

Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen

Carsten Meyer und Heidrun Steinmetz

1.	Einleitung.....	1016
1.1.	Phosphor – ein essentieller Stoff.....	1016
1.2.	Phosphor – eine endliche Ressource	1016
1.3.	Verwendung von Phosphor	1017
2.	Motivationsgründe zur Phosphorrückgewinnung	1019
3.	Nutzung sekundärer Phosphorquellen.....	1022
4.	Phosphorrückgewinnung im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung	1024
4.1.	Prozessströme zur Phosphorrückgewinnung.....	1024
4.2.	Verfahrens- und Technologieübersicht.....	1025
4.3.	Zielsetzungen hinsichtlich Recyclingprodukt und -verfahren	1025
5.	Großtechnisch umgesetzte Phosphorrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen	1027
5.1.	Allgemeines.....	1027
5.2.	Produktqualität und -verwertung	1029
5.3.	Großtechnische Umsetzung des Stuttgarter Verfahrens in einer Pilotanlage	1030
5.3.1.	Allgemeines.....	1030
5.3.2.	Projektpartner.....	1030
5.3.3.	Standort	1030
5.3.4.	Aufbau und Betrieb der Pilotanlage	1031
5.3.5.	Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage.....	1032
5.3.6.	Weitere Projektziele	1036
6.	Literatur- und Quellennachweis	1036

1. Einleitung

1.1. Phosphor – ein essentieller Stoff

Ohne Phosphor kann auf der Erde kein Leben existieren. Phosphor in Form von Phosphaten ist ein essentieller Nährstoff, da er eine zentrale Rolle beim Aufbau und bei der Funktion von Organismen spielt, z.B. als Zell- und DNA-Baustein oder als Bestandteil des Adenosintriphosphats (ATP). Phosphor ist durch keinen anderen Stoff substituierbar.

1.2. Phosphor – eine endliche Ressource

Oft wird Phosphor als endliche Ressource bezeichnet. Natürlich geht kein Stoff auf der Erde verloren, so auch nicht Phosphor, der wie nahezu alle Stoffe einem natürlichen oder anthropogen geprägten Kreislauf unterliegt. Endlichkeit in diesem Kontext bedeutet, dass – zumindest nach dem derzeitigen Handeln – für den Menschen die primären Phosphorressourcen in Form von Lagerstätten nur über einen zeitlich begrenzten Zeitraum verfügbar sein werden.

Unter Zugrundelegung geologischer Zeiträume, ist jedoch anzunehmen, dass der benutzte und als gelöste oder partikuläre Phosphate in Oberflächengewässer oder Meere eingetragene und letztlich in Sedimenten festgelegte Phosphor wieder in Landgesteinen gebunden wird. Dieser würde dann für den biogeochemischen Kreislauf als – vermutlich weniger hoch konzentrierte – Ressource erneut zur Verfügung stehen.

Derzeit wird Phosphor nahezu ausschließlich durch Ausbeutung der vorhandenen, geogenen Lagerstätten (Rohphosphaterz-Minen) gewonnen. Dies reduziert stetig den Bestand der verfügbaren primären Ressourcen. Die aktuell nachgewiesenen und bei derzeitigen Marktpreisen und Technologien wirtschaftlich abbaubaren Rohphosphaterze (= Reserven, i.e. Teilmenge der Ressourcen) betragen 71 Milliarden t Phosphaterz [25]. Vermutlich existieren noch immense, unterseeische Vorkommen, so dass von globalen Phosphaterz-Gesamtrressourcen von über 300 Milliarden t auszugehen ist [25]. Diese sind jedoch in absehbarer Zeit nicht wirtschaftlich gewinnbar. Rohphosphaterze enthalten etwa 10 % bis 30 % Phosphorpentoxid (P_2O_5).

Die Nutzbarkeit der Rohphosphaterze wird stark durch die Qualität der Phosphaterze bestimmt und u.U. zukünftig auch begrenzt werden. Teilweise sind stark erhöhte Gehalte an Uran und Cadmium sowie anderen Schwermetallen vorhanden, die auch in Produkten, wie z.B. Phosphorsäure oder Düngemitteln, enthalten sein können.

In der Literatur sind unterschiedliche Schätzwerte bezüglich des Zeitraums bis zur Erschöpfung der Verfügbarkeit der Phosphaterze zu finden. Seröse Schätzungen gehen von einer Reichweite der so genannten Reserven (s.o.) von etwa 340 Jahren aus [29].

Aus den aktuellen Daten des U.S. Geological Survey [25] lässt sich schließen, dass etwa 86 % der weltweit insgesamt etwa 71 Milliarden t nachgewiesenen Rohphosphaterz-Reserven in Marokko, Algerien, Syrien, China, im Irak und in der Westsahara liegen

und sich somit in der Hand sehr weniger Staaten befinden (Bild 1). Alleine in Marokko und der Westsahara existieren nach derzeitigem Kenntnisstand 50 Milliarden t Rohphosphaterz-Reserven und damit 70 % der globalen Reserven. Weltweit soll der Phosphaterz-Abbau bis 2015 um 20 %, bezogen auf 2011, gesteigert werden. Alleine die marokkanischen Produzenten planen, die jährliche Abbaumenge von 27 Millionen t im Jahre 2011 auf 50 Millionen t im Jahre 2017 zu erhöhen.

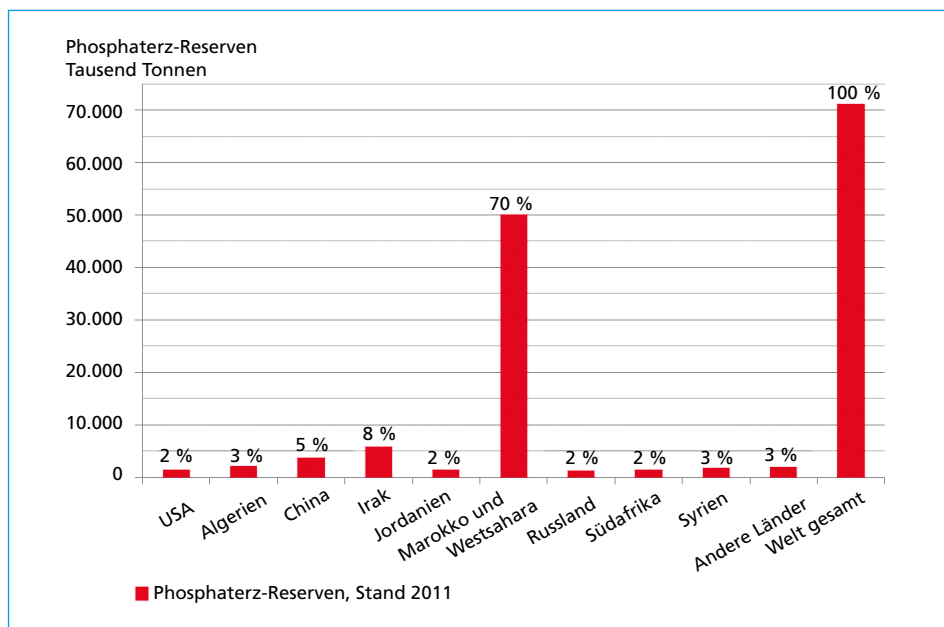


Bild 1: Weltweite Verteilung der Phosphaterz-Reserven

Quelle: USGS: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf> (04.11.2012) (pdf); <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcsapp2012.pdf>, 2012

Von der Verteilung der Phosphaterz-Reserven deutlich zu unterscheiden ist der weltweite Phosphaterz-Abbau in den Minen einzelner Staaten. Über ein Drittel des derzeit weltweit abgebauten Phosphaterzes stammt aus China, und nur etwa 14 % stammen aus Marokko und der Westsahara, wo die größten Reserven liegen (Bild 2). Es lässt sich folgern, dass z.B. China, sofern lediglich eine konstante jährliche Phosphaterz-Abbaumenge von etwa 72 Millionen t zugrunde gelegt wird, seine Reserven in etwa 50 Jahren aufgebraucht haben wird.

1.3. Verwendung von Phosphor

Tabelle 1 zeigt die wesentlichen Verwendungen von Phosphaten. Über 90 % des produzierten Phosphats (dargestellt als Phosphorpentoxid) wird in Düngemitteln verwendet. Die Angaben enthalten allerdings keinen separaten Hinweis, wie viel Phosphat für die Futtermittelproduktion eingesetzt wird.

