (44) 784 31 24

E-Mail: info@artho-biovis.ch Url.: www.artho-biovis.ch

4.2

Verfahren nach grosstechnischem oder Pilotbetrieb, die mangels Wirtschaftlichkeit und/oder wegen technischer Mängel (teilweise) wieder eingestellt wurden

Die in dieser Gruppe zusammengefassten Verfahren erfüllen, mit einer Ausnahme, die Aufgabe des Phosphor-Recyclings überhaupt nicht (mehr) wie CAMBI, KemiCond® und BioCon® oder nur mangelhaft wie Phostrip. Lediglich das schwedische Aqua Reci Verfahren wird im Web-Auftritt des Anbieters Feralco aktiv und vollständig angeboten.

Das Phostrip Verfahren hat bereits eine sehr lange Geschichte. Es ist kein Phosphor-Rückgewinnungsverfahren im eigentlichen Sinn, sondern eine Variante der Bio-P Phosphor-Elimination im Nebenstrom mit gutem Potential zur P-Rücklösung. In Europa sind viele Anlagen ausser Betrieb genommen. Die Betreiber berichten von Problemen im Betrieb und von einer unzureichenden P-Elimination, die trotz Bio-P einen relativ hohen Einsatz von chemischen Fällmitteln erforderlich macht.

Ebenfalls schon einige Jahre Entwicklung hinter sich hat das Verfahren der Kläranlage Treviso (Italien). Dennoch ist der Prozess offenbar immer noch nicht reif für einen Einsatz im Dauerbetrieb auf Kläranlagen. Zum Unterschied vom Phostrip Verfahren laufen an diesem Verfahren weitere Entwicklungen.

Es ist wahrscheinlich kein Zufall, dass mehrere dieser Verfahren ihren Ursprung in Skandinavien haben. Schweden hat schon in den 1990er Jahren Phosphor-Recycling als politisches und gesellschaftliches Ziel formuliert und die entsprechende Verfahrensentwicklung gefördert. Am Stockholmer Royal Institute of Technology hat sich ein Kompetenzzentrum für Phosphor-Rückgewinnung entwickelt. Unternehmen in Dänemark, Schweden und Norwegen haben Verfahren entwickelt, die allesamt den Weg in eine Pilotierung gefunden haben. Aber alle Versuche einer grosstechnischen Implementierung blieben in der Planungsphase stecken, nachdem kein Verfahren eine Aussicht auf Kostenneutralität bieten konnte.

Wie es scheint, hat die schwedische Regierung daraufhin die Ziele zurückgeschraubt und propagiert heute wieder die landwirtschaftliche Verwertung der Klärschlämme, wenn auch unter Anwendung strenger Qualitäts- und Sicherheitskriterien. Der Erfolg ist bescheiden, denn insbesondere schwedische Landwirte lehnen schon seit Jahren die Ausbringung von Klärschlamm auf den Feldern ab – die tatsächliche Verwertungsquote liegt weit unter dem europäischen Durchschnitt. Es gibt eine Reihe von Abwasserverbänden, die sich weiterhin mit Verfahren und alternativen Entsorgungswegen befasst, wie die mehrfach zitierte Studie von Robertsson (Robertsson E. 2008) beweist. Diese Studie suggeriert auch, dass alle genannten Verfahren tatsächlich am Markt verfügbar wären, wofür oft keine Hinweise in den Internet-Auftritten der anbietenden Unternehmen existieren.

Die Verfahren repräsentieren verschiedene, teilweise singuläre Prozessansätze. Da ist das von Feralco angebotene Aqua Reci Verfahren auf Basis der Wasseroxidation im

überkritischen Bereich, das frischen oder fermentierten Klärschlamm behandelt und Phosphor aus den wenig stabilen Rückständen der Oxidation durch alkalischen Aufschluss gewinnt.

Kemira ist gleich mit zwei Entwicklungen präsent. KREPRO und KEMICOND. Mit KREPRO gewinnt man ein Eisenphosphat aus Faulschlamm, das wenig Anklang am Markt gefunden hat. KEMICOND wird heute als Verfahren zur Reduktion der Schlammmenge beworben. CAMBI ist als reines – und international erfolgreiches – Schlammbehandlungsverfahren präsent, dessen norwegischer Entwickler keinen Hinweis auf P-Rückgewinnung in seinen Werbebotschaften liefert.

Das dänische BioCon Verfahren ist schliesslich ein Aschenbehandlungsverfahren, das mit Ionenaustauschern Phosphorsäure gewinnt. Dieses Verfahren, das heute unter dem Dach von Veolia Water angeboten wird, beschränkt sich gegenwärtig auf die Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm. Die bereits zitierte Studie (Robertsson E. 2008) kommt zu dem Ergebnis, dass die Trocknung und Verbrennung des BioCon Verfahrens, kombiniert mit der direkten Ausbringung der Asche (ohne weitere Behandlung), eine empfehlenswerte Option für die Kläranlage wäre, wobei der Einsatz der Asche als Walddünger untersucht wird. Die damit verbundene, erhöhte Belastung mit Schwermetallen (teilweise über den Grenzwerten) und die schlechte Verfügbarkeit der Aschen erwähnt der Autor zwar, geht aber nicht darauf ein, ob seine Empfehlung überhaupt gesetzlich zulässig wäre.

Mit Ausnahme der BioCon Entwickler, haben die skandinavischen Unternehmen offenbar zu wenig auf das Ergebnis ihrer Prozesse geachtet. Weder das Hydroxylapatit aus dem Aqua Reci Prozess, noch das Eisenphosphat aus dem KREPRO Verfahren sind direkt marktfähige Produkte. Ein Recyclingprodukt, das direkt auf die Substitution von Rohphosphat abzielt, hat aber von vornherein nur geringe kommerzielle Chancen.

Obwohl, mit Ausnahme des Verfahrens der Kläranlage Treviso, alle nachstehend vorgestellten Verfahren von Unternehmen vertreten werden, kann keines als unmittelbar marktfähig im Hinblick auf die Rückgewinnung von Phosphor anerkannt werden.

Entwicklungspotential ist beim Aqua Reci- und beim BioCon® Verfahren zu sehen, auch wenn gegenwärtig keine Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten der Anbieter sichtbar sind.

Beim Verfahren der Kläranlage Treviso ist zwar eine Weiterentwicklung erkennbar, doch ist nicht abzusehen, ob und wann dieses Verfahren tatsächlich marktreif wird.

CAMBI und Kemira zeigen, dass gerade potente Unternehmen von der weiteren Erforschung der Phosphor-Rückgewinnung Abstand nehmen, wenn mangels politischen und gesellschaftlichen Drucks die Absatzchancen nicht gesichert sind. Sie geben sich daher mit «halben» aber gesellschaftlich akzeptierten Lösungen zufrieden und machen damit ein gutes Geschäft.

4.2.1 Phostrip Verfahren¹⁹

Das Phostrip Verfahren wurde bereits in den Siebzigerjahren von Levin et al. in den USA entwickelt und dort auch in 14 Anlagen zwischen 17 000 EW (Seneca Falls, NY) und 700 000 EW (Reno, NV) technisch angewendet. Die Anlagen waren aber noch nicht auf Nitrifikation ausgelegt, womit die Bedingungen für diese Anlagen deutlich anders waren als heute in Europa.

Über verschiedene Lizenznehmer (Foster Wheeler Italiana, Phostrip Abwassertechnik GmbH, Deutschland und TETRA Europe) wurde das Verfahren auch in Europa eingeführt, und in diesem Zuge 9 Anlagen in Italien und 2 Anlagen in Deutschland (Darmstadt Eberstadt, Darmstadt Zentralkläranlage) und 4 Anlagen in Österreich errichtet.

Das Phostrip Verfahren stellt eine Variante der Bio-P-Verfahren dar, wobei der wesentliche Unterschied zu den üblichen Verfahren darin besteht, dass die Anaerobzone in den Nebenstrom, d. h. in den Rücklaufschlammkreislauf, verlegt wird. Damit erreicht man verschiedene Vorteile gegenüber dem Betrieb einer Anaerobzone im Hauptstrom:

- > man ist von Zulaufschwankungen zur Kläranlage unabhängig,
- > man kann bei gleichem Volumen mehr Biomasse ansprechen, und damit mehr Organismen einen Selektionsvorteil bieten
- > es kann somit mehr organische Säure vergärt werden, da die Menge an gebildeten organischen Säuren eine Funktion des gesamten TS in der Anaerobzone ist.

Als weitere Verbesserung wird die Aufenthaltszeit der Mikroorganismen von der rein hydraulischen Aufenthaltszeit durch einen Sedimentationsvorgang bewusst entkoppelt, womit bei viel geringerem Volumen die zehnfache anaerobe Kontaktzeit im Vergleich zu den Hauptstromverfahren möglich wird.

Kern des Verfahrens ist das so genannte Stripperbecken, welches in Form und Funktion einem herkömmlichen Schlammmeindicker, wie er für die Voreindickung von Überschussschlamm verwendet wird, entspricht (Abb. 32). In diesem Stripperbecken erfolgt

- > eine Trennung von Schlamm und Abwasser durch Sedimentation und damit eine Entkoppelung der Aufenthaltszeit der Mikroorganismen von der rein hydraulischen Aufenthaltszeit
- > eine Eindickung des Schlammes auf bis zu 4 % TS (gemessen auf der Anlage Hofkirchen – Oberösterreich)
- > die eigentliche anaerobe Lagerung des Schlammes bis zu maximal 14 Stunden
- > die Hydrolyse von partikulärem CSB oder Belebtschlamm zu leicht abbaubarem kurzkettigen organischen Substrat, das für die vermehrte Bio-P bzw. für die Denitrifikation des Restnitrates im Rücklaufschlamm essentiell ist
- > die P-Rücklösung

¹⁹ Kaschka E. & Donnert D. 2003

Durch die Eindickung des Schlammes kann einer so grossen Menge von Mikroorganismen ein Selektionsvorteil geschaffen werden, dass es nicht nötig ist, den gesamten Rücklaufschlammstrom durch den Stripper zu leiten. In der Praxis werden je nach Randbedingungen nur 20–45 % des Rücklaufschlammes über den so genannten Nebenstrom in den Stripper geleitet. Damit kann ein erheblicher Anteil an Beckenvolumen für die Anaerobphase eingespart werden.

Durch die Verlagerung des Prozesses in den Rücklaufschlamm-Strom ist der Prozess auch völlig unabhängig von

- > der Abwassertemperatur im Zulauf
- > von Schwankungen der Zulaufmenge
- > von geringfügigen Schwankungen im CSB:P Verhältnis
- > vom CSB: $\text{NH}_4\text{-N}$ Verhältnis des Zulaufs
- > vom Gehalt an org. Säuren im Zulauf

Diese Vorteile wurden durch die Ergebnisse des (Verbundforschungsvorhabens 1996), durchgeführt vom Fraunhofer Institut Karlsruhe, der Gesamthochschule Kassel und der Universität Stuttgart an der Phostrip Anlage Darmstadt-Eberstadt belegt.

Die im Stripperbecken anaerob gelagerten Mikroorganismen geben nun im Stripper unter Aufnahme von organischen Säuren Phosphat ab, bevor sie über den Stripperbodenablauf wieder in die Biologie zur P-Aufnahme zurückgelangen.

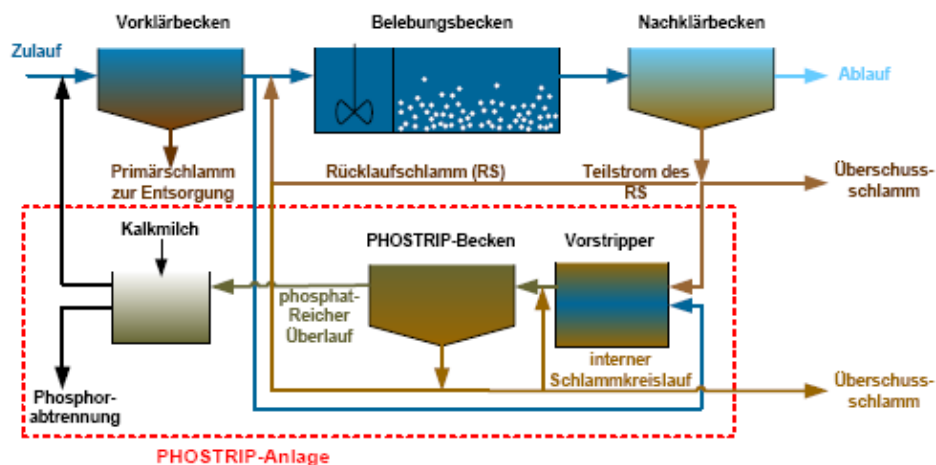
Um einem eventuell erhöhten Nitratreintrag aus dem Rücklaufschlamm entgegenzuwirken, ist dem Stripper ein Denitrifikationsreaktor, der Vorstripper, vorgeschaltet. Bei einer Aufenthaltszeit von 30 bis 60 Minuten in diesem Vorstripper können eventuelle Nitratschüsse abgefangen werden. Da im Rücklaufschlamm kein für die Denitrifikation verwertbarer Kohlenstoff mehr enthalten ist, werden gezielt die im Stripper produzierten organischen Säuren über die so genannte Interne BSB Zufuhr zugeleitet.

In der Schlamm-Wasser-Phase am Stripperboden wurden Konzentrationen bis zu 50 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ und bis zu 80 mg/l SA gemessen. Mit der Strippertiefe nimmt diese Konzentration aber nach oben hin ab. Um einerseits die organischen Säuren über das ganze Volumen zu verteilen und andererseits einen Teil des rückgelösten Phosphates in den Klarwasserüberlauf des Strippers zu fördern, wird der Schlamm am Stripperboden rezirkuliert und so der Phosphor und die organischen Säuren ausgewaschen. Dieser Waschstrom wird als Interne Rezirkulation bezeichnet. Die Interne Rezirkulation kann unter bestimmten Voraussetzungen auch gemeinsam mit der Internen BSB Zufuhr über den Vorstripper geführt werden.

Sowohl die Ergebnisse der Arbeit von (Annegg 1996) auf der Anlage Schalchen als auch die Ergebnisse des (Verbundforschungsvorhabens 1996) bestätigten, dass die für die vermehrte Bio-P erforderlichen organischen Säuren in ausreichender Menge im Stripper selbst hydrolysiert werden. Eine Zudosierung von externem Substrat konnte bei allen Untersuchungen keine Verbesserung der P-Elimination mehr bewirken.

Da der Erfolg einer Bio-P-Anlage primär vom gegebenen Nährstoffverhältnis des Abwassers abhängt und in Österreich in der Regel Grenzwerte von 1 mg/l P_{ges} und 0,8 mg/l PO₄-P einzuhalten sind, wird das bei der Schlammeindickung im Stripper gebildete und über den so genannten Stripperüberlauf abgezogene Klarwasser einer Fällung unterzogen. Da dieser Stripperüberlauf im Vergleich zum Zulauf einer Kläranlage eine sehr geringe hydraulische Fracht darstellt (10–30 % des Kläranlagenzulaufes), aber ca. 50 % des im Stripper rückgelösten Phosphates transportiert, ergeben sich in diesem Volumenstrom hohe P-Konzentrationen (unter bestimmten Voraussetzungen bis zu 50 mg/l PO₄-P im Dauerbetrieb).

Abb. 42 > Verfahrensschema des Phostrip Verfahrens



Quelle: nach Bartl & Elster 1992

Die Phostrip Anlage auf der Kläranlage Darmstadt-Eberstadt wurde 1992 als erste Anlage in Europa nach dem erweiterten Phostrip Verfahren (mit Vorstripper) in Betrieb genommen. Die Anlage ist auf 50 000 EW bemessen, es wurden aber Sicherheitszuschläge einkalkuliert, da noch kaum Erfahrungen mit dem Verfahren bei gleichzeitiger Stickstoffentfernung vorlagen. Tatsächlich liegt die Belastung der Kläranlage bei nur 23 000–25 000 EW, womit von den zwei Strassen der Anlage immer nur eine in Betrieb war. Die Ablaufwerte wurden verlässlich eingehalten, der Bio-P-Anteil der Gesamteliminationsleistung der Anlage lag bei 75 %. Die Anlage wurde 1999 aufgrund betrieblicher Schwierigkeiten (vor allem extrem hoher Schlammindex, Schwierigkeiten bei der Stickstoffelimination in der Belebung) ausser Betrieb genommen. Mittelfristig ist daran gedacht, die Anlage wieder in Betrieb zu nehmen (Bartl 2002).

Die Phostrip Anlage des Zentralklärwerks Darmstadt ging 1997 in Betrieb, wurde jedoch ebenfalls 1999 auf Grund von Schlammindex-Problemen ausser Betrieb genommen (Bartl 2002). Auch hier ist mittelfristig an eine Wiederinbetriebnahme gedacht.

Anmerkung: Die Phostrip Anlage Wallern (Österreich) hat das Verfahren ebenfalls eingestellt. Laut Aussage des Managers hat das Verfahren nicht funktioniert. Nach der Abschaltung gab es nicht einmal einen Anstieg beim Fällmittelverbrauch – eine chemische Fällung war immer zusätzlich zu Phostrip erforderlich.

Im Lieferprogramm hat das Phostrip Verfahren nach Angaben im Internet-Auftritt noch ein deutsches Unternehmen:

Multi Umwelttechnologie AG, Zschorlauer Strasse 56, D-08280 Aue/Sachsen

Telefon: +49 3771 24 67 55 Fax: +49 3771 24 67 51

E-Mail: info@mutag.de Url: www.mutag.de

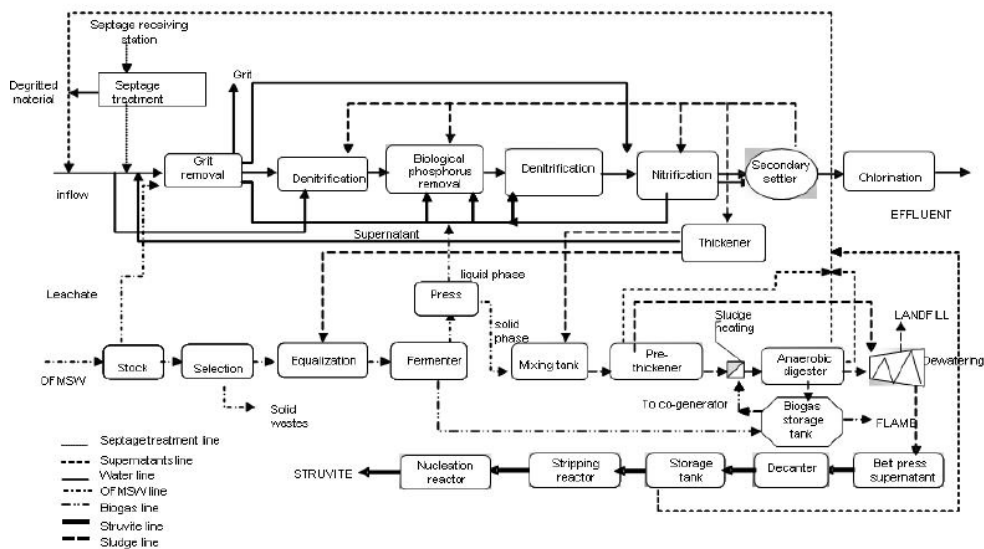
4.2.2 MAP Kristallisation auf der Kläranlage Treviso, Italien²⁰

Die Pilotanlage zur MAP-Fällung auf der Kläranlage Treviso (Region Veneto, Italien) wurde im Zuge einer Erweiterung der Anlage zur Behandlung von Abwasser für 70 000 EW eingerichtet. Die Anlage ist eine von insgesamt 7 Bio-P Anlagen in Italien.

Die Pilotanlage hat das Ziel, Phosphor aus dem Schlammwasser nach der Entwässerung des anaerob fermentierten Schlammes zu gewinnen. Der Fermenter wird mit Klärschlamm und festen, organischen Abfällen aus der Kehrrechtsammlung betrieben. Diese Kombination soll eine hohe Rücklösungsrate des Phosphors ermöglichen.

Phosphor soll als Struvit (MAP, MgNH_4PO_4) und/oder als Hydroxylapatit (HAP, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$) im Fließbettreaktor kristallisieren, um sich nicht unkontrolliert in den Rohrleitungen und Pumpen abzulagern. Das MAP-Produkt soll analysiert und in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt werden.

Abb. 43 > Verfahrensschema der MAP-Kristallisation auf der Kläranlage Treviso



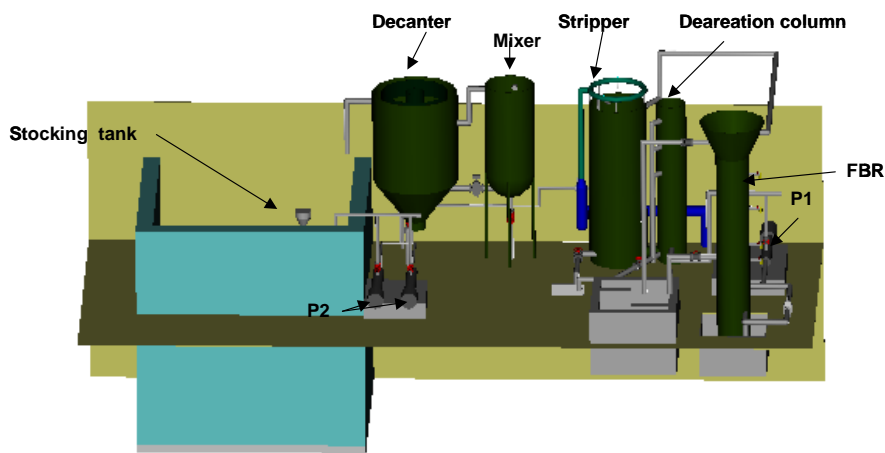
Quelle: Cecchi F. et al. 2003

Die MAP Kristallisationsanlage besteht aus zwei Bauteilen, einem Stripper und einem Fließbettreaktor (FBR). Der Stripper dient der Einstellung eines pH-Werts von 8,3–8,7 für die MAP Kristallisation durch CO_2 -Strippung mit Luft, wenn die Alkalinität des Abwassers keine optimalen Bedingungen für die Struvit-Kristallisation zulässt ($<1000 \text{ mg CaCO}_3/\text{l}$). Der Fließbettreaktor hat einen Durchmesser von 0,6 m, eine Höhe von 3 m und ein Gesamtvolumen von $0,85 \text{ m}^3$.

²⁰ Cecchi F. et al. 2003

Im Fließbettreaktor werden zwei Verfahrensbedingungen erprobt: die MAP Kristallisation über Vorlage von Keimlingen aus Quarzsand und die spontane MAP Kristallisation. Das Ziel des Pilotbetriebs ist die Entwicklung optimaler Verfahrensparameter unter weitgehender Vermeidung des Einsatzes von chemischen Betriebsmitteln.

Abb. 44 > Modell der MAP Kristallisationsanlage Treviso



Quelle: Battistoni P. et al. 2001

Die Versuchsberichte von Cecchi und Battistoni veranschaulichen, dass die gewählte Verfahrensführung grundsätzlich machbar ist, aber auch zahlreiche verfahrenstechnische Probleme mit sich bringt. Unter anderem beeinträchtigt der Eintrag von suspendierten Feststoffen in den Reaktor die MAP-Kristallisation.

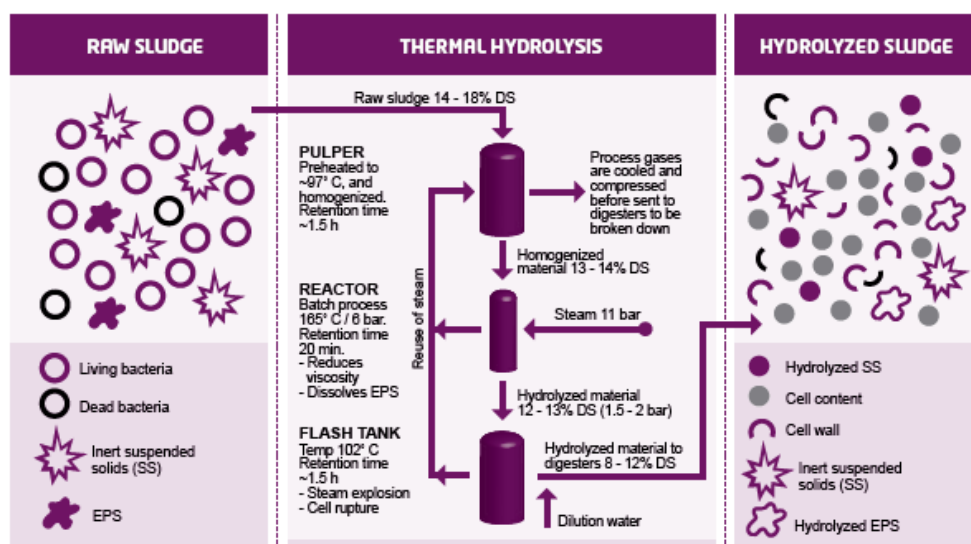
Die Versuche werden weitergeführt und es wird laufend in nationalen und internationalen Foren berichtet.

4.2.3 CAMBI Prozess²¹

Der thermische Hydrolyse Prozess von CAMBI AS ist nach mitteleuropäischem Verständnis kein Phosphor-Recycling. Die Aufnahme in diese Studie erfolgt aufgrund seiner mehrfachen Erwähnung in der Literatur und aufgrund der in Skandinavien erwogenen Kombination des Verfahrens mit dem unten beschriebenen KREPRO Verfahren.

Der Prozess bewirkt die Desintegration von frischem Klärschlamm und basiert auf der thermischen Hydrolyse des Schlamms. Es dient primär zur Verringerung der Schlammmenge und zur Verbesserung der Effizienz der anaeroben Fermentation.

Abb. 45 > Prozessbedingungen und Effekte der thermischen Hydrolyse



Quelle: www.cambi.com

Der Prozess lässt sich wie folgt beschreiben:

- > Der Frischschlamm wird auf 14–18 % Trockensubstanz (TS) entwässert und über einen Vorratssilo in den so genannten «Pulper» aufgegeben. Dort wird der Schlamm mittels im Kreislauf geführten Dampfes auf rund 100° erhitzt.
- > Die Prozessgase werden komprimiert und im Fermenter biologisch zersetzt. Diese Massnahme soll die Geruchsbildung verhindern.
- > Die eigentliche Hydrolyse findet batchweise in Reaktoren bei 165 °C während 20–30 Minuten statt. Der Dampf wird in den Pulper zurückgeführt.
- > Der sterilisierte Schlamm wird unter hohem Druck in den so genannten Flash Tank gepumpt, wo die Zellen durch den plötzlichen Druckabfall zerstört werden. Die Schlammtemperatur wird auf rund 100 °C reduziert, indem Dampf zurück zum Pulper geleitet wird.

²¹ www.cambi.com

- > Der Schlamm passiert einen Wärmetauscher und wird auf die erforderliche Fermentationstemperatur, rund 40°, gekühlt. Die Kühlung erfolgt teilweise durch die Zuführung von Kaltwasser.

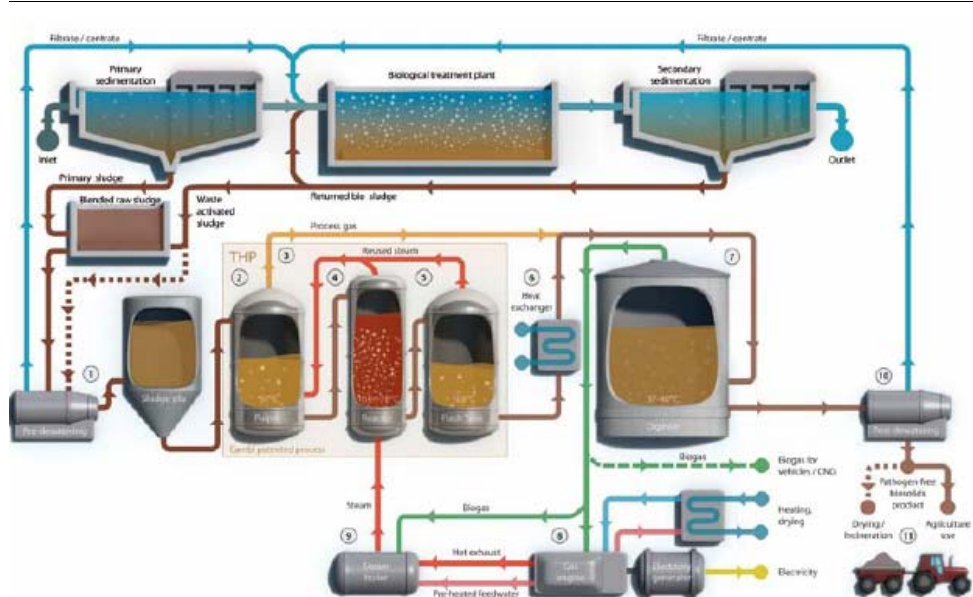
Der Hydrolyseprozess wird durch die anaerobe Fermentation ergänzt. Dabei werden die gelösten organischen Stoffe zu Biogas fermentiert, das zu etwa 65 % aus Methan (CH_4) und zu 35 % aus Kohlendioxid (CO_2) besteht. Das Biogas wird in der Regel einem Gasmotor zur Stromerzeugung zugeführt. Alternativ kann es gereinigt und in das Gasnetz eingespeist werden.

Der Dampf zur Hydrolyse wird hauptsächlich in einem Abwärme-Boiler erzeugt, der mit dem Abgas und dem Kühlwasser des Gasmotors gespeist wird.

Nach der Entwässerung hat der Schlamm in der Regel eine Trockensubstanz von 30–40 %, was deutlich über den ohne Hydrolyse erzielbaren Gehalten liegt. Gleichzeitig bringt die Hydrolyse eine deutliche Verbesserung der Gasausbeute mit sich. In Ländern, wo die landwirtschaftliche Schlammverwertung unter dem Begriff «Biosolids» stark forciert wird, wird der entwässerte und nach Unternehmensangaben geruchsfreie Schlamm als Class A Sludge (US EPA 40 CFR 503) anstelle von Dünger ausgebracht. Die Hydrolyse erfüllt die an Sterilisation und Pasteurisation gestellten Anforderungen.

Hydrolyse Anlagen der CAMBI AS werden seit 1995 in Norwegen, Dänemark, Grossbritannien, Irland, Belgien, Polen, USA und Japan grosstechnisch betrieben. Die CAMBI A/S erfreut sich eines starken Wachstums und exzellenter Finanzergebnisse.

Abb. 46 > Verfahrnsfliessbild des Cambi Prozesses in der Kläranlage



Die Wiedergewinnung von Phosphor jenseits der direkten Ausbringung wird von CAMBI AS nicht angeboten. Inwieweit dieses Verfahren einen Mehrwert für die Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm oder Klärschlammasche mit sich bringt, ist zu prüfen.

Der CAMBI Prozess ist natürlich uneingeschränkt lieferbar. Seine Platzierung unter den bedingt lieferbaren Prozessen liegt am Fehlen der Phosphor-Rückgewinnung und der potentiellen Kombination mit dem KREPRO Prozess.

Kontakt

CAMBI AS, Skysstasjon 11A, N-1383 Asker, Norwegen

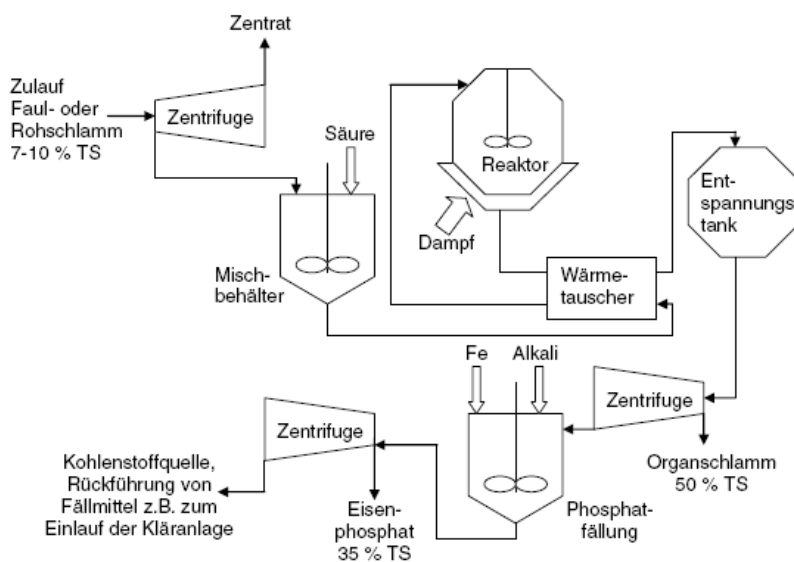
Tel.: +47 66 77 98 00 Fax: +47 66 77 98 20

E-Mail: office@cambi.no Url.: www.cambi.com

4.2.4 Kemira KREPRO® Verfahren²²

KEMIRA OY, ein multinationales Unternehmen mit Spezialisierung auf Wasserchemikalien, hat in einem, von der Schwedischen Environment Protection Agency geförderten, Forschungsprojekt ab 1990 in Kooperation mit Alpha Laval und der Kläranlage Helsingborg Östersundsverket einen Prozess zur Rückgewinnung von Phosphor entwickelt. Von 1995 bis 1998 wurde dieser Prozess in der Kläranlage Helsingborg bei der Behandlung der Schlämme von 150 000 Einwohnern grosstechnisch getestet.

Abb. 47 > Verfahrensschema des Krepro Prozesses



Quelle: Schaum C. 2008

- > Der Schlamm wird bis auf eine Trockensubstanz von 5–7 % eingedickt und mit Schwefelsäure auf einen pH Wert von 1–3 eingestellt. Das Flockungsmittel, die Schwermetalle und Phosphor gehen bei diesem pH-Wert teilweise in Lösung. Organische Stoffe werden nur in geringem Ausmass gelöst.
- > Der saure Schlamm wird unter Druck während 30–40 Minuten auf rund 140 °C erhitzt. Dabei werden rund 40 % der organischen Substanz hydrolysiert und in eine biologisch abbaubare Lösung gebracht. Die anorganischen Stoffe werden dabei verflüssigt.
- > Die organischen Stoffe, die hauptsächlich aus Fasern bestehen, lassen sich nun sehr gut entwässern. In einer Zentrifuge werden sie mit einem Trockensubstanzgehalt von rund 50 % abgetrennt. Die Volumensreduktion gegenüber konventionellen Entwässerungsvorgängen beträgt rund 80 %. Diese Schlammfraktion hat einen hohen Heizwert – etwa so hoch wie Holzpellets. Sie kann in der Folge als Brennstoff verwendet werden. Sofern die Schwermetalle noch an den Schlamm gebunden sind, fallen sie mit der organischen Substanz aus.

²² www.kemira.com; Karlsson, I., 2001

- > Das Schlammwasser enthält nach der Feststofftrennung die anorganischen Substanzen, aus denen nun Phosphor als Eisenphosphat ausgefällt wird. Dazu wird der pH-Wert stufenweise auf etwa 9 angehoben und Eisen zudosiert. Diese Phosphatfraktion wird nun in einer Zentrifuge entwässert. Der entwässerte Schlamm enthält rund 35 % Trockensubstanz. 75 % des Phosphors wird auf diesem Weg zurück gewonnen. Der Gehalt an Schwermetallen und organischen Stoffen ist sehr niedrig.
- > Die flüssige Phase nach der Schlammmentwässerung enthält das Fällmittel, die gelösten organischen Stoffe und Stickstoff. Diese Fraktion wird in die Kläranlage zur weiteren Nährstoffelimination zurückgeführt. Im Belebungsbecken der Kläranlage dient es als Kohlenstoffquelle.

Der Prozess kann in zwei Varianten, als kontinuierliches und als Batch-Verfahren eingesetzt werden. 1999 wurden die Investitionskosten für die Installation des Verfahrens in Malmö mit 7,3 MEUR kalkuliert (Stark K. 2005).

Verbrennungsversuche mit der organischen Fraktion haben den hohen Heizwert und die problemlose Verbrennung bestätigt. Analysen der Phosphatfraktion haben einen niedrigen Schwermetallgehalt und eine hohe Löslichkeit der Phosphate (100 % in alkalischem Ammoncitrat) gezeigt. Topf- und Feldversuche zeigen eine mit mineralischen Düngern vergleichbare Ertragswirkung. Im Licht von unabhängigen Versuchen mit Eisenphosphaten kommen Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieser Aussagen auf.

Laut Hersteller liegt der spezifische Schwermetallgehalt, d. h. der auf Phosphor bezogene Schwermetallgehalt des erzeugten Eisenphosphats, nur bei einem Bruchteil des Wertes von unbehandeltem Schlamm und in ähnlicher Größenordnung wie bei Mineraldüngern. Die Kosten sind höher als bei konventioneller Schlammbehandlung, aber abhängig von der «Gutschrift» für die recycelten Produkte (Fe-Phosphat, Schlamm, «Kohlenstoff-Substrat»). Die Phosphor-Rückgewinnung liegt bei ca. 75 % der mit dem Schlamm eingetragenen Menge.

In einer aktuellen Studie zur Klärschlammverwertung der Kläranlage Helsingborg Öresundsverket (Robertsson E. 2008), werden die Kosten des KREPRO Verfahrens mit rund 72 EUR pro Tonne Nassschlamm angegeben. Sie werden mit den aktuellen Schlamm Entsorgungskosten von rund 39 EUR pro Tonne verglichen und schneiden daher schlecht ab. Im Vergleich mit der Düngung eines Hektars Wald mit einem Mehrnährstoffdünger NPK 22-6-6, schneidet das KREPRO Produkt mit 620 EUR/ha schlechter ab als der Mineraldünger mit 495 EUR/ha.

Nachdem das Verfahren mit Eisenphosphat ein wenig überzeugendes Produkt gewinnt und die Verfahrenskosten voraussichtlich nicht durch den Produkterlös erwirtschaften kann, sind die Pläne zur grosstechnischen Umsetzung in Malmö (Schweden) nicht realisiert worden. Aktivitäten zur Weiterentwicklung des Verfahrens sind nicht bekannt.

Kontakt

Kemira Oyj, Corporate Headquarter, Porkkalankatu 3, FI-00101 Helsinki, Finland

Tel.: +358 10 8611 Fax: +358 10 862 1119

Url.: www.kemira.com

4.2.5 Kemira KemiCond® Verfahren²³

Das nassoxidative KemiCond® Verfahren ist eine Weiterentwicklung des KREPRO Prozesses zur Schlammbehandlung, bei der die thermische Hydrolyse entfallen ist. Das Hauptziel ist die Reduktion des Schlammvolumens. Damit ist auch das KemiCond® Verfahren im Sinne dieser Studie kein Prozess zur Phosphor-Rückgewinnung.

Zunächst wird der gefaulte Klärschlamm durch Säurezugabe (Schwefelsäure) auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Dies führt zu einem Aufschluss der Eisenphosphate und Metallhydroxide. Anschliessend erfolgt durch Zudosierung eines Oxidationsmittels (z. B. H₂O₂) die Einleitung der Oxidations- und Fällungsreaktionen. Hierbei wird zweiwertiges Eisen oxidiert und gefällt, weiterhin werden organische Gelstrukturen aufgelöst und gebundenes Wasser freigesetzt. Die Konditionierung mit organischen Flockungsmitteln stellt den letzten Verfahrensschritt dar (KemiCond® Brochure 2008).

Der so behandelte Schlamm kann auf jedem handelsüblichen Aggregat entwässert werden, wobei sich Trockensubstanzgehalte von bis zu 45 % einstellen. Im Gegensatz zu thermischen Verfahren gibt es bei KemiCond® im Filtrat keine Probleme mit CSB oder Stickstofffrachten.

Als oxidatives Verfahren wirkt KemiCond® keimtötend und damit desinfizierend. Die damit erreichte Sterilisierung des Klärschlammes ist mit einer Pasteurisierung vergleichbar, die Inhibierung der biologischen Aktivität minimiert die Geruchsbildung. Durch die geänderten Eigenschaften zeigt der entwässerte Schlamm eine rieselfähige, körnige Struktur, die neue Wege in der Entsorgung eröffnet und viele Vorteile bei Lagerung und Transport mit sich bringt. So ist eine Kompostierung ohne Zusatz von Rindenmulch oder Torf möglich. Zu all diesen Vorteilen zeichnet sich das KemiCond® Verfahren durch geringen Investitionsbedarf und niedrige Betriebsmittelkosten aus.

Das KemiCond®-Verfahren wurde auf der Kläranlage Käppala (Schweden) seit Herbst 2005 grosstechnisch getestet und wird jetzt grosstechnisch angeboten.

Die aktuellen Firmenunterlagen zum Verfahren geben keinen Hinweis auf die Integration einer Phosphor-Rückgewinnung. In Ländern mit forcierter Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft dient das Verfahren offenbar hauptsächlich zur Reduktion des Schlammvolumens und zur Verbesserung der Schlammqualität.

Kontakt

Kemira Oyj, Corporate Headquarter, Porkkalankatu 3, FI-00101 Helsinki, Finland

Tel.: +358 10 8611 Fax: +358 10 862 1119

Url.: www.kemira.com

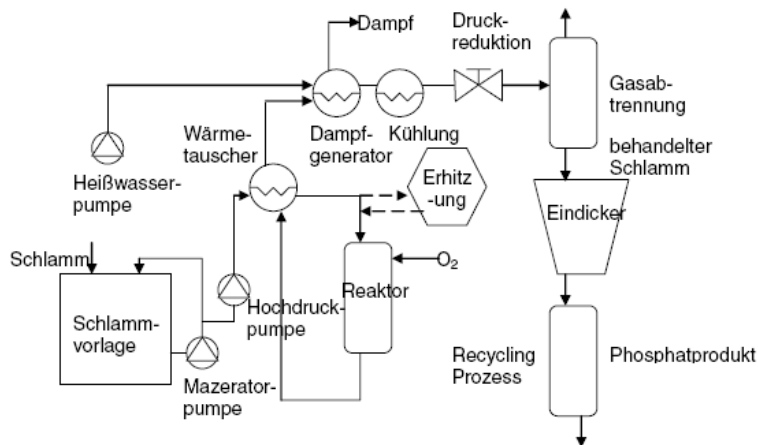
E-Mail unter den Niederlassungen in vielen Ländern.

²³ www.kemira.com

4.2.6 Aqua Reci Prozess²⁴

Der Aqua Reci Prozess wurde gemeinsam von Feralco AB (Helsingborg, Schweden) und Chematur Engineering AB (Karlskoga, Schweden) zur vollständigen Zerstörung von organischen Stoffen in Ab- und Trinkwasserschlämmen entwickelt. Im Folgeschritt wird Phosphor und das Flockungsmittel aus der anorganischen Phase zurück gewonnen. Der Prozess basiert auf dem extensiven Know-how von Chematur aus ihrem Aqua Critox® SCWO (Supercritical Water Oxidation) Prozess. Feralco hat den Rückgewinnungsprozess aus dem Know-how mit Chemikalien zur Wasser- und Abwasseraufbereitung entwickelt.

Abb. 48 > Verfahrensschema des Aqua Reci Verfahrens



Quelle: ATV-DVWK 2004

Wasser tritt bei einer Temperatur von mehr als 375 °C und einem Druck von mehr als 220 bar in eine vierte Phase ein – die überkritische Phase – bei der es Eigenschaften hat, die zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit liegen. In dieser Phase ändern Stoffe ihre Eigenschaften gravierend. Während organische Stoffe zu beinahe 100 % löslich werden, werden anorganische Stoffe nahezu unlöslich. Gasförmige Oxidationsmittel wie Sauerstoff werden vollständig mischbar. Bei der in dieser Phase geringen Dichte des Wassers sind das Diffusionsvermögen und die Mobilität der Ionen höher. Bei hohen Temperaturen führen diese Eigenschaften zu einer raschen und vollständigen Oxidation organischer Stoffe. Die Reaktionszeit für die vollständige Zerstörung liegt unter 60 Sekunden.

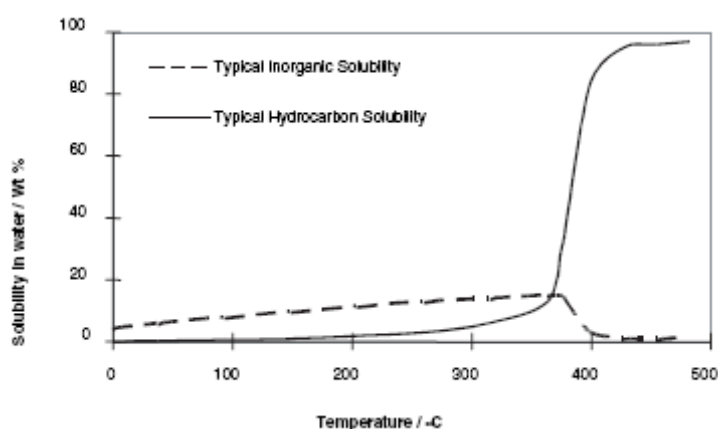
Die Zufuhr von Sauerstoff zu Wasser im überkritischen Zustand (SCWO) führt zur vollständigen Zerstörung: organischer Kohlenstoff wird zu CO₂, organischer und anorganischer Stickstoff wird zu N₂, Halogenide werden zu Fluoriden bzw. Chloriden und Sulfone werden zu Schwefelsäure. Metalle werden zu ihrer höchsten Valenz oxidiert und Phosphor zu P₂O₅. Die Oxidationsreaktion verläuft exothermisch, so dass,

²⁴ www.feralco.com, Stendahl & Jäferström 2002

bei genügend konzentrierter organischer Substanz, die Reaktion ausreichend Energie generiert, um die Reaktortemperatur zu erhalten.

Die anorganische Asche aus dem SCWO Verfahren ist sehr reaktiv, so dass die Metalloxide und Phosphor in Säuren leicht löslich werden. Phosphor kann basisch extrahiert und so von den Metalloxiden getrennt werden, die unter alkalischen Bedingungen unlöslich sind.

Abb. 49 > Löslichkeit von organischen und anorganischen Stoffen in Wasser



In Karlskoga (Schweden) wurden Pilotversuche mit Schlämmen aus Stockholm und Karlskoga durchgeführt. Beide Schlämme wurden auf 17 % TS verdünnt und homogenisiert, bevor sie kontinuierlich in den SCWO Prozess gepumpt wurden. Nach dem Prozess war der Quotient Organischer Substanzen (COD) in allen Tests um 99,9 % auf ein durchschnittliches Niveau von 140 mg/l im Ablauf reduziert. Im Ablauf betrug die Trockensubstanz 7–7,5 %, die einfach auf 30 % eingedickt oder auf 50 % gefiltert werden konnte.

Der Filterkuchen (50 % TS) wurde mit Säure und mit Lauge bei einer Temperatur von 80–90° behandelt. In der Säure löste sich der gesamte Phosphor zusammen mit allen Metallen. In einer 5 %igen Natronlauge lösten sich rund 90 % des Phosphors. Von den Metallen löste sich nur Aluminium, während die Konzentration aller anderen Metalle unter 1 mg/kg lag. Das Natriumphosphat wurde mit Ca(OH)_2 zu Hydroxylapatit gefällt. Die Natronlauge wird im Prozess zurück gewonnen, nur rund 10 % verbleiben im Fällungsschlamm. Der Chemikalienverbrauch beschränkt sich daher auf Ca(OH)_2 zur Fällung des Phosphors. Aluminium fällt als Aluminiumsilikat aus.

Der SCWO Prozess läuft in einem rohrförmigen Reaktor ab. Der erste Teil des Rohrs arbeitet als Economiser in Form eines Rohrwärmetauschers, der die Reaktorwärme nutzt. Der obere Teil des Rohrs ist wieder ein Rohrwärmetauscher, der entweder zur Dampf- oder Heisswasserproduktion aus der Wärme der exothermen Reaktion genutzt werden kann. Am Ende des Prozesses werden CO_2 und N_2 in einem offenen Tank getrennt. Die gesamte Verweilzeit liegt bei etwa 5 Minuten, von denen 60 auf Sekunden die eigentliche Reaktionszeit im Reaktor entfallen.

Auf Basis der Pilotversuche konnte eine Massen- und Energiebilanz für den gesamten, in den Stockholmer Kläranlagen anfallen Schlamm erstellt werden. Die Kalkulation basiert auf 2 parallelen Linien zur Behandlung von je 10 000 t Schlamm-Trockensubstanz pro Jahr (133 000 t Nassschlamm mit 15 % TS) einschliesslich des Verfahrens zu P-Rückgewinnung.

Die Gesamtinvestition für den SCWO Prozess wurde mit 12 MEUR und für die Phosphor-Rückgewinnung mit 660 000 EUR kalkuliert. Für Gebäude mit einer Grundfläche von rund 1000 m² wurden weitere 1,5 MEUR kalkuliert.

Bei einem Energieverbrauch von rund 6000 MWh (zu 44 EUR) und einem Sauerstoffverbrauch von 16 800 t (zu 78 EUR) ergeben sich operative Kosten von 1,99 MEUR pro Jahr. Dazu kommen 1,29 MEUR Kapitalkosten (Abschreibung auf 15 Jahre, 5 % Zinsen). Somit kostet der Prozess insgesamt 3,28 MEUR pro Jahr bzw. 164 EUR pro Tonne Schlamm Trockensubstanz.

In einem weiteren Pilotversuch sollte die Verfügbarkeit des Prozesses im Hinblick auf die bei Nassoxidaionsverfahren im überkritischen Bereich bekannten Probleme mit Ablagerungen und Werkstoffen getestet werden. Ergebnisse sind nicht veröffentlicht.

In einer aktuellen Studie zur Klärschlammverwertung der Kläranlage Helsingborg Öresundsverket (Robertsson E. 2008), werden die Kosten des Aqua Reci Verfahrens mit rund 120 EUR pro Tonne Nassschlamm angegeben. Sie werden mit den aktuellen Schlammentsorgungskosten von rund 39 EUR pro Tonne verglichen und schneiden daher schlecht ab. Im Vergleich mit der Düngung eines Hektars Wald mit einem Mehrnährstoffdünger NPK 22-6-6, schneidet das Aqua Reci Produkt mit 690 EUR/ha schlechter ab als der Mineraldünger mit 495 EUR/ha. Dieses Verfahren ist im Vergleich das mit Abstand teuerste, obwohl die angenommenen Verfahrenskosten mit rund 168 EUR pro Tonne Schlamm-Trockensubstanz mit der oben vom Hersteller im Jahr 2002 kalkulierten 164 EUR/t übereinstimmen und dieser Betrag in Anbetracht einer 90 %igen Recyclingquote für Phosphor nicht allzu hoch ausfällt. Einschränkend ist allerdings anzuführen, dass das Prozessergebnis noch kein vermarktbare Produkt darstellt.

Der in der Vergleichstudie untersuchte Klärschlamm enthält knapp 10 % P₂O₅ und ein gut pflanzenverfügbare Phosphordünger mit diesem P-Gehalt wäre ein Marktwert von 110 EUR anzusetzen. Da im Verfahren Hydroxylapatit gebildet wird, muss der Dünger eher mit einem Rohphosphat verglichen werden und hätte damit wohl nur einen Marktwert von 30–40 EUR, je nach Marktlage.

Kontakt

Feralco AB, Industrigatan 126, SE-252 32 Helsingborg

Phone +46 42 240070 Fax +46 42 240090

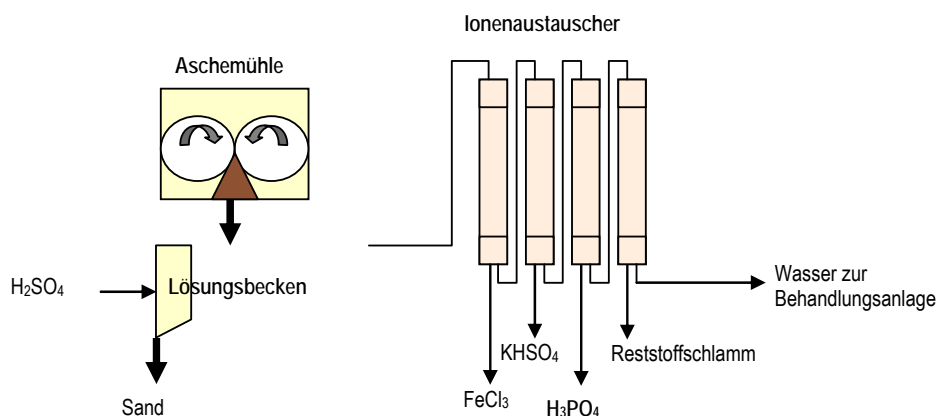
E-Mail: info@feralco.com Url.: www.feralco.com

4.2.7 BioCon® Verfahren²⁵

Das BioCon® Verfahren wurde von der Firma PM Energie als Phosphor-Recycling Technologie entwickelt. Heute benennt diese Marke ein dreigliedriges Verfahren zur Trocknung und Verbrennung von Klärschlamm, das keinen Prozessschritt zur Wiedergewinnung von Phosphor beinhaltet. Die Marke BioCon® ist heute im Eigentum der Krüger A/S, Aalborg, Dänemark, die PM Energi vor Jahren übernommen hat. Krüger A/S ist zu einer Tochtergesellschaft von Veolia Water geworden.

Das BioCon® Verfahren gewinnt Phosphor aus Klärschlammaschen. Dabei ist es unerheblich, ob diese Aschen aus der Verbrennung von Schlämmen mit chemischer oder Bio-P Fällung stammen.

Abb. 50 > Verfahrensschema des BioCon® Verfahrens



Quelle: Hultman B. et al. 2003

Das ursprüngliche Verfahren zum Phosphor-Recycling umfasst folgende Prozessschritte:

- > Im ersten Schritt wird die Asche gemahlen und in ein Bad mit Schwefelsäure gegeben.
- > In der Schwefelsäure gehen Phosphor und die Schwermetalle in Lösung.
- > Die Lösung wird durch eine Reihe von Kolonnen geleitet, in denen mit Ionenaustauschern sequentiell Eisenchlorid, Kaliumhydrogensulfat und Phosphorsäure ausgeschleust werden.
- > Die nichtflüchtigen Schwermetalle verbleiben in der Lösung, die einer Abwasseraufbereitung unterzogen werden müssen.

Der Einsatz des Eisen- bzw. Aluminiumfällmittels zur Phosphorelimination in der Kläranlage sollte auf das erforderliche Minimum reduziert werden, da der Chemikalienbedarf für das BioCon® Verfahren linear mit dem Fällmittelgehalt des Schlammes bzw. der Asche steigt. Das ausgefällte Eisenchlorid wird wieder in den Fällmittelkreis-

²⁵ www.biocon.dk, Hultman B. et al. 2003

lauf in die Kläranlagen retourniert. Sowohl Kaliumhydrogensulfat, als auch Phosphorsäure – nach der unten zitierten Arbeit von Robertsson mit 50 % Konzentration – sind wertvolle und universal einsetzbare Nährstoffe.

Das Verfahren wurde im Technikumsmassstab auf der Kläranlage Aalborg (DK) erprobt und hätte in Falun (S) im grosstechnischen Massstab eingesetzt werden sollen. Dieser Plan ist nicht umgesetzt worden.

Nach einer aktuellen Studie zur Klärschlammverwertung der Kläranlage Helsingborg Öresundsverket (Robertsson E. 2008), lassen sich die Kosten des BioCon® Verfahrens mit rund 440 EUR pro Tonne Asche hochrechnen, wobei als Produkt eine 50%ige Phosphorsäure angenommen wird, die aus 75 % des Phosphors im Zulauf der Kläranlage wieder gewonnen würde. Auf Basis des entwässerten Schlamms, lägen die Gesamtkosten für das komplette BioCon® Verfahren bei 95 EUR pro Tonne. Die Düngung von 1 ha Wald käme mit der Phosphorsäure aus dem BioCon® Verfahren, einschliesslich der Ergänzung mit Stickstoff nach Bedarf des Waldbodens, auf 410 EUR gegenüber Kosten von 495 EUR bei Düngung mit einem NPK 22-6-6 Mehrnährstoffdünger.

Mit diesen Kostenansätzen würde das Verfahren für die Kläranlage einen Nettogewinn gegenüber den aktuellen Schlammbehandlungskosten erwirtschaften. Wenn das so wäre, hätte sich dieses Verfahren allerdings schon verbreiten müssen, was offenbar nicht der Fall ist. Auch der Plan einer grosstechnischen Installation in der Kläranlage Falun, (Schweden) wo eine BioCon® Verbrennungsanlage in Betrieb ist, wurde fallen gelassen (Stark K. 2005).

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass weder im Internet-Auftritt der Krüger A/S, noch im Folder zum BioCon® Verfahren ein Hinweis auf die Ionenaustausch Verfahrensstufe zur Wiedergewinnung von Phosphor, in welcher Form auch immer, zu finden ist. Man muss daher davon ausgehen, dass dieses Verfahren gegenwärtig nicht lieferbar ist.

Nach dem aktuellen Verfahrensprospekt steht BioCon® heute für:

- > Einen Niedertemperatur-Bandtrockner zur thermischen Klärschlamm Trocknung
- > Einen BioCon® Energy Recovery System genannten Vorschubrostofen zur Verbrennung des getrockneten Schlamms, der die Energie für den Betrieb des Trockners liefert
- > Eine BioCon® Energy Exchange System genannte Einrichtung zur Heizung des Trockners mit Biogas aus dem Fermenter.

Kontakt:

Krüger A/S, Sofiendalsvej 88, DK-9200 Aalborg SV, Dänemark

Tel.: +45 98 18 93 00

E-Mail: aalborg@kruger.dk Url.: www.biocon.dk

4.3

Im Pilot- oder Labormassstab erprobte Verfahren

Zwei der in der Folge beschriebenen Verfahren laufen bereits erfolgreich auf einer Kläranlage im Pilotmassstab: das AirPrex Verfahren der Berliner Wasserbetriebe und der Nishihara Kristallisationsreaktor. Beide Verfahren werden von Unternehmen angeboten. Allerdings scheint der Lizenznehmer des Verfahrens der Berliner Wasserbetriebe, die P.C.S. Consulting GmbH, mehr an den mit dem Verfahren verbundenen Verbesserungen beim Betrieb einer Bio-P Kläranlage interessiert zu sein, als an der Phosphor-Rückgewinnung. Beide Verfahren könnten jedenfalls relativ kurzfristig den Aufstieg in die Gruppe der marktreifen Verfahren schaffen.

In dieser Verfahrensgruppe sind – mit Ausnahme des Rem Nut® und des Nishihara Verfahrens – Forschungsergebnisse der Förderinitiative des Deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung und des Deutschen Bundesministeriums für Umwelt «Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor» vertreten. Es handelt sich durchwegs um Verfahrensentwicklungen der letzten Jahre, von denen einige wahrscheinlich gute Erfolgsaussichten haben.

Die verfahrenstechnischen Ansätze umspannen die gesamte Bandbreite der möglichen Einsatzstellen. Sie reichen vom Ionenaustauschverfahren im Hauptstrom (Rem Nut®) über Kristallisationsverfahren im Nebenstrom (Nishihara, P-RoC), Fällungsverfahren im Nebenstrom (PRISA, AirPrex), bis zu beiden Verfahrensvarianten zur Behandlung von Klärschlammasche, der nasschemischen und der thermochemischen. Der nasschemische Weg wird dabei vom SEPHOS Verfahren vertreten, der thermochemische vom ATZ Verfahren.

Alle Verfahren zur MAP Gewinnung kommen dezentral und direkt an der Kläranlage zum Einsatz. Der SEPHOS Prozess wird bevorzugt in der Nachbarschaft von Schlammverbrennungsanlagen betrieben werden, während das ATZ Verfahren noch grössere Durchsätze und demzufolge zentrale Anlagen in Verbindung mit der Eisen- und Stahlindustrie benötigt, um grosstechnisch eingesetzt werden zu können.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine politische Initiative, die mit der Vergabe von Forschungsmitteln verbunden ist, funktionstüchtige Verfahren hervor bringt. Bei der Mehrzahl der hier vorgestellten Verfahrensansätze scheint eine wirtschaftliche Betriebsführung erreichbar, wenn sich erst Unternehmen mit der Vermarktung der Verfahren und dem Marketing für die daraus gewonnenen Düngemittel befassen.

Mitentscheidend für den zukünftigen Erfolg der Verfahren dürfte unter anderem die Frage sein, ob sich in Deutschland die politische Überzeugung behauptet, dass die Schonung der Ressource Phosphor und seine risikofreie Verwertung ein gesellschaftliches Anliegen sein muss. Das Schicksal der skandinavischen Verfahrensentwicklungen scheint sich in dem Moment entschieden zu haben, als die direkte landwirtschaftliche Klärschlammverwertung und sogar die Deponierung gesellschaftlich akzeptable Optionen blieben oder sogar wieder wurden, nachdem vorher schon höhere Ansprüche formuliert worden waren.

Wissenschaftlich entwickelte Verfahren werden nur dann in grösserem Ausmass von Unternehmen übernommen und industriell umgesetzt werden, wenn das Risiko einer Fehlinvestition überschaubar bleibt. Das wird so lange nicht der Fall sein, als kein gesellschaftlicher Konsens darüber erzielt wird, dass auch die Phosphor-Verwertung in Form von unbehandelten Klärschlämmen als Düngerersatz mit einem Risiko verbunden ist.

4.3.1 Rem Nut® Verfahren²⁶

Der in den 1980er Jahren entwickelte Rem Nut® Prozess ist ein Ionenaustauschverfahren zur Elimination und Rückgewinnung von Phosphor, Stickstoff und Kalium aus dem Ablauf der Kläranlage in Form eines langsam wirkenden, hochwertigen MAP-Düngers (als MgNH_4PO_4 und MgKPO_4). In seiner Grundkonfiguration basiert der Rem Nut® Prozess auf zwei Verfahrenseinheiten:

Den selektiven Ionenaustausch zur Elimination der Nährstoffe (NH_4 , K, H PO_4) aus dem Abwasser und ihre Aufkonzentrierung in den Ionenaustauscher-Regenerationslösungen.

Die Chemische Fällung der Nährstoffe aus den Regenerationslösungen in Form von Struvit nach vorhergehender Zudosierung von Mg^{2+} unter kontrollierten pH Bedingungen, während die Überschusslösung recycelt wird.

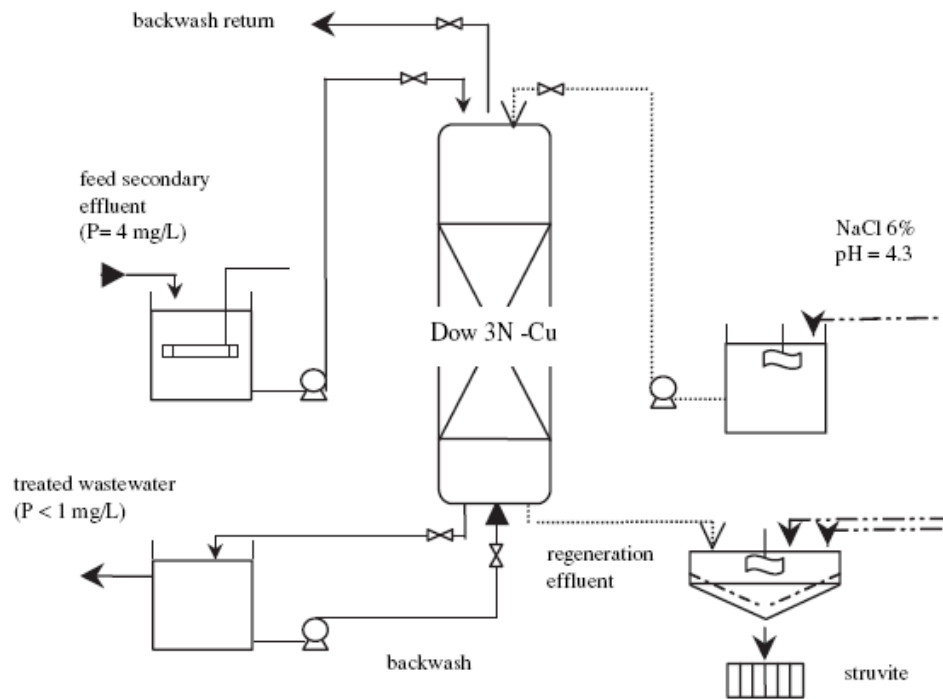
Obwohl das Verfahren über einen längeren Zeitraum in einer Pilotanlage auf der Kläranlage Bari (Italien) mit guten Ergebnissen im Hinblick auf die P-Ablaufwerte ($<0,5 \text{ mg P/l}$) betrieben worden ist, konnte es sich nicht kommerziell durchsetzen. Die Ursachen dafür waren a) Die geringe P-Selektivität der eingesetzten Ionenaustauscharze, b) ineffiziente Regeneration der Ionenaustauscharze und c) den graduellen Verlust der Adsorptionskapazität der Harze infolge von Faulungsprozessen durch die irreversible Adsorption von bio-persistenten, organischen Stoffen und/oder Deposition von suspendierten organischen Stoffen, die auch im behandelten Abwasser noch vorhanden waren.

Die vorgeschlagene Lösung besteht in einer Verfahrensmodifikation zu einem vom Phosphor gesteuerten Eliminationsverfahren, nachdem im ursprünglichen Verfahren das im Abwasser vorhandene MOL Verhältnis N:P von 10:1 unverändert in den Prozess übernommen worden war. Die Neuerung erfolgt durch die Einstellung der Verfahrensbedingungen auf das zur Struvit-Bildung erforderliche Verhältnis N:P von 1:1. Die Stickstoffelimination bleibt dabei im Wesentlichen klassischen Denitrifikationsverfahren vorbehalten.

Der Durchbruch wird aber vom Einsatz eines selektiven Ionenaustauschers zur P-Adsorption erwartet. Während das zitierte Paper noch von einem in der Praxis wenig erfolgreichen Anionen Austauscher auf Basis von DOWEX 4195 ausgeht, hat mittlerweile der Projektpartner, das department of Civil and Environmental Engineering of Lehigh University, (PA, USA) den viel versprechenden Hybrid Anionen Austauscher HAIX entwickelt und über 2 Jahre im Laborversuch mit realem Abwasser getestet. HAIX ist im Wesentlichen ein polymerer Anionen Austauscher, in den Eisenoxid-Hydrat-Nanopartikel irreversibel eingelagert wurden. Dieser Ionen Austauscher verbindet die mechanische Robustheit von polymeren Ionenaustauscharzen mit der hohen Affinität zur Phosphor-Adsorption von Eisenoxid-Hydraten. Die Laborversuche an der Lehigh University bestätigen die behaupteten Eigenschaften (Blaney L.M. et al. 2007).