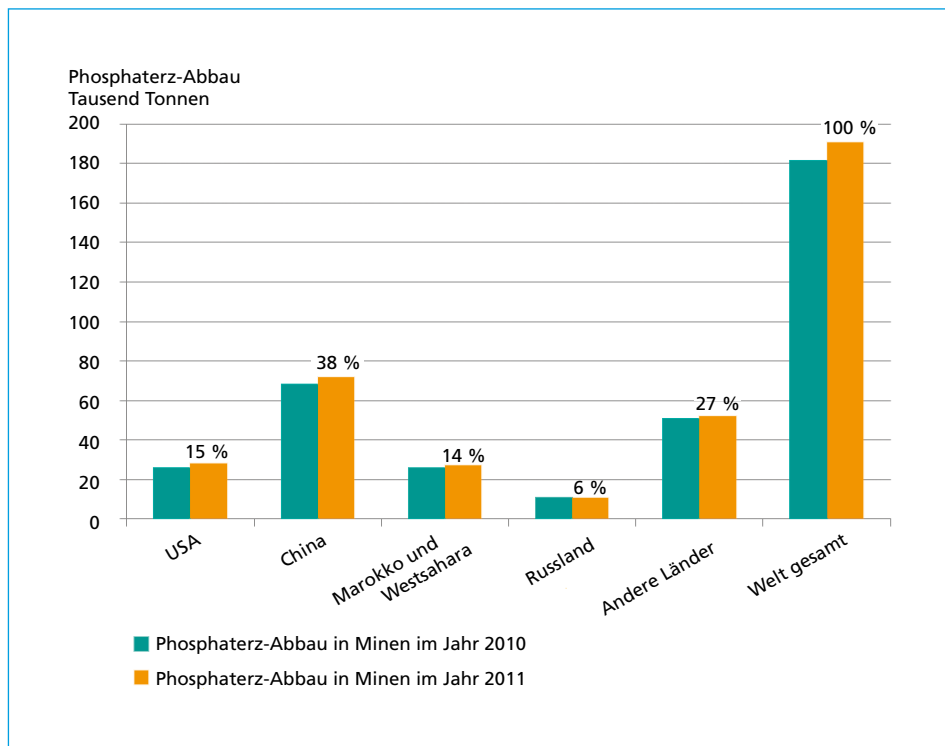


Bild 2: Weltweite Verteilung des Phosphaterz-Abbaus

Quelle: USGS: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf> (04.11.2012) (pdf); <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcsapp2012.pdf>, 2012

Tabelle 1: Verwendung von Phosphaten

	Europa	Amerika	Asien	Sonstige	Welt	Prozent
	in 1.000 Tonnen P ₂ O ₅					
Düngemittel	6.632	12.102	22.373	8.267	49.374	94,88
Seifen und Detergenzien	458	460	568	350	1.836	3,53
Lebensmittel und Getränke	76	172	48	13	309	0,59
Wasserbehandlung	49	54	48	13	164	0,32
Zahnpasta	8	24	30	6	68	0,13
Andere Verwendungen ¹⁾	96	121	56	14	287	0,55
Summe	7.319	12.933	23.123	8.663	52.038	100

¹⁾ Keramik, Lederverarbeitung, Flammenschutzmittel, Antikorrosionspigmente, Textilien, Gummierstellung, Aktivkohle, Fermentationsprozesse, Frostschutzmittel

Quelle: green jobs Austria (2012): Round Table Phosphor-Recycling – Von der Technologie bis zur erfolgreichen Markteinführung; http://www.umwelttechnik.at/fileadmin/content/RT_Phosphor/gjA_121003_PhosphorRecycling_Hintergrundpapier.pdf (04.11.2012) (pdf)

2. Motivationsgründe zur Phosphorrückgewinnung

Die Phosphorrückgewinnung, aber auch die Schaffung geschlossener Phosphorkreisläufe, werden zukünftig aus umwelt- und ressourcenbezogenen Gründen von zentraler Bedeutung sein. Der Phosphorrückgewinnung bzw. der Herstellung von Sekundärphosphatprodukten können unterschiedliche Motivationen zugrunde liegen. In der Regel sind mehrere der im Folgenden erläuterten Beweggründe gleichzeitig zutreffend.

Schonung der natürlichen Lagerstätten

Generell sind die heutigen Generationen verpflichtet, mit den vorhandenen Ressourcen so umzugehen, dass diese auch zukünftigen Generationen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Das nachhaltige Wirtschaften mit den Primärphosphaten der vorhandenen Lagerstätten stellt somit eine Grundaufgabe dar.

Weltweit steigender Phosphorbedarf

Der weltweite Bedarf an Rohphosphat hat sich in den letzten Jahren vervielfacht und wird vermutlich bis 2017 um weitere 2,5 % pro Jahr ansteigen [25]. Ursachen hierfür sind der steigende Bedarf im asiatischen und südamerikanischen Raum, der wachsende Konsum von Fleisch und Milch und der vermehrte Düngerbedarf, auch für den Anbau von Energiepflanzen. Letztgenannte Ursache ist im Übrigen ein Beispiel dafür, wie die vermeintlich nachhaltige Energieerzeugung mittels nachwachsender Rohstoffe zu einer nicht-nachhaltigen Bewirtschaftung anderer Primärressourcen führen kann.

Wirtschaftliche und handelspolitische Unabhängigkeit

Die Reserven befinden sich in der Hand sehr weniger Staaten (Kapitel 1.2). Dadurch ist eine starke wirtschaftliche und handelspolitische Abhängigkeit von diesen Staaten gegeben, die zu Konflikten führen kann. Mit der Nutzung alternativer Phosphorquellen aus der Rückgewinnung kann in gewissem Rahmen eine Autarkie hinsichtlich des Phosphatimports geschaffen werden.

Vermeidung von Umweltschäden

Neben der konstanten Reduzierung des Lagerstätteninventars führen die derzeitigen Erzabbau- und -aufbereitungsmethoden zu Folgeschäden an der Umwelt.

Weiterhin können aufgrund der sich verschlechternden Phosphaterzqualität über den Pfad des mineralischen Phosphatdüngers Schwermetalle wie Uran und Cadmium in den Boden und damit potentiell auch in das Grundwasser gelangen. Das birgt mittel- bis langfristig auch die Gefahr einer Belastung des Trinkwassers mit diesen Spurenelementen. Einen Hinweis auf die schleichende Anreicherung von Uran in Oberböden als Folge der Phosphatdüngung auf landwirtschaftlich genutzten Flächen identifizierten Utermann & Fuchs [22]. Eine Abschätzung möglicher Uraneinträge aus verschiedenen Düngemitteln, ausgehend von einer Düngung von 22 kg Phosphor/ha/a, ist anhand Tabelle 2 möglich. Klärschlamm weist neben Rindergülle das geringste Uran-Eintragspotenzial auf. Somit ist davon auszugehen, dass auch ein aus Klärschlämmen gewonnenes Phosphorrecyclingprodukt in dieser Hinsicht gegenüber Mineraldüngern vorteilhaft ist.

Die geltende Düngemittelverordnung enthält für Uran in Phosphatdüngern keine Kennzeichnungs- oder Grenzwerte. Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) enthält keine Vorsorge-, Prüf- oder Maßnahmenwerte für Uran in Böden. Für die radiologische Bewertung von Altlasten durch historischen Bergbau existiert ein Richtwert von 0,2 Bq (U-238), was einem Urangehalt von etwa 16 mg/kg entspricht [22].

Tabelle 2: Uraneinträge über Phosphor-Düngung mit verschiedenen Mehrnährstoffdüngern sowie Rindergülle und Klärschlamm (ausgehend von: 22 kg Phosphor/ha)

Typ	P-Konzentration % P Spannweite	U-Gehalt mg/kg P Spannweite	U-Eintrag g/ha/a Spannweite	U-Eintrag g/ha/a Mittelwert
TSP (Triple-Superphosphat)	16,6 bis 20,6	52,3 bis 362	5,6 bis 48	22
NP (Stickstoff-Phosphat-Dünger)	5,3 bis 25,8	0,62 bis 198	0,05 bis 82	7,0
PK (Phosphat-Kalium-Dünger)	5,8 bis 13,4	31,2 bis 163	5,1 bis 61	23
NPK (Stickstoff-Phosphat-Kalium-D.)	1,5 bis 13,5	0,04 bis 113	0,01 bis 166	8,0
Rindergülle	0,43 bis 2,1	0,15 bis 1,4	0,16 bis 7	2,9
Klärschlamm	2,1 bis 2,2	0,0005 bis 18,5	0,001 bis 19	3,2

Quellen:

zitiert nach UBA, welches (Kratz et al., 2008) als Datenquelle angibt:

Kratz, S.; Knappe, F.; Rogasik, J.; Schnug, E.: Uranium balances in agroecosystems. In: de Kok, L. J.; Schnug, E. (eds.): Loads and fate of fertilizer-derived uranium. Backhuys Publishers, Leiden. 2008, S. 179-190

Umweltbundesamt (UBA) (2012): Uran in Boden und Wasser; Texte 37/2012; <http://www.uba.de/uba-info-medien/4336.html>; (04.11.2012) (pdf)

Schutz der menschlichen Gesundheit

Seit jeher wird Klärschlamm als Phosphorquelle in der Landwirtschaft genutzt. Damit wird bereits eine sekundäre Phosphorquelle genutzt, und es findet prinzipiell ein Phosphorrecycling statt.

Jedoch ist die direkte landwirtschaftliche Klärschlammausbringung umstritten, da der Klärschlamm eine Senke für die im Abwasser enthaltenen organischen und anorganischen Schadstoffe ist. Die Bundesländer Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen verfolgen daher aus Vorsorgegründen den Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung. Ebenso unsere Nachbarstaaten Schweiz, Niederlande, Dänemark und teilweise Österreich. Begründungen für den vorsorgeorientierten Ausstieg sind die Schadstoffrisiko-Minimierung für Nahrungsmittel, Böden und Gewässer sowie positive Klimaschutzeffekte durch die Vermeidung der Freisetzung von Methan, CO₂ und N₂O.

Darüber hinaus haben Untersuchungen [18] gezeigt, dass der im Klärschlamm enthaltene Phosphor teilweise schlecht pflanzenverfügbar ist; eine konstant gute Düngewirkung ist daher umstritten. In Baden-Württemberg betragen derzeit die Anteile der Klärschlammensorgung in der Landwirtschaft nur noch etwa 2 % bzw. im Landschaftsbau etwa 9 % des Gesamtaufkommens an zu entsorgendem Klärschlamm [23]. Bundesweit

ist trotz der nach wie vor gesetzlich erlaubten bodenbezogenen Klärschlammverwertung ein deutlich abnehmender Trend der stofflichen Verwertung in der Landwirtschaft und im Landschaftsbau zu verzeichnen (Abnahme von 65 % in 1998 auf 44 % im Jahre 2010). Die Verbrennung der Klärschlämme hingegen ist von 18 % im Jahre 1998 auf 53 % im Jahre 2010 angestiegen [6].

Politische Vorgaben und gesetzliche Verpflichtungen

Aus den voran genannten Beweggründen entstanden bereits politische Vorgaben zur Phosphatgewinnungsverordnung. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in naher Zukunft gesetzliche Verpflichtungen zum Phosphorrecycling etabliert werden.

Würden in Zukunft beispielsweise weitergehende Anforderungen an Klärschlämme zur landwirtschaftlichen Verwertung gestellt, könnte beispielsweise ein Hygienisierungsgebot ausgesprochen werden. Damit wäre der Entsorgungsweg über die Landwirtschaft aufgrund der hohen Entsorgungskosten (Rohschlammerhitzung, Faulschlammkalkung) weitaus weniger attraktiv. Zusätzlich zu den bisherigen Entsorgungskosten von etwa 35 EUR/t müssten weitere 50 EUR/t für die Hygienisierung aufgewendet werden. Damit lägen die Gesamtkosten bereits in der Größenordnung der thermischen Verwertung (etwa 100 EUR/t) [8].

Auch die Einführung einer *Verordnung zur Nutzung wertgebender Bestandteile von Klärschlämmen bei nicht bodenbezogener Verwertung* (Phosphatgewinnungs-Verordnung – *AbfPhosV*) – so laut Bergs [1] der derzeitige Arbeitstitel –, in der u.a. die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen explizit Vorrang hat, und eine Co-Verbrennung von Klärschlämmen mit bestimmten Gehalten an Phosphor, Stickstoff und Magnesium verboten wird, könnte unmittelbar bevorstehen.

Im Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRes), beschlossen im Bundeskabinett im Februar 2012, werden folgende Strategien zur Maximierung des Einsatzes von recyceltem Phosphor formuliert (Auszug [4]).

- Die Forschung und Entwicklung zur Rückgewinnung von Phosphor aus relevanten Stoffströmen (z.B. Abwasser, Klärschlamm, Gülle, Gärrückstände, Schlacken), ..., sollte gefördert werden.
- Die Möglichkeiten der Beimischung für zurückgewonnenen Phosphor zu herkömmlichen Phosphatdüngern sollten zusammen mit der chemischen Industrie entwickelt werden.
- Die Anlagenbetreiber sollten die Umstellung von Kläranlagen auf Verfahren, die pflanzenverfügbare Phosphorprodukte liefern, prüfen, ...
- Eine Monoverbrennung von Klärschlamm sollte verstärkt in Betracht gezogen werden, ...
- Auf eine rückholbare Lagerung der Aschen (Monodeponien) aus der Monoverbrennung von Klärschlämmen sollte hingewirkt werden, solange deren Aufbereitung zu schadstoffarmen, pflanzenverfügbaren P-Formen nicht sichergestellt ist.
- Auf eine Optimierung des Phosphateinsatzes in Industrie und Landwirtschaft sollte hingewirkt werden.

Das Land Baden-Württemberg, welches im Ad-hoc-Arbeitskreis der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) zur Bewertung von Handlungsoptionen zur Phosphorrückgewinnung den Vorsitz übernommen hat, nennt in seinem Papier zur Phosphorrückgewinnungsstrategie [24] folgende Maßnahmen:

- Aufbau von Pilotanlagen zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlamm-
asche,
- Charakterisierung und Bewertung der Produkte aus der Phosphor-Rückgewinnung,
- weitere Erhöhung der Verbrennungsquote für Klärschlamm,
- Ausbau der Monoverbrennungskapazitäten für Klärschlamm,
- Festlegung von Phosphor-Rückgewinnungszielen,
- Prüfung weiterer Phosphor-Quellen,
- Schaffung neuer Fördermöglichkeiten.

Vermeidung betrieblicher Probleme auf Kläranlagen

Vor allem Kläranlagen, die nach dem Bio-P-Prinzip zur Phosphorelimination arbeiten, haben mit phosphathaltigen Inkrustationen (hauptsächlich Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)) in den Schlammmentwässerungsaggregaten und Rohrleitungen zu kämpfen. Mit geeigneten Verfahren zur gezielten Ausfällung des MAP können solche Inkrustationen in der Schlammbehandlung vermieden werden. Neben der Beseitigung der betrieblichen Probleme kann gleichzeitig Phosphor zurückgewonnen werden. Als Beispiel seien die Berliner Wasserbetriebe angeführt, wo zudem auch die Rückbelastung des Klärwerks durch Schlammwasser gesenkt werden konnten, die Entwässerbarkeit des Schlammes verbessert wurde und der Verbrauch von Flockungshilfsmitteln um ein Drittel reduziert werden konnte [11].

3. Nutzung sekundärer Phosphorquellen

Die bedeutendste sekundäre Phosphorquelle bzw. das höchste *Phosphorpotenzial* weisen die organischen Siedlungsabfälle auf. In Deutschland liegt diesbezüglich das mengenmäßig größte Potenzial im Abwasser bzw. Klärschlamm [10] (Bild 3), da jeder Mensch mit einer Phosphorfracht von etwa 1,8 bis 2 g pro Tag zum Gesamtaufkommen beiträgt und in der Abwasserreinigung etwa 90 % des Phosphors entfernt werden.

Die in Deutschland als Abfälle anfallenden Klärschlämme enthalten etwa $60 \cdot 10^3$ t P/a [10]. Das Potenzial der Sekundärphosphorquelle Klärschlamm bzw. Klärschlamm-
asche wird anhand folgender Beispiele deutlich.

- **Deutschlandweit:** würden 80 % der Klärschlämme bei einer Rückgewinnungsquote von 80 % zum P-Recycling herangezogen, stünden etwa $40 \cdot 10^3$ t P/a als Sekundärphosphor zur Verfügung. Hiermit könnten bei einem mittleren Mineräldüngemiteleinsatz in Deutschland von etwa $120 \cdot 10^3$ t P/a (Phosphoranteil) theoretisch etwa 30 % durch Sekundärphosphor substituiert werden.

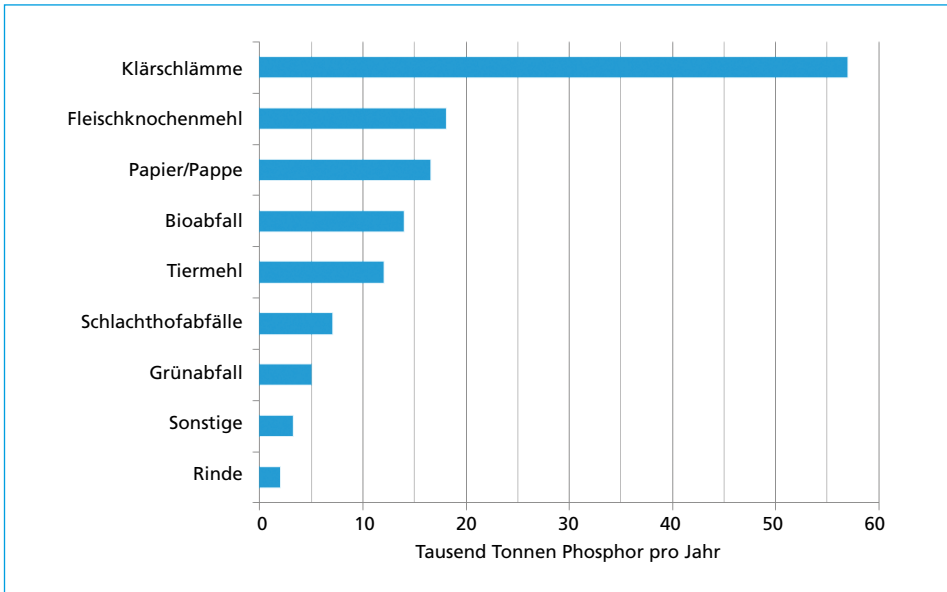


Bild 3: *Phosphorpotenzial* in organischen Siedlungsabfällen in Deutschland

Quelle: Fricke, K.; Bidlingmaier, W.: Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle und deren Nutzung, Tagungsband zum Symposium Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall, Berlin, 6.-7. Februar 2003

- Baden-Württemberg:** Der im Jahr 2010 in Baden-Württemberg anfallende kommunale Klärschlamm enthält 8.900 t Phosphor. Unter der Annahme einer Rückgewinnungsquote von 70 % könnten pro Jahr 6.200 t Phosphor aus dem Klärschlamm gewonnen werden. Damit ließe sich der Absatz an Phosphor in Baden-Württemberg theoretisch zu etwa 52 % von aus Klärschlamm gewonnenem Phosphor decken [13].