²⁶ Petruzzelli D. et al. 2003

Abb. 51 > Schema der Rem Nut® Dephosphatierungsanlage

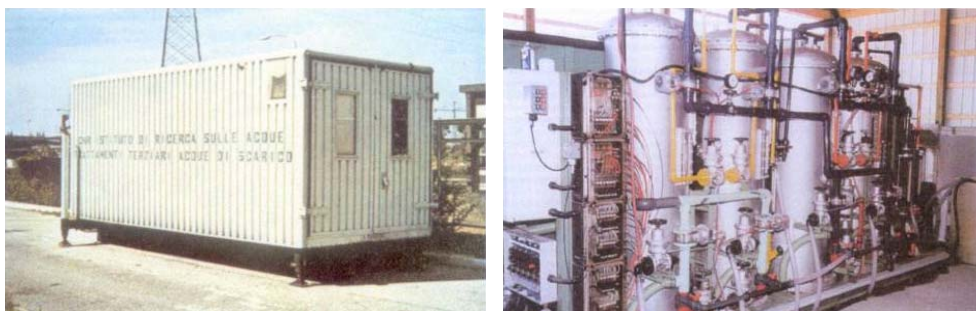


Layout of the dephosphation pilot plant

Quelle: Petruzzelli D. et al. 2003

Es ist anzunehmen, dass mit diesem neuen Ionen Austauscher Versuche in der mobilen Pilotanlage in Italien durchgeführt werden und damit auch in der Praxis bessere Ergebnisse erzielt werden können als in der Vergangenheit.

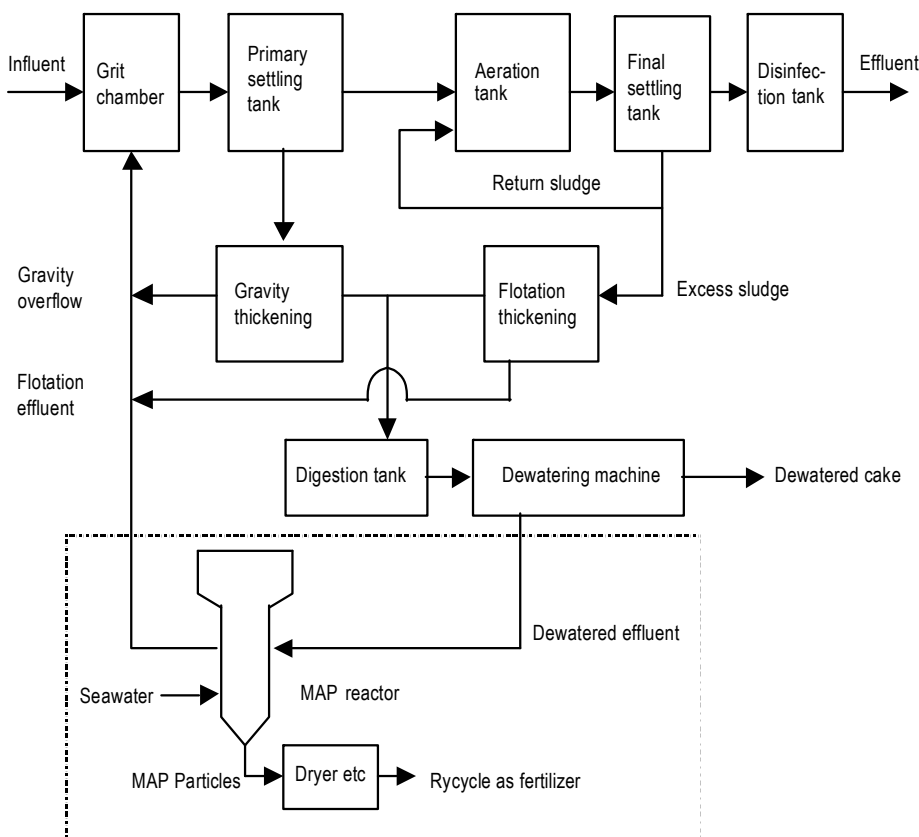
Abb. 52 > Aussen- und Innenansicht der mobilen Rem Nut® Pilotanlage zur Behandlung von 240 m³ Abwasser pro Tag



4.3.2 Nishihara MAP Kristallisationsreaktor²⁷

Die MAP-Pilotanlage wurde auf der Hiagari Kläranlage (HSTP) in der Stadt Kitakyushu (Insel Kyushu im Süden Japans) konstruiert. Das Ziel der Anlage ist die Weiterentwicklung des MAP Kristallisationsverfahrens und die Senkung der Betriebskosten durch die Verwendung von Meerwasser als Magnesium Quelle. Das in die Anlage gepumpte Meerwasser hat eine Konzentration von 1250 Mg/l Mg^{2+} . Darüber hinaus war die Entwicklung eines verbesserten MAP-Düngemittels das Ziel.

Abb. 53 > Schema des Nishihara MAP Kristallisationssystems auf der Hiagari Kläranlage



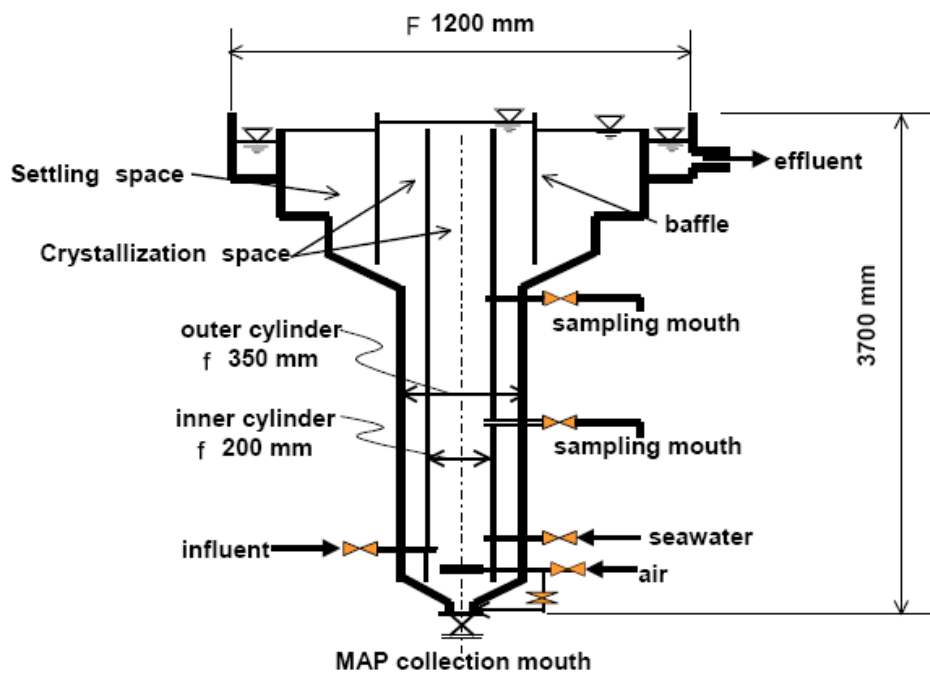
Der Reaktor ist als konzentrischer Zylinder aufgebaut. Der obere Teil ist mit einem grösseren Durchmesser als Settling-Zone ausgebildet. Die Trennung des behandelten Abwassers und der MAP-Partikel findet in diesem Abschnitt statt. Im inneren Zylinder wird Schlammwasser, Meerwasser und Luft nach oben gepumpt. Die Feststoffe werden verwirbelt und die sich bildenden MAP Kristalle wachsen. Die Suspension fließt in die Settling-Zone, wo die MAP Partikel sedimentieren. Das behandelte Abwasser läuft an der Oberseite der Settling-Zone über und wird in den Hauptstrom zurück geleitet. Es gibt Leitbleche im Sedimentier-Bereich, die den Abwärtsstrom leiten. Die produzierten

²⁷ Petruzzelli D. et al. 2003

MAP Partikel werden von der Unterseite des Reaktors gemeinsam mit Wasser abgezogen, indem man das Magnetventil für ungefähr eine halbe Minute öffnet. Die MAP Kristalle werden mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,2–0,3 mm vom Wasser getrennt.

Die Pilotversuche wurden mit einem Nebenstrom Schlammwasser mit einer P-Konzentration von 50,4–110 mg P/l bei einem – nicht mit Natronlauge kontrollierten – pH-Wert von 7,77 durchgeführt. Meerwasser wurde im Verhältnis von 9–10 % des Schlammwasserstroms in den Reaktor gepumpt, in dem 4,3–13 % MAP Kristalle für 29 Minuten gehalten wurden. Die Elimination von Phosphor erreichte über 70 %.

Abb. 54 > Schema des Nishihara Pilot-Kristallisationsreaktors



Das Ausmass der Meerwasser Beimischung wird durch das Verhältnis Mg/P bestimmt. Die P-Elimination von mehr als 70 % wurde bei einem Mg/P Verhältnis von 1,5:1 erreicht, was einer Meerwasser Beimischung von 10 % des Volumenstroms entspricht. Der Ersatz von Magnesiumchloride oder Magnesiumhydroxid durch Meerwasser reduziert die Kosten substantziell und hat keinen Einfluss auf den Betrieb des Hauptstroms der Kläranlage.

Abb. 55 > Nishihara MAP Kristalle



Das Produkt sind MAP Kristalle mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 1mm. Sie sind gering mit toxischen Stoffen belastet und entsprechen in ihrer Qualität mindestens einem handelsüblichen Dünger.

Kontakt

Nishihara Environment Technology Inc.
Shibaura 3-6-18, Minato-ku, Tokyo, Japan 108-0023
Tel.: +81 3 3455 4826 Fax: +81 3 3455 6853

Verfahren und Produkt werden auf der Web-Site des Unternehmens – allerdings nur auf japanisch – erklärt, so dass man von einer Weiterentwicklung und einem kommerziellen Angebot ausgehen kann.

4.3.3 P-RoC Verfahren²⁸

Das ebenfalls auf dem Kristallisationsprinzip beruhende P-Roc Verfahren wurde am Karlsruher Institut für Technologie entwickelt. Ziel ist, die Phosphatentfernung mit einer -rückgewinnung aus kommunalen Ab- und (industriellen) Prozesswässern in einem einzigen Verfahrensschritt zu kombinieren, um wieder verwertbare Produkte wie a) Rohphosphat-Ersatzstoffe und/oder b) Düngemittel zu erzeugen. Dies ist im P-RoC Verfahren verwirklicht (P-RoC: Phosphorus Recovery from Waste Water by Crystallisation of Calcium Phosphate Compounds).

Kernstück der Anlage ist ein Kristallisationsreaktor, im Prinzip ein grosser Kessel, in den Abwasser eingelassen wird. Zwei Stunden lang wird die Suspension durch Rühren in Bewegung gehalten. Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) wird in Form von kleinen Körnern in den Reaktor aufgegeben. Im Reaktor reagieren die CSH-Körnchen mit dem Abwasser. Auf diese Weise wird der pH-Wert des Wassers verändert. Das ermöglicht die gewünschte Reaktion. Je nach Zusammensetzung der Ab- und Prozesswässer wurde das P-RoC Verfahren bislang im Schwebebett- oder Rührreaktor durchgeführt.

Der Phosphor im Abwasser verbindet sich mit dem Calcium-Silikat-Hydrat. Das Ergebnis dieses Kristallisationsprozesses sind Calciumphosphat-Kristalle mit einem dem Rohphosphat entsprechendem P_2O_5 Gehalt von rund 28 %. Sie werden herausgefiltert und getrocknet.

Das P-RoC Verfahren basiert auf dem Kristallisationsprinzip: Die Zugabe geeigneter Impfkristalle – wie z.B. Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH) – initiiert die gewünschte Abscheidung von Calciumphosphat auf den Kristalloberflächen. Im Batchversuch wurden Phosphorfrachten von über 100 mg/l zuverlässig gepuffert.

Mittels ESEM- (Environmental Scanning Electron Microscopy) und EDX- (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) Analyse konnte die Bildung einer Calciumphosphatschicht auf den CSH-Oberflächen nachgewiesen werden. Die Röntgendiffraktogramme zeigen, dass mit der Zeit eine komplette Umwandlung der CSH- in Calciumphosphat-Phasen erfolgt.

²⁸ Schuhmann R. et al. 2008

Abb. 56 > Schema des P-RoC Kristallisationsprozess

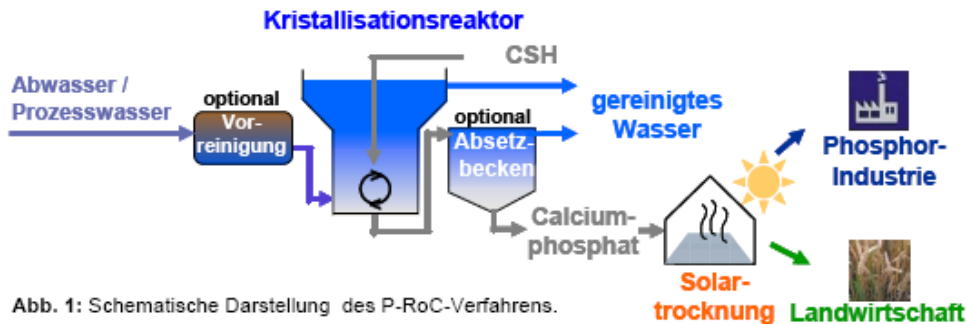
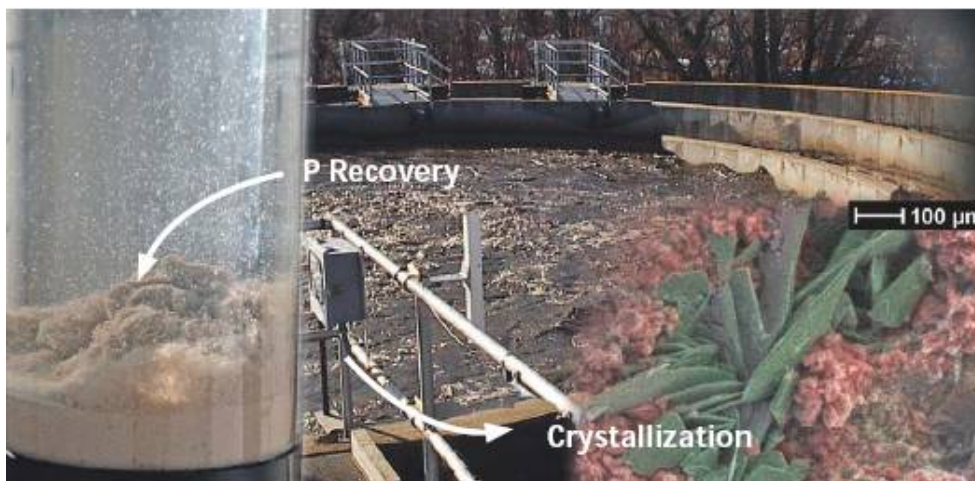


Abb. 1: Schematische Darstellung des P-RoC-Verfahrens.

Quelle: Schuhmann R. et al. 2008

Abb. 57 > Phosphatrecycling ohne Zugabe von Chemikalien in einem einzigen Verfahrensschritt zur Verwendung als Grundstoff für die Herstellung von Rohphosphat-Substitut und Dünger



Die Apatit-reichen P-RoC Produkte erfüllen die Anforderungen seitens der P-Industrie an einen Rohphosphatersatzstoff. Die Produkte aus dem P-RoC Verfahren bringen alle Eigenschaften mit, die von der Phosphatindustrie von P-Substituten verlangt werden. Cadmium- und Urangelhalte sind vernachlässigbar gering – im P-RoC Produkt wird keines dieser beiden Elemente angereichert. Die ca. 20fach höhere Wasserlöslichkeit der Brushit-reichen P-RoC Produkte gegenüber natürlichem Apatit lässt auf eine wesentlich bessere Pflanzenverfügbarkeit und damit eine gute Wirksamkeit als Düngemittel schließen. So gesehen hat dieser Prozess ein ausgezeichnetes Potential um den Phosphor-Kreislauf zu schließen (Schuhmann R. et al. 2008)

Die Forschung am P-RoC Verfahren wird in einem Verbundprojekt zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe (CMM), der Universität Karlsruhe (TH), der Universität Darmstadt (WAR) und der Leibniz Universität Hannover (ISAH) weitergeführt.

Verbundprojekt ProPhos: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung. ProPhos – Teilprojekt 2: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser – Kristallisation im Pilotmassstab

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Möglichkeit der Phosphatrückgewinnung aus der Wasserphase sowohl im Hauptstrom, als auch im Nebenstromverfahren und aus Zentraten der Schlammdesintegration unter realen Bedingungen im Pilotmassstab aufzuzeigen, um das jeweilige Potenzial zu quantifizieren und wieder verwertbare Produkte (Düngemittel, Phosphatrohstoff) mittels Kristallisation zu schaffen. Als Kristallisationskeime eignet sich neben Calcit hauptsächlich Tobermorit-reicher Porenbetonbruch, ein Abfallprodukt der Bauindustrie. Einstellungen des pH-Wertes, vorab Entfernung von Carbonat und Aufsalzung des Wassers entfallen dadurch. Weitgehend ungeklärt ist die Bindungsform von Ca-P in Abhängigkeit der Parameter Sättigungsindex, pH-Wert, P-Konzentration und vor allem vom Gehalt des Wassers an organischem Kohlenstoff. Weitere Untersuchungen betreffen die Materialauswahl im Hinblick auf die Wirksamkeit bezüglich des P-Recyclings. Die Ergebnisse des Vorhabens sollen in die Entwicklung einer anwendungsreifen, grosstechnischen Anlage einfließen (www.cmm-karlsruhe.de).

4.3.4 AirPrex MAP-Verfahren²⁹

Nach der Umstellung von der chemischen Phosphatfällung auf die biologische P-Elimination kommt es häufig zu unerwünschten Folgeerscheinungen:

- > schlechtere Schlamm entwässerung bei gleichzeitig erhöhtem Polymerbedarf
- > unerwünschte Ablagerungen durch Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)
- > hohe P-Rückbelastung durch das abgetrennte Schlammwasser in der Biologie

Abb. 58 > Beispiel unerwünschter Ablagerungen durch MAP



Die dadurch verursachte Kostensteigerung kann erheblich sein. Die Gründe für das Auftreten dieser Folgen sind vielschichtig und stehen in einem komplexen Zusammenhang. Tatsache ist, dass die in der Zelle gespeicherten Polyphosphate unter anaeroben Bedingungen zum Teil wieder freigesetzt werden und den Orthophosphatgehalt im Schlammssystem deutlich erhöhen. Werte zwischen 50 und 200 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ sind im Schlammwasser der anaeroben Schlammbehandlung nicht ungewöhnlich.

Diese hohen P-Werte führen nicht nur zur Bildung von MAP-Kristallisationen (abhängig vom pH – Wert), sondern stabilisieren das im Schlamm vorliegende, stark Wasser bindende Kolloidsystem. Die Folge ist oft ein drastisches Absinken der Trockensubstanzgehalte bei der Entwässerung, verbunden mit erhöhtem Polymerbedarf.

Die Berliner Wasserbetriebe (BWB) haben zur Lösung dieser Probleme ein Verfahren zur Phosphatentfernung entwickelt, um den Bereich der Schlammbehandlung wieder wirtschaftlicher zu gestalten. Das Verfahren wurde 2001 zum Patent angemeldet, welches mittlerweile erteilt worden ist.

Dieses Verfahren ist also eine sinnvolle Ergänzung zur biologischen Phosphatelimination. Die gezielte Einrichtung einer «Phosphatsenke» im Prozess der Schlammbehandlung beseitigt die eventuell auftretenden Nachteile des Bio-P-Prozesses.

²⁹ www.pcs-consult.de, Heinzmann B. et al. 2008

Die P.C.S. GmbH hat die Lizenz für dieses Patent im Jahr 2006 übernommen und bietet das Verfahren unter dem Namen AirPrex auf dem deutschen Markt an.

Im Internet Auftritt der P.C.S. GmbH findet sich allerdings kein Hinweis auf Phosphor-Recycling. Offenbar beschränkt sich das Unternehmen auf jene Verfahrensteile, die auf die Verhinderung der Betriebsprobleme mit Ablagerungen und Inkrustationen abzielen.

Der ausgefaulte Schlamm wird unmittelbar nach dem Faulturm einem mehrstufigen Reaktorsystem zugeführt und einer Luftstrippung unterzogen. Durch das Ausgasen von CO_2 steigt der pH – Wert deutlich an.

Die gleichzeitige Zugabe von Magnesium-Fällsalzen führt zur Bildung und Ausfällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Die Kristalle werden in ihrer Form und Grösse so gebildet, dass eine homogene Integration in die Schlammmatrix gegeben ist.

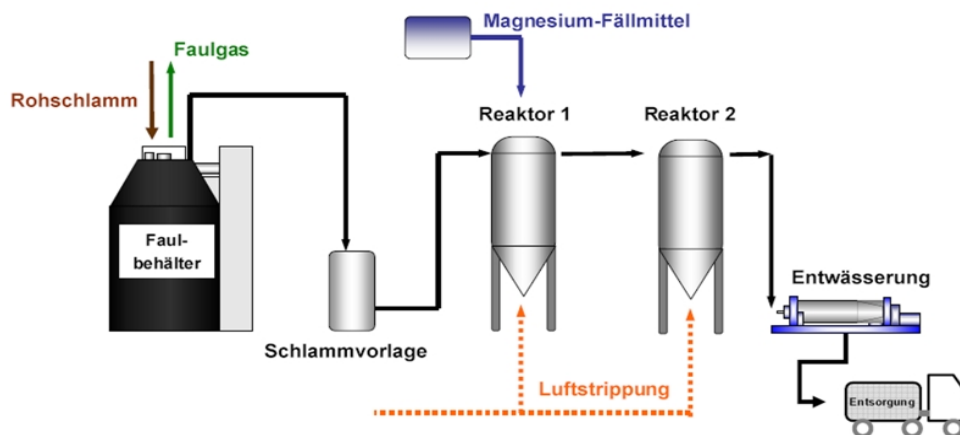
Der $\text{PO}_4\text{-P}$ Gehalt wird auf Werte zwischen 10 und 20 mg/l reduziert, wodurch die P-Rückbelastung erheblich vermindert wird.

Die Reduktion der Phosphat-Ionen und die Erhöhung der Anteile an 2-wertigen Metall-Ionen führen gleichzeitig zu einer Reduktion des Wasserbindevermögens im Schlamm.

Diese Reaktionen führen letztlich zu einer stabilen, weniger wasserhaltigen Flocke und in der Regel zu 3–6 % höheren Entwässerungswerten (z. B. vormals 22 % TR, nach Fällung 27 % TR).

Die Reaktionen sind noch nicht vollständig aufgeklärt und durchaus komplexer als hier beschrieben. Die bisher durchgeführten Grossversuche haben allerdings die sehr hohe Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nachweisen können.

Abb. 59 > Schema des AirPrex MAP Verfahrens



Für eine erfolgreiche Prozessführung müssen die Parameter pH, P-Gehalt sowie Menge und Art des Fällmittels genau aufeinander abgestimmt sein. Die Prozess-Analyse und -Optimierung wird von uns im Rahmen der Inbetriebnahme durchgeführt und in regelmässigen Abständen überprüft. Nach bisherigen Erfahrungen ist die Prozessführung im Normalbetrieb kaum korrekturbedürftig, da der Faulschlamm in einer recht einheitlichen Form vorliegt.

Optimale Ergebnisse werden mit dem von uns entwickelten Fällprodukt AirPrex MgPlus erreicht. Das Produkt beinhaltet Additive zur Beeinflussung der Kristallstruktur des gebildeten MAP-Salzes und trägt damit zu einer optimalen Kristallisation bei. Detaillierte Informationen sind dem Produktmerkblatt zu entnehmen.

Durch die Reduktion von Orthophosphat im Schlammsystem wird nicht nur das Potenzial für weitere Kristallisationen reduziert, sondern die Rückbelastung in die Kläranlage um 80–90 % vermindert. Diese Rückbelastung kann zwischen 10 und 20 % des gesamten P-Zulaufes ausmachen. Die Unterbrechung dieses P-Recyclings führt auch im Faulraum zur Absenkung des Orthophosphat-Gehaltes und reduziert das Kristallisationspotential.

Bei dem nachfolgend angeführten Beispiel eines Grossversuches werden im Mittel 130 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ eliminiert. Die jährliche Rückbelastung wird also um ca. 57 t $\text{PO}_4\text{-P}$ vermindert. Auf dem Klärwerk Berlin Wassmannsdorf kann mit dieser Massnahme seit Jahren auf jegliche Zugabe von zusätzlichen Fällmitteln verzichtet werden. Im Ablauf der Anlage wird dauerhaft ein P– Gehalt von <0,5 mg/l eingehalten.

Das von den Berliner Wasserbetrieben betriebene Klärwerk Wassmannsdorf behandelt ca. 230 000 m³ Abwasser pro Tag und ist mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination in Kombination mit Nitrifikation und Denitrifikation ausgerüstet. Die Ausfällung des Klärschlammes erfolgt in sechs Faulbehältern mit einem Volumen von je 8000 m³.

Betriebstechnische Probleme im Bereich der Schlammbehandlung führten zu starken Inkrustationen mit MAP, das in Rohrleitungen und Pumpwerken kristallisierte und in kürzester Zeit zu Verstopfungen führte. Durch eine gezielte MAP Ausfällung wurde dieses Problem behoben. Nachfolgend ist das Verfahrensfliessbild der Kläranlage Berlin Wassmannsdorf dargestellt.

The diagram illustrates the complex process of wastewater treatment. It starts with 'Abwasser' (wastewater) entering the 'Einlauf' (inlet). The process involves several stages: 'Rechen' (screening), 'Sandfang' (sand settling), 'Vorklärbecken' (primary clarification), 'Belebungsbecken' (aeration), and 'Nachklärbecken' (secondary clarification). Key components include 'Fällmittel' (flocculants), 'Luft' (air), 'Rezirkulation' (recirculation), 'Rücklaufschlamm' (return activated sludge), 'Flotat' (float), 'Zentrifuge' (centrifuge), 'FHM' (float height measurement), 'Schlamm-speicher' (sludge storage), 'BHKW' (combined heat and power), 'Elektroenergie' (electrical energy), 'Wärme' (heat), 'Gasfackel' (flare), 'Gaseinigung' (gas cleaning), 'Gasbehälter' (gas storage), 'Brüden' (steaming), 'Biogas', 'Erdgas' (natural gas), 'Trommel-trockner' (drum dryer), 'Silo' (silos), 'Getrockneter Schlamm' (dried sludge), 'Flockungs-hilfsmittel (FHM)' (flocculant), 'Faulbehälter' (anaerobic digester), 'Zwischenspeicher' (intermediate storage), 'Faulschlamm' (digested sludge), 'Zentrifuge' (centrifuge), 'Externer Schlamm' (external sludge), and 'Heißgas' (hot gas). The final output is 'Klar-wasser' (clarified water).

Durch eine betriebsoptimierte Faulung mit höherem Mineralisationsgrad steht für eine MAP-Fällung in der nachgeschalteten Faulschlammvorlage mehr gelöstes Phosphat zur Verfügung. In die Faulschlammvorlage wird Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) als Fällmittel zugesetzt. Über eine Flächenbelüftung im Boden der Vorlage erfolgt durch Ausstrippen des mit CO_2 übersättigten Faulschlammes ein pH-Wert Anstieg auf pH 8. Unter diesen Bedingungen fällt MAP und in kleinen Teilen Calciumphosphat aus.

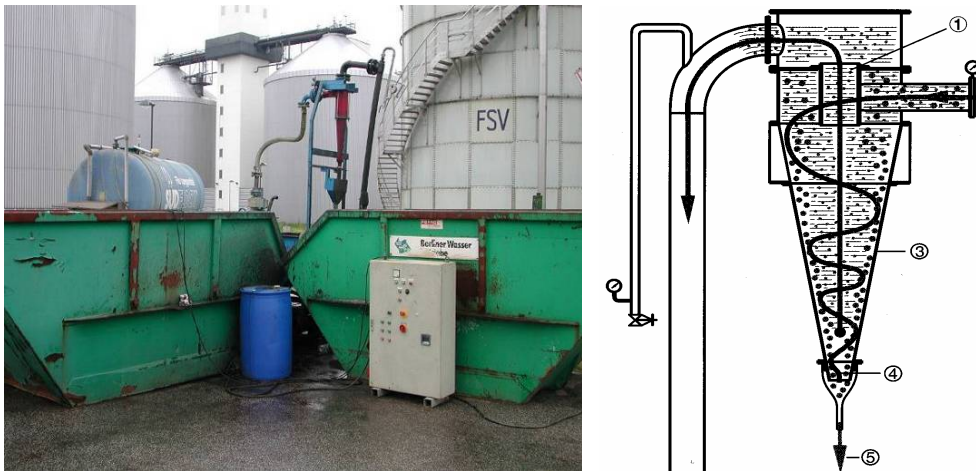
Die notwendige Reinigung erfolgte bislang ausschliesslich im Labor. Ein entsprechendes technisches Reinigungsverfahren wird derzeit konzipiert. Die Nährstoffgehalte und die Verunreinigungen des Fällprodukts nach der Waschung liegen im Bereich von anderen gesetzlich zugelassenen Düngern. Die Schwermetallgehalte unterschreiten deutlich die in der Klärschlammverordnung vorgeschriebenen Grenzwerte. Des Weiteren weist das gewonnene Produkt eine gute Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit auf und kann so als Langzeitdünger genutzt werden.

Bevor dieses Verfahren auf dem Klärwerk Wassmannsdorf kontinuierlich grösstechnisch umgesetzt werden kann, bedarf es noch einiger Prozessoptimierungen, unter

anderem bezüglich der Auslegung des Stripp- und Vorlagebehälters bzw. der möglichst vollständigen Abtrennung des MAP aus dem Faulschlamm.

Nach Auskunft der Berliner Wasserbetriebe funktioniert das Verfahren im Hinblick auf die Verhinderung von Inkrustationen in den Leitungen und Pumpen und erfüllt somit seinen ursprünglichen Hauptzweck. Die Vermarktung des Produkts ist nicht Aufgabe und Geschäftsinhalt von Wasserbetrieben und soll daher an einen externen Partner ausgelagert werden. Sobald eine wirtschaftlich tragfähige Vermarktungsschiene gefunden wird, können die noch ausstehenden Verbesserungen in Angriff genommen werden.

Abb. 61 > Foto und Skizze des Hydrozyklons zur Aufkonzentrierung der MAP Kristalle



Kontakt

Pollution Control Service GmbH., D-22143 Hamburg, Merkurring 46

Tel.: +49 40 63 91 705-0 Fax: +49 40 63 91 705-29

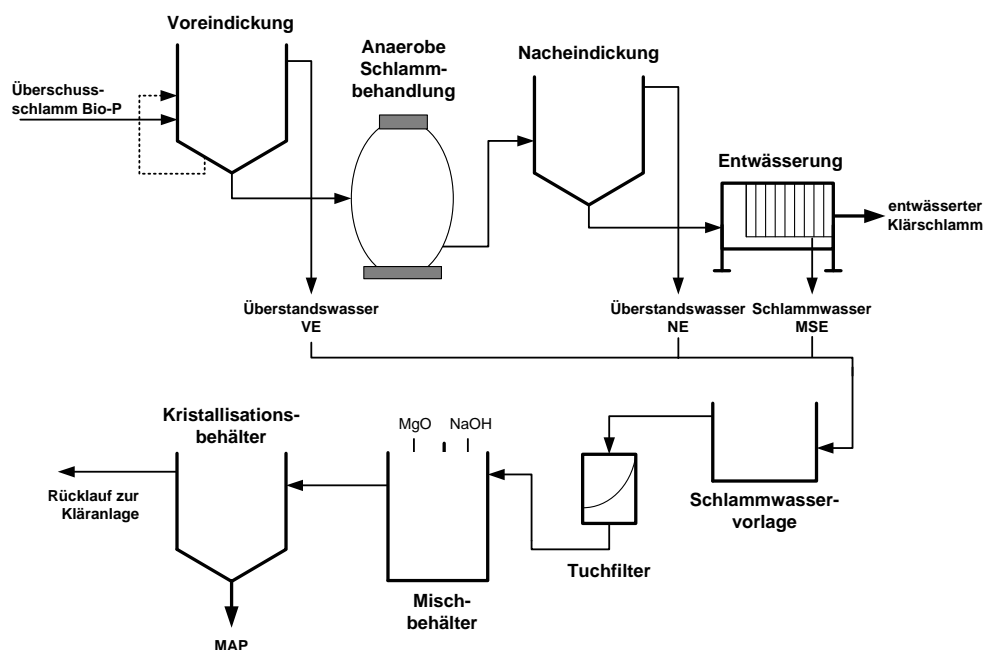
E-Mail: info@pcs-consult.de Url.: www.pcs-consult.de

4.3.5 PRISA Verfahren³⁰

Das PRISA Verfahren (Abb. 48) ermöglicht die Rückgewinnung von Phosphat und Ammonium aus Schlammwasser. Voraussetzungen für eine leichte Integration des Prozesses in bestehende Kläranlagen sind:

- > eine vermehrte biologische Phosphorelimination im Hauptstrom sowie
- > eine anaerobe Schlammstabilisierung.