Es erscheint somit sinnvoll, prioritär die Sekundärphosphorquelle Klärschlamm durch Recyclingstrategien zu erfassen. Ob die Rückgewinnung in Zukunft aus den Klärschlämmen selbst oder aus Klärschlammaschen erfolgen wird, ist sicherlich noch unklar. Derzeit werden von den etwa $2,0 \cdot 10^6$ t/a (Trockenmasse) auf kommunalen Kläranlagen anfallenden Klärschlämmen [5] insgesamt etwa 53 % (etwa $1,06 \cdot 10^6$ t/a) der thermischen Verwertung (Verbrennung) zugeführt; davon wurden jedoch nur insgesamt etwa 44 % ($0,47 \cdot 10^6$ t/a) in Monoverbrennungsanlagen behandelt. Der Rest wurde in Stein- und Kohlekraftwerken mitverbrannt (etwa 44 % oder $0,47 \cdot 10^6$ t/a) bzw. in Zementwerken (etwa 9 % oder $0,10 \cdot 10^6$ t/a) oder in Abfallverbrennungsanlagen (etwa 1,5 % oder $0,02 \cdot 10^6$ t/a) thermisch genutzt.

Eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen ist jedoch nur sinnvoll, wenn die Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen verbrannt werden. Bei der Klärschlamm-Mitverbrennung wird ein geringer Anteil des phosphorreichen Klärschlammes mit phosphorarmen Stoffströmen vermengt, so dass das Phosphorrückgewinnungspotenzial sinkt und die produktspezifischen Kosten [EUR/kg P] steigen [2].

Auch wenn derzeit die Monoverbrennung und damit die zukünftige Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen politisch favorisiert wird [4, 24], so sollte auch den Technologien zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen (nass, entwässert) weiterhin ein hoher Stellenwert eingeräumt werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit wird es sich nicht als wirtschaftlich erweisen, alle Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen zu behandeln (Investitionskosten in neue Monoverbrennungsanlagen, Transport- und Energiekosten). Darüber hinaus benötigt beispielsweise die Zementindustrie die Klärschlämme als energiereichen Brennstoff. Gemäß geplanter Phosphatrückgewinnungsverordnung (Kapitel 2) wäre aber eine dortige Mitverbrennung von Klärschlämmen ohne vorangegangenen Phosphorentzug nicht mehr möglich. Investitionen in Technologien zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen erscheinen daher nach wie vor sinnvoll.

4. Phosphorrückgewinnung im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung

4.1. Prozessströme zur Phosphorrückgewinnung

Die Rückgewinnung von Phosphor kann prinzipiell aus verschiedenen Prozessströmen bzw. an verschiedenen Stellen der kommunalen Abwasserreinigung erfolgen (Bild 4).

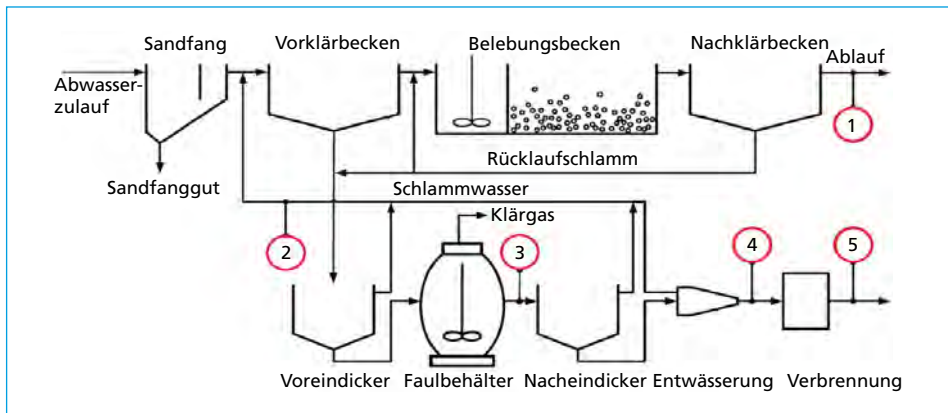


Bild 4: Ströme bzw. Stellen im kommunalen Abwasserreinigungsprozess, an denen Phosphor zurückgewonnen werden kann

Quellen:

Montag, D.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der RWTH Aachen, 2008

Pinnekamp, J.; Gethke, K.; Montag, D.: Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung. In: Pinnekamp, J. (Hrsg.): GWA Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen, 2005, modifiziert

Montag [16] gibt prozessstromabhängige Orientierungswerte für die mittleren Phosphorkonzentrationen und Rückgewinnungsquoten, bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage, an (Tabelle 3). Im Falle des Prozessstroms Kläranlagenablauf ist zu bemerken,

dass das relativ geringe Rückgewinnungspotenzial, zumindest bei Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5, der üblichen Phosphoreliminationsstrategie mittels chemischer Fällung oder vermehrter biologischer Phosphorentnahme (Bio-P) geschuldet ist. Neuartige, bisher noch nicht ausreichend erprobte Technologien könnten zukünftig durchaus im Prozessstrom Kläranlagenablauf ansetzen, mit dem Vorteil, dass der dafür notwendige Verzicht einer vorangehenden Phosphorelimination zu Kosteneinsparungen führen kann.

Tabelle 3: Mittlere Phosphorkonzentrationen und Rückgewinnungsquoten, bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage

Prozessstrom		Phosphorkonzentrationen Angabe als P _{ges}	Rückgewinnungsquoten bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage
1	Ablauf der Kläranlage	< 5 mg/L	maximal 55 %
2	Schlammwasser (Trübwasser)	20 mg/L bis 100 mg/L	etwa 30 % bis 50 %
3	Faulschlamm (nass)	etwa 33 g/kg TR	maximal 90 %
4	Entwässerter Faulschlamm	etwa 33 g/kg TR	maximal 90 %
5	Asche des monoverbrannten Klärschlammes	etwa 64 g/kg	maximal 90 %

Quelle: Montag, D.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der RWTH Aachen, 2008, modifiziert

4.2. Verfahrens- und Technologieübersicht

Einige bekannte Verfahren, bereits die in verschiedenen Untersuchungsmaßstäben, in der Regel Halbtechnik bis Großtechnik, getestet wurden, sind in Tabelle 4 aufgelistet.

4.3. Zielsetzungen hinsichtlich Recyclingprodukt und -verfahren

Die phosphorhaltigen Produkte, die mit diesen Verfahren gewonnen werden, bestehen zumeist aus Magnesiumammoniumphosphat (MAP, Struvit), Calciumphosphat (Apatit), oder auch Aluminium-, Eisen- oder Kaliumphosphat. Oft liegt ein mineralisches Mischprodukt vor, das auch Spuren von anderen Metallen, Schwermetallen oder organischen Stoffen enthalten kann.

Das individuelle Produkt bzw. dessen Zusammensetzung und Reinheitsgrad hängt von folgenden Einflüssen ab:

- Ausgangsmatrix kommunales Abwasser (Zusammensetzung kann sehr unterschiedlich sein, z.B. gewerbliche oder industrielle Beeinflussung),
- Stoffe, die im kommunalen Abwasserreinigungsprozess eingesetzt werden, z.B. Metallsalze zur chemischen Phosphorfällung oder Hilfsmittel zur Schlammkonditionierung wie Polymere,
- Phosphorrückgewinnungsverfahren (Technologie, Betriebsweise),

Tabelle 4: Phosphorrecyclingverfahren

Ausgangsmatrix/ Prozessstrom	Technologie (Bezeichnung)
Kristallisationsverfahren im Haupt- und Nebenstrom	• Berliner Wasserbetriebe/AirPrex – (Gnirß, R.; Heinzmann, B. et al. 2012, P.C.S. GmbH, 2012)
	• DHV Crystalactor® (Giesen, A. 2002)
	• Unitika Phosnix (Ueno, Y. et al. 2001)
	• Ostara-MAP-Kristallisationsanlage Edmonton (www.ostara.com)
	• MAP Kristallisation KA Treviso (Cecchi, F. et al. 2003)
	• Nishihara Struvit Kristallisationsreaktor (Kumashiro, K. et al. 2001)
	• P-Roc (Schuhmann, R. et al. 2008)
	• PECO (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® (Petruzzelli, et al. 2003)
	• PHOSIEDI (www.phosphorrecycling.de/)
Fällungsverfahren im Nebenstrom	• Phostrip (Kaschka, E.; Donnert, D. 2003)
	• PRISA (Montag, D. 2008)
	• Adsorptionsverfahren (Pinnekamp, J. et al. 2007)
	• Magnetseparator (Pinnekamp, J. et al. 2007)
Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm oder Faulschlamm	• Stuttgarter Verfahren (Maier, Krampe, Weideler 2003; Steinmetz, Meyer, Preyl 2012)
	• Seaborne/Gifhorn-Verfahren (Müller J. 2007)
	• Aqua Reci (Stendahl, K.; Jäferström, S. 2003)
	• PHOXNAN/LOPROX® Prozess mit anschließender Nanofiltration (Blöcher, C.; Niewersch, C. et al. 2008)
	• KREPRO® (Karlsson, I. 2001)
Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche	• AshDec (Hermann, L. 2008, Adam, C. 2008)
	• BioCon® (Hultman, B. et al. 2003)
	• SEPHOS (Schaum, C. 2008)
	• PASCH (Montag, D. 2008)
	• ATZ Eisenbadreaktor (Mocker, M.; Faulstich, M. 2006)
	• Phosphor Aufschluss in Konverterschlacke (Rex, M.; Kühn, M. 2008)
	• Mephrec (auch getrockneter Klärschlamm) (Scheidig, K. et al. 2008)
	• EPHOS Verfahren (Bayrisches Landesamt für Umwelt 2008)
	• Eberhard-Verfahren (Franz, M. 2007)

Quellen:

Bundesamt für Umwelt (BAFU): Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandsaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929., Bern, Schweiz, 2009, modifiziert

green jobs Austria (2012): Round Table Phosphor-Recycling – Von der Technologie bis zur erfolgreichen Markteinführung; http://www.umwelttechnik.at/fileadmin/content/RT_Phosphor/gjA_121003_PhosphorRecycling_Hintergrundpapier.pdf (04.11.2012) (pdf), modifiziert

- Betriebsmittel, die bei der Phosphorrückgewinnungstechnologie eingesetzt werden bzw. deren Reinheit,
- Produktkonditionierungs- bzw. Reinigungsverfahren.

Das Ziel ist es, ein Recyclingprodukt zu erhalten, das die folgenden Eigenschaften aufweist:

- hoher Reinheitsgrad in Bezug auf Schadstoffe,
- konstante Qualität,
- u.U. Mehrwert des Produktes durch Gehalt von z. B. Stickstoff oder Kalium,
- möglichst geringer Marktpreis und Produktionskosten,
- direkte Nutzungsmöglichkeit, z.B. als Düngemittel oder Eignung zur Weiterverarbeitung in industriellen Prozessen.

Für die Rückgewinnungsverfahren stellt sich die Frage nach den Zielen, die zwar oft durch Prozesssteuerungs- bzw. -regelungsstrategien erreicht werden können, aber teilweise kontrovers sind. In der Regel müssen zur Erreichung des einen Ziels, beispielsweise geringer Betriebsmittelbedarf, Kompromisse hinsichtlich des anderen Ziels, z.B. maximale Phosphorausbeute, geschlossen werden, bzw. es sind entsprechende Optimierungen vorzunehmen. Folgende, mögliche Zielsetzungen der Rückgewinnungsverfahren sind zu nennen:

- hohe Phosphorrecyclingquote (Produkt bezogen auf Ausgangsmatrix),
- simultane Rückgewinnung und Nutzbarmachung weiterer Wertstoffe bzw. Nährstoffe, z.B. Stickstoff,
- Qualität (verschiedene Aspekte, siehe oben),
- niedrige Betriebskosten durch geringen Betriebsmittel- und Energieverbrauch sowie geringen Personal- und Wartungsaufwand,
- niedrige Investitionskosten, z.B. durch gute Integrierbarkeit in den Anlagenbestand,
- keine Verlagerung von Schadstoffproblematiken auf andere Umweltkompartimente,
- keine negativen Auswirkungen auf die Reinigungsleistung der kommunalen Kläranlage, z.B. infolge Rückführung belasteter Stoffströme,
- sichere Behandlungsmöglichkeiten von u.U. verfahrensbedingt entstehenden Stoffströmen.

5. Großtechnisch umgesetzte Phosphorrückgewinnung aus kommunalen Klärschlämmen

5.1. Allgemeines

Derzeit existiert noch kein Phosphorrückgewinnungsverfahren, das sich auf dem Markt durchgesetzt hat bzw. von der Stange geliefert werden kann. Bei den Verfahren, die

Klärschlämme oder Faulschlämme als Ausgangsmatrix zur Phosphorrückgewinnung nutzen (Tabelle 4), wurden bisher nur wenige Verfahrensansätze im großtechnischen Maßstab erprobt. Zu nennen sind hier die Verfahren KREPRO, Aqua Reci, Seaborne/Gifhorn, das Verfahren der Berliner Wasserbetriebe und das Stuttgarter Verfahren. Gegenwärtig in Betrieb sind nur die drei letztgenannten Verfahren.

Die im Zusammenhang mit der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm oft genannten Kemicond- und Cambi-Verfahren können in zwar im Zusammenhang mit dem P-Recycling eingesetzt werden, sind aber eigentlich Verfahren zur Desintegration von Klärschlämmen.

Je nach Phosphoreliminationsverfahren auf den Kläranlagen kommen folgende Verfahrensprozessgruppen zur P-Rückgewinnung aus den Schlämmen vorzugsweise in Frage.

- **Kristallisationsverfahren:** bei vermehrter biologischer Phosphorelimination (Bio-P); kein Rücklöseschritt erforderlich, da Phosphor bereits hoch konzentriert in der flüssigen Phase vorliegt
- **Fällungsverfahren:** bei der Phosphorelimination mit Eisen- und/oder Aluminiumsalzen; Rücklöseschritt erforderlich, da Phosphor erst in die flüssige Phase überführt werden muss.

Denkbar ist auch die Kombination von Fällungs- und Kristallisationsverfahren, die in Kürze bei dem Stuttgarter Verfahren erprobt werden soll.

Bei den Fällungsverfahren erfolgt die Rücklösung des Phosphors in der Regel mit nasschemischen Verfahren. Zur Elution des Phosphors aus dem Klärschlamm können Säuren oder Laugen eingesetzt werden. Um den chemisch (Eisen- bzw. Aluminiumphosphate aus Fällung mit Metallsalzen) und zellulär (inkorporiert in Mikroorganismen) gebundenen Phosphor zu einem entsprechenden Anteil in Lösung zu bringen, muss der pH-Wert abgesenkt werden. In Abhängigkeit des pH-Werts gehen jedoch auch die meisten Metalle und Schwermetalle in Lösung. Diesem Problem kann prinzipiell durch eine selektive Abtrennung (z.B. Fällung oder Adsorption) bzw. durch eine Komplexierung der Metalle begegnet werden, so dass Verunreinigungen des Endprodukts vermieden werden.

Bei Lösung im alkalischen Bereich gehen zwar keine Schwermetalle in Lösung, aber auch nur ein geringer Anteil des Phosphors. In der Regel ist der Verbrauch an Chemikalien abhängig von der Konzentration der bei den Fällungsprozessen unerwünschten Metalle (meist Fe, Al) und der angestrebten chemischen Zusammensetzung des Endprodukts [3].

Esemen [9], der sich intensiv mit der Optimierung des Seaborne/Gifhorn-Verfahrens beschäftigt hat, konnte zeigen, dass bei einem pH-Wert von 5,6 auf eine Schwermetallfällung (Natriumsulfid) verzichtet werden konnte und die Schwermetallkonzentrationen im Fällprodukt deutlich unter den Anforderungen nach Düngemittelverordnung lagen. Allerdings konnten bei diesem pH-Wert nur 37 % des im Faulschlamm enthaltenen Phosphors in Lösung gebracht werden konnten, wohingegen bei pH-Werten um 3 eine 70 %ige Phosphorrücklösung möglich war.

5.2. Produktqualität und -verwertung

Laut LAGA [15] bzw. den ihr vorliegenden Untersuchungen ist die Pflanzenverfügbarkeit des in P-Sekundärprodukten enthaltenen Phosphors unter Berücksichtigung von P-Aufnahme, Calcium-Acetat-Lactat-P-Gehalten und P-Bodenlösungskonzentration verfahrensabhängig. Allgemein kann sie in erster Näherung wie folgt bewertet werden (Reihung in absteigender Pflanzenverfügbarkeit): Tripelsuperphosphat = MAP > Klärschlammaschen > verarbeitete tierische Proteine/Fleisch- und Knochenmehle > Rohphosphat. Die Ergebnisse decken sich mit Feldversuchen der Georg-August-Universität Göttingen zur Düngewirkung des mittels des Stuttgarter Verfahrens erzeugten MAP [19]. Es wurde bestätigt, dass MAP eine mit Tripelsuperphosphat vergleichbare Düngewirkung aufweist, und im Vergleich zu thermisch behandelten Substanzen (Alkalisinter-P, Kupolofenschlacke) und Klärschlammaschen aufgrund seiner Langzeitdüngewirkung besser pflanzenverfügbar ist. MAP kann aufgrund seines Gehaltes an drei wichtigen Nährstoffen im Vergleich zu anderen Fällungsprodukten wie Calcium-, Aluminium- oder Eisenphosphaten eine besondere Stellung als Mehrwertdünger eingeräumt werden.