Abb. 62 > Verfahrensschema des PRISA Verfahrens



Die statische Voreindickung wird mit dem Überschussschlamm der Bio-P-Kläranlage beschickt. Die übliche Betriebsweise des Voreindickers wird in der Form verändert, dass die Eindickzeit verlängert und der bereits sedimentierte Schlamm mittels eines Rührwerks oder einer Umwälzleitung periodisch durchmischt wird. Auf diese Weise wird einerseits eine erhöhte biologische Rücklösung von Phosphat im anaeroben Milieu erzielt sowie andererseits eine Überführung des rückgelösten Phosphates ins Überstandswasser gewährleistet.

Für die Phosphorrückgewinnung wird das Überstandswasser aus dem Vor- (VE) und Nacheindicker (NE) sowie das Schlammwasser aus der maschinellen Schlammmentwässerung (MSE) genutzt. Der entwässerte Klärschlamm wird aus dem Verfahren ausgeschleust und entsorgt, so dass keinerlei negative Beeinflussungen des Abwasserreinigungsprozesses durch zurückgeführten Klärschlamm auftreten können, wie dies von

³⁰ Montag D. 2008

Nebenstromverfahren der Phosphorelimination, z. B. dem Phostrip Verfahren, bekannt ist. Das phosphatreiche Überstandswasser des Voreindickers wird mit dem hoch ammonium- sowie phosphathaltigen Überstandswasser des Nacheindickers und mit dem Schlammwasser aus der maschinellen Schlammmentwässerung zusammengeführt und beispielsweise mittels eines Tuchfilters von Feststoffen (Schlammpartikeln) befreit. Abhängig vom angestrebten Reinheitsgrad des späteren Sekundärphosphatproduktes können hier auch alternative Techniken eingesetzt werden, wie z. B. Siebtrommeln sowie Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen.

Das filtrierte nährstoffreiche Schlammwasser wird im nächsten Schritt einem Mischbehälter zugeführt. Dem Schlammwasser werden hier Magnesiumoxid (MgO) als Fällmittel und Natronlauge (NaOH) zur Einstellung des pH-Wertes zugemischt. Im Kristallisationsbehälter bilden sich die Magnesium-Ammonium-Phosphat-(MAP)-Kristalle und sedimentieren. Zur Überführung der gesamten gelöst vorliegenden Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen ist ein stöchiometrisches Verhältnis von $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4=1:1:1$ notwendig. Da das Schlammwasser bei üblichen Betriebsweisen einer Kläranlage etwa 15fach höhere Konzentrationen an Ammoniumstickstoff enthält als Phosphatphosphor, wird für eine vollständige Ammonium-Elimination eine Zudosierung von Phosphorsäure als Phosphatquelle notwendig. Dies gilt auch, wenn das Phosphat zuvor gezielt und deutlich erhöht rückgelöst wurde. Magnesium, das nur in geringen Konzentrationen im Abwasser enthalten ist, muss in noch höherem Masse zudosiert werden.

Ziel für das hier entwickelte PRISA Verfahren ist nicht die vollständige Elimination von Ammonium aus dem Schlammwasser, sondern die gezielte Entfernung des Phosphats in Form von weiterverwertbarem oder -verwendbarem MAP, das zur Pflanzenernährung genutzt werden kann. Während also die MAP-Kristallisation ursprünglich zur vollständigen Ammonium-Elimination durch Zudosierung von Magnesium- und Phosphationen (beispielsweise in Form von Phosphorsäure) entwickelt und betrieben wurde, ist bei einer Betriebsweise mit dem Ziel der weitgehenden Phosphorentfernung bzw. -rückgewinnung lediglich eine Zugabe von Mg^{2+} -Ionen beispielsweise in Form von Magnesiumoxid erforderlich. Eine Zudosierung von Phosphor, die den Gesamtprozess verteuern würde, ist nicht Bestandteil des PRISA Verfahrens. Erhebliche Anteile des Ammoniums verbleiben somit auch bei einer nahezu vollständigen Phosphatentfernung im Ablauf der MAP-Kristallisation.

Abhängig von der Belastungssituation der Kläranlage kann im Anschluss an die Phosphorrückgewinnung als MAP eine gezielte Stickstoffelimination bzw. -rückgewinnung, beispielsweise mittels Strippung, durchgeführt werden. Alternativ wird der Ablauf der MAP-Kristallisation in den Zulauf der Kläranlage bzw. der Belebungsstufe zurückgeführt.

Verfahrenstechnisches Konzept und Hinweise zur Betriebsführung

Die Phosphatrücklösung erfolgt in den Voreindickern. Bei einer dreitägigen Aufenthaltszeit wird die höchste Rücklösung erzeugt. Dies bedeutet für die Anlagentechnik der Kläranlage, dass zusätzliches Voreindickervolumen geschaffen werden muss, da

diese Anlagen in der Regel mit einer Aufenthaltszeit von 1 bis 1,5 Tagen bemessen werden. Bei der Errichtung von drei Eindickern kann die Rücklösung durch eine alternierende tageweise Beschickung der Eindicker optimiert werden. Nach drei Tagen wird der Schlamm abgezogen und der Faulung zugegeben sowie das Schlammwasser der MAP-Kristallisation zugeführt. Eine Verkürzung der Rücklösezeit bzw. eine weitere Erhöhung der Rücklösung bei gleichen Rücklösezeiten kann evtl. durch die Zugabe leicht abbaubarer Substrate erzeugt werden. Im Versuchsbetrieb konnte dies jedoch nicht abschliessend bestätigt werden. Anzustreben ist die Optimierung der Aufenthaltszeit im Voreindicker, da lange Eindickzeiten zu hohen Bauvolumina und damit Kosten führen.

Zur Erzielung eines möglichst reinen Endproduktes ist das Schlammwasser von Feststoffen zu befreien, da sich diese ansonsten an die MAP-Kristalle lagern. Hierzu sind entsprechende Anlagen vorzusehen. Je reiner das Endprodukt sein soll, desto weitgehender muss die Filtration sein. Von der Feinsiebung (Bogensieb, Trommelfilter) bis zur Mikro- oder Ultrafiltration können prinzipiell alle Techniken eingesetzt werden. Mit steigendem Rückhaltegrad der Filtration steigen die Kosten für diesen Verfahrensschritt, die gegen den dadurch erzielbaren Produktmehrwert abzuwägen sind.

Empfohlen wird eine Filtration mit einer Maschenweite von ca. 10 µm bis 60 µm, die einerseits den Einsatz einer kostengünstigen Verfahrenstechnik ermöglicht und andererseits eine angemessene Entfernung von Feststoffen aus dem Schlammwasser sicherstellt. Der Anlagenteil zur Feststoffentnahme sollte zweistrassig ausgelegt werden, so dass bei Ausfall eines Aggregates, unter Laufzeitverlängerung, die Feststoffseparation in einer Strasse aufrechterhalten werden kann.

Um die Betriebsmittelkosten möglichst gering zu halten, sind die Magnesiumdosismengen ausgehend von einer Überdosierung von Mg:P = 1,5:1,0 schrittweise zu verkleinern, bis sich negative Auswirkungen auf die Phosphorrückgewinnung ergeben. Zu beachten ist, dass die Zugabe des Magnesiumoxids bereits eine Erhöhung des pH-Wertes im Schlammwasser bewirkt, so dass weniger Natronlauge zur exakten Einstellung des pH-Wertes benötigt wird. Es sollten zwei Schlammwasserspeicher als periodisch beschickte Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken betrieben werden.

Die Abtrennung des Produktes von der wässrigen Phase durch Sedimentation in einem Eindicker/Absetzbehälter ist als erster Schritt der Produktaufbereitung zu sehen. Entscheidend für eine zufrieden stellende Fest-Flüssig-Trennung ist eine gute und schnelle Absetzbarkeit des Kristallisates. Die Dichte reiner MAP-Kristalle beträgt 1,7 g/cm³. Damit weisen diese sowie alle zu erwartenden Konkurrenzprodukte einen grossen Dichteunterschied zur flüssigen Phase (ca. 1 g/cm³) auf und setzen sich gut ab.

Eine kombinierte Lagerung und weitgehende statische Entwässerung des sedimentierten MAP kann beispielsweise in Filtersäcken erfolgen, wobei das Sekundärphosphat über ein Rohrsystem zu den Filtersäcken gepumpt wird. Das mitgeführte Wasser sickert durch die Poren des Sackes und tropft in die Auffangwanne, aus der das Sickerwasser gezielt abgeleitet wird. Das Fällprodukt wird im Sack zurück gehalten. Sobald der Filtersack gefüllt und das Wasser weitestgehend abgetropft ist, wird ein

neuer Sack eingehängt. Das System ist modular aufgebaut, so dass die notwendige Anzahl an Trocknungseinheiten leicht installiert sowie schnell variiert werden kann.

Ein entscheidender Vorteil dieser technischen Lösung ist, dass gleichzeitig zur Fest-Flüssig-Trennung eine Trocknung des Fällproduktes an der Luft erfolgt und Rücklösungen der Nährstoffe in die Wasserphase somit auch bei längerer Lagerung im feuchten Zustand nicht stattfinden können.

4.3.6 SEPHOS Verfahren³¹

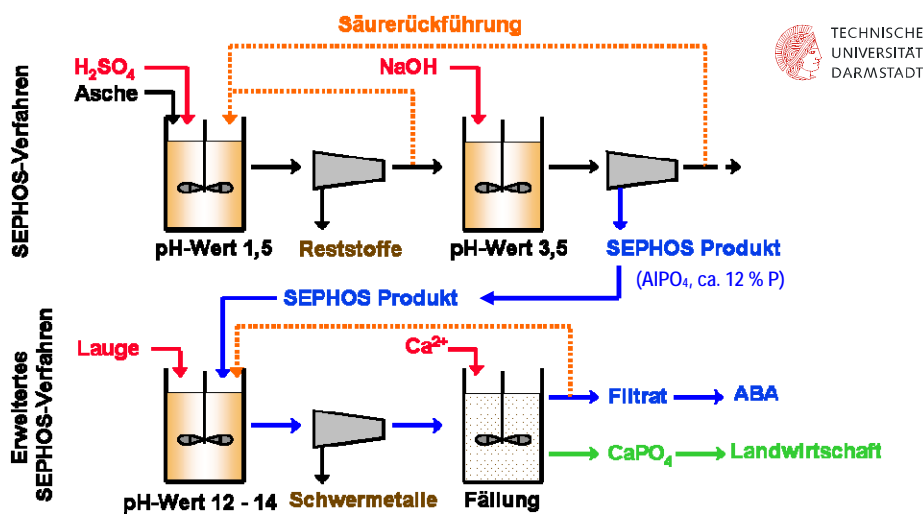
Die TU Darmstadt und der Ruhrverband haben mit Unterstützung des nordrhein-westfälischen Ministeriums für Umwelt und Naturschutz das so genannte SEPHOS Verfahren («sequentielle Fällung von Phosphat») entwickelt, bei dem der Rohstoff aus verbranntem Klärschlamm isoliert wird. Dabei erfolgt die Phosphorrückgewinnung zunächst als Aluminiumphosphat.

Bei diesem Verfahren wird die aluminium- oder eisenhaltige Asche mit Schwefelsäure versetzt und auf einen pH-Wert von $\text{pH} < 1,5$ gebracht. Der Phosphor wird so nahezu vollständig rückgelöst. Der Einsatz von Salzsäure oder Salpetersäure als Elutionsmittel erzielt hier geringere Rücklösegrade. Auch die in der Asche gebundenen Metalle gehen zu einem grossen Teil in Lösung.

In einem nächsten Schritt erfolgt die Abtrennung der flüssigen Phase. Das Filtrat wird stufenweise mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 3–4 angehoben und Aluminiumphosphat ausgefällt. Dieses wird mittels Zentrifuge von der flüssigen Phase getrennt und abgezogen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass das Fällprodukt Bestandteile von Schwefel und Natrium aufweist. Dies ist auf die Verwendung der Schwefelsäure zur Eluierung sowie der Natronlauge zur pH-Wert Anhebung zurückzuführen und kann bei einer Verfahrensoptimierung reduziert werden. Des Weiteren ist die Schwermetallbelastung des Fällprodukts um 70 bis 90 % geringer als die der Klärschlammasche. Das Aluminiumphosphat kann als Rohstoff der Phosphor verarbeitenden Industrie angedient werden.

Abb. 63 > Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS Verfahrens



Quelle: Schaum C. 2008

³¹ Schaum C. 2008

In einer Weiterentwicklung des Verfahrens wird Calciumphosphat gewonnen. Dazu wird das Fällprodukt (Sephos Produkt = AlPO_4) mit einem alkalischen Laugungsmittel auf einen pH Wert von pH 12–14 angehoben, so dass Aluminium und Phosphor in Lösung gehen. Die Schwermetallverunreinigungen des Aluminiumphosphates werden unter diesen Bedingungen nicht rückgelöst und verbleiben im Fällschlammrest. Das Schlammwassergemisch wird zentrifugiert und die Schwermetalle somit abgetrennt. Dem Filtrat wird Calcium zugesetzt, so dass Calciumphosphat ausfällt. Das Aluminium verbleibt in der Lösung, die als Fällmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann (Schaum C. 2008).

Da das erzeugte Calciumphosphat als Hydroxylapatit vorliegt, ist seine direkte landwirtschaftliche Verwertung mangels ausreichender Löslichkeit nicht Ziel führend. Hydroxylapatit müsste einer weiteren Behandlungsstufe in Form eines Säureaufschlusses zugeführt werden.

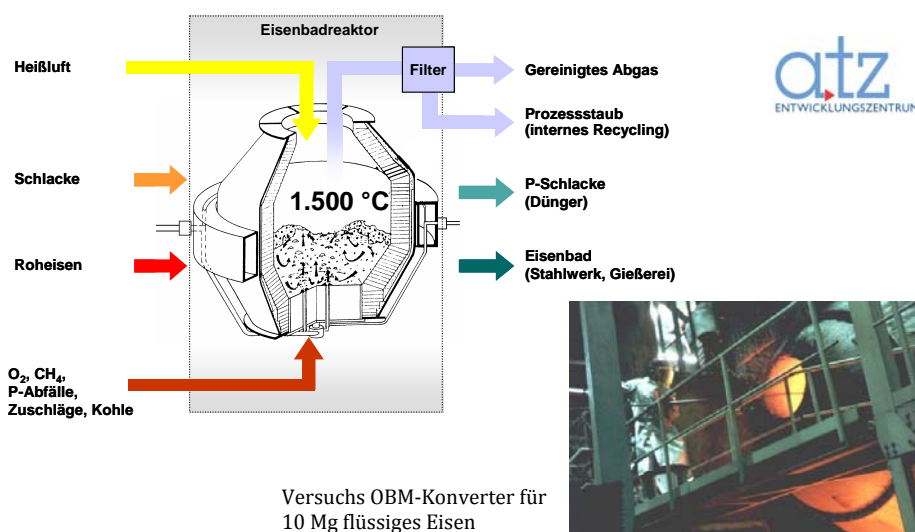
Nach Angaben der Entwickler sind gegenwärtig die Kosten der Betriebsmittel (Chemikalien) zu hoch für eine grosstechnische Anwendung. Ausserdem verhindern die für nasschemische Verfahren typischen grossen Massenflüsse und die mit ihnen einhergehenden Abwassermengen die wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens.

4.3.7 ATZ-Eisenbadreaktor Verfahren³²

Von ATZ Entwicklungszentrum wurde ein zweistufiges schmelzmetallurgisches Verfahren zur Klärschlamm Entsorgung unter gleichzeitiger Gewinnung eines phosphathaltigen Düngemittels vorgeschlagen, bei dem die reduzierende Wirkung eines kohlenstoffhaltigen Eisenbades ausgenutzt wird. Arbeitsaggregat ist ein bodenblasender Konverter (OBM-Konverter), wie er auch zur Herstellung von Oxygenstahl verwendet wird. Als Besonderheit wird dieser Konverter mit einer speziellen Nachverbrennungstechnik betrieben.

Metalloxide (ZnO , PbO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , FeO , NiO), aber auch das hier im Mittelpunkt stehende P_2O_5 lassen sich auf einem Eisenbad gut reduzieren. Beim OBM-Verfahren werden – mit Ausnahme der Heißluft – alle Einsatzstoffe durch spezielle Düsen im Boden des Konvertergefäßes in die Metallschmelze eingeblasen. Diese Technik bietet den Vorteil, dass die Stoffe ohne Umweg durch eine Gasphase direkt in ein 1500°C heißes Metallbad gelangen. Hier erfolgt eine sofortige Zerlegung organischer Verbindungen. Nach diesem ersten Schritt liegen fast alle Oxide, bis auf Calcinate oder Aluminate, als gelöste Metalle im Eisenbad vor. Besondere Verhältnisse bestehen für die Oxide von niedrig siedenden Metallen, wie z. B. Zink und Blei. Das in der Reduktion gebildete Metall verdampft, wird im Abgassystem reoxidiert und dann mit dem Prozessstaub im Filtersystem der Konverteranlage – nun wieder in oxidischer Form – abgeschieden. Neben dem Sekundärstaub des Reaktors entsteht im Prozess schliesslich eine Schlacke, die nach der carbothermischen Reduktion niedrige Schwermetallkonzentrationen aufweist und nach Abzug z. B. in der Bauindustrie verwendet werden kann.

Abb. 64 > Verfahrensschema Thermische Phosphorrückgewinnung im Eisenbadreaktor



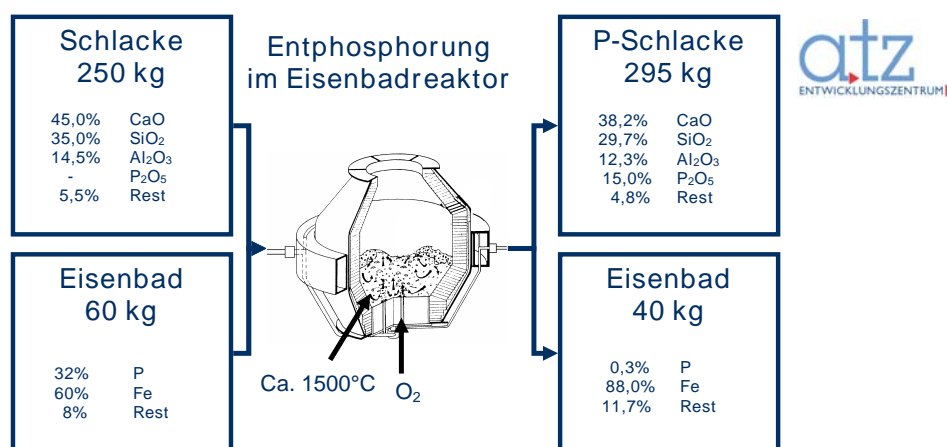
Quelle: Mocker M. & Faulstich M. 2006

³² Mocker M. & Faulstich M. 2006

Bei den beschriebenen Reduktionsreaktionen handelt es sich ausnahmslos um endotherme Reaktionen. Zusätzlich zu der Energie, die das Aufheizen und Schmelzen beim Einblasen in das Metallbad erfordert, muss also die Energie zur Reduktion der Oxide bereitgestellt werden. Energielieferanten für den angewendeten Konverterprozess sind der im Klärschlamm enthaltene Kohlenstoff sowie eine speziell am ATZ entwickelte Nachverbrennungstechnik. Mit Hilfe eines Heissluftstrahls werden die brennbaren Anteile der Prozessgase (CO und H₂) im Gasraum des Konvertergefäßes nachverbrannt, wobei gleichzeitig die frei werdende Energie fast vollständig auf das Eisenbad zurück übertragen wird. Mit dieser Heisslufttechnik werden Nachverbrennungsgrade von 60–70 % bei einem gleichzeitigen Wärmeübertrag von 90 % erreicht.

In einem zweiten Schritt wird der im Eisenbad enthaltene Phosphor in hoher Konzentration in eine erneut aufgebaute Schlacke überführt, indem aus dem Eisenbad durch Einblasen von Sauerstoff zunächst der Kohlenstoff und anschliessend der Phosphor entfernt werden. Bei dieser Entphosphorung handelt es sich um einen Standard-Prozessschritt des klassischen Konverterverfahrens zur Stahlherstellung. In einem bodenblasenden Konverter lässt sich die Entphosphorung durch das Einblasen von Feinkalk mit Sauerstoff begünstigen. Grundsätzlich ist die P-Entfernung aus einem Stahlbad nur dann möglich, wenn die Schlacke einen gewissen Gehalt an Eisenoxid enthält, was dem angestrebten Einsatzzweck des Schlackeprodukts als mineralischer Dünger nicht entgegensteht, sofern eine ausreichende Pflanzenverfügbarkeit gegeben ist. Eventuell mitverschlackte Schwermetallkomponenten lassen sich kurz vor dem Abziehen des Schlackenproduktes durch den Einsatz von Ferrosilicium und/oder Aluminium in einem Feinungsschritt entfernen. Bei der so beschriebenen Prozessführung ist es erforderlich, das Metallbad nach Abziehen der phosphorreichen Schlacke zur Behandlung weiterer Reststoffmengen wieder aufzukohlen. Dies ist durch das Einblasen von Feinkohle problemlos möglich.

Abb. 65 > Stoffbilanz im Eisenbadreaktor



Quelle: Mocker M. & Faulstich M. 2006

Die obige Abbildung zeigt schematisch den Stofffluss des Verfahrens. Auf der Eintragsseite in den Konverter sind das Eisenbad, eine bereits aufgebaute Schlacke sowie die einzublasenden Feststoffe und Gase dargestellt. Als Feststoffe sind phosphorhaltige Abfälle, Kohle oder alternative Kohlenstoffträger und Kalk als Korrekturstoff zu nennen. Auf der Austragsseite stehen das mit den reduzierten Schwermetallen angereicherte Metallbad, die Schlacke, von der die nicht reduzierbaren Oxide aufgenommen werden, die gereinigten Abgase sowie der bei der Abgasreinigung anfallende Sekundärstaub. Der Sekundärstaub lässt sich als Reststoff wieder im Metallbad einsetzen. Durch diese Vorgehensweise können insbesondere die ZnO- und PbO-Gehalte im Sekundärstaub so stark aufkonzentriert werden, dass sich dieser in Verfahren der Nichteisenmetallurgie verwerten lässt.

Es bestehen Hinweise darauf, dass es möglich sein könnte, Phosphor durch den Einsatz spezieller Schüttgüter selektiv aus dem Metallbad zu entfernen. Sollte sich dieser neue Verfahrensschritt realisieren lassen, würde sich die Führung des hier vorgeschlagenen zweistufigen Konverterprozesses erheblich vereinfachen. Eine Entphosphorung des Metallbades wäre dann auch ohne vorherige Entkohlung möglich und wahrscheinlich könnte man dann vollständig auf den metallothermischen Feinungsschritt verzichten.

4.4

Verfahren aus neuen Forschungsprojekten

Auch in dieser Verfahrensgruppe werden Entwicklungen aus der Förderinitiative des Deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung und des Deutschen Bundesministeriums für Umwelt «Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor» präsentiert. Es handelt sich um Modifikationen von Verfahren oder um die Erforschung neuer Verfahrensideen. Die Entwicklung dieser Gruppe von Prozessen wird mehrheitlich von renommierten, deutschen Forschungsinstitutionen getragen.

Im Nebenstrom aus dem Überschussschlamm von Bio-P Kläranlagen will das PECO Verfahren Phosphor in Form von MAP-Kristallen zurück gewinnen. Das an der TU-Braunschweig entwickelte Verfahren setzt, wie Nishihara in Japan, auf Meerwasser als kostenneutrale Magnesiumquelle.

Unter der Führung der BAYER Technology Services arbeitet das Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen an der Integration einer Nanofiltration zur Phosphorrückgewinnung nach vorhergehender Niederdruck Nassoxidation des Klärschlammes mit dem von BAYER Technology Services entwickelten LOPROX Verfahren.

Die Universität Stuttgart arbeitet – in Kooperation mit dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen – ebenfalls an einem nasschemischen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung im Wege der MAP Kristallisation aus dem Faulschlamm. Die Bindung von Eisen und Aluminium an das Phosphat soll hier durch die Zugabe von Komplexbildnern verhindert werden.

Als nächstes wird wieder eine nasschemische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen vorgestellt, dieses Mal im Wege der Schwermetallabtrennung durch eine Solventextraktion nach vorhergehendem Phosphat Aufschluss mit Salzsäure. Aus der neben Phosphat nur noch Aluminium, Calcium und Magnesium enthaltenden Lösung werden mittels pH-Wert Anhebung phosphatreiche Produkte isoliert. Das so genannte PASCH Verfahren ist an der RWTH Aachen in Entwicklung.

Zwei weitere Vertreter dieser Gruppe wollen Phosphor aus Klärschlammaschen mit einem Schmelzverfahren wiedergewinnen. Während der Mephrec Prozess vorgeblich unabhängig implementiert werden kann, schliesst das von der Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk entwickelte Verfahren Klärschlamm- und Tiermehlasche in der Konverterschlacke der Eisen- und Stahlindustrie auf.

Schliesslich verfolgt das EPHOS Verfahren, das in einem Verbundprojekt des Bayerischen Landesamts für Umwelt entwickelt wird, einen neuen, elektrokinetischen Verfahrensansatz.

Am Ende dieser Gruppe finden sich Beschreibungen von Forschungsprojekten, zu denen bis jetzt nur die Projektbeschreibung (www.phosphorrecycling.de) vorliegt. Dabei handelt es sich um die vom Deutschen Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderte Verbundprojekte PROPHOS, RECYPHOS und PHOSIEDI.

4.4.1 PECO Verfahren³³

Das PECO Verfahren sieht für die Phosphat-Extraktion eine gezielte biologische Phosphor-Remobilisierung unter anaeroben Bedingungen vor. Hierbei wurden bisher Rücklöseraten bis ca. 70 % des gesamten, im Schlamm fixierten Phosphats erreicht. Die anschließende Phosphatfällung als MAP erfolgt mit Meerwasser als kostenneutrale Magnesiumquelle. Bei einem stöchiometrischen Verhältnis Mg:P von 1:1 lässt sich hierbei eine quantitative Produktausbeute von über 95 % erzielen.

Die Kombination aus erhöhter P-Remobilisierung und Nutzung des kostenneutralen Betriebsmittels Meerwasser führt zu einer signifikanten Verbesserung der Gesamtwirtschaftlichkeit der MAP-Fällung gegenüber der herkömmlichen Verfahrensweise. So können die spezifischen Produktionskosten für die Herstellung des Marktprodukts MAP (in Abhängigkeit des Remobilisierungsgrades) bei Verwendung von Meerwasser bis zu 40 % unter denen bei Verwendung von MgO liegen. Damit lässt sich MAP zu Gestehungskosten produzieren, die durchaus unterhalb des kalkulatorischen Marktwertes liegen können, wobei diese bei der herkömmlichen Verfahrensweise üblicherweise deutlich höher sind.

Die Leitidee des PECO Verfahrens besteht darin, einerseits für die MAP Fällung soweit als möglich natürlich verfügbare Ressourcen einzusetzen und darüber hinaus, durch die angepasste Prozesstechnik, gezielt die Randbedingungen derart einzusetzen, dass auf den Einsatz weiterer Betriebsmittel, wie z. B. Säuren oder Laugen möglichst verzichtet werden kann. Wesentliche Kennzeichen des Verfahrens sind:

- > Originär hochkonzentrierte, phosphathaltige Teilströme und Prozesswässer werden bevorzugt genutzt.
- > Der ansonsten für die MAP Fällung erforderliche Betriebsmitteleinsatz reduziert sich durch die prozessimmanente Schaffung der optimalen Randbedingungen (pH-Wert) für die Fällung.
- > Als zentraler Punkt des Verfahrens wird Meerwasser als Quelle für die erforderlichen Magnesium-Ionen eingesetzt.
- > Durch eine biologische Phosphat-Remobilisierung (ohne den sonst üblichen physikalisch-chemischen Aufschluss) wird in erhöhtem Masse Phosphat aus Überschussschlamm freigesetzt. Gleichzeitig wird hierbei auch Eisen remobilisiert, das theoretisch ebenfalls als Fällmittel zurück gewonnen werden kann.

Insbesondere durch die Nutzung von Meerwasser als kostenneutrales Betriebsmittel, sowie durch die erhöhte, erzielbare Produktausbeute in Folge der biologischen P-Remobilisierung verbessert sich dabei die Gesamtwirtschaftlichkeit der MAP Fällung signifikant gegenüber herkömmlichen Verfahren.

PECO® steht für «The Ecology in Phosphate Recycling». Das PECO Verfahren ist zum Patent angemeldet und wird derzeit an einer Pilotanlage im Hinblick auf das Scale-up und den Dauereinsatz im Kläranlagenbetrieb eingehend untersucht.

³³ Dockhorn T. 2007

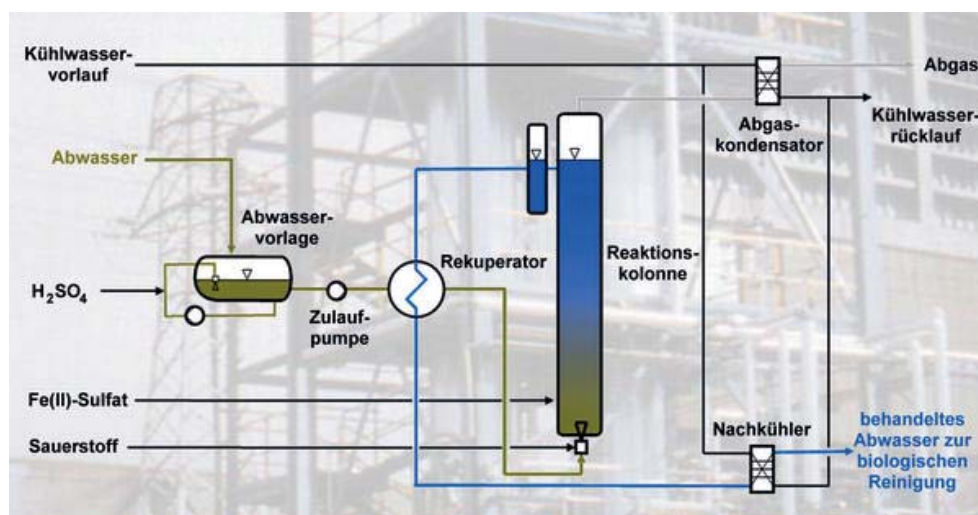
4.4.2 LOPROX® Prozess mit anschliessender Nanofiltration im PHOXNAN Projekt³⁴

Im Rahmen der Initiative des Deutschen Bundesministeriums für Bildung und Forschung zur Entwicklung von Technologien zur Phosphor-Rückgewinnung wird unter der Führung der Bayer Technology Services mit dem Institut für Verfahrenstechnik und dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen der so genannte LOPROX® Prozess mit einem Verfahren zur Nanofiltration kombiniert, um Phosphor zurück zu gewinnen. Das Projekt läuft unter dem Titel PHOXNAN – Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration.

Die einzelnen Verfahrensschritte Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX®), Feststoffabtrennung, Nanofiltration und Phosphoraufbereitung werden zunächst im Labormassstab als Einzelstufen und dann im Technikumsmassstab als Gesamtprozess untersucht und optimiert. Die Bewertung wird auch auf Basis von toxikologischer und quantitativer Begleitanalytik erfolgen.

Als Basis dient die von Bayer Technology Services in den 1980er- und 1990er-Jahren entwickelte und seither kontinuierlich weiter optimierte Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX®). Die Besonderheit dieses Verfahrens besteht in einer Katalyse des Oxidationsprozesses durch Fe^{2+} -Ionen und – als Co-Katalysator – Chinon bildende, organische Substanzen. Letztere können häufig aus dem Abwasser selbst generiert werden.

Abb. 66 > Verfahrensschema des LOPROX® Verfahrens ohne Phosphor-Rückgewinnung



Quelle: Blöcher C. 2005

Mit diesem Verfahren lassen sich biologisch schwer abbaubare oder toxische organische Substanzen bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (+160 bis +200 °C)

³⁴ Blöcher C. 2005, www.bayertechnology.com

soweit zerstören, dass die entstehenden niedermolekularen Rest-Organika anschließend in einer biologischen Kläranlage leicht abgebaut werden können.

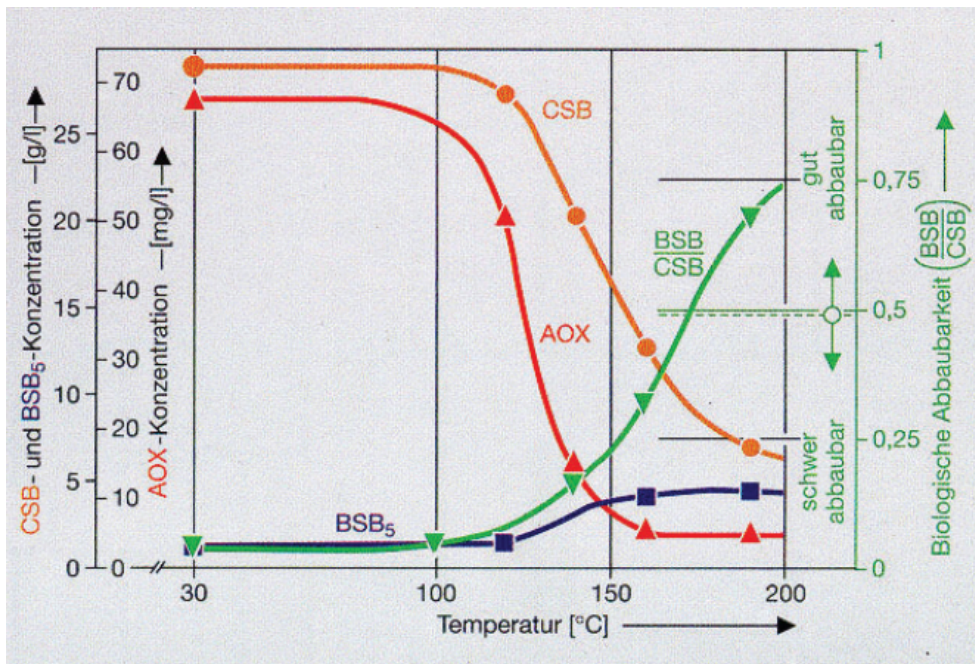
Das Rohabwasser wird über einen Gegenstrom-Wärmetauscher (Rekuperator) in den Reaktor – eine ein- oder mehrstufige Kolonne – gepumpt, wo es bei Temperaturen bis +220 °C und bei Drücken im Bereich von 5 bis 30 bar mit reinem Sauerstoff oxidiert wird. Der Sauerstoff wird über einen speziellen Injektor zusammen mit dem Abwasser in die Kolonne eingebracht.