Gemäß § 2 i. Verb. m. Anhang 2, Tabelle 6, der novellierten Düngemittelverordnung DüMV vom 16.12.2008 dürfen Fällen mineralischer Phosphate als Hauptbestandteil von Düngemitteln bzw. als Sekundärrohstoffe ausdrücklich zum Einsatz kommen; besondere Einschränkungen werden nicht gemacht.

Das getestete, mit dem Stuttgarter Verfahren hergestellte Phosphorrecyclingprodukt besteht hauptsächlich aus MAP und unterschreitet hinsichtlich der Schwermetalle weitgehend die Anforderungen nach DüMV (Tabelle 5).

Tabelle 5: Schwermetallgehalte des MAP (Stuttgarter Verfahren) im Vergleich mit Gehalten durchschnittlicher N/P-Dünger und mit Grenzwerten

Schwermetalle	Grenzwerte DüMV	Durchschnittlicher N/P-Dünger 20/20/0 ³⁾	MAP aus Phosphorrückgewinnung nach dem Stuttgarter Verfahren
	mg/kg TM		
Pb	150	5,5	12
Cd	1,5 ¹⁾	9,2	0,8
Cr _{ges}	– ²⁾	91,4	15
Ni	80	18	2,2
Hg	1,0	0,02	0,05
Cu	– ²⁾	21,5	68
Zn	– ²⁾	151	260

¹⁾ oder: 50 mg/kg P₂O₅

²⁾ kein Grenzwert, Kennzeichnung ab best. Gehalt

³⁾ UBA (2007)

Anmerkung: nach der aktuellen DüMV vom 16.12.2008 bestehen die Grenzwerte für Kupfer und Zink, die zukünftig als Mikronährstoffe gelten, nicht mehr; für perfluorierte Tenside (PFT) gilt 0,1 mg/kg TM)

Quellen:

DüMV: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Vom 26.November 2003, BGBl. I S. 2373, zuletzt geändert am 23. Juli 2008, BGBl. I, 2008, S. 1410

Umweltbundesamt (UBA): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers *Magnesiumammoniumphosphat-MAP* aus Abwasser und Klärschlamm, UBA Texte 25/07, 2007

Zur Qualitätssicherung und mit dem Ziel der Akzeptanz in der Landwirtschaft wird das in der Offenburger Pilotanlage gewonnene Recyclingprodukt derzeit umfassend auf anorganische und organische Inhaltsstoffen untersucht.

5.3. Großtechnische Umsetzung des Stuttgarter Verfahrens in einer Pilotanlage

5.3.1. Allgemeines

Am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart wurde in Zusammenarbeit mit dem IB iat – Ingenieurberatung, Stuttgart, das sogenannte *Stuttgarter Verfahren* zur Phosphorrückgewinnung aus anaerob stabilisierten Klärschlämmen als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP, Struvit) entwickelt. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass kommunaler Klärschlamm von Kläranlagen mit simultaner Phosphat-Elimination mittels Eisensalzen zur Rückgewinnung verwendet werden kann, und keine Verfahrensumstellungen seitens der Abwasserreinigung erforderlich sind (z.B. Bio-P-Betrieb). Das erzeugte Produkt MAP könnte beispielsweise direkt als Mehrwertdünger in der Landwirtschaft verwendet werden.

Das *Stuttgarter Verfahren* wurde in den Jahren 2003 und 2004 entwickelt und im Labormaßstab erprobt [26, 27]. Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde eine halbtechnische Versuchsanlage (Reaktorvolumen etwa 1 m^3) zur Phosphorrückgewinnung betrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Verfahren auch im halbtechnischen Maßstab stabil betrieben werden kann [28]. Daraufhin wurde eine Pilotanlage im großtechnischen Maßstab projektiert und ausgeführt. Diese Pilotanlage wird seit Ende 2011 vom Abwasserzweckverband Raum Offenburg betrieben und seitens des ISWA wissenschaftlich begleitet.

5.3.2. Projektpartner

- Abwasserzweckverband Raum Offenburg,
- IB iat – Ingenieurberatung für Abwassertechnik GmbH,
- Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.

5.3.3. Standort

Die Pilotanlage wurde in einem Gebäude auf der Verbandskläranlage des Abwasserzweckverbands Raum Offenburg installiert, welches ehemals zur Faulschlamm-trocknung verwendet wurde. Die Ausbaugröße der Verbandskläranlage beträgt etwa 200.000 EW, derzeit angeschlossen sind etwa 160.000 EW. Zur chemischen Phosphorelimination werden Eisensalze als Fällmittel verwendet. Die Pilotanlage wurde seitens des Anlagenbauers so dimensioniert, dass, je nach Durchsatzleistung, ein in etwa 5.000 EW bis 10.000 EW entsprechender Teilstrom des täglich anfallenden Faulschlammes behandelt werden kann.

5.3.4. Aufbau und Betrieb der Pilotanlage

Die Pilotanlage besteht aus zwei Chargenbehältern, einem Absetzbecken und einer Kammerfilterpresse sowie aus Vorratsbehältern und Dosiereinrichtungen für die Betriebsmittel. Der Betrieb der Anlage erfolgt chargenweise. Der Aufstellungsplan für die Pilotanlage im Gebäude auf der Verbandskläranlage Offenburg ist in Bild 5 dargestellt.

Chargenbehälter 1 und 2 sowie das Absetzbecken (Füllvolumen jeweils 12 m^3) und die Dosierbehälter für Natronlauge (Füllvolumen 18 m^3) und Zitronensäure (Füllvolumen 20 m^3) sind zentral über zwei Etagen im Gebäude aufgestellt. Der Dosierbehälter für Schwefelsäure (Füllvolumen 20 m^3) ist außerhalb neben dem Gebäude aufgestellt. Die Magnesiumoxiddosierung sowie die Flockungshilfsmittelstation sind in separaten Räumen innerhalb des Gebäudes untergebracht. Die Kammerfilterpresse und die gesamte E-Technik sind in zwei Anbauten des Gebäudes installiert.

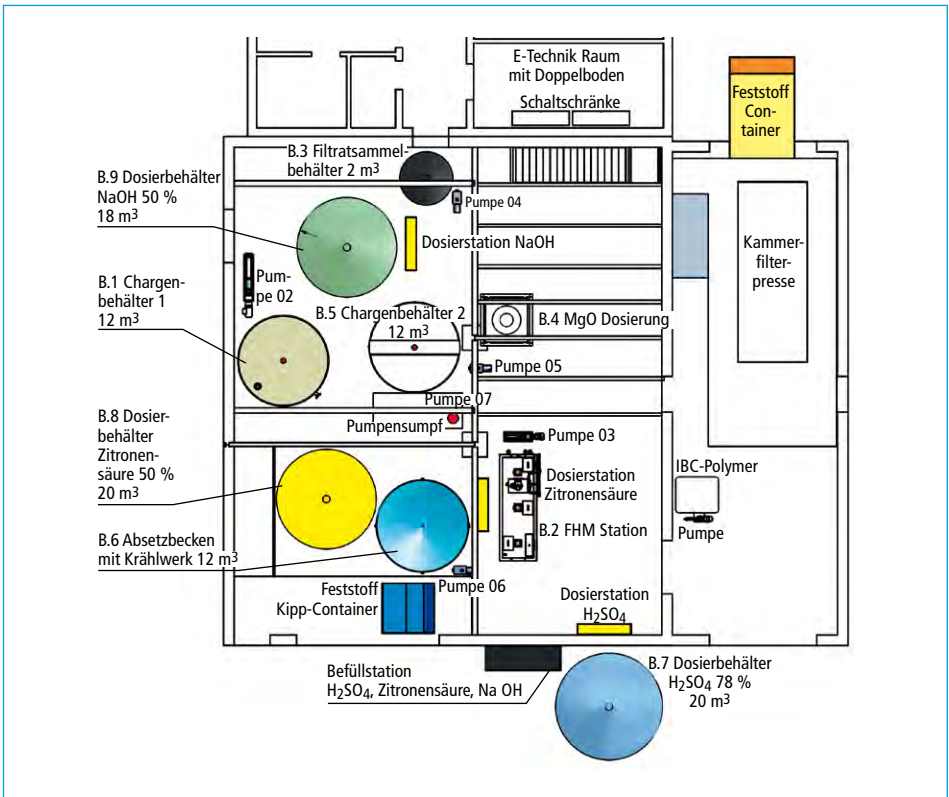


Bild 5: Aufstellungsplan der MAP-Pilotanlage im Gebäude auf der KA Offenburg

Quelle: Zeichnung A3 water solutions GmbH

In Chargenbehälter 1 wird die Rücklösung von Phosphaten aus dem Faulschlamm durchgeführt. Der Behälter wurde so ausgelegt, dass er eine Charge Faulschlamm aufnehmen kann und zusätzlich ein Freibord für eine eventuelle Schaumbildung

während der Rücklösung vorhanden ist. Die Zugabe von Schwefelsäure erfolgt gleichzeitig mit der Faulschlammbeschickung des Chargenbehälters 1. Hierdurch kann die Schaumbildung minimiert werden. Nach Abschluss der Rücklösung erfolgt die Fest-/Flüssig-Trennung mittels einer Kammerfilterpresse. Zur Schlammkonditionierung wird der saure Faulschlamm in der Beschickungsleitung zur Kammerfilterpresse mit einer Stammlösung aus speziellem Polymer und Betriebswasser vermischt. Nach der Separation wird das Filtrat in den Chargenbehälter 2 überführt. Die feste Phase, der entwässerte und entphosphatierte Schlamm, wird der thermischen Nutzung zugeführt.