Die Injektortechnologie gewährleistet einen intensiven Stoffaustausch, wodurch sowohl eine hohe Sauerstoffausnutzung als auch eine schnelle Kinetik erreicht werden. In einem an den Kolonnenkopf angeschlossenen Phasentrennbehälter wird das behandelte Abwasser vom Abgasstrom getrennt.

Das behandelte Abwasser fließt vom Kopf der Reaktionskolonne zum Rekuperator, wird hier abgekühlt, anschließend entspannt und dann in eine biologische Kläranlage eingeleitet. Das Abgas wird ebenfalls heruntergekühlt und, je nach Zusammensetzung, an die Umgebung abgegeben oder einer weiteren Behandlung zugeführt. Durch die frei werdende Reaktionswärme und die Wärmerückgewinnung im Rekuperator benötigt der Prozess normalerweise keine zusätzliche Heizenergie mehr, sondern kann autotherm betrieben werden. Als Werkstoff können je nach Abwasserzusammensetzung und Reaktionstemperatur Email, Titan oder Teflon-Auskleidungen eingesetzt werden.

Im Forschungsprojekt wird untersucht, inwieweit der im Klärschlamm enthaltene, und nach der LOPROX® Behandlung mit Säuren zurück gelöste, Phosphor durch Nanofiltration von anderen Schadstoffen abgetrennt werden kann und die Schwermetalle im Retentat zurückgehalten werden können. Dabei stellt sich unter anderem die Aufgabe, die anorganischen und die persistenten organischen Schadstoffe zu verfolgen und insbesondere die durch die Oxidation entstehenden Abbauprodukte zu identifizieren und zu charakterisieren. Hierzu werden als relevant erkannte Stoffe ausgewählt und ihr Verhalten – Persistenz oder Elimination durch chemischen Um- oder Abbau (Mineralisation) – bei der Oxidation und Abtrennung durch Nanofiltration qualitativ und quantitativ verfolgt.

Abb. 67 > Typischer Reaktionsverlauf im LOPROX Verfahren



Quelle: Blöcher C. 2005

Das oben abgebildete Diagramm veranschaulicht den typischen Reaktionsverlauf im LOPROX®-Verfahren am Beispiel eines mit Chloraromaten verunreinigten und biologisch nur schwer abbaubaren Abwassers. Als Mass für die Verunreinigung gilt der CSB (Chemischer Sauerstoff-Bedarf), sowie die Summe der adsorbierbaren organischen Halogenidverbindungen (AOX). Sie werden mit zunehmender Reaktionstemperatur reduziert, AOX meist schneller und stärker als der CSB.

Im Prozess steigt der Biologische Sauerstoff-Bedarf (BSB) an, und das BSB/CSB-Verhältnis erhöht sich vom ursprünglichen Wert $< 0,1$ auf Werte deutlich über $0,5$.

Das BSB/CSB-Verhältnis gibt einen ersten Anhaltspunkt über die biologische Abbaubarkeit eines Abwassers, wobei Abwässer mit BSB/CSB-Werten $> 0,5$ im Allgemeinen in biologischen Kläranlagen gut gereinigt werden können.

Im PHOXNAN Projekt wird die LOPROX Technologie auf drei Ziele hin optimiert werden: Überführung des Phosphors in die wässrige Phase, Gewährleistung der Entwässer-/ Deponierbarkeit des Feststoffes und Elimination organischer Spurenverbindungen. Mittels der Nanofiltration werden die Schwermetalle aus dem Ablauf abgetrennt, so dass der Phosphor, der bei den niedrigen pH-Werten als Phosphorsäure durch die NF-Membranen permeiert, in reiner Form zurück gewonnen werden kann.

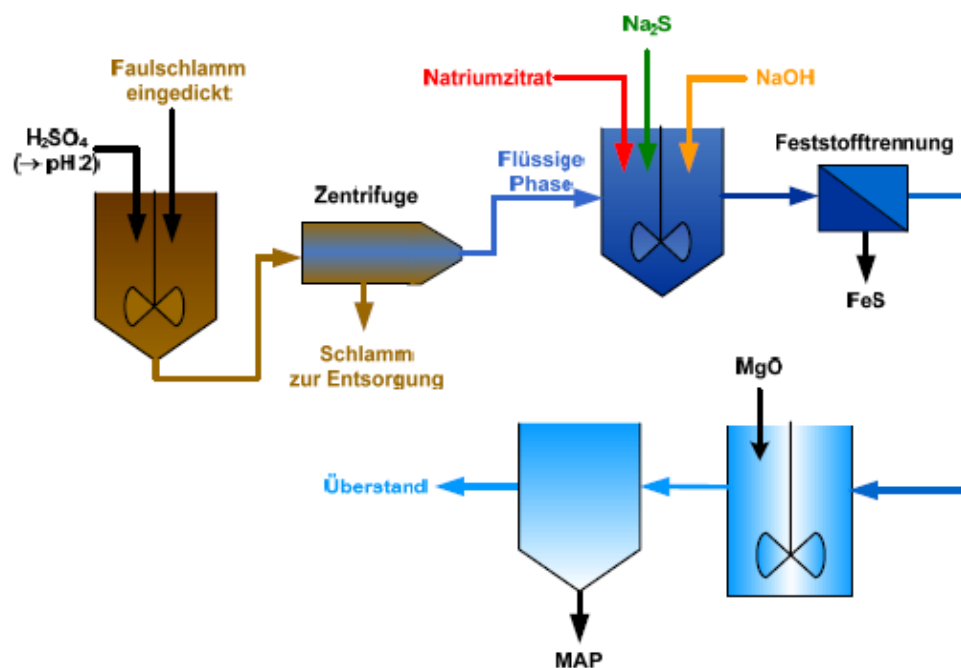
4.4.3 Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Faulschlamm³⁵

Zur Phosphorrückgewinnung aus ausgefauletem Klärschlamm wurden vom Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart Versuche im labortechnischen Massstab durchgeführt. Die Erprobung des Verfahrens im Technikumsmassstab erfolgte vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen.

In dem entwickelten Verfahren ist die Art der im Abwasserreinigungsprozess genutzten Phosphorelimination von untergeordneter Bedeutung. Das Rückgewinnungsverfahren beinhaltet drei Verfahrensschritte:

1. Chemischer Aufschluss,
2. Komplexbildung der in der Aufschlusslösung enthaltenen Kationen sowie Eisensulfidfällung,
3. MAP-Kristallisation.

Abb. 68 > Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm



Quelle: Herbst H. 2006

In den Laborversuchen wurde die Rücklösung des Phosphors aus dem ausgefaulten Schlamm in die flüssige Phase durch die Zugabe von Säuren bzw. Laugen untersucht. Unter Zugabe von Schwefelsäure (bis zum Erreichen eines pH-Werts von pH=2) konnte mit 78 bis 92 % des im Schlamm enthaltenen Phosphors eine wesentlich höhere

³⁵ Pinnekamp J. et al. 2007

Rücklösung erzielt werden als bei einem basischen Aufschluss mit Natronlauge (pH 13; 50 bis 56 % Rücklösung).

Die hohen Rücklösungen bei einem sauren Aufschluss werden bei Schlämmen erreicht, die aus Anlagen stammen, bei denen Eisen- oder Aluminiumsalze zur Phosphatfällung eingesetzt werden. Bei Anlagen ohne eine gezielte Phosphorelimination werden lediglich Rücklösungen von 75 % erzielt.

Von grosser Bedeutung beim Aufschluss mit Natronlauge ist der Einsatz des Fällmittels bei der P-Elimination. Der vorherige Einsatz von Al-Salzen zur Phosphorelimination führt hier zu Rücklösungen zwischen 46 bis 56 %, während bei Schlämmen aus Anlagen mit Fe-Salzen nur 13 % rückgelöst werden. Bei Schlämmen aus Anlagen ohne Phosphorelimination werden unter alkalischen Bedingungen Rücklösegrade von 20 % erreicht (Maier et al. 2005, Weidelehner et al. 2005).

Die hohen Rücklösungen bei einem sauren Aufschluss liegen darin begründet, dass hauptsächlich der durch die Metallsalzfällung chemisch gebundene Phosphor, der den grössten Anteil darstellt, gelöst wird. Die Zugabe einer Lauge bewirkt nur eine Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphors, der in der Biomasse inkorporiert ist bzw. eine Rücklösung der gespeicherten Polyphosphate.

Neben Phosphor werden bei einem sauren Aufschluss auch alle im Klärschlamm enthaltenen Metall-, Schwermetall- und Erdalkalitionen rückgelöst (Weidelehner et al. 2005).

Die Zugabe von Komplexbildnern verhindert, dass sich die freien Aluminium und Eisenkationen während der für die anschliessende MAP-Kristallisation notwendigen Erhöhung des pH-Wertes an das Phosphat binden. Die Verwendung von tri-Natriumcitrat als Komplexbildner wird gegenüber Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) favorisiert, da es vollständig biologisch abbaubar ist und insgesamt eine bessere Umweltverträglichkeit aufweist (Maier et al. 2005). Durch die Zugabe von Natriumsulfid (Na_2S) wird Eisen als Eisensulfid (FeS) ausgefällt und mittels einer Zentrifuge als Feststoff aus der Aufschlusslösung abgetrennt. Nach der Beimischung von Magnesium wird MAP ausgefällt und durch Sedimentation zurück gewonnen.

Die Untersuchung des Produkts zeigte, dass die gebildeten Kristalle nur in geringem Masse die typische orthorhombische Form eines MAP-Kristalls aufwiesen. Die chemischen Untersuchungen ergaben eine Zusammensetzung vom $\text{Mg:NH}_4:\text{PO}_4$ von 1,0:0,91:0,94, was eindeutig auf MAP als erzieltes Produkt schliessen lässt (Weidelehner und Krampe 2004, Maier et al. 2005).

Der Schwermetallgehalt des Produktes kann als gering eingestuft werden (Pinnekamp et al. 2005).

Betriebstechnische Probleme bereitet die Komplexierung des Aluminiums. Werden zu wenig Komplexbildner dosiert, fällt bei der anschliessenden pH-Wert Anhebung

unerwünschtes Aluminiumphosphat als Konkurrenzprodukt zum MAP aus. Wird der Komplexbildner überdosiert, wird zwar jegliches Aluminium gebunden, aber auch das anschliessend zur Fällung zugegebene Magnesium, so dass eine Phosphatfällung fast gänzlich ausbleibt. Die Phosphorrückgewinnung als MAP ist bei Schlämmen mit hohen Gehalten an Aluminium somit derzeit nicht mit zufrieden stellenden Rückgewinnungsgraden möglich (Weidelehner et al. 2005).

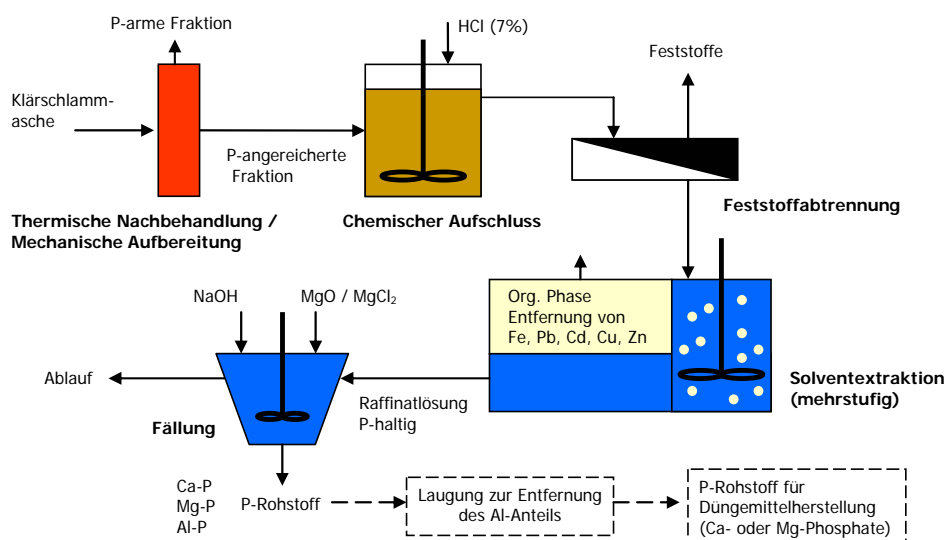
4.4.4 PASCH Verfahren³⁶

Das Pasch Verfahren wird in einem interdisziplinären Forschungsprojekt unter der Führung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen entwickelt. Das Projekt wird vom deutschen Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung gefördert.

Das PASCH Verfahrenskonzept sieht vor, die Klärschlammasche salzsauer zu laugen, Filtrat von Rückstand zu trennen und das Filtrat vom Eisen, Cadmium, Blei, Kupfer und Zink zu reinigen. Als Raffinat der Solventextraktion (SX-Raffinat) verbleibt eine Lösung zurück, die neben dem Phosphat hauptsächlich Aluminium, Calcium und Magnesium enthält. Die Ausfällung einer düngemitteltauglichen Phosphatverbindung erfolgt dann durch Anhebung des pH-Wertes. Folgende phosphatreiche Produkte wurden bislang isoliert:

1. Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat aus dem SX-Raffinat mit direkter Rücklösung und Abtrennung des gelösten Aluminiums bei pH > 13; dabei Bildung eines Calciumphosphats.
2. Fällung von Ca (Al, Mg)-Phosphat aus dem SX-Raffinat bei pH 5–6; dabei Bildung eines Calciumphosphats.
3. Abtrennung von Aluminium als Aluminiumphosphat aus dem SX-Raffinat bei pH 2; anschliessende Fällung von Calcium; dabei Bildung eines Calciumphosphats.
4. Abtrennung von Calcium aus dem SX-Raffinat durch Zugabe von Magnesiumsulfat (fest); Ausfällung und Abtrennung von Calciumsulfat; Fällung von Mg (Al)-Phosphat; dabei Bildung eines Magnesiumphosphates.

Abb. 69 > Schema des PASCH Verfahren



Quelle: Montag D. 2008

³⁶ Montag D. 2008, aktualisierte Information

Aufgrund des hohen Verbrauchs an Alkali für die Aluminiumrücklösung bei $\text{pH} > 13$, wurde dieser Verfahrensschritt vorerst nicht weiter verfolgt.

Das derzeit favorisierte Verfahrenskonzept sieht vor, das Phosphat mit Alkali, wobei mit Natronlauge, Kalilauge oder mit Kalkmilch gearbeitet werden kann, bei $\text{pH} 5\text{--}6$ vollständig auszufällen. Das im Produkt verbleibende Aluminium stört die Qualität vorerst nicht, sofern die Konzentration 10 %, bezogen auf die Trockenmasse nicht überschreitet.

Bei hohen Konzentrationen, hervorgerufen durch hohe Aluminiumgehalte in der Rohasche, erfolgt eine Zwischenfällung von Aluminiumphosphat bei $\text{pH} 2$, wobei über 50 % des in Lösung befindlichen Aluminiums abgetrennt wird.

Die Fällung von Magnesiumphosphat erfolgt nach Abtrennung von Calcium als Calciumsulfat und anschließender Fällung von Magnesiumphosphat zwischen $\text{pH} 9$ und 10 .

An einer Erhöhung der Phosphorkonzentration der Ausgangsasche (Phosphoranreicherung) oder der Erleichterung der Phosphorrücklösung z. B. durch metallurgische Verfahren wird derzeit noch gearbeitet. Parallel zum chemischen Ascheaufschluss erfolgen Untersuchungen zum Bio-Leaching.

4.4.5 Mephrec Prozess für Klärschlammasche und getrocknetem Klärschlamm³⁷

Mit dem Mephrec Verfahren steht erstmals eine universell einsetzbare Technik zur Verfügung, die das wirtschaftliche P-Recycling aus den unterschiedlichsten P-haltigen Abfallstoffen bei gleichzeitiger energetischer Nutzung dieser Abfallstoffe ermöglicht. In Abhängigkeit von den am jeweiligen Standort herrschenden Randbedingungen kann das Mephrec Verfahren eingestellt werden auf

- > max. Energiegewinnung bei Erzeugung eines P-Düngers mit 4–12 % P_2O_5
- > Erzeugung eines P-Düngers mit bis zu 20 % P_2O_5 bei gleichzeitiger (allerdings geringerer) Energiegewinnung.

Das Mephrec Verfahren unterscheidet sich damit deutlich von den bisher bekannten Wettbewerbern. Die Wirtschaftlichkeit von Mephrec Anlagen ist in jedem Einzelfall neu zu kalkulieren; sie wird in der Regel bei grossen Anlagen mit mehr als 40 000 t/a Brikettdurchsatz erreicht.

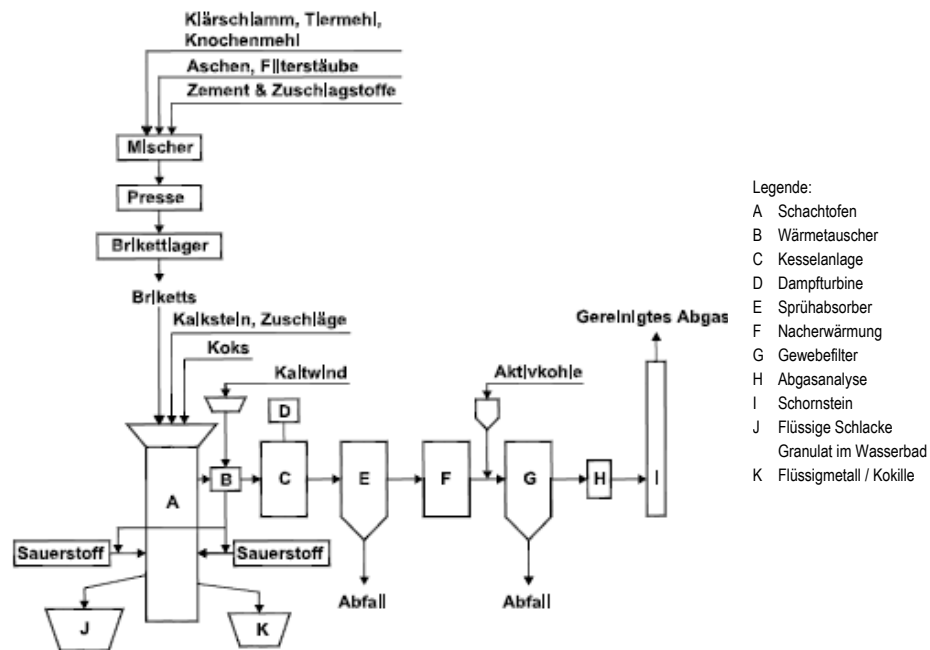
Die spezielle metallurgische Verfahrenstechnik des Mephrec Verfahrens wurde vom Ingenieurbüro für Giessereitechnik ingitec® Leipzig entwickelt. Der ungetrocknete Klärschlamm (z. B. 25 % TS) wird allein oder in Mischung mit Tiermehl und/oder P_2O_5 -haltigen Aschen brikettiert und unter reduzierenden Bedingungen bei Temperaturen bis zu 2000 °C einer Schmelzvergasung in einem Schachtofen unterzogen.

Es entsteht eine flüssige Schlacke, die mit ca. 1450 °C abgestochen und im Wasserbad granuliert wird. Hoch schmelzende Schwermetalle (z. B. Fe, Cu, Cr, Ni) finden sich dabei vollständig oder überwiegend als Bestandteile einer Metalllegierung wieder, die sich aus den in den Einsatzstoffen enthaltenen Metallen bildet und als Schwermetall-senke fungiert. Die Metalllegierung wird getrennt abgestochen. Niedrig schmelzende Metalle (z. B. Zn, Cd, Hg) verdampfen und werden in der Gasreinigung abgeschieden. Die restlichen in der Schlacke verbleibenden Metalle oder Metalloxide werden in die glasig erstarrte Schlackenmatrix eingebunden.

Mit den Abfallstoffen eingebrachte organische Schadstoffe werden durch das reduzierende Schmelzen bei Temperaturen bis zu 2000 °C vollständig zerstört. Die technische Erprobung der metallurgischen Verfahrenstechnik erfolgte in einer von ingitec® Leipzig speziell um- und ausgerüsteten Schachtofen-Anlage im Technikum der TU Bergakademie Freiberg. Sie wird von ingitec® seit 1992 für Versuche zur Schmelzvergasung der verschiedensten Abfallmaterialien auf Mietbasis genutzt. Beim Einsatz von Klärschlamm- Briketts besitzt die Anlage eine Leistung von ca. 300 kg/h Briketts. Gegenwärtig wird eine Versuchsreihe ausgewertet, bei der Briketts aus Klärschlamm sowie aus Mischungen von Klärschlamm und Tiermehl und/oder Monoverbrennungs-Aschen eingesetzt wurden.

³⁷ Scheidig K. 2008

Abb. 70 > Verfahrensschema des Mephrec Prozesses



Quelle: Scheidig K. 2008

Das Ingenieurbüro ingitec® plant für 2009 weitere Schmelzversuche in der Anlage der Bergakademie Freiberg und die Vorbereitung einer Technikumsanlage auf dem Gelände eines interessierten Abwasserverbandes mit einer Stundenleistung von 2 t Briketts aus Klärschlamm, Klärschlammasche und Tiermehl. 2010 soll der Versuchsbetrieb auf dieser Anlage laufen und bereits eine grosstechnische Anlage mit einer Stundenleistung von 8 t geplant werden, die 2011 in Betrieb gehen soll.

4.4.6 Aufschluss von Klärschlamm- und Tiermehlasche in flüssiger Konverterschlacke³⁸

Mit Januar 2009 beginnt die Entwicklung eines geförderten Forschungsprojekts zum thermischen Aufschluss von Klärschlamm- und Tiermehlaschen in der flüssigen Konverterschlacke. Konsortialpartner im Projekt sind der deutsche Stahltechnologie Konzern Salzgitter AG, die Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk e.V., das Institut für Baustoffforschung und die Reterra Service GmbH.

Ziel des Projekts ist die Herstellung einer mit Phosphat angereicherten Konverterschlacke, die im chemischen Aufbau und in ihrer Wirksamkeit als Phosphatdünger dem in der Vergangenheit weit verbreiteten Thomasphosphat ähnlich ist.

Die flüssige Konverterschlacke fällt bei der Stahlerzeugung an. Die Klärschlamm- und Tiermehlaschen sollen in die flüssige Schlacke dosiert werden. Bei Temperaturen im Bereich von 1600 °C wird Phosphor thermisch aufgeschlossen. Das Ziel ist die Bildung von nicht wasserlöslichen und nachhaltig wirkenden Calciumsilicophosphaten mit hoher Verfügbarkeit für die Pflanzen.

Wegen der Beschränkung der möglichen Dosiermenge von Aschen, kann mit Klärschlammaschen im Produkt nur ein sehr geringer P_2O_5 Gehalt von 4–5 % erreicht werden. Daher wird als Einsatzstoff Tiermehlasche bevorzugt, mit der das Endprodukt auf rund 8 % P_2O_5 Gehalt kommt. Durch die Konverterschlacke potentiell im Produkt angereicherte Schwermetalle sind ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen.

In einem bereits durchgeführten Laborversuch führte die Verschmelzung der Tiermehlasche mit LD Konverterschlacke bei 1600 °C zur Umwandlung des Apatits zu Calciumsilicophosphat und dadurch zu einer Erhöhung des zitronensäurelöslichen Phosphatanteils auf 87 % des Gesamtposphats. Diese angereicherte Schlacke wies im Vegetationsversuch die gleiche P-Wirksamkeit wie aufgeschlossene Phosphatformen auf. Unbehandelte Tiermehlasche zeigt dagegen nur auf sehr sauren Böden eine Düngewirkung.

³⁸ Rex M. & Kühn M. 2008

4.4.7 EPHOS Verfahren – Elektrokinetische Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche³⁹

Im Mittelpunkt des Verbundvorhabens EPHOS des Bayerischen Landesamts für Umwelt und der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg steht die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels elektrokinetischer Verfahren. Legt man an ein wassergesättigtes Klärschlammasche-substrat elektrischen Gleichstrom an, bildet sich ein elektrisches Feld aus: Phosphat wandert als Anion entgegen der Bewegungsrichtung der meisten Schwermetalle zur Anode. Vorversuche haben bestätigt, dass sich Phosphat im Anodenbereich anreichert und somit selektiv aus der Asche gelöst werden kann.

Einsatzmöglichkeiten und Grenzen dieses Verfahrens werden in Laborversuchen in einem 40 l Massstab näher untersucht. Um ein möglichst homogenes elektrisches Feld zu gewährleisten, kommen Plattenelektroden, die in Elektrodenbrunnen eingebaut sind, zum Einsatz. Diese Anordnung ermöglicht es, die Elektroden mit Prozesswasser zu umspülen. Die Versorgungs- und Messeinrichtungen bestehen aus regelbaren Spannungs- bzw. Stromquellen und Signalaufnehmern. Schlüsselparameter wie Temperatur, Spannung und Stromstärke werden kontinuierlich erfasst. Ziel ist es, unter Optimierung verschiedener Prozessparameter den Phosphor möglichst schwermetallarm und energieeffizient aus der Asche zu lösen. Ausgehend von den Laboruntersuchungen ist ein Scale-up um den Faktor 50 vorgesehen, um prinzipiell die grosstechnische Eignung des Verfahrens zu prüfen. Zielgrößen sind die Konzentrationsverläufe im Prozesswasser. Qualitätsfaktoren sind die biologische Verfügbarkeit des Recykats, dessen potentielle Düngewirkung und Konformität mit der Düngemittelverordnung, vor allem in Hinsicht auf die Schwermetallkonzentrationen. Daneben ist als Grundlage für den weiteren Entsorgungsweg der Klärschlammasche deren Restbelastung zu untersuchen.

Ergänzend zur physikalisch-chemischen Analytik wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Anhand des Vergleichs von Labor- und Technikumsuntersuchungen und des Verhältnisses Energieeinsatz zu Phosphorausbeute werden die wirtschaftlichen Aspekte des Verfahrens abgeschätzt.

Die Forschungsarbeiten haben im Februar 2008 begonnen und laufen bis Februar 2010. Mit Beginn des Jahres 2009 sind keine Ergebnisse veröffentlicht.

³⁹ Bayrisches Landesamt für Umwelt 2008

4.4.8 ProPhos Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung⁴⁰

Ziel dieses gemeinsamen Forschungsprojektes der TU-Darmstadt, der Universität Hannover und der Forschergruppe Feuchtemesstechnik (SMG) der Universität Karlsruhe ist es, umfassend die Möglichkeiten einer Phosphorrückgewinnung in der kommunalen Abwasserreinigung als wichtige P-Senke zu untersuchen und zu optimieren, um wieder verwertbare Rohstoffe zu schaffen. Durch die Kooperation der Projektteilnehmer kann dabei eine Betrachtung sowohl der wässrigen Phase als auch des Klärschlammes und der Klärschlammmasche erfolgen.

Das Hauptziel ist, Phosphat verfahrenstechnisch praktikabel und wirtschaftlich aus Abwasser (Teilstudie A), Klärschlamm und -asche (Teilstudie B) zurück zu gewinnen und ein gut verwertbares, möglichst reines, d. h. schadstofffreies Produkt zu schaffen, das entweder direkt z. B. als Dünger verwendet oder als Rohstoff in der Düngemittel- oder P-verarbeitenden Industrie eingesetzt werden kann.

Teilstudie A.1: Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase

Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung
 Bearbeiter: ISAH Leibniz Universität Hannover

Der heute übliche Weg der Phosphatentfernung aus kommunalen Abwässern zielt darauf ab, Phosphor biologisch durch Einbindung in die Zelle und/oder Simultan- bzw. Nachfällung in die Festphase zu überführen. Ist das Ziel die Rückgewinnung des Phosphors, so ergeben sich drei Abwasserströme in denen eine gezielte Fällung als Calcium- oder Magnesium-Ammonium-Phosphat erfolgen kann. Das ist zum einen im Ablauf der Kläranlage als Nachfällung im Hauptstrom der Kläranlage, zum zweiten im Nebenstrom der Kläranlage kombiniert mit einer gezielten Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphors aus dem Rücklaufschlamm oder eingedickten Überschussschlamm. Als Drittes besteht die Möglichkeit Phosphor im Schlammwasser (also nach der Faulung) durch Fällung erneut zu binden und der Rückgewinnung zuzuführen. Ziele des Teilprojektes A.1 innerhalb des Gesamtverbundes ProPhos sind daher:

- a) Optimierung der Rücklösung von Phosphor aus dem Rücklaufschlamm und Überschussschlamm in die Wasserphase. Die für eine Maximierung der Phosphorkonzentration im Anaerobbecken des Nebenstromverfahrens notwendigen Milieubedingungen werden hierbei zunächst in Laborversuchen bestimmt und anschliessend durch grosstechnische Daten verifiziert.
- b) Abschätzung von Aufwand und Wirkungsgrad verschiedener Desintegrationsverfahren im Hinblick auf die Phosphorrückgewinnung durch Messungen und Auswertung vorhandener Daten auf zwei grosstechnischen Anlagen mit zwei unterschiedlichen Desintegrationsverfahren (Homogenisator, Ultraschall).
- c) Bestimmung optimaler Betriebspunkte der MAP-Fällung (Magnesium-Ammonium-Phosphat) als alternatives Verfahren zu dem im Teilprojekt A.2 untersuchten Kris-

⁴⁰ www.phosphorrecycling.de

tallisationsverfahren. Die verschiedenen Einflussfaktoren werden zunächst in Laborversuchen untersucht. Im Anschluss erfolgt eine Verifizierung im halbtechnischen Versuchsbetrieb. Aus den ermittelten Daten wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abgeschätzt.

- d) Bewertung des maximalen Rückgewinnungspotentials aus der wässrigen Phase in Abhängigkeit der verwendeten Verfahrenstechnik und dem Ansatzpunkt im Kläranlagenverlauf auf Basis der ermittelten Daten aus Teilprojekt A.1 und A.2. Basis bildet hierbei ein im Rahmen des Projektes angepasstes durchgängiges Kläranlagenbilanzmodell.

Teilstudie A.2: Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase

Kristallisation im Pilotmassstab

Bearbeiter: Forschergruppe Feuchtemesstechnik, Universität Karlsruhe

Die Forschergruppe Feuchtemesstechnik (SMG) der Universität Karlsruhe beschäftigt sich in einer Teilstudie des ProPhos-Projekts mit der Phosphor-Rückgewinnung und Phosphor-Abtrennung aus kommunalem Abwasser mittels Kristallisation, um Calciumphosphat als wieder verwertbares Produkt zu generieren. Die halbtechnischen Kristallisationsreaktoren (Rührreaktor- und Schwebebetttechnologie) werden sowohl auf kommunalen Abwasserkläranlagen im Haupt- als auch im Nebenstrom eingesetzt. Dabei stehen die verfahrenstechnische Optimierung und die Materialcharakterisierung geeigneter Kristallisationssubstrate im Vordergrund.

Weiterhin wird in Zusammenarbeit mit dem Institut für Siedlungswasser- und Abfalltechnik (ISAH) der Universität Hannover die Möglichkeit untersucht, das Kristallisationsverfahren zur Phosphor-Abtrennung aus den Zentraten der Schlammdeintegration anzuwenden und hierin einen Vergleich mit der MAP-Fällung zunächst im Labormassstab zu führen.

Teilstudie B: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen

Bearbeiter: Institut WAR Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung, Technische Universität Darmstadt

Ziel des Teilprojektes B ist Phosphat wirtschaftlich aus Klärschlamm und -asche zurück zu gewinnen. In diesem Teil des Vorhabens wird Phosphor aus den Klärschlämmen und Rückständen einer thermischen Klärschlammbehandlung über chemische Extraktions- bzw. Löseverfahren abgetrennt und aus der wässrigen Phase über verschiedene Technologien, wie z.B. Membranfiltration, Ionenaustauscher aber auch Fällungen/Kristallisationsprozesse, wieder gewonnen.

Dabei sollen im Einzelnen die Umlagerungsprozesse des Phosphors während der Schlammbehandlung, insbesondere während unterschiedlicher Stabilisierungsverfahren, sowie während der thermischen Behandlung von Klärschlamm untersucht werden. Zurückliegende Forschungsvorhaben haben gezeigt, dass die Bindungsart des Phos-

phors und der Metalle im Klärschlamm und in Klärschlammaschen vor allem von den eingesetzten Verfahren der Phosphorelimination und der Stabilisierung abhängen. Die unterschiedlichen Bindungsformen beeinflussen die Möglichkeiten den Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen bei verschiedenen pH Bereichen zu eluieren.

Daneben soll untersucht werden, ob es möglich ist, die Bindungsformen des Phosphors im Klärschlamm und in Klärschlammaschen durch Zuschlagsstoffe gezielt zu beeinflussen sowie eine wirtschaftliche Abtrennung und Rückgewinnung zu ermöglichen.

4.4.9 RECYPHOS Recycling von Phosphor – Beitrag zur Nachhaltigkeit in der dezentralen Abwasserbehandlung⁴¹

Verfahrensprinzip⁴²

Adsorption beschreibt die Anlagerung von Gasen oder gelösten Stoffen an die Oberfläche von festen Körpern. Als Adsorbens können Stoffe wie Flugasche, Schlacken, Manganoxid, Eisenoxidhydrat, Bimsstein und Aktivtonerde eingesetzt werden.

Das Aktivtonerdeverfahren wird in einigen industriellen Kläranlagen genutzt. Es wurde vom Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt und auf der Kläranlage Berlin-Ruhleben im halbertechnischen Massstab erprobt. Das Verfahren kann in drei Verfahrensschritte eingeteilt werden (Donnert 2001):

- a) Adsorption von Phosphor an körnige Aktivtonerde (Al_2O_3) in einem Filter
- b) Regeneration der beladenen Aktivtonerde mittels Desorption des Phosphats durch Natronlauge und anschliessende Neutralisation mit Kohlensäure (H_2CO_3)
- c) Wiedergewinnung des Phosphats durch Fällung aus der Natronlauge (NaOH) mit Kalk.

Aktivtonerde und Natronlauge werden hierbei im Kreislauf geführt, während Kalk und Kohlensäure Verbrauchsreagenzien darstellen. Als Reaktionsprodukt entsteht Calciumphosphat, das als Rohstoff wieder verwendet werden kann. Die Angaben über den Anteil des Phosphats im Fällprodukt sind sehr unterschiedlich und reichen von 6 bis 15 %.

Ein Nachteil des Verfahrens ist die schwierige Regeneration der Absorber, die sehr aufwändige Apparaturen, Mess- und Steuerungstechnik erforderlich machen (Pinnekamp J. et al. 2007)

Recyphos Projekt

Ziel des geplanten Projekts ist die Entwicklung eines Adsorptionsmoduls zur selektiven Phosphatrückgewinnung aus Abwässern, vorrangig einsetzbar im dezentralen Kleinkläranlagenbereich. Das zu entwickelnde Modul soll in neu gebaute oder bestehende Anlagen integrierbar sein und eine vollständige Behandlung ermöglichen.

Neben der Nutzbarmachung des rückgewonnenen Phosphats als Pflanzennährstoff ist auch die Einhaltung der Zulassungsgrundsätze für Kleinkläranlagen gemäss DIN EN 12566-3 Ziel der Entwicklung. Das Deutsche Institut für Bautechnik setzte dabei den Verfahrensbaustein + P fest. Dahinter verbirgt sich die Forderung nach einer weitgehenden Phosphoreliminierung im häuslichen Abwasser auf eine Konzentration von unter 2 mg P/L zur Vermeidung von Gewässereutrophierung.

Das Vorhaben gliedert sich in drei Teilprojekte.

⁴¹ www.phosphorrecycling.de

⁴² Pinnekamp J. et al. 2007

Teilprojekt A

Grundlagen der adsorptiven Abtrennung und Fällung von Phosphat
Institut für Wasserchemie, TU Dresden

Am Institut für Wasserchemie der TU Dresden sollen systematische und grundlegende Untersuchungen zur selektiven Phosphatadsorption und -desorption aus biologisch gereinigten Abwässern sowie zur Herstellung eines marktfähigen Phosphatdüngers (z. B. Struvit, Apatit) durchgeführt werden. Dabei werden verschiedene Adsorbentmaterialien auf ihre Eignung überprüft. Das Adsorbens sollte eine hohe und selektive Beladung von Phosphat ermöglichen und sich anschliessend einfach regenerieren lassen. Ziel der Regeneration ist einerseits die Rückgewinnung von Adsorptionskapazität für eine nachfolgende Wiederbeladung und andererseits die Gewinnung einer nahezu reinen, aufkonzentrierten Phosphatlösung. Diese soll in einem nachfolgenden, einfachen Syntheseschritt die Herstellung eines kommerziell verwertbaren Phosphats (z. B. Struvit, Apatit) ermöglichen.

Teilprojekt B

Technische Umsetzung des Recycling-Verfahrens
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau, BTU Cottbus

Die im Teilprojekt A ermittelten optimierten Verfahrensparameter bilden die Grundlage zur Planung eines Adsorptionsmoduls für kleine Anlagen, der Erstellung eines Wiedergewinnungskonzeptes und der Planung der Regenerierungstechnik. Diese verfahrenstechnisch-ingenieurtechnischen Planungsschritte werden am Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der BTU Cottbus durchgeführt. Eine weitere Aufgabe dieses Projektpartners ist die Durchführung von Wirtschaftlichkeitsberechnungen, die die Ergebnisse aus den Laborversuchen in Bezug auf ihre Praxistauglichkeit untersuchen sollen. Der Aufbau und der Betrieb der Regenerierungsstrecke im Feldversuchsmassstab werden ebenfalls von BTU übernommen.

Teilprojekt C

Praktische Erprobung des Phosphor-Recyclingverfahrens für Kleinkläranlagen
Bergmann Clean Abwassertechnik GmbH

Bergmann Clean Abwassertechnik wird die Praxistauglichkeit des entwickelten Recycling-Konzeptes durch Feldversuche überprüfen. Dabei werden schwerpunktmässig die folgenden Aspekte bearbeitet:

- > Up-Scaling und Design des Adsorbermoduls für Feldversuchsanlagen
- > Implementierung des Adsorbermoduls in ausgewählten Feldversuchsanlagen
- > Betrieb und Durchführung der Feldtestversuche
- > Optimierung von Betriebsparametern
- > Auswertung der Feldversuche

4.4.10 PHOSIEDI Phosphorrückgewinnung mittels Ionenaustausch und Elektrodialyse⁴³

Ziel des Vorhabens ist es, eine in diesem Zusammenhang neue und Erfolg versprechende Verfahrenskombination zur Phosphatrückgewinnung zu untersuchen und im Labormassstab zu realisieren. Das Konzept beinhaltet einerseits den Einsatz eines phosphatselektiven Ionenaustauschers und andererseits die anschliessende Rückgewinnung des Phosphats mittels der bislang in diesem Sektor nicht untersuchten elektrochemischen Verfahrenstechnik der Elektrodialyse respektive der Elektrodeionisation.

Das Vorhaben untergliedert sich in die beiden Teilschritte Quantifizierung der Effektivität des Ionenaustauschers und Realisierung der Regeneration des Ionenaustauschers sowie der Phosphorrückgewinnung unter Einsatz der Elektrodialyse.

Das Arbeitsprogramm umfasst im Wesentlichen folgende Schritte:

- > Untersuchungen zur Effektivität des Ionenaustauschers
 - Aufnahme von Isothermen
 - Optimierung der Beladung
 - Regeneration des Ionenaustauschers.
- > Elektrodialyse und Phosphatrückgewinnung
 - Realisierung der elektrochemischen Regeneration des Ionenaustauschers
 - Optimierung der elektrochemischen Randbedingungen
 - Untersuchung verfügbarer Membranen zur Stoffstromtrennung und Wasserspaltung im Hinblick auf Effizienz und Lebensdauer
 - Übertragung der Ergebnisse auf Dauerstrombetrieb.
- > Untersuchung der Qualität der Phosphorsäure
 - Produktqualität und Produktakzeptanz
 - Verfahrenstechnische Bilanzierung
 - Wirtschaftlichkeitsbetrachtung
 - Vergleichende Bewertung mit konkurrierenden Technologien zur P-Rückgewinnung.

Als Abwasser für die geplanten Untersuchungen sollen einerseits Prozesswässer aus der Schlammbehandlung kommunaler Kläranlagen und andererseits phosphatreiche Industrieabwässer (Daimler/Wörth) verwendet werden.

⁴³ www.phosphorrecycling.de

4.5

Verfahren ohne erkennbare Weiterentwicklung

Diese letzte Gruppe wurde in die Studie aufgenommen, weil sie in der Literatur öfter zitiert wird und daher zu prüfen war, ob Fortschritte zu erkennen und in Zukunft die grosstechnische Umsetzung zu erwarten ist. Das ist gegenwärtig nicht der Fall.

Die ersten drei der nachfolgend beschriebenen Verfahren sind Varianten des Kristallisationsreaktors mit einem Fest- oder einem Wirbelbett. Es ist nicht zu erwarten, dass von den Entwicklern Bahn brechende Neuerungen zu diesem weltweit intensiv erforschten Verfahrenstyp kommen.

Bemerkenswert ist der Erfahrungsbericht von R. Angel (Angel R. 1998) vom Sydney Waterboard über den Transfer eines Kristallisationsverfahrens vom Labor- in den Pilotmassstab. Die Laborergebnisse konnten bei weitem nicht reproduziert werden und die Implementierung der Pilotanlage ist schliesslich an den hohen Verfahrenskosten gescheitert.

Die Entwicklung der Firma Eberhard Recycling AG ist offenbar ebenfalls eingestellt worden, nachdem sie 2005 für den Umweltpreis der Schweizer Stiftung Pro Aqua – Pro Vita nominiert war. Die Lösung der in der Asche gebundenen Phosphate mit Säuren ist auf das bereits mehrfach beschriebene Problem der gleichzeitigen Lösung der Schwermetalle gestossen und es wurden keine erkennbaren Initiativen gesetzt, um diese Probleme zu meistern.

Abschliessend wird noch das ebenfalls in der Literatur zitierte Verfahren zur Separation von Phosphor mittels Magneten kurz vorgestellt. Auch dazu gibt es keine neuen Erkenntnisse.

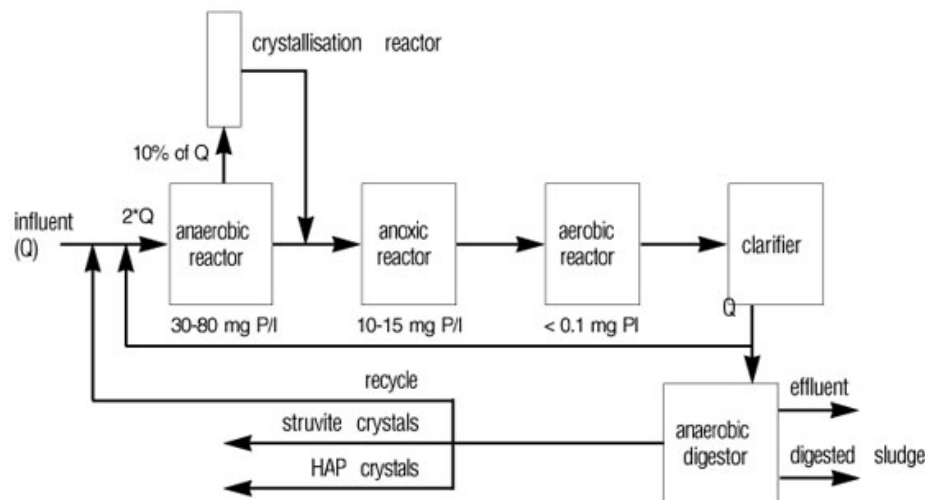
4.5.1 CSIR Wirbelschichtreaktor⁴⁴

Der Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) in der Republik Südafrika hat ebenfalls einen Wirbelschicht-Kristallisationsreaktor im Labormassstab entwickelt um damit Phosphor aus einer Reihe von Abwasserströmen zu entfernen. Phosphor kann entweder als Hydroxylapatit oder als Struvit kristallisiert werden. In Abhängigkeit vom Zulaufstrom und der Verweilzeit im Bereich von 3–10 Minuten kann Phosphor bei einem pH Wert von 8–9,5 zu 90 % wieder gewonnen werden.

Die Struvit Kristallisation geschieht von selbst wenn das richtige molare Verhältnis von P:N:Mg auftritt (etwa 1:1:1). Das kann Ablagerungen in den Rohrleitungen verursachen. CSIR hat daher einen Prozess vorgeschlagen, der die Abwasserbehandlung mit Phosphor-Kristallisation verbindet.

Abb. 71 > Schema des CSIR Verfahrens in der Kläranlage

Fig. 6: CSIR Process in STW context



Quelle: Pinnekamp J. et al. 2007

Das Verfahren soll bei einer Zulaufkonzentration von 30–80 mg P/l im Ablauf einen Phosphorgehalt von weniger als 0,1 mg P/l erreichen. Die Bedingungen für die Struvit Kristallisation sind optimal bei einem pH-Wert von 8,0, während die Bedingungen für die Kristallisation von Hydroxylapatit bei einem pH-Wert von 9,5 optimal ablaufen.

Das Verfahren wurde im Labormassstab getestet. Hinweise auf eine Pilotanlage oder eine aktive Weiterentwicklung des Konzepts sind der Web-Site des CSIR nicht zu entnehmen (www.csir.co.za).

⁴⁴ www.csir.co.za/, Pinnekamp J. et al. 2007

4.5.2 Kurita Festbett⁴⁵

Wie die weiter oben genannten Unternehmen hat auch Kurita Water Industries (Tokyo) einen Prozess für einen Kristallisationsreaktor, allerdings mit einem Festbett entwickelt. Der Reaktor ist für die Phosphor Kristallisation im Nebenstrom konstruiert und verwendet Rohphosphat als Impfmateriail.

Das Festbett wird mit 0,5–1,0 mm Rohphosphat-Partikeln gefüllt. Der Abwasser-Nebenstrom wird aufwärts durch die Reaktorsäule gepumpt, die mit Calciumchlorid und Natronlauge vorkonditioniert wird. Das Kristallisationsprodukt ist Hydroxylapatit. Der Phosphorgehalt im Ablauf soll bei weniger als 1,0 mg P/l liegen.

Der aktuelle Internet Auftritt der Kurita Water Industries Ltd., Tokio, Japan zeigt Abwasserbehandlungsverfahren und Oxidationsverfahren zur Reduktion der Schlammmenge. Über den in der Literatur erwähnten Festbett-Reaktor in der Kläranlage Osaka gibt es dort keine Informationen (www.kurita.co.jp/english/).

⁴⁵ www.kurita.co.jp, Pinnekamp J. et al. 2007

4.5.3 Sydney Water Board Reactor⁴⁶

Der Sydney Waterboard Reaktor, eine weitere Variante eines Kristallisationsreaktors, war ursprünglich ein Laborreaktor zur Herstellung eines Calciumphosphat-Produkts aus dem Abfluss verschiedener Kläranlagen. Er wurde vom Sydney Waterboard mit dem Ziel entwickelt, den Phosphorgehalt im Ablauf der Kläranlagen zu minimieren und dabei die mit der konventionellen chemischen Fällung verbundenen Probleme auszuschalten.

Die Experimente im Labormassstab wurden mit Durchflussmenge von bis zu 75 l/h mit echtem Ablaufwasser mit einem P-Gehalt von rund 10 mg/l und zusätzlich mit einer Reihe von simulierten industriellen Abwasserströmen – mit einem P-Gesamtgehalt von bis zu 160 mg/l durchgeführt. Sie waren sehr erfolgreich, erreichten eine P-Elimination von mehr als 98 % und erzeugten ein Phosphor-Produkt mit bis zu 16 % Gehalt an elementarem Phosphor, d. h. rund 80 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Beim Test im Pilotmassstab mit einer Durchflussrate von 2000 l/h Abwasser, war die P-Elimination mit mehr als 95 % ebenso exzellent und erfüllte die Erwartungen, doch die Phosphor Gehalte im Produkt lagen weit unter denen, die im Labor erreicht worden waren. Das hatte dramatische Effekte in Bezug auf den Verbrauch von Reaktionsmitteln und negative Auswirkungen auf die wirtschaftliche Bewertung des Projekts.

Die Unterschiede waren in erster Linie auf Betriebsprobleme zurückzuführen, die im Labormassstab nicht vorhersehbar waren.

Es ist bekannt, dass im Schlammwasser gelöster Phosphor als Calciumphosphat effektiv gefällt werden kann, wenn der pH-Wert hoch ist und ein Überschuss von Ca^{2+} Ionen vorhanden ist. Die Zugabe von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ist sehr effizient um beide Bedingungen herzustellen. Bei der Implementierung im Pilotmassstab, z. B. im Kontext von Kläranlagen mit Abwasserströmen von Megalitern pro Stunde, verlaufen jedoch die Fällung und damit die Ausschleusung aus dem Abwasserstrom zu langsam. Durch die hohe Löslichkeit wird die Zudosierung von Calciumhydroxid zur pH Kontrolle schwierig.

Eine Anzahl von ausgedehnten Versuchen der Pilotanlage wurde auf der Kläranlage von Warriewood durchgeführt, einer zweitrangigen Anlage in den nördlichen Aussenbezirken Sydneys. Ihre geklärten Abwässer gehen direkt in den Ozean und sie ist optimiert für CSB Entfernung und daher nicht verpflichtet, niedrige Einleitwerte für Phosphor und Stickstoff einzuhalten. Der Ablauf der Anlage enthält normalerweise 5–9 mg/l Sauerstoff, 40 mg/l Ammonium-Stickstoff, ist hoch alkalisch und enthält Carbonsäuren aus der Fermentation des Klärschlamms. Dieses Ablaufwasser wurde zum Betrieb der Pilotanlage verwendet.

Wie nach den Laborversuchen zu erwarten, war die P-Elimination ausgezeichnet. Sie zeigte die Wirkmächtigkeit des Prozesses beim Erreichen sehr niedriger Einleitwerte

⁴⁶ Angel R. 1998

für Phosphor. Jedoch unterschieden sich andere Aspekte der Versuche deutlich von den Laborversuchen und die Ursachen dafür sind im Moment zum Teil unerklärlich. Sie zeigen, dass weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erforderlich sind, vorzugsweise in einem weniger ambitionierten Massstab. Insbesondere sind weitergehende Erkenntnisse zur Flüssig- und Feststoffdynamik in den Reaktorgefässen wünschenswert.

Der Versuchsprozess zeigte, dass es möglich ist, den Phosphorgehalt im Abfluss der Kläranlage auf ein sehr niedriges Niveau zu bringen und Phosphor in einem Produkt mit niedrigem P-Gehalt (2 %) zu bringen. Jedoch bei der Behandlung des Schlammwassers wurde klar, dass, obwohl die Elimination des Bicarbonats, das in diesen Strömen allgegenwärtig ist, sich bevorzugt an das Magnesiumoxid (der primäre Reaktionspartnerin diesem Prozess) binden sollte, das Gegenteil eintritt.

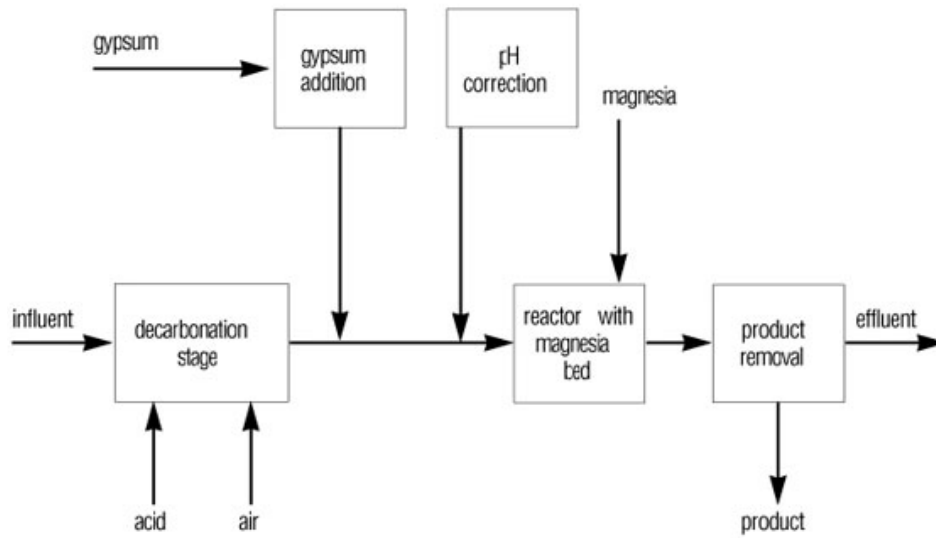
Das steht im Gegensatz zur Erfahrung aus den Laborversuchen und die Ursachen für dieses Phänomen sind nicht vollkommen verständlich. Obwohl die Art wie der Zufluss in den Reaktor mit dem MgO-Reagens wichtig sein dürfte, sind weitere Arbeiten erforderlich, diese Mechanismen zu klären. Die Gegenwart von Calcit mit dem reaktiven Magnesiumoxid setzt die Löslichkeit des Calciumphosphats herab, wobei Mechanismen der gleichzeitigen Fällung wirken. Das könnte einen positiven Effekt für den Verbrauch von Magnesiumoxid haben.

Bei der Behandlung der Abwasserströme von Warriewood unter den beschriebenen Bedingungen, waren die ungefähren Betriebskosten, abgeleitet von den oben gegebenen Daten:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| > Im Versuch 1 ohne Carbonat Entfernung | A\$ 200.– pro 1000 m ³ |
| > Im Versuch 2 mit Carbonat Entfernung | A\$ 300.– pro 1000 m ³ |

Die Kostenfaktoren für diese Rechnung schliessen Reagens, Arbeit, Wartung der Anlage und elektrische Energie ein, aber der Hauptfaktor sind die Kosten für Magnesiumoxid mit A\$ 600.– pro Tonne.

Diese Zahlen liegen deutlich über denjenigen für die gebräuchlichen Methoden zur P-Elimination in der Kläranlage, die Zugabe von Eisenchloriden in den Prozess und die Aufnahme von unlöslichen Eisenphosphaten in den Klärschlamm. Diese Kosten bewegen sich im Rahmen von rund A\$ 100.– pro 1000 m³.

Abb. 72 > Verfahrensschema des Sydney Water Board Verfahrens

Quelle: Angel R. 1998

4.5.4 Eberhard-Verfahren⁴⁷

Das Verfahren der Firma Eberhard Recycling AG war 2005 zum Umweltpreis der Schweiz nominiert, der von der Stiftung Pro Aqua-Pro Vita ausgeschrieben wird.

Kern des Verfahrens ist eine Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Entfernung der Schwermetalle. Dazu wird Klärschlammasche in eine 12–14%ige Schwefelsäure-Lösung im Verhältnis 1:2 eingerührt. Die Lösung wird anschliessend unter Druck filtriert und analysiert. Der P-Gehalt der Lösung steigt bis zu einem pH-Wert von 2 stark an. Ab pH 1,8 verflacht die Kurve und erreicht 80–90 % des maximal in Lösung gehenden Phosphors. Die weitere Absenkung des pH-Werts ist wegen der damit einhergehenden Lösung von Eisen und Schwermetallen nicht Ziel führend. Dennoch gehen bei optimaler Verfahrensführung rund 7 % des Eisens, 30–40 % des Kupfers und 60 % des Cadmiums neben dem Phosphor in Lösung, was einen weiteren Verfahrensschritt zur Abtrennung von Kupfer und Cadmium erforderlich macht.

Dieser Schritt besteht entweder in einem Ionenaustausch mit Hilfe von Harzen, wobei sich in der sauren Lösung nur DOWEX M4195 als ausreichend wirksam zur selektiven Bindung von Kupferionen herausgestellt hat. Das Strippen von DOWEX M4195 mit Schwefelsäure ist nur über die Zugabe von Ammoniumhydroxid möglich, was das Verfahren technisch kompliziert. Alternativ wird daher die Fällung der Schwermetalle mit Natriumsulfit vorgeschlagen, wobei sich unlösliche Schwermetallsulfide bilden. Die Schwermetallgrenzwerte nach der Schweizer-Düngerbuchverordnung konnten mit Zugabe von 2,5g Natriumsulfit auf 1 l Lösung erreicht werden.

In einem dritten Verfahrensschritt wird Calciumphosphat aus der sauren Lösung mit Hilfe von 20 %iger Kalkmilch gefällt, filtriert und getrocknet. Das daraus gewonnene Calciumphosphat enthält mit rund 20 % Phosphorpentoxid eine mit Superphosphat vergleichbare Konzentration. Topfversuche auf verschiedenen Bodensubstraten und mit verschiedenen Kulturpflanzen haben eine mit Superphosphat vergleichbare Düngewirkung gezeigt.

Ende 2008 gibt es im Internet-Auftritt der Firma Eberhard Recycling AG keinen Hinweis auf dieses Verfahren. Es ist daher davon auszugehen, dass dieser Verfahrensansatz nicht weiter verfolgt wird.

Kontakt

Eberhard Recycling AG, Steinackerstrasse 56, CH-8302 Kloten, Schweiz

Tel.: +41 43 211 22 20 Fax: +41 43 211 22 21

E-Mail: eberhard@eberhard.ch Url.: www.eberhard.ch

⁴⁷ Franz M. 2007

4.5.5 Magnetseparator Verfahren⁴⁸

Bei der Magnetseparation wird dem biologisch gereinigten Abwasser vor der eigentlichen Phosphorrückgewinnung in einem Flockulationsrohr ein Fällmittel zugegeben, um die gelösten Phosphate in die feste Phase zu überführen. Dabei werden die in der Abwasserreinigung üblichen Fällmittel wie Eisen- oder Aluminiumsalze genutzt. Als magnetisches Trägermaterial wird feinkörniger Magnetit (Fe_2O_3) in das Abwasser gegeben. Um eine optimale Durchmischung zu gewährleisten, befinden sich statische Mischer im Flockulationsrohr. Durch Zugabe eines Flockungshilfsmittels entstehen innerhalb kurzer Zeit Makroflocken durch Verbindung des Magnetits mit den Eisen- oder Aluminiumphosphaten.

Das vorbehandelte Abwasser durchströmt den zyklisch arbeitenden Magneten von unten nach oben. Dabei werden die Makroflocken im Magnetfeld festgehalten. Bei einem Fällungsgrad von 70 bis 80 % wird der Magnet ausgeschaltet und Spülflüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit eingeleitet, um die abgeschiedenen Feststoffe gezielt auszutragen. Danach beginnt ein neuer Zyklus. Durch die hohe Geschwindigkeit der Spülflüssigkeit und der dadurch entstehenden Scherkräfte werden der Phosphatschlamm und das Magnetit getrennt, so dass letzteres wieder verwendet werden kann (Krumm 1991).

Das Verfahren wurde im kleintechnischen Massstab umgesetzt. Einen Einsatz im Pilotmassstab oder grosstechnisch gibt es derzeit nicht, da übermässig hohe Energiekosten erwartet werden (Pinnekamp J. et al. 2007)

⁴⁸ Pinnekamp J. et al. 2007

> Anhang

A1-1 Faktenblätter der verschiedenen Verfahren

DHV Crystalactor

Bezeichnung:	DHV Crystalactor®
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Wirbelbettreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom Schlammwasser mit 80–90 mg PO ₄ -P/l
Produkt:	Calciumphosphat Kristalle (Ca ₃ (PO ₄) ₂)
Verwertung:	Verkauf als Rohstoff an Phosphatindustrie (Thermphos)
Zielstandort:	Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination
Betriebsstandort:	Geestmerambacht, Niederlande
Tagesleistung:	1000 kg Produkt
Kurzbeschreibung:	Während der anaeroben Behandlung eines Teils des Rücklaufschlammes wird mittels Essigsäure Phosphor gezielt in Lösung gebracht. Der Schlamm wird in Zentrifugen entwässert und zur erneuten Phosphataufnahme in das Belebungsbecken rückgeführt. Das Schlammwasser mit 80–90 mg PO ₄ -P/l wird mit hoher Geschwindigkeit in den Kristallisationsreaktor von 3 m Durchmesser gepumpt, wo Impfmateriale, z. B. Sand, vorgelegt wird. Die Calciumphosphatkristalle bilden sich durch Zugabe von Kalkmilch im Bereich pH=7–7,5. Der Ablauf enthält 5–15 mg PO ₄ -P/l und wird in das Belebungsbecken rückgeführt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 50 %
Herstellung und Vertrieb:	DHV B.V., P. O. Box 1132, NL-3800 AE Amersfoort, Die Niederlande Tel.: + 31 33 468 20 00 Fax: + 31 33 468 28 01 E-Mail: info-water@dhv.com Url.: www.dhv.com

Ostara Kristallisationsreaktor

Bezeichnung:	Ostara Kristallisationsreaktor
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Wirbelbettreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom Schlammwasser mit >70 mg PO ₄ -P/l
Produkt:	MAP Kristalle (Struvit)
Verwertung:	Verkauf als Crystal-Green® NP 5–28 Rasendünger
Zielstandort:	Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination
Anlagenstandort:	Edmonton, Kanada
Tagesleistung:	550 kg Produkt
Kurzbeschreibung:	Ein Teils des Rücklaufschlammes wird anaerob behandelt, wobei Phosphor in Lösung geht. Der Schlamm wird entwässert und zur erneuten Phosphataufnahme in das Belebungsbecken rückgeführt. Das Schlammwasser mit mindestens 70 mg PO ₄ -P/l wird mit hoher Geschwindigkeit in den 7m hohen Kristallisationsreaktor gepumpt, wo sich MAP Kristalle bilden, die periodisch aus dem Bett abgezogen werden. Die Kristalle bilden sich vorzugsweise im pH Bereich von 7,2–8, der durch Zugabe von Natronlauge eingestellt wird. Der wirtschaftlich machbare Ablauf enthält 20–30 mg PO ₄ -P/l und wird in das Belebungsbecken rückgeführt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	22–29 % im Betrieb
Herstellung und Vertrieb:	Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc. 690–1199, West Pender Street, Vancouver, BC V6E 2R1, Kanada Tel.: 604 408 6697 Fax: 604 408 4442 E-Mail: info@ostara.com Url: www.ostara.com

Unitika Phosnix® Verfahren

Bezeichnung:	Unitika Phosnix® Verfahren
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Wirbelbettreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom Schlammwasser mit 100–110 mg PO ₄ -P/l
Produkt:	MAP Kristalle (Struvit)
Verwertung:	Verkauf an japanische Düngemittelindustrie als NP 6–30 Rohstoff für organisch-mineralische Mehrstoffdünger
Zielstandort:	Kläranlage mit Bio-P Phosphor Elimination
Anlagenstandort:	Osaka, Shimane Prefecture, Fukuoka Prefecture, Japan
Tagesleistung:	150 bis 550 kg Produkt
Kurzbeschreibung:	Ein Teils des Rücklaufschlammes wird anaerob behandelt, wobei Phosphor in Lösung geht. Der Schlamm wird entwässert und zur erneuten Phosphataufnahme in das Belebungsbecken rückgeführt. Das Schlammwasser mit 100–110 mg PO ₄ -P/l wird mit hoher Geschwindigkeit in den 9 m hohen Kristallisationsreaktor gepumpt, wo sich MAP Kristalle bilden, die periodisch aus dem Bett abgezogen werden. Die Kristalle bilden sich vorzugsweise im pH Bereich von 7,2–8, der durch Zugabe von Natronlauge eingestellt wird. Der Ablauf enthält 10 mg PO ₄ -P/l und wird in das Belebungsbecken rückgeführt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 50 %
Herstellung und Vertrieb:	Unitika Ltd., Overseas Division Osaka Center Bldg., 4-1-3 Kyutaro-cho, Chuo-ku, Osaka, 541-8566 Japan Tel.: +81 6 6281 5688 Fax: +81 6 6281 5823 E-Mail: info@unitika.co.jp Url: www.unitika.co.jp

Seaborne/Gifhorner Verfahren

Bezeichnung:	Seaborne/Gifhorner Verfahren
Verfahrenstyp:	Fällungsverfahren
Anlagentyp:	Fällungsreaktoren
Ausgangsstoff:	Klärschlamm
Produkt:	MAP (Struvit) als feuchtes Pulver
Verwertung:	Lieferung an Endabnehmer und Versuchsanstalten
Zielstandort:	Verbund mit Kläranlage
Anlagenstandort:	Kläranlage der Stadt Gifhorn, Deutschland
Tagesleistung:	1000 kg Produkt (~400 kg Trockensubstanz)
Kurzbeschreibung:	Der Faulschlamm wird mit Schwefelsäure auf pH=3 eingestellt und mit Wasserstoff-Peroxid oxidiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird in einer Zentrifuge die Feststoffphase (25 % TS) von der gelösten Phase getrennt. Die flüssige Phase wird mit Natronlauge auf pH=4,5 eingestellt. Durch Zugabe von Na ₂ S werden die Schwermetalle ausgefällt. Zur Fest-/Flüssigtrennung wird ein Polymer zugesetzt und die Lösung über eine Bandfilterpresse geführt. Die Lösung wird weiter zur Äquivalenzeinstellung gepumpt, wo mittels Zugabe von Mg(OH) ₂ richtige Mol-Verhältnis von Mg:P:N eingestellt wird. In der anschliessenden Nährstofffällung wird schliesslich durch NaOH Zugabe der pH-Wert auf 8,7 eingestellt und dabei MAP als feuchtes Pulver ausgefällt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	70 %
Herstellung und Vertrieb:	Seaborne EPM AG, Mooshörner Weg, D-24811 Owschlag, Deutschland Tel.: +49 (0)4336 99 76 0 Fax: +49 (0)4336 99 76 185 E-Mail: info@seaborne-epm.de Url.: www.seaborne-epm.de

ASH DEC- / SUSAN- / BAM Verfahren

Bezeichnung:	ASH DEC- / SUSAN- / BAM Verfahren
Verfahrenstyp:	Thermochemisches Verfahren
Anlagentyp:	Drehrohrreaktor mit Abgasreinigung
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	Magnesium-Calcium-Phosphat Granulat als PhosKraft®
Verwertung:	Verkauf an den Düngemittelhandel
Zielstandort:	Verbund mit Schlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Versuchsanstalt ARP/ECV Leoben, Österreich
Tagesleistung:	7000 kg Produkt
Kurzbeschreibung:	Die Asche wird mit Chlorträgern vermischt, so dass 75–150 g Cl auf 1 kg Asche kommen. Die Mischung wird in einem Drehrohrofen für 20 Minuten einer Temperatur von 1000 °C ausgesetzt und anschliessend auf 80° gekühlt, analysiert, auf einen festen P-Gehalt eingestellt und zur weiteren Verarbeitung zwischengelagert. Die heissen, mit Chlor und Schwermetallen beladenen Abgase werden schlagartig auf rund 90 °C gekühlt und in mehreren Wäscherstufen gereinigt. Die Schwermetalle fallen nach der Fällung als potentiell wieder verwertbare Hydroxide an.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	ASH DEC Umwelt AG, Donaufelderstrasse 101/4/4, A-1210 Wien, Österreich Tel.: +43 (0) 1 734 46 40 Fax: +43 (0) 1 734 46 40-20 E-Mail: office@ashdec.com Url.: www.ashdec.com

Phostrip Verfahren

Bezeichnung:	Phostrip Verfahren
Verfahrenstyp:	Bio-P Variante, ohne gezielte P-Rückgewinnung
Anlagentyp:	Modifikationen in der Kläranlage
Ausgangsstoff:	Nebenstrom
Produkt:	Kein Produkt
Verwertung:	Keine gezielte Phosphorverwertung
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Mehrere Bio-P Kläranlagen, vor allem in den USA
Tagesleistung:	Keine Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Phostrip ist kein P-Rückgewinnungsverfahren im eigentlichen Sinn, sondern eine Variante der vermehrten biologischen Phosphor-Elimination. Der wesentliche Unterschied zu anderen Bio-P Verfahren besteht darin, dass die Anaerobzone in den Rücklaufschlammkreislauf verlegt ist. Das Verfahren ist nach dem so genannten Stripperbecken benannt, in dem die Eindickung des Schlammes mit höherer Effizienz erfolgen soll, als in einem herkömmlichen Schlammeindicker. Im Schlammwasser am Stripperboden ist Phosphor überdurchschnittlich hoch konzentriert. Eine gezielte P-Rückgewinnung findet nicht statt. Viele Phostrip Anlagen sind infolge von Betriebsproblemen stillgelegt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine P-Rückgewinnung
Herstellung und Vertrieb:	Multi Umwelttechnologie AG, Zschorlauer Strasse 56, D-08280 Aue/Sachsen Telefon: +49 3771 24 67 55 Fax: +49 3771 24 67 51 E-Mail: info@mutag.de Url: www.mutag.de

MAP Kristallisation «Kläranlage Treviso»

Bezeichnung:	MAP Kristallisation «Kläranlage Treviso»
Verfahrenstyp:	MAP Kristallisation
Anlagentyp:	Stripper und Fließbettreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom
Produkt:	Struvit oder Hydroxylapatit
Verwertung:	Versuchsweise Verwertung in der lokalen Landwirtschaft
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Kläranlage Treviso
Tagesleistung:	Keine reguläre Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Versuchsbetrieb mit einem Stripper zur pH Einstellung und einem Fließbettreaktor zur Kristallisation von MAP Kristallen und/oder Hydroxylapatit mit der Zielsetzung, Struvit Ablagerungen in Rohrleitungen und Pumpen zu verhindern. Die Kristallisation wird sowohl spontan, als auch über die Vorlage von Keimlingen versucht. Die Produkte werden analysiert und als Dünger in der lokalen Landwirtschaft getestet.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine Angaben
Herstellung und Vertrieb:	Versuchsbetrieb auf der Kläranlage, kein kommerzielles Angebot.