In Chargenbehälter 2 werden im Filtrat die Komplexierung von Metallen und Schwermetallen, die Neutralisation und die MAP-Fällung durchgeführt. Nach der Komplexierung und der Aufgabe des Fällmittels Magnesiumoxid (noch im sauren Milieu) wird der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge auf den Fällungs-pH-Wert angehoben. Nach Beendigung der MAP-Fällung wird das Filtrat mit den Fällprodukten in das Absetzbecken überführt. Der verdrängte Überstand aus dem Absetzbecken wird der KA wieder zugeführt. Um Nachfällungen und das Kristallwachstum des MAPs zu begünstigen, wird im Absetzbecken aus dem Überstand Faulschlammfiltrat kontinuierlich und oberflächennah abgezogen, und der Absetztrichter in Kreislaufführung damit wieder beschickt. Nach erfolgter Sedimentation werden die Fällprodukte abgezogen. In einem weiteren Verfahrensschritt werden diese entwässert, getrocknet und ggf. gereinigt. In der nachfolgenden Bild 6 ist das Verfahrensschaubild des *Stuttgarter Verfahrens* dargestellt.

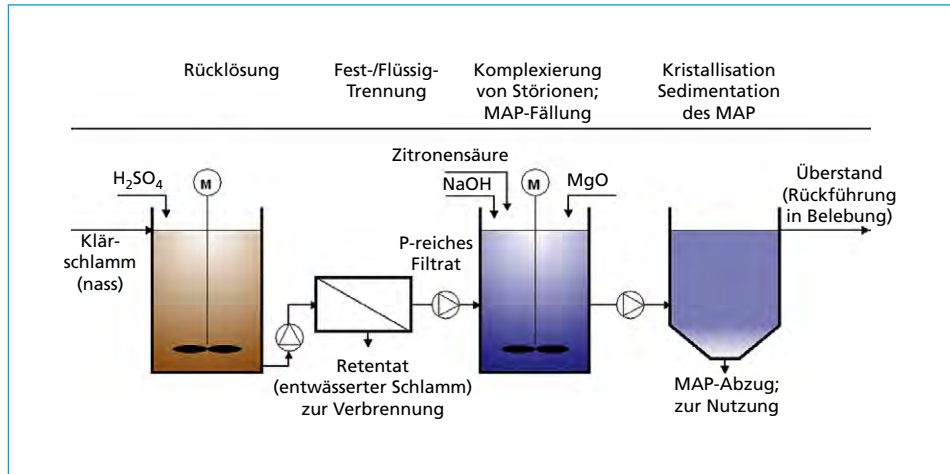


Bild 6: Verfahrensschema des Stuttgarter Verfahrens

5.3.5. Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage

Die wöchentliche Beprobung zur Analyse und Bewertung des Anlagenbetriebs erfolgte durch Stichproben an folgenden Probenahmestellen bzw. nach folgenden Prozessschritten:

- Faulschlamm (aus der Rezirkulationsleitung des Faulturms),
- Rücklösung (nach Beendigung der P-Rücklösung bzw. nach Erreichen des eingestellten pH-Werts im Säuren),
- Filtrat (nach Beendigung der Fest-/Flüssig-Trennung des rückgelösten Faulschlammes),
- Komplexierung (nach Zugabe des Komplexierungsmittel und Ende der Reaktionszeit),
- Magnesiumdosierung (nach Zugabe der Magnesiumquelle und Ende der Auflösungszeit),
- Neutralisation (jeweils nach Erreichen der pH-Werte 7; 7,5; 8 und des Ziel-pH-Werts von 8,5),
- Rücklauf zur Kläranlage (aus dem Absetzbecken verdrängter Überstand),
- Rezirkulation (aus Rezirkulationsleitung des Absetzbeckens),

Der Analytik umfasste dabei die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, P_{ges} , PO_4 -P, NH_4 -N und TR. Nachfolgende Ergebnisse sind die Mittelwerte aus zehn intensiv beprobten Chargen. Folgende, weitere Ergebnisse lagen bei Drucklegung noch nicht vor: Schwermetall- bzw. Metallanalysen sowie Untersuchungen des Endprodukts nach den Anforderungen der Düngemittelverordnung (u.a. organische Parameter).

Rücklösung

Für den Rücklösereaktor wurde im Betrieb ein praxisgerechtes Füllvolumen von etwa $8,4 \text{ m}^3$ Faulschlamm pro Charge ermittelt, was ein Optimum zwischen schnellstmöglicher Befüllung bzw. Dosierung und Freibord darstellt.

Aufgrund der Erfahrungen mit der halbtechnischen Versuchsanlage sollte der pH-Wert während der Rücklösung bis auf einen Wert von 2 abgesenkt werden, um eine möglichst hohe Phosphorausbeute zu gewährleisten. In begleitenden Vorversuchen zur Auswahl eines geeigneten Polymers für die Konditionierung des säurebehandelten Faulschlammes stellte sich jedoch heraus, dass sich unter den gegebenen Randbedingungen ein zufriedenstellendes Ergebnis hinsichtlich der Fest-/Flüssigtrennung mittels Kammerfilterpresse nur bis zu einem pH-Wert von etwa 4 erreichen lässt. Bei pH-Werten unter 4 konnte keine ausreichende Konditionierung des Faulschlammes erzielt werden, was auf eine steigende Ionenaktivität durch die Absenkung des pH-Werts zurückgeführt werden kann. Im Durchschnitt lag der pH-Wert bei 4,0, das Minimum lag bei 2,9 und das Maximum bei 4,8.

Fest-/Flüssig-Trennung

Wie bereits beschrieben, hängt der Konditionierungserfolg des säurebehandelten Faulschlammes mit dem pH-Wert nach der Rücklösung zusammen. Bereits geringe Abweichungen von pH 4 in Richtung niedrigerer Werte führten zu einer unbefriedigenden Ausbildung des Filterkuchens. Zwar wird der Faulschlamm entwässert, jedoch ist der

Filterkuchen zum Kern hin flüssig und klebrig. Dies führt zu einer arbeitsintensiven Reinigung der Kammerfilterpresse. Zur Konditionierung des rückgelösten Faulschlamm wurden durchschnittlich 80 Liter Stammlösung (mit einem Polymeranteil von 0,4 %) pro m³ Faulschlamm dosiert. Das Minimum lag bei 72 L/m³, das Maximum bei 90 L/m³.

Komplexierung

Zur Komplexierung der im Rücklösungsschritt freigesetzten Metalle wird Zitronensäure im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 (Zitronensäure zur Summe aus Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium) in das Filtrat dosiert. Im Durchschnitt werden hierzu 12,8 Liter Zitronensäure (50 %ig) pro m³ Filtrat benötigt. Das Minimum lag bei 8,2 L/m³, das Maximum bei 13,6 L/m³.

Fällmitteldosierung

Zur Fällung des rückgelösten Phosphors wird Magnesiumoxid im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 (Magnesiumoxid zu PO₄-P-Gehalt) dem Filtrat zugegeben. Im Durchschnitt werden hierzu 1,7 kg Magnesiumoxid (92 %ig) pro m³ Filtrat benötigt. Das Minimum lag bei 1,2 kg/m³, das Maximum bei 1,9 kg/m³.

Neutralisation

Um möglichst viel Phosphor ausfällen zu können, wird der pH-Wert im Neutralisationsschritt auf 8,5 angehoben. Um diesen pH-Wert zu erreichen, müssen durchschnittlich etwa 16,0 Liter Natronlauge (25 %ig) pro m³ Filtrat dosiert werden. Das Minimum lag bei 7,7 L/m³, das Maximum bei 20,6 L/m³.

Betriebsmittelverbräuche

Zusammenfassend sind in Tabelle 6 die benötigten spezifischen Betriebsmittel aufgeführt, um ein Kilogramm Phosphor durch Ausfällung zurückzugewinnen.