CAMBI Prozess

Bezeichnung:	CAMBI Prozess
Verfahrenstyp:	Thermische Hydrolyse
Anlagentyp:	Mit Dampf beheizter Batch-Reaktor
Ausgangsstoff:	Entwässerter Klärschlamm
Produkt:	Im Hinblick auf Gasausbeute und Trockensubstanz optimierter Klärschlamm
Verwertung:	Als Klärschlamm in der Landwirtschaft
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Kläranlagen in Norwegen, Dänemark, U.K., Irland, Belgien, Polen, USA
Tagesleistung:	Keine Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Die thermische Hydrolyse ist ein Verfahren zur Desintegration von Klärschlamm, das zu einer höheren Trockensubstanz, zu einer geringeren Schlammmenge und zu einer höheren Gasausbeute in der anaeroben Fermentation führt. Dabei wird der entwässerte Schlamm in einem Reaktor mit Dampf auf 165 °C erhitzt. Anschliessend wird der Schlamm unter hohem Druck in den so genannten Flash-Reaktor gepumpt, in dem die Zellen durch einen plötzlichen Druckabfall zerstört werden. Der Prozess wird an zahlreichen Standorten im Regelbetrieb erfolgreich eingesetzt. Der thermisch hydrolysierte Schlamm entspricht einem pasteurisierten oder sterilisierten Klärschlamm. Die thermische Hydrolyse ist kein P-Rückgewinnungsprozess.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine P-Rückgewinnung
Herstellung und Vertrieb:	CAMBI AS, Skysstasjon 11A, N-1383 Asker, Norwegen Tel.: +47 66 77 98 00 Fax: +47 66 77 98 20 E-Mail: office@cambi.no Url.: www.cambi.com

Kemira KREPRO® Verfahren

Bezeichnung:	Kemira KREPRO® Verfahren
Verfahrenstyp:	Thermische Hydrolyse, P-Fällung
Anlagentyp:	Mit Dampf beheizter Batch-Reaktor
Ausgangsstoff:	Eingedickter Klärschlamm
Produkt:	Eisenphosphat
Verwertung:	Kein landwirtschaftlich verwertbares Produkt
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Pilotbetrieb auf der Kläranlage Helsingborg
Tagesleistung:	Keine Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Beim KREPRO® Prozess wird auf 5–7 % TS eingedickter Schlamm mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1–3 eingestellt und in einem Reaktor unter Druck auf 140 °C erhitzt. Im sauren Schlamm sind die anorganischen Substanzen in Lösung gegangen, 40 % der organischen Substanzen werden im Reaktor hydrolysiert. Nach dieser Behandlung lässt sich der Schlamm sehr gut entwässern – auf rund 50 % TS. Aus den im Schlammwasser konzentrierten, anorganischen Substanzen wird Phosphor durch Zugabe von Eisen und pH-Wert Anhebung auf pH=9 ausgefällt. Die verbleibende, flüssige Phase wird in die Kläranlage zurückgeführt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	68 %
Herstellung und Vertrieb:	Kemira Oyj, Corporate Headquarter, Porkkalankatu 3, FI-00101 Helsinki, Finnland Tel.: +358 10 8611 Fax: +358 10 862 1119 Url.: www.kemira.com

Kemira KemiCond® Verfahren

Bezeichnung:	Kemira KemiCond® Verfahren
Verfahrenstyp:	Nassoxidation
Anlagentyp:	Batch-Reaktor
Ausgangsstoff:	Eingedickter Klärschlamm
Produkt:	Desinfizierter Klärschlamm
Verwertung:	Als Klärschlamm in der Landwirtschaft
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Betrieb auf der Kläranlage Käppala (S)
Tagesleistung:	Keine Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Der gefaulte Klärschlamm wird durch Zugabe von Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4 eingestellt. Dies führt zum Aufschluss der Eisenphosphate und Metallhydroxide. Durch Zudosierung eines Oxidationsmittels werden zweiwertiges Eisen oxidiert und gefällt, organische Gelstrukturen aufgelöst und gebundenes Wasser freigesetzt. Der Schlamm wird anschliessend mit organischen Flockungsmitteln konditioniert. Das Verfahren desinfiziert den Schlamm und reduziert sein Volumen. Phosphor-Rückgewinnung wird beim KemiCond® Verfahren nicht angeboten.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine P-Rückgewinnung
Herstellung und Vertrieb:	Kemira Oyj, Corporate Headquarter, Porkkalankatu 3, FI-00101 Helsinki, Finnland Tel.: +358 10 8611 Fax: +358 10 862 1119 Url.: www.kemira.com

Aqua Reci Prozess

Bezeichnung:	Aqua Reci Prozess
Verfahrenstyp:	Überkritische Wasseroxidation mit P-Rückgewinnung
Anlagentyp:	Rohr-Reaktor
Ausgangsstoff:	Klärschlamm
Produkt:	Hydroxylapatit
Verwertung:	Als Nährstoffträger zur Düngererzeugung (gedacht)
Zielstandort:	Kläranlage
Anlagenstandort:	Pilotversuche in Karlskoga (S)
Tagesleistung:	Keine Angabe
Kurzbeschreibung:	Der Prozess arbeitet mit der überkritischen Wasseroxidation bei mehr als 375 °C und unter einem Druck von 220 bar. Unter diesen Bedingungen werden die Ionen mobiler, organische Stoffe werden in einer exothermen Reaktion vollständig zerstört und anorganische Stoffe werden zu ihrer höchsten Oxidationsstufe oxidiert. Die Asche aus dem Verfahren ist sehr reaktiv. Phosphor kann basisch zu 90 % extrahiert werden, wodurch die unter alkalischen Bedingungen unlöslichen Schwermetalle vom Phosphor abgetrennt werden können. Der gelöste Phosphor wurde im Pilotbetrieb mit Kalkhydrat zu Hydroxylapatit gefällt. Die Natronlauge wird im Prozess zurück gewonnen.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	82–85 %
Herstellung und Vertrieb:	Feralco AB, Industrigatan 126, SE-252 32 Helsingborg Phone +46 42 240070 Fax +46 42 240090 E-Mail: info@feralco.com Url.: www.feralco.com

BioCon® Verfahren

Bezeichnung:	BioCon® Verfahren
Verfahrenstyp:	Ionenaustausch Verfahren
Anlagentyp:	Reaktorkolonnen
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	Phosphorsäure, Kaliumhydrogensulfat
Verwertung:	Als Nährstoffträger
Zielstandort:	Nach Schlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Pilotversuche an der Kläranlage Aalborg (DK)
Tagesleistung:	Keine Angabe
Kurzbeschreibung:	Klärschlammasche wird gemahlen und mit Schwefelsäure vermischt, wobei Phosphor und Schwermetalle in Lösung gehen. In einer Reihe von Reaktionskolonnen werden mit Ionentauschern nacheinander Eisenchlorid, Kaliumhydrogensulfat und eine 50 %ige Phosphorsäure gewonnen. Das Eisenchlorid wird wieder in den Fällmittelkreislauf zurückgeführt, Kaliumhydrogensulfat und Phosphorsäure werden als Nährstoffe verwertet. Obwohl das Verfahren mit in einer schwedischen Bewertung wirtschaftlich günstig abschneidet, wurde der Plan nicht realisiert, das Verfahren nach einer BioCon® Verbrennungsanlage einzusetzen. Das Verfahren wird offenbar nicht angeboten.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	Krüger A/S, Sofiendalsvej 88, DK-9200 Aalborg SV, Dänemark Tel.: +45 98 18 93 00 E-Mail: aalborg@kruger.dk Url.: www.biocon.dk

Rem Nut® Verfahren

Bezeichnung:	Rem Nut® Verfahren
Verfahrenstyp:	Ionenaustausch Verfahren
Anlagentyp:	Reaktorkolonne
Ausgangsstoff:	Kläranlagen Ablauf
Produkt:	MAP (Struvit)
Verwertung:	Als Düngemittel im Versuch
Zielstandort:	Kläranlage
Anlagenstandort:	Pilotversuche an der Kläranlage Bari (I)
Tagesleistung:	Fallweise Versuchsproduktion
Kurzbeschreibung:	Im Kläranlagenablauf werden Ionentauscher zur selektiven Rückgewinnung von Phosphor, Stickstoff und Spurennährstoffen eingesetzt. In den Ionentauschkolonnen werden die Nährstoffe aufkonzentriert. In einer weiteren Stufe werden durch Zudosierung von Magnesium unter kontrollierten pH-Bedingungen die Nährstoffe als MAP ausgefällt. Das Problem bei dem Verfahren besteht in der Selektivität des eingesetzten Ionenaustauschers. Der inzwischen entwickelte Ionenaustauscher HAIX könnte einer Verbesserung bringen. Die Entwicklung ist nicht abgeschlossen.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 50 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

Nishihara Kristallisationsreaktor

Bezeichnung:	Nishihara Kristallisationsreaktor
Verfahrenstyp:	MAP Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisationsreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom in der Kläranlage
Produkt:	MAP (Struvit)
Verwertung:	Als Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Pilotversuche an der Hiagari Kläranlage in Kytakyushu (J)
Tagesleistung:	Keine Angabe
Kurzbeschreibung:	Das Nishihara Verfahren arbeitet mit einem Kristallisationsreaktor in typischer Bauart. Zur Senkung der Betriebskosten wird Meerwasser als Mg-Träger eingesetzt. Im inneren Zylinder wird Schlammwasser, Meerwasser und Luft nach oben gepumpt. Die Feststoffe werden verwirbelt und die MAP Kristalle wachsen. Die Suspension fließt in die Settling-Zone, wo die MAP Partikel sedimentieren. Die MAP Kristalle werden an der Unterseite des Reaktors zusammen mit Wasser abgezogen und über ein Sieb abgetrennt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	35 %
Herstellung und Vertrieb:	Nishihara Environment Technology Inc., Shibaura 3-6-18, Minato-ku, Tokyo, Japan 108-0023 Tel.: +81 3 3455 4826 Fax: +81 3 3455 6853

P-Roc Verfahren

Bezeichnung:	P-Roc Verfahren
Verfahrenstyp:	MAP Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisationsreaktor
Ausgangsstoff:	Nebenstrom in der Kläranlage
Produkt:	MAP (Struvit)
Verwertung:	Als Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Laborversuch – Universität Karlsruhe
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Das P-Roc Verfahren unterscheidet sich von anderen Kristallisationsverfahren durch die Aufgabe von Calcium-Silikat-Hydrat als Kristallisationskeime. An den Keimen bilden sich Calciumphosphatphasen, die als Brushit identifiziert wurden. In weiteren Versuchen soll auch Tobemorit-reicher Porenbetonbruch als Kristallisationskeime eingesetzt werden, wodurch die in üblichen Kristallisationsreaktoren erforderliche Einstellung des pH-Werts entfallen kann.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

AirPrex MAP Verfahren

Bezeichnung:	AirPrex MAP Verfahren
Verfahrenstyp:	MAP Fällungsverfahren
Anlagentyp:	Fällungsreaktoren
Ausgangsstoff:	Nebenstrom in der Kläranlage
Produkt:	MAP (Struvit)
Verwertung:	Als Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Kläranlage Wassmannsdorf der Berliner Wasserbetriebe
Tagesleistung:	Keine regelmässige Düngerproduktion
Kurzbeschreibung:	Der ausgefäulte Schlamm wird unmittelbar nach dem Faulturm einem mehrstufigen Reaktorsystem zugeführt und einer Luftstrippung unterzogen. Durch das Ausgasen von CO ₂ steigt der pH – Wert deutlich an. Die gleichzeitige Zugabe von Magnesium-Fällsalzen führt zur Bildung und Ausfällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Das ausgefällte MAP wird anschliessend in einem Hydrozyklon vom Schlamm abgetrennt. Dieser Trennungsschritt muss noch optimiert werden, nachdem gegenwärtig auch noch organische Bestandteile mit dem MAP ausgetragen werden. Inkrustationen können im Regelbetrieb vollständig vermieden werden.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Pollution Control Service GmbH., D-22143 Hamburg, Merkurring 46 Tel.: +49 40 63 91 705-0 Fax: +49 40 63 91 705-29 E-Mail: info@pcs-consult.de Url.: www.pcs-consult.de

PRISA Verfahren

Bezeichnung:	PRISA Verfahren
Verfahrenstyp:	MAP Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisationsbehälter
Ausgangsstoff:	Schlammwasser und andere Nebenströme
Produkt:	MAP (Struvit)
Verwertung:	Als Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Labor – TU Darmstadt
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Das Schlammwasser wird mittels Filter von Feststoffpartikeln befreit und in einen Mischbehälter geführt, in den Magnesiumoxid und Natronlauge zudosiert werden. Im Kristallisationsbehälter bilden sich Magnesium-Ammonium-Phosphat-(MAP)-Kristalle und sedimentieren. Anschliessend wird das Produkt von der wässrigen Phase in einem Eindicker bzw. Absetzbehälter getrennt. Alternativ kann eine weitgehend statische Entwässerung auch in Filtersäcken erfolgen, die eine spätere Lagerung des entwässerten Produkts ermöglichen und die Rücklösung der Nährstoffe verhindern.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

SEPHOS Verfahren

Bezeichnung:	SEPHOS Verfahren
Verfahrenstyp:	Nasschemisches Verfahren
Anlagentyp:	Reaktorkolonne
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	Aluminiumphosphat bzw. Hydroxylapatit
Verwertung:	Düngemittelrohstoff
Zielstandort:	Nach Schlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Laborversuche – TU-Darmstadt
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Bei diesem Verfahren wird die aluminium- oder eisenhaltige Asche mit Schwefelsäure versetzt und auf einen pH-Wert von $\text{pH} < 1,5$ gebracht. Das Filtrat wird mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 3–4 angehoben und Aluminiumphosphat ausgefällt, das mittels Zentrifuge von der flüssigen Phase getrennt und abgezogen wird. In einer Weiterentwicklung wird Calciumphosphat gewonnen, indem das Fällprodukt (AlPO_4) mit einem alkalischen Laugungsmittel auf einen pH Wert von $\text{pH} 12\text{--}14$ angehoben wird, so dass Aluminium und Phosphor in Lösung gehen. Die Schwermetallverunreinigungen werden unter diesen Bedingungen nicht rückgelöst und verbleiben im Fällschlammrest. Die Schwermetalle werden in einer Zentrifuge abgetrennt. Durch die Zugabe von Calcium in das Filtrat fällt Calciumphosphat als Hydroxylapatit aus.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

ATZ Eisenbadreaktor

Bezeichnung:	ATZ Eisenbadreaktor
Verfahrenstyp:	Thermisches Verfahren
Anlagentyp:	OBM Konverter
Ausgangsstoff:	Klärschlamm oder Klärschlammasche
Produkt:	Phosphorreiche Konverterschlacke
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Nach Klär- oder Schlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Laborversuche – ATZ Entwicklungszentrum
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Beim ATZ Verfahren wird Klärschlamm oder Klärschlammasche in das Metallbad in einem OBM Konverter durch am Boden liegende Düsen eingeblasen. Dort erfolgt eine sofortige Zerlegung organischer Verbindungen. Nach diesem Schritt liegen fast alle Oxide, bis auf Calcinate oder Aluminate, als gelöste Metalle im Eisenbad vor. Die Oxide von niedrig siedenden Metallen wie Zink und Blei verdampfen. Im Prozess entsteht eine Schlacke mit niedrigen Schwermetallkonzentrationen. In einem zweiten Schritt wird der im Eisenbad enthaltene Phosphor in eine erneut aufgebaute Schlacke überführt, indem aus dem Eisenbad durch Einblasen von Sauerstoff zunächst der Kohlenstoff und anschliessend der Phosphor entfernt werden. Die Entphosphorung ist ein Standard-Prozessschritt des klassischen Konverterverfahrens zur Stahlherstellung.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

PECO Verfahren

Bezeichnung:	PECO Verfahren
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisationsreaktor
Ausgangsstoff:	Schlammwasser
Produkt:	MAP Kristalle
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Labor – TU-Braunschweig (D)
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Das PECO Verfahren unterscheidet sich von den meisten oben beschriebenen Kristallisationsverfahren durch den Einsatz von Meerwasser als Magnesium-Träger. Auch auf den Einsatz von Laugen zur pH-Wert Regulierung soll weitgehend verzichtet werden.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	35 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

PHOXNAN – LOPROX Prozess mit Nanofiltration

Bezeichnung:	PHOXNAN – LOPROX Prozess mit Nanofiltration
Verfahrenstyp:	Niederdruck-Nassoxidation mit Nanofiltration
Anlagentyp:	Reaktionskolonne
Ausgangsstoff:	Klärschlamm
Produkt:	Phosphorsäure
Verwertung:	Als Nährstoffträger
Zielstandort:	Kläranlage oder Klärschlammverwertung
Anlagenstandort:	Labor – RWTH Aachen
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Mit diesem Verfahren lassen sich biologisch schwer abbaubare organische Substanzen bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (+160 bis +200 °C) weitgehend zerstören. Das Rohabwasser wird in den Reaktor – eine ein- oder mehrstufige Kolonne – gepumpt, wo es bei Temperaturen bis +220 °C und bei Drücken im Bereich von 5 bis 30 bar mit reinem Sauerstoff oxidiert wird. Nach der Behandlung mit dem LOPROX Prozess wird Phosphor mit Säure gelöst. Die Trennung von Phosphor und Schwermetallen soll mit Nanofiltration erfolgen.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	82 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

P-Rückgewinnung aus Faulschlamm

Bezeichnung:	P-Rückgewinnung aus Faulschlamm
Verfahrenstyp:	MAP Fällung
Anlagentyp:	Rührreaktoren
Ausgangsstoff:	Faulschlamm
Produkt:	MAP
Verwertung:	Dünger oder Nährstoffträger
Zielstandort:	Kläranlage bzw. Schlamm aufbereitung
Anlagenstandort:	Labor – RWTH Aachen
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Bei diesem Verfahren wird mit Säuren – bevorzugt Schwefelsäure – Phosphor aus dem Klärschlamm rückgelöst. Dabei werden auch alle Metall-, Schwermetall- und Erdalkalitionen rückgelöst. Um die Bindung der freien Al- und Fe-Kationen an das Phosphat bei der anschließenden Kristallisation zu verhindern, werden Komplexbildner eingesetzt. Durch Zugabe von Natriumsulfid wird Eisen als Eisensulfid ausgefällt und als Feststoff abgetrennt. Durch Beimischung von Magnesium wird MAP ausgefällt und durch Sedimentation zurück gewonnen.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	82 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

PASCH Verfahren

Bezeichnung:	PASCH Verfahren
Verfahrenstyp:	Nasschemisches Verfahren
Anlagentyp:	Rührwerke
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	Ca- (Al-, Mg-) Phosphat
Verwertung:	Dünger oder Nährstoffträger
Zielstandort:	Verbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Labor – RWTH Aachen
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Das PASCH Verfahrenskonzept sieht vor, die Klärschlammasche salzsauer zu laugen, Filtrat von Rückstand zu trennen und das Filtrat vom Eisen, Cadmium, Blei, Kupfer und Zink zu reinigen. Als Raffinat der Solventextraktion (SX-Raffinat) verbleibt eine Lösung zurück, die neben dem Phosphat hauptsächlich Aluminium, Calcium und Magnesium enthält. Die Ausfällung einer düngemitteltauglichen Phosphatverbindung erfolgt dann durch Anhebung des pH-Wertes. Bisher wurden Calcium-, Aluminium- und Magnesiumphosphate ausgefällt.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	82 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

Mephrec Prozess

Bezeichnung:	Mephrec Prozess
Verfahrenstyp:	Thermisches Verfahren (Schmelzvergasung)
Anlagentyp:	Schachtofen
Ausgangsstoff:	Getrockneter Klärschlamm und Klärschlammasche
Produkt:	Phosphatschlacke
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Nach Klär- oder Schlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Technikum – TU Bergakademie Freiberg
Tagesleistung:	7000 kg
Kurzbeschreibung:	Der entwässerte Klärschlamm wird allein oder in Mischung mit Tiermehl und/oder Klärschlammaschen brikettiert und bei 2000 °C unter reduzierenden Bedingungen einer Schmelzvergasung in einem Schachtofen unterzogen. Es entsteht eine flüssige Schlacke, die mit ca. 1450 °C abgestochen und im Wasserbad granuliert wird. Hoch schmelzende Schwermetalle (z. B. Fe, Cu, Cr, Ni) finden sich dabei vollständig oder überwiegend als Bestandteile einer Metalllegierung wieder, die als Schwermetallsenke fungiert. Die Metalllegierung wird getrennt abgestochen. Niedrig schmelzende Metalle (z. B. Zn, Cd, Hg) verdampfen und werden in der Gasreinigung abgeschieden. Die restlichen in der Schlacke verbleibenden Metalle oder Metalloxide werden in die glasig erstarrte Schlackenmatrix eingebunden.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

Aufschluss von P-Asche in flüssiger Konverterschlacke

Bezeichnung:	Aufschluss von P-Asche in flüssiger Konverterschlacke
Verfahrenstyp:	Thermisches Verfahren
Anlagentyp:	Konverter im Stahlwerk
Ausgangsstoff:	Klärschlamm- oder Tiermehlasche
Produkt:	Calcium-Silico-Phosphate (Thomasphosphat)
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Stahlwerk
Anlagenstandort:	Labor – Arbeitsgemeinschaft Hüttenkalk
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Die flüssige Konverterschlacke fällt bei der Stahlerzeugung an. Die Klärschlamm- und Tiermehlaschen werden in die flüssige Schlacke dosiert. Bei Temperaturen im Bereich von 1600 °C wird Phosphor thermisch aufgeschlossen. Das Ziel ist die Bildung von nicht wasserlöslichen und nachhaltig wirkenden Calcium-Silico-Phosphaten mit hoher Verfügbarkeit für die Pflanzen. Bei Dosierung von Klärschlammasche kann nur ein P_2O_5 -Gehalt von 4–5 % erreicht werden, bei Dosierung von Tiermehlasche werden 8 % P_2O_5 erreicht.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	90 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

EPHOS Verfahren

Bezeichnung:	EPHOS Verfahren
Verfahrenstyp:	Elektrokinetisches Verfahren
Anlagentyp:	Reaktor mit elektrischem Feld
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	offen
Verwertung:	offen
Zielstandort:	Klärschlammverbrennung
Anlagenstandort:	Labor – Bayrisches Landesamt für Umwelt
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Im EPHOS Verfahren wird Phosphor aus Klärschlammasche mittels elektrokinetischer Verfahren zurück gewonnen. In einem elektrischen Feld wandert Phosphat als Anion entgegen der Bewegungsrichtung der meisten Schwermetalle zur Anode. Vorversuche haben bestätigt, dass sich Phosphat im Anodenbereich anreichert und somit selektiv aus der Asche gelöst werden kann. Das Ziel ist, Phosphor möglichst frei von Schwermetallen und energieeffizient aus der Asche zu lösen.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine Angabe.
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

PROPHOS – Verbundprojekt

Bezeichnung:	PROPHOS – Verbundprojekt
Verfahrenstyp:	Untersuchung verschiedener Verfahren
Anlagentyp:	Unterschiedlich
Ausgangsstoff:	Abwasser, Klärschlamm, Klärschlammasche
Produkt:	offen
Verwertung:	offen
Zielstandort:	offen
Anlagenstandort:	Labor – TU-Darmstadt, Universität Hannover, Universität Karlsruhe
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Gemeinsames, vergleichendes Forschungsprojekt mit verschiedenen Ausgangsstoffen, und Verfahrensansätzen, einschliesslich der Untersuchung von Desintegrationsverfahren im Vorfeld der Phosphor-Rückgewinnung.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	unterschiedlich
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

RECYPHOS Verfahren

Bezeichnung:	RECYPHOS Verfahren
Verfahrenstyp:	Aktivtonerverfahren
Anlagentyp:	Ad-, Desorptions- und Fällungsreaktoren
Ausgangsstoff:	Abwasser
Produkt:	Calciumphosphat
Verwertung:	Nährstoff
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Labor – TU Dresden, BTU Cottbus, Bergmann GmbH
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	<p>Das Aktivtonerverfahren wird in einigen industriellen Kläranlagen genutzt. Es wurde vom Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt und auf der Kläranlage Berlin-Ruhleben im halbertechnischen Massstab erprobt. Das Verfahren besteht aus:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Adsorption von Phosphor an körnige Aktivtonerde (Al_2O_3) in einem Filter b) Regeneration der beladenen Aktivtonerde mittels Desorption des Phosphats durch Natronlauge und anschließende Neutralisation mit Kohlensäure (H_2CO_3) c) Wiedergewinnung des Phosphats durch Fällung aus der Natronlauge (NaOH) mit Kalk. Aktivtonerde und Natronlauge werden hierbei im Kreislauf geführt, während Kalk und Kohlensäure Verbrauchsreagenzien darstellen. Als Reaktionsprodukt entsteht Calciumphosphat, das als Nährstoffträger wieder verwendet werden kann.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

CSIR Wirbelschichtreaktor

Bezeichnung:	CSIR Wirbelschichtreaktor
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisations-Wirbelschichtreaktor
Ausgangsstoff:	Schlammwasser
Produkt:	MAP
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Labor
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	<p>Der Council for Scientific and Industrial Research (CSIR) in der Republik Südafrika hat ebenfalls einen Wirbelschicht-Kristallisationsreaktor im Labormassstab entwickelt um damit Phosphor aus einer Reihe von Abwasserströmen zu entfernen. Phosphor kann entweder als Hydroxylapatit oder als Struvit kristallisiert werden. In Abhängigkeit vom Zulaufstrom und der Verweilzeit im Bereich von 3–10 Minuten kann Phosphor bei einem pH Wert von 8–9,5 zu 90 % wieder gewonnen werden.</p>
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

Kurita Festbettreaktor

Bezeichnung:	Kurita Festbettreaktor
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisations-Festbettreaktor
Ausgangsstoff:	Schlammwasser
Produkt:	MAP
Verwertung:	Düngemittel
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Pilotanlage – Kläranlage Osaka (Jp)
Tagesleistung:	Keine Angaben
Kurzbeschreibung:	Wie die weiter oben genannten Unternehmen hat auch Kurita Water Industries (Tokyo) einen Prozess für einen Kristallisationsreaktor, allerdings mit einem Festbett entwickelt. Der Reaktor ist für die Phosphor Kristallisation im Nebenstrom konstruiert und verwendet Rohphosphat als Impfmateriail.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	4-7, Nishi-Shinjuku 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-8383, Japan Tel.: +81 3 3347 3111 Fax: +81 3 3344 9328 Url.: www.kurita.co.jp/english

Sydney Water Board Reactor

Bezeichnung:	Sydney Water Board Reactor
Verfahrenstyp:	Kristallisationsverfahren
Anlagentyp:	Kristallisationsreaktor
Ausgangsstoff:	Schlammwasser
Produkt:	Calciumphosphat
Verwertung:	Nährstoff
Zielstandort:	Bio-P Kläranlage
Anlagenstandort:	Kläranlage Warriewood des Sydney Water Board
Tagesleistung:	Keine Angaben
Kurzbeschreibung:	Der Sydney Waterboard Reaktor, eine weitere Variante eines Kristallisationsreaktors, war ursprünglich ein Laborreaktor zur Herstellung eines Calciumphosphat-Produkts aus dem Abfluss verschiedener Kläranlagen. Er wurde vom Sydney Waterboard mit dem Ziel entwickelt, den Phosphorgehalt im Ablauf der Kläranlagen zu minimieren und dabei die mit der konventionellen chemischen Fällung verbundenen Probleme auszuschalten. Beim Test im Pilotmassstab mit einer Durchflussrate von 2000 l/h Abwasser, war die P-Elimination mit mehr als 95 % ebenso exzellent und erfüllte die Erwartungen, doch die Phosphor Gehalte im Produkt lagen weit unter denen, die im Labor erreicht worden waren. Das hat negative Auswirkungen auf die wirtschaftliche Bewertung des Projekts. Die Unterschiede waren in erster Linie auf Betriebsprobleme zurückzuführen, die im Labormassstab nicht vorhersehbar waren.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 45 %
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

Eberhard Verfahren

Bezeichnung:	Eberhard Verfahren
Verfahrenstyp:	Nasschemisches Verfahren
Anlagentyp:	Fällungsreaktoren
Ausgangsstoff:	Klärschlammasche
Produkt:	Calciumphosphat
Verwertung:	Nährstoff
Zielstandort:	Klärschlammverbrennungsanlage
Anlagenstandort:	Laborversuche
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Klärschlammasche wird in eine 12–14 %ige Schwefelsäure-Lösung im Verhältnis 1:2 eingerührt. Die Lösung wird anschliessend unter Druck filtriert und analysiert. Der P-Gehalt der Lösung steigt bis zu einem pH-Wert von 2 stark an. Bei optimaler Verfahrensführung gehen rund 7 % des Eisens, 30–40 % des Kupfers und 60 % des Cadmiums neben dem Phosphor in Lösung. Die Abtrennung der Metalle kann in einem Ionenaustausch mit Hilfe von Harzen oder durch Fällung der Schwermetalle mit Natriumsulfit erfolgen, wobei sich unlösliche Schwermetallsulfide bilden. Anschliessend wird Calciumphosphat aus der sauren Lösung mit Hilfe von 20 %iger Kalkmilch gefällt, filtriert und getrocknet.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Max. 82 %
Herstellung und Vertrieb:	Eberhard Recycling AG, CH-8302 Kloten, Steinackerstrasse 56 Tel.: +41 43 211 22 20 Fax: +41 43 211 22 21 E-Mail: eberhard@eberhard.ch Url.: www.eberhard.ch

Magnetseparator Verfahren

Bezeichnung:	Magnetseparator Verfahren
Verfahrenstyp:	Elektrochemisches Verfahren
Anlagentyp:	Flockulationsrohr mit Mischer
Ausgangsstoff:	Abwasser
Produkt:	Keine Angaben
Verwertung:	Keine Angaben
Zielstandort:	Kläranlage
Anlagenstandort:	Laborversuche
Tagesleistung:	Labormengen
Kurzbeschreibung:	Bei der Magnetseparation wird dem biologisch gereinigten Abwasser vor der eigentlichen Phosphorrückgewinnung in einem Flockulationsrohr ein Fällmittel zugegeben, um die gelösten Phosphate in die feste Phase zu überführen. Als magnetisches Trägermaterial wird Magnetit (Fe_2O_3) in das Abwasser gegeben. Durch Zugabe eines Flockungshilfsmittels entstehen innerhalb kurzer Zeit Makroflocken durch Verbindung des Magnetits mit den Eisen- oder Aluminiumphosphaten. Das vorbehandelte Abwasser durchströmt den zyklisch arbeitenden Magneten. Die Makroflocken werden im Magnetfeld festgehalten. Bei einem Fällungsgrad von 70 bis 80 % wird der Magnet ausgeschaltet und Spülflüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit eingeleitet, um die abgeschiedenen Feststoffe gezielt auszutragen. Magnetit kann im Prozess wieder verwertet werden.
P-Rückgewinnung, bezogen auf Kläranlagenzulauf:	Keine Angaben
Herstellung und Vertrieb:	Kein Vertrieb

> Verzeichnisse

Abkürzungen

μm

Mikrometer

Abraummaterial

Rückstände beim Abbau von Erzen

Absorption

Aufnahme (Lösung) eines Stoffes in einer anderen Phase

Adsorption

Anreicherung von Stoffen an der Oberfläche eines Feststoffs

Aerob

Sauerstoff gelöst vorhanden, führt zur Oxidation

Aggregation

Zusammenlagerung von Atomen, Ionen oder Molekülen

Al

Aluminium

Anaerob

Sauerstoff gelöst/ungelöst nicht vorhanden, führt zur Gärung/Faulung

Anoxisch

Sauerstoff nur ungelöst (chemisch gebunden) vorhanden

ARA

Abwasserreinigungs- oder Kläranlage

Belebtschlamm

Durch Abbau der Abwasserinhaltsstoffe gebildete (Biomasse)

Bio-P

Vermehrte, biologische Phosphor-Elimination

Blähschlamm

Betriebsstörung der Kläranlage durch fadenförmige Mikroorganismen

Bruschit

Calcium-Hydrogenphosphat Dihydrat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

BSB

Biochemischer Sauerstoffbedarf

C

Kohlenstoff

Ca

Calcium

Ca(OH)₂

Calciumhydroxid (Löschkalk)

Ca₅(PO₄)₃(OH)

Hydroxylapatit, P-Mineral, Hauptbestandteil von Knochen und Zähnen

Ca₅(PO₄)₃Cl

Chlorapatit, phosphorhaltiges Mineral

Ca₅(PO₄)₃F

Fluorapatit, phosphorhaltiges Mineral

CSB

Chemischer Sauerstoffbedarf

Denitrifikation

Abbau von Nitrat zu molekularem Stickstoff durch Mikroorganismen

Desintegration

Zerkleinerung der Partikel

Desorption

Ablösung eines adsorbierten oder absorbierten Stoffes

E

Natürliche Einwohner

E*d oder E-d

Einwohner pro Tag

Eindickung

Schlammmentwässerung im Sedimentationsbecken

Eluierung / Elution

Herauslösen von Stoffen durch Lösungsmittel

Eutrophierung/Eutrophikation

Nährstoffanreicherung in einem Gewässer

EW

Einwohnerwerte

Fällung

Abscheiden eines gelösten Stoffes aus einer Lösung

Faulschlamm

Klärschlamm, der durch ausfaulen stabilisiert ist

Faulturm

Behälter (auf Kläranlagen) zum ausfaulen von Schlämmen

Fe

Eisen

Fermentation

Anaerobe Umsetzung von Stoffen mit Bakterien, Pilz- oder Zellkulturen

Fermenter

Bioreaktor zur Fermentation

Filtration

Mechanische Trennung einer Suspension in Feststoffe und Flüssigkeit

Flockung / Flockulation

Zusammenballung feinsten bzw. kolloidaler Teilchen

Flotation

Aggregation von Partikeln mit Hilfe von Gasblasen (Schaumbildung)

H₂O₂

Wasserstoffperoxid

H₂SO₄

Schwefelsäure

H₃PO₄

Phosphorsäure

Hydrolyse

Spaltung einer chemischen Verbindung durch Reaktion mit Wasser

Hydroxide

Salzähnliche Stoffe – bilden als lösliche Hydroxide Laugen

Ion

Elektrisch geladenes Atom oder Molekül

Ionenaustauscher

Stoffe, die Ionen abspalten und andere Ionen aufnehmen können

Kläranlage

Abwasserreinigungsanlage

Kläranlage

ARA / Abwasserbehandlungsanlage

Klärschlammasche

Rückstand nach der Verbrennung von Klärschlamm

Koagulation

Gerinnung bzw. Zusammenballung

Kolloid

In einem Medium fein verteilte Nano-Tröpfchen /-Teilchen

Konverter

Reaktor, in dem flüssiges Roheisen durch Sauerstoffzufuhr zu Stahl wird

Kristallisation

Abscheiden von Kristallen aus Lösungen durch Kristallbildung

Lipide

Fette oder fettähnliche Stoffe, die in Wasser unlöslich sind

Magmatisch

Durch vulkanische Tätigkeit entstanden

MAP

Magnesium-Ammonium-Phosphat

Mg

Magnesium

mg/kg

Milligramm pro Kilogramm

N

Stickstoff

NaOH

Natriumhydroxid (Natronlauge)

NH₃

Ammoniak

Nitrifikation

Umsetzung von Ammoniak bzw. Ammonium zu Nitrat

P

Phosphor

P₂O₅

Phosphorpentoxid

PAO (P accumulating organism)

Zur Phosphorspeicherung befähigte Bakterien

Partikulär

Als nicht gelöstes Feststoffteilchen

pCi/g

Masseinheit für Strahlung – Picocurie pro Gramm

Phosphonate

Organische Verbindungen der Phosphonsäure

Phosphorlipide

Lipide, die ein Phosphat-Esther enthalten

pH-Wert

Mass für die saure oder basische Wirkung einer wässrigen Lösung

PO₄

Orthophosphat

Polyphosphate

Anionische Phosphat Polymere

Primärschlamm

Klärschlamm aus der Vorklärung

P_{tot}

Phosphor Gesamtgehalt

Raffinat

Veredelungsprodukt; Extraktionsgut nach Extraktion bestimmter Stoffe

Reagens

Auslöser einer chemischen Reaktion

Rohschlamm / Frischschlamm

Unbehandelter Schlamm aus der Abwasserbehandlungsanlage

Schlammmentwässerung

Abtrennung von Wasser aus Klärschlamm

Schlammwasser

Flüssiger Rückstand nach der Schlammmentwässerung

Sedimentär

Durch Ablagerungen entstanden

Solventextraktion

Trennung von Flüssigkeiten aus Flüssigkeiten durch Lösungsmittel

Struvit

Magnesium-Ammonium-Phosphat

Tertiärschlamm

Klärschlamm aus der dritten (chemischen) Reinigungsstufe

Tobermorit

Calcium-Silikat-Hydrat

TOC (total organic carbon)

Gesamter, organisch gebundener Kohlenstoff

Trockenmasse

Masse des Schlamms nach Abzug des Wasserinhalts

Trockenschlamm

Natürlich oder thermisch getrockneter Klärschlamm

Trockensubstanz

Masse nach vollständigem Feuchtigkeitsentzug

TS

Trockensubstanz

TSG

Trockensubstanzgehalt

TSS (total suspended solids)

Abfiltrierbare, absetzbare, feste Stoffe

Überschussschlamm

Belebtschlamm, der in die Schlammbehandlung zurück gepumpt wird

Vinasse

Vergorene Zuckerrüben-Melasse

Zentrat / Zentrifugat

Flüssigkeit nach Feststoffabtrennung mittels Zentrifuge

Zentrifugation

Schlammmentwässerung mit Hilfe der Fliehkraft

Abbildungen**Abb. 1**

Phosphatabbau aus Siilinjärvi, der magmatischen Phosphor Lagerstätte in Finnland

22

Abb. 2

Phosphatabbau aus sedimentärer Lagerstätte in Israel

22

Abb. 3

Phosphorsäure-Prozess zur Düngemittelherstellung

23

Abb. 4

Das Gesamtsystem Phosphor in der Schweiz

27

Abb. 5

Klärschlamm-Entsorgungswege in der Schweiz

28

Abb. 6

P/TOC und P/BSB5- Verhältnisse im vorgeklärten Abwasser der Kläranlage Zürich Glatt von 1978 bis 1994

31

Abb. 7

Schema der Vorfällung

39

Abb. 8	Schema der Simultanfällung	39	Abb. 24	Schema für die Integration des Ostara Reaktors in die Kläranlage	78
Abb. 9	Schema der Nachfällung	40	Abb. 25	Crystall Green™ aus dem Ostara Reaktor Edmonton	80
Abb. 10	Schema der Rest-P Elimination durch Flockungsfiltration	42	Abb. 26	Ostara Reaktor in Edmonton	80
Abb. 11	Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse der Bio-P, mit Stoff und Energieflüssen und die Kompartimente einer Bio-P-Anlage	44	Abb. 27	Schematische Darstellung der Unitika MAP Kristallisationsanlage	82
Abb. 12	Schematische Darstellung der biologischen Phosphatelimination aus dem Abwasser	45	Abb. 28	PHOSNIX Anlage im Lake Shinji Eastern Clarification Center der Shimane Prefecture (SECC)	83
Abb. 13	Schematische Darstellung des AAO Verfahrens	46	Abb. 29	MAP Dünger aus dem Kristallisationsreaktor	84
Abb. 14	Schematische Darstellung des JHB Verfahrens	46	Abb. 30	Spezialdünger für Reis mit 20 % MAP	84
Abb. 15	Schematische Darstellung des UCT Verfahrens	46	Abb. 31	Verfahrensschema des ROHM-Moduls	86
Abb. 16	Verteilung und Anzahl der Schweizer Kläranlagen mit gezielter P-Elimination nach Größenklassen	48	Abb. 32	Verfahrensschema des NRS Moduls	86
Abb. 17	Einsatzmöglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in der Abwasserreinigung	49	Abb. 33	Verfahrensschema des modifizierten Seaborne Verfahrens der Kläranlage Gifhorn	88
Abb. 18	Phosphorbilanz einer Abwasserreinigungsanlage mit oder ohne biologischer Phosphor Fällung	50	Abb. 34	Klärschlammaufbereitungsanlage Stadt Gifhorn	91
Abb. 19	Verfahrensansätze zur nasschemischen Phosphor-Rückgewinnung	63	Abb. 35	Schema der thermochemischen Phosphorrückgewinnung nach dem ASH DEC/BAM Verfahren	92
Abb. 20	Verfahrensschema des Crystalactors®	72	Abb. 36	Prozessflussdiagramm und Massenbilanz	93
Abb. 21	Crystalactor® in Geestmerambacht	74	Abb. 37	ASH DEC Pilotanlage, Ofen und Kühlschnecken	94
Abb. 22	Still gelegter Crystalactor® in Westerbork	74	Abb. 38	Gewebefilter und saurer Wäscher	94
Abb. 23	Verfahrensschema des Ostara Kristallisationsreaktors	77	Abb. 39	PhosKraft® NPK 20-8-8 +3S Mehrnährstoffdünger, chlorfrei	96
			Abb. 40	Feldversuch mit Kartoffeln in Schönfeld (Österreich)	97

Abb. 41	Feldversuch mit Kartoffeln im Jahr 2007	97	Abb. 57	Phosphatrecycling ohne Zugabe von Chemikalien in einem einzigen Verfahrensschritt zur Verwendung als Grundstoff für die Herstellung von Rohphosphat-Substitut und Dünger	126
Abb. 42	Verfahrensschema des Phostrip Verfahrens	103	Abb. 58	Einmal anklicken und kurzen Abbildungstitel eingeben	128
Abb. 43	Verfahrensschema der MAP-Kristallisation auf der Kläranlage Treviso	105	Abb. 59	Schema des AirPrex MAP Verfahrens	129
Abb. 44	Modell der MAP Kristallisationsanlage Treviso	106	Abb. 60	Verfahrensfließbild der Kläranlage Berlin Wassmannsdorf	131
Abb. 45	Prozessbedingungen und Effekte der thermischen Hydrolyse	107	Abb. 61	Foto und Skizze des Hydrozyklons zur Aufkonzentrierung der MAP Kristalle	132
Abb. 46	Verfahrensfließbild des Cambi Prozesses in der Kläranlage	108	Abb. 62	Verfahrensschema des PRISA Verfahrens	133
Abb. 47	Verfahrensschema des Krepro Prozesses	110	Abb. 63	Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS Verfahrens	137
Abb. 48	Verfahrensschema des Aqua Reci Verfahrens	113	Abb. 64	Verfahrensschema Thermische Phosphorrückgewinnung im Eisenbadreaktor	139
Abb. 49	Löslichkeit von organischen und anorganischen Stoffen in Wasser	114	Abb. 65	Stoffbilanz im Eisenbadreaktor	140
Abb. 50	Verfahrensschema des BioCon® Verfahrens	116	Abb. 66	Verfahrensschema des LOPROX® Verfahrens ohne Phosphor-Rückgewinnung	144
Abb. 51	Schema der Rem Nut® Dephosphatierungsanlage	121	Abb. 67	Typischer Reaktionsverlauf im LOPROX Verfahren	146
Abb. 52	Aussen- und Innenansicht der mobilen Rem Nut® Pilotanlage zur Behandlung von 240 m³ Abwasser pro Tag	121	Abb. 68	Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm	147
Abb. 53	Schema des Nishihara MAP Kristallisationssystems auf der Hiagari Kläranlage	122	Abb. 69	Schema des PASCH Verfahren	150
Abb. 54	Schema des Nishihara Pilot-Kristallisationsreaktors	123	Abb. 70	Verfahrensschema des Mephrec Prozesses	153
Abb. 55	Nishihara MAP Kristalle	124	Abb. 71	Schema des CSIR Verfahrens in der Kläranlage	163
Abb. 56	Schema des P-RoC Kristallisationsprozess	126	Abb. 72	Verfahrensschema des Sydney Water Board Verfahrens	167

Tabellen

Tab. 1

Cadmium Gehalte in Rohphosphaten 24

Tab. 2

Vergleich der Phosphor-Frachtanteile im Rohabwasser vor den P-Reduktionen (1981, 1983) und nach dem generellen P-Verbot in Waschmitteln (1986) in der Schweiz, ergänzt mit Angaben aus der Literatur für Deutschland 30

Tab. 3

Prozesse der chemischen Phosphor-Elimination 34

Tab. 4

Bedingungen zur Bemessung von Fällungs/Flockungsreaktoren zur Phosphatfällung in Abwasser-Reinigungsanlagen 36

Tab. 5

Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphor-Rückgewinnung in der Verfahrenskette der Abwasserbehandlung 51

Tab. 6

Zusammensetzung des «Phosnix» MAP Düngers 84

Literatur

Abd El-Samie I.M.F. 2003: Phosphordüngewirkung von Klärschlämmen aus Klärwerken mit Phosphatelimination durch Eisensalze. Dissertation. Fakultät für Agrarwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen.

Adam C. et al. 2007: Thermal Treatment of Municipal Sewage Sludge Aiming at Marketable P-Fertilisers. In Materials Transactions, 48–12, 3056–3061.

Adam C. et al. 2007: Thermo-chemical treatment of sewage sludge ashes aiming at marketable P-fertiliser products. Paper presented at the R'07 World Congress – Recovery of Materials and Energy for Resource Efficiency, Davos, Hilty L.M., Edelmann X., Ruf A. (Ed.), EMPA, St. Gallen, 14/1–7.

Adam C. et al. 2009: Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. In: Waste Management 29: 1122–1128

Adam C. 2008: Recycling von Nährstoffen und Metallen aus Verbrennungsrückständen. Präsentation bei der 138. Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen, 1.10.2008, BMELV, Bonn.

Adam C. 2008: Optionen der landwirtschaftlichen Verwertung von P aus der Abwasserreinigung: Technische Möglichkeiten. Präsentation bei den Braunschweiger Nährstofftagen, 11.–12.11.2008.

Angel R. 1998: Removal of phosphate from sewages as amorphous calcium phosphate. Sydney Water Board. Abstract in www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de

ATV-DVWK Arbeitsblatt A 131, 2000: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen

ATV-DVWK Arbeitsblatt A 202, 2004: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser

BAFU 2008: Abfallwirtschaftsbericht 2008, Umwelt-Zustand 0830, Bundesamt für Umwelt, Bern.

Balmér P. et al. 2002: System för återanvändning av fosfor ur avlopp. Naturvårdsverket Rapport 5221, Stockholm, Sweden (2002b).

Batstone DJ. et al. 2008: Trends in Biosolids Handling Technologies: Economics and Environmental Factors, The University of Queensland (Australia), Advanced Water Management Centre.

Battistoni P. 2006: SCP impianto a letto fluido (FBR) per il blocco definitivo del fosforo. Presentazione a Bologna, 29.11.2006.

Battistoni P. et al 2001: Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new-full scale plant at Treviso (Italy) sewage works. 2nd International Conference on Recovery of Phosphate from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, Holland.

Bayerle N. 2007: Erfahrungen mit der MAP-Gewinnung aus Klärschlamm nach dem modifizierten Verfahren der Fa. Seaborne auf der Kläranlage Gifhorn. Texte 25/07, Anhang 2, Umweltbundesamt Dessau, Deutschland.

Berg U., Schaum C. 2005: Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge and Sludge Ashes – Applications in Germany and Northern Europe. Paper and presentation at I. Ulusal Aritma Camalurlari Sempozyumu, ACS 2005, 23–35 March 2005, Izmir.

Bergs C.G. 2007: Welche Neuerungen kommen auf die Verwerter von Klärschlämmen zu? Zeitschrift Müll und Abfall 9/07.

BioCon™ Sludge Drying Solutions. Krüger A/S, Aalborg, Denmark. Link: www.biocon.dk

Binder C.R. et al. 2009: Phosphorflüsse in der Schweiz. Umwelt-Wissen, Bundesamt für Umwelt, Bern.

Blaney L.M. et al. 2007: Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater. ELSEVIER Water Research 41: 1603–1613.

Blöcher C. 2005: Niederdruck-Nassoxidation zur Klärschlammbehandlung. Bayer Technology Services. Vortrag.
Link: www.bayertechnology.com

Böhler M., Siegrist H. 2008: Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen. Gutachten der Eawag Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz im Auftrag Europa Fachhochschule Fresenius und des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, Dübendorf, Mai 2008.

Bungay S., Chapman K. 2007: Fate of Phosphate During Anaerobic Digestion of Sludge from an EBPR Plant. Presentation at specialprojects Anglian Water Biosolids Team, November 14, 2007.

CAMBI AS, Asker, Norwegen 2008: CAMBI™ Annual Report 2007, Biosolids Brochure: Link: www.cambi.com.

Cecchi F. et al. 2003: Phosphate Crystallisation Process for P-Recovery applied at Treviso Municipal Wastewater Treatment Plant (Italy), Università degli Studi di Verona.

Cornel P. 2002: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen. Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie Geo- und Wassertechnologie, 1. Jahrgang, Heft 3: 102–114.

Dichtl N. 2008: Klärschlammbehandlung und -verwertung unter anderen Randbedingungen. Vortrag ZVEI Workshop, Berlin, 30.10.2008.

Dockhorn T. 2007: Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. Zeitschrift Müll und Abfall 08/07: 380–386.

Duley B. 2002: Recycling Phosphorus by Recovery from Sewage. Abstract. Rhodia Consumer Specialities UK Ltd.

Elsner H. 2008: Stand der Phosphat-Reserven weltweit. Vortrag zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Faulstich M. et al. 2008: Klärschlamm ein nachwachsender Rohstoff? TU-München, Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, Straubing, Deutschland. ATZ Entwicklungszentrum Sulzbach-Rosenberg, Deutschland.

Fleck E. 2007: Stand und Entwicklung der thermischen Abfallbehandlung im asiatischen Raum. Thermische Abfallbehandlung, Band 12. kassel university press GmbH.

Franz M. 2007: Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). Waste Management, doi:10.1016/j.wasman.2007.08.011.

Frossard E. et al. 2000: Processes Governing Phosphorus Availability in Temperate Soils. J. Environ. Qual., Vol. 29, January-February 2000.

Gaastra S. et al. 1998: Full Scale Phosphate Recovery at Sewage Treatment Plant Geestmerambacht, Holland. In www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de

Giesen A. 2002: The Crystalactor® – Abwasserbehandlung mittels Kristallisation ohne Abfälle. DHV Water BV, Amersfoort, The Netherlands. Link: www.dhv.com.

Hashimoto H. et al. 2007: LOTUS Project: Report on Technology for Recovery of Phosphorus from Sewage Sludge Incineration Ash. First Research Department Japan Institute of Wastewater Engineering Technology.

Heinzmann B. et al. 2008: Inkrustationsprobleme am Beispiel der Kläranlage Wassmannsdorf. Präsentation. Berliner Wasserbetriebe.

Heinzmann B. et al. 2008: Praxiserfahrungen: Phosphorrückgewinnung bei den Berliner Wasserbetrieben. Workshop Energetische und stoffliche Nutzung von Klärschlamm, Berlin, 30.10.2008.

Herbst H. 2006: Potentiale und Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung bei der kommunalen Abwasserbehandlung. Abschlusspräsentation MAPAK, Dessau, Deutschland, 24.4.2006.

Hermann L. 2005: Market and Economic Feasibility – P-fertilisers to be developed during the SUSAN-project. Report to the European Commission, 2006; FP6-project SUSAN; Contract No. 016079.

Horn J.V. 2007: Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrt biologischer Phosphatelimination. Schriftenreihe des Lehrstuhls für Abfallwirtschaft und Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft Nr. 18, Bauhausuniversität Weimar.

Hultman B., Löwén M. 2004: Combined Phosphorus Removal and Recovery. Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Hultman B. et al. 2003: Phosphorus Recovery from Sludge in Sweden – Possibilities to meet Proposed Goals in an Efficient, Sustainable and Economical Way. Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Hunziker AG 2008: Massnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen. Kostenstudie im Auftrag Bundesamt für Umwelt (BAFU).

International Fertilizer Industry Association IFA, 2008: www.fertilizer.org/ifa/statistics/IFADATA/dataline.asp

Jasinski S.M. 2008: Phosphate Rock. U.S. Geological Survey. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2008-phosp.pdf

Karlsson I. 2001: Full scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg, Sweden. Kemira Kemi AB, Helsingborg, Sweden. Link: www.kemira.com.

Kaschka E., Donnert D. 2003: Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit Aktivfiltration, ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung? Posch & Partner GmbH, Innsbruck, Österreich und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Deutschland.

Katsuura J. 1998: PHOSNIX P-Recovery Process; in Technische Universität Darmstadt, WAR Phosphorus Recovery Web-Site www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de.

KemiCond™ Klärschlammtechnologie. Präsentation von Kemira Germany GmbH. Link: www.kemira.com

Kratz S., Schnug E. 2008: Agronomische Bewertung von Phosphat-Düngern. Vortrag zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Kratz S. 2004: Uran-Umwelt-Unbehagen. Statusseminar am Julius Kühn Institut für Kulturpflanzen, Braunschweig.

Kull R. et al. 2005: Systematische Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen unter besonderer Berücksichtigung von Feuerungsparametern. Zwischenbericht anlässlich des Statusseminars des BWPLUS, 22–23.2.2005 im Forschungszentrum Karlsruhe.

Kumashiro K. et al. 2001: A Pilot Plant Study on Using Seawater as Magnesium Source for Struvite Precipitation, Water Quality Control Section, Construction Bureau, 96–3 Nishiminato-Mati, Kokurakita-Ku, Kitakyushu, 803-0801, Japan.

Kupper T. 2001: Bedeutung der Schwermetalle in Fällungsmitteln. Projekt SEA. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, département de génie rural, institut d'aménagement des terres et des eaux.

Levlin E., Hultman B. 2005: Phosphorus Recovery from Sewage Sludge – Ideas for further Studies to Improve Leaching. Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Levlin E. et al. 2002: Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management. Water Science and Technology, Vol. 46 No. 4–5: pp 435–440, IWA Publishing 2002.

Levlin E. 2003: Resources Recovery from Incineration Ashes. Division of Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Liberti L. et al. 2002: REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. Department of Civil and Environmental Engineering, Polytechnic University of Bari.

LOPROX® Niederdruck Nassoxidation zur Abwasserreinigung und Schlammbehandlung. Bayer Technology Services, Leverkusen, Deutschland 2003: Link: www.bayertechnology.com.

Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg 2003: Studie zum Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg, Schlussbericht.

Mocker M. et al. 2005: Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Aschen der Klärschlamm-Mono- und Co-Verbrennung. Paper für das 17. Kasseler Abfallforum, 5.–7.4.2005.

Mocker M., Faulstich M. 2006: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm. Zeitschrift Müll und Abfall 9/06, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin.

Montag D. et al. 2005: Möglichkeiten und Grenzen der Phosphor-Rückgewinnung. Präsentation am EVS-Abwasserforum, 2.11.2005.

Montag D. et al. 2007: Different Approaches for Prospective Sludge Management Incorporating Phosphorus Recovery. Institute of Environmental Engineering, RWTH Aachen University, Aachen, Germany.

Montag D. et al. 2008: Phosphorrückgewinnung als Baustein einer zukunftsfähigen Klärschlammverwertung. Vortrag beim Symposium Magdeburg, 27.3.2008.

Montag D. 2006: Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klärschlamm. Forschungsergebnisse. Abschlusspräsentation MAPAK, 24.4.2006, Dessau, Deutschland.

Montag D. 2008: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Morf L. 2007: Phosphor – Eine lebenswichtige Ressource für Mensch und Umwelt. Vortrag zur Tagung Schliessung von Stoffkreisläufen – vom frommen Wunsch zur dringenden Notwendigkeit? Empa, AKADEMIE, Dübendorf, Schweiz, 12.4.2007.

Müller J. 2007: Welche Möglichkeiten der Klärschlammverwertung gibt es ausserhalb der Landwirtschaft? Beispiel: Seaborne Verfahren. Vortrag auf der Internationalen Konferenz zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie und ihrer Auswirkungen im kommunalen Bereich und zur Problematik der Abwasser- und Klärschlammabeseitigung; Osnabrück.

Nakamura T. et al. 2007: Experiment on Phosphorus Recovery from Digested Sludge Using Struvite Crystallization Method. Osaka City Government. Tsukishima Kikai Co., Ltd. Unitika Ltd. Link: www.unitika.co.jp.

Peplinski B. et al. 2008: Reaction sequences in the thermo-chemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction – A contribution to the European project SUSAN. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Petrizzelli D. et al. 2003: A new phosphate-selective sorbent for the Rem Nut® process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant. Water Science & Technology Vol 48 No 1: pp 179–184 © IWA Publishing 2003

Pinnekamp J. et al. 2003: Phosphorrückgewinnung. Bericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1. Phosphorrückgewinnung. KA-Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6.

Pinnekamp J. et al. 2007: Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klärschlamm; Schwerpunktstudie in Texte 25/07 des Deutschen Umweltbundesamts (Dessau).

Rechberger H. 2008: Komponenten der gesellschaftlichen P-Bilanz. Vortrag zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Reuvers J. 2008: Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten. Vortrag im Rahmen des Symposiums Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Rex M., Kühn M. 2008: Phosphat-Düngewirkung von Tiermehlasche vor und nach thermischem Aufschluss in Konverterschlacke. Poster zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Robertsson E. 2008: Prospects for Combination of Forest Fertilization and Handling of Sludge Produced at Öresundsverket, Sweden. Water and Environmental Engineering, Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden (20089).

Römer W. 2006: Vergleichende Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit von Phosphat aus verschiedenen P-Recycling-Produkten im Keimpflanzenversuch. J. Plant Nutr. Soil Sci. 2006, 169, 826–832.

Schaum C. 2008: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. Workshop Energetische und stoffliche Nutzung von Klärschlamm, Berlin, 30.10.2008.

Scheidig K. 2008: Metallurgisches Phosphor Recycling. Poster zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Schenk K. 2008: Phosphor in der Schweiz – Stoffflüsse, P-Rückgewinnung, Aktivitäten BAFU. Vortrag bei der BDU-Herbsttagung, 13.11.2008.

Schick J. et al. 2008: Optionen der landwirtschaftlichen Verwertung von P aus der Abwasserreinigung: Dünger aus thermochemisch behandelten Klärschlammaschen. Vortrag zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Schipper W.J. et al. 2001: Phosphate recycling in the phosphorus industry. Thermphos International B.V., Vlissingen, The Netherlands. Environmental Technology 22(11) (2001) 1337, updated January 2007.

Schluep M. et al. 2006: Organische Mikroverunreinigungen und Nährstoffe. Eine Standortbestimmung für die Siedlungswasserwirtschaft. Umwelt-Wissen Nr. 0614. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern.

Schmitt T.G. et al. 2007: Perspektiven einer zukunftsfähigen Klärschlamm Entsorgung in Rheinland-Pfalz. Schlussbericht. Technische Universität Kaiserslautern, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft.

Schuhmann R. et al. 2008: Phosphorus Recovery from Waste and Process Waters – Today's Elimination Turns into Tomorrow's Recovery. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, CMM – Center of Competence for Material Moisture, Karlsruhe, Deutschland.

Sievers M. 2007: Schwerpunktthema Neues Projekt: Nährstoffrückgewinnung aus Abwässern, Cutec-News 1/2007, Cutec Institut GmbH.

Spiegel H. 2000: Auswirkungen unterschiedlicher P-Düngeranwendungen auf ausgewählte Nährstoff- und Schwermetallgehalte in Boden und Pflanze. Arbeitsgemeinschaft landwirtschaftlicher Versuchsanstalten, Jahrestagung 2000 in Gmunden.

Stark K. 2005: Phosphorus Recovery – Experiences from European Countries. Department of Land and Water Resources Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.

Stendahl K., Järfverström S. 2003: Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation. Feralco AB, Helsingborg, Sweden. Link: www.feralco.com

Strickland J. 2008: Perspectives for P Recovery offered by enhanced biological P Removal. Anglian Water Services, Huntingdon U.K. Abstract.

Technische Universität Darmstadt, Publikation WAR 167 2005: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. Konzepte-Verfahren-Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.–13. Dezember 2005.

Ueno Y. et al. 2000: Development of phosphorus resource recycling process from sewage. Paper presented at the First World Water Congress, International Water Association, July 2000.

Ueno Y. et al. 2001: 3 years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. Paper presented at Second International Conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, March 2001.

Umweltbundesamt, Berlin 2003: BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie, Februar 2003: Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung.

University of Verona Science and Technology Department, Italy 2002: Study of operating results and process optimisation of the struvite crystallisation process at the Treviso municipal waste water treatment plant (WWTP). Report for CEEP BIT (Comité Européen d'Etudes des Polyphosphates) a CEFIC Sector Group, Dec. 2002.

Weidelehner A. 2007: Tendencies and Overview on the Nutrient Recovery from Sewage Sludge in Germany. Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft.

Werner W., Trimborn M. 2008: Potentiale zur Effizienzsteigerung der P-Düngung. Paper zum Symposium Ressourcen schonender Einsatz von Phosphor in der Landwirtschaft Braunschweiger Nährstofftage, 10.–11.11.2008.

Werner W. 2003: Complementary Nutrient Sources. Paper presented at the IFA-FAO Conference Global Food Security and the Role of Sustainable Fertilization, Rome, March 26–28.

Links

ASH DEC Umwelt AG: www.ashdec.com; www.artho-biovis.com

Bayrisches Landesamt für Umwelt (EPHOS): www.lfu.bayern.de/abfall/forschung_und_projekte/phosphorrecycling/index.htm

BMBF/BMU Förderinitiative (Deutschland) Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor: www.phosphorrecycling.de/

Cambi AS: www.cambi.no/

Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP): www.ceep-phosphates.org/

CSIR – Council for Scientific and Industrial Research: www.csir.co.za/

DHV BV: www.dhv.com

Feralco AB: www.feralco.com

Florida Institute of Phosphate Research: www.fipr.state.fl.us/

Kemira Oyj: www.kemira.com

Krüger A/S: www.biocon.dk

Kurita Water Industries Ltd.: www.kurita.co.jp

Multi Umwelttechnologie AG: www.mutag.de

National History Museum: www.nhm.ac.uk/research-curation/research/projects/phosphate-recovery/

Nishihara Environment Technology Inc.: www.nishihara.co.jp/english/index.html

Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.: www.ostara.com

Pollution Control Service GmbH: www.pcs-consult.de

Seaborne EPM AG: www.seaborne-epm.de

SUSAN: www.susan.bam.de

Technische Universität Darmstadt, WAR Phosphorus Recovery: www.phosphorus-recovery.tu-darmstadt.de/

Unitika Ltd., Overseas Division: www.unitika.co.jp