Betriebsmittel	Einheit	Spezifischer Verbrauch pro 1 kg recyceltem Phosphor
Schwefelsäure (78 %ig)	L/kg	8,4
Stammlösung (0,4 % Polymeranteil)	L/kg	175
Zitronensäure (50 %ig)	L/kg	27,9
Magnesiumoxid (92 %ig)	kg/kg	3,7
Natronlauge (25 %ig)	L/kg	34,9

Tabelle 6:

Spezifische Betriebsmittelverbräuche zur Phosphorrückgewinnung mit dem Stuttgarter Verfahren (Großtechnik)

Phosphorbilanzen/Rückgewinnungsraten

Tabelle 7 zeigt die Phosphor- bzw. Phosphatphosphorkonzentrationen der Medien vor bzw. nach den jeweiligen Prozessschritten. Die Ausgangsmatrix Faulschlamm (roh) enthält im Mittel 1.048 mg P_{ges} /L. Durch den Säureaufschluss konnte eine mittlere Phosphatkonzentration von 547 mg PO₄-P/L im Schlamm erreicht werden. Nach der

Fest-/Flüssigtrennung mittels Kammerfilterpresse wies das Filtrat eine mittlere Phosphatkonzentration von 479 mg PO₄-P/L auf. Die geringeren Phosphatphosphorkonzentrationen des Filtrats im Vergleich zum säurebehandelten Faulschlamm sind vermutlich auf den Verdünnungseffekt infolge der Zudosierung der zur Schlammkonditionierung erforderlichen Stammlösung zurückzuführen.

Deutliche Unterschiede sind bei den minimalen und maximalen Phosphatphosphorkonzentrationen im säurebehandelten Faulschlamm bzw. im Filtrat nach der Fest-/Flüssigtrennung zu erkennen. Die Minimalwerte wurden bei einem pH-Wert von etwa 4,7 des säurebehandelten Faulschlammes gemessen (bei entsprechend geringem Schwefelsäureeinsatz von etwa 3,5 L pro m³ Faulschlamm), die Maximalwerte bei einem pH-Wert von etwa 2,9 (bei entsprechend hohem Schwefelsäureeinsatz von etwa 5,1 L pro m³ Faulschlamm).

Tabelle 7: P_{ges} - bzw. PO₄-P-Konzentrationen und -mengen der Medien vor bzw. nach den jeweiligen Prozessschritten

Medium	Parameter	Einheit	Arithm. Mittel	Minimum	Maximum
Faulschlamm roh	P _{ges}	mg/L	1.048	912	1.190
		kg ¹⁾	8,8	7,7	9,9
Faulschlamm säurebehandelt	PO ₄ -P	mg/L	547	357	806
		kg ¹⁾	4,4	3,0	6,7
Filtrat, nach Fest-/Flüssigtrennung, vor Fällung	PO ₄ -P	mg/L	479	329	668
Filtrat, nach Fällung	PO ₄ -P	mg/L	41	1	220

¹⁾ Angabe bezieht sich auf eine Charge (8,4 m³) Faulschlamm (roh)

Tabelle 8 zeigt die Phosphor- bzw. Phosphatphosphorrückgewinnungsraten (A, B) sowie die Rücklöserate von Phosphatphosphor durch Säurebehandlung des rohen Faulschlammes. Die Rücklöserate und in der Folge die Rückgewinnungsrate B, sind, wie bereits ausgeführt, entsprechend stark abhängig vom Schwefelsäureeinsatz. Die Rückgewinnungsrate A bezieht sich auf das Verhältnis Filtrat vor Fällung zu Filtrat

Tabelle 8: Phosphor- bzw. Phosphatphosphorrückgewinnungsraten sowie Rücklöserate von Phosphatphosphor aus dem Faulschlamm (roh)

Bilanzen	Parameter	Einheit	Arithm. Mittel	Minimum	Maximum
Rücklöserate (Bezug: Faulschlamm säurebeh./Faulschlamm roh)	PO ₄ -P/P _{ges}	%	52	39	83
Rückgewinnungsrate A (Bezug: Filtrat vor Fällung/ Filtrat nach Fällung)	PO ₄ -P/PO ₄ -P	%	93	67	100
Rückgewinnungsrate B (Bezug: Fällprodukt/ Faulschlamm roh)	PO ₄ -P/P _{ges}	%	48	26	83

nach Fällung. Im Mittel konnten etwa 93 % des Phosphats in die feste Phase überführt werden. Dies zeigt, dass die Optimierung der spezifischen Menge des Fällmittels Magnesiumoxid (1,7 kg 92 %iges MgO pro m³ Filtrat) und des Neutralisationsmittels (16,0 Liter 25 %ige Natronlauge pro m³ Filtrat) erfolgreich war.

5.3.6. Weitere Projektziele

Folgende, weitere Ziele stehen im Fokus der wissenschaftlichen Betreuung der Pilotanlage:

- Schwermetallstoffstrombilanzen im Abwasser- und Schlammstrom
- Ermittlung betrieblicher Synergieeffekte wie *Fällmittelrecycling* durch Rückführung der Metallkomplexe in die Belebungsstufe
- Energieeinsparungen durch Verminderung der Rückbelastung der Kläranlage mit Stickstoff
- detaillierte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Pilotanlage und Ermittlung von Produktkosten
- Ableitung von grundsätzlichen Bemessungsansätzen für das *Stuttgarter Verfahren* in der Großtechnik
- Akzeptanzerhöhung der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagenbetreibern durch Vorführungen und Veröffentlichungen in Fachzeitschriften
- Gewinnung ausreichender MAP-Mengen für einen späteren, modellhaften Einsatz des Produkts
- weitere Untersuchung der Qualitätsaspekte des Produkts MAP
- Einschätzung der Verwertungsmöglichkeiten und Vermarktungsmöglichkeiten des mit der Pilotanlage erzeugten MAP.

6. Literatur- und Quellennachweis

- [1] Bergs: Umweltpolitische Ziele der Bundesregierung bei Klärschlammverwertung und Phosphorrecycling. Vortrag Wiesbaden, 21.9.2012; <http://www.bwk-bund.de/fileadmin/Dokumente/Veranstaltungen/Kongresse/2012/BWK-FF-1-Bergs-Ziele.pdf>, 2012
- [2] BMBF/BMU: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. PhoBe Abschlussbericht. Verbundvorhaben; http://www.phosphorrecycling.de/index.php?option=com_rokdownloads&view=folder&Itemid=67&lang=de, 2011
- [3] Bundesamt für Umwelt (BAFU): Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandsaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929., Bern, Schweiz, 2009
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Deutsches Ressourceneffizienzprogramm (ProgRes). Beschluss des Bundeskabinetts vom 29.02.2012; http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/progress_bf.pdf, 2012
- [5] Destatis: Thermische Entsorgung des Klärschlammes hat zugenommen. Pressemitteilung Nr. 504 vom 22.12.2009. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2009

- [6] Destatis: Pressemitteilung Nr. 480 vom 21.12.2011; Statistisches Bundesamt; https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2011/12/PD11_480_32214.html, 2011
- [7] DüMV: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Vom 26. November 2003, BGBl. I S. 2373, zuletzt geändert am 23. Juli 2008, BGBl. I S. 1410
- [8] Emschergenossenschaft, Lippeverband: Klärschlammengen und Entsorgungskosten im Vergleich zum europäischen Ausland. Vortrag, Fachtagung Klärschlamm, Bonn, 6./7.12.06
- [9] Esemén, T.: Großtechnische Nährstoffrückgewinnung aus Faulschlamm, KA Abwasser, Abfall 2012 (59) Nr. 10, S. 934-941, 2012
- [10] Fricke, K.; Bidlingmaier, W.: Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle und deren Nutzung, Tagungsband zum Symposium *Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall*, Berlin, 6.-7. Februar 2003
- [11] Gnirß, R.; Heinzmann, B.; Lengemann, A.: Phosphorrückgewinnung und -vermarktung bei den Berliner Wasserbetrieben. Ergebnisse einer bedarfsorientierten Forschung, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 211, S. 85-93, München: Oldenburg Industrieverlag GmbH, 2012
- [12] green jobs Austria: Round Table Phosphor-Recycling – Von der Technologie bis zur erfolgreichen Markteinführung. http://www.umwelttechnik.at/fileadmin/content/RT_Phosphor/gjA_121003_PhosphorRecycling_Hintergrundpapier.pdf, 2012
- [13] Kneisel, M.; Laux, D.: Rückgewinnung von Phosphor in Baden-Württemberg. Wasser und Abfall 3/2012, S. 19-22
- [14] Kratz, S.; Knappe, F.; Rogasik, J.; Schnug, E.: Uranium balances in agroecosystems. In: de Kok, L. J.; Schnug, E. (Hrsg.): Loads and fate of fertilizer-derived uranium. Backhuys Publishers, Leiden. S. 179-190, 2008
- [15] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven. Bericht im Auftrag der Umweltministerkonferenz (75. UMK, TOP 30) durch Ad-hoc-Arbeitskreis der LAGA; http://www.laga-online.de/servlet/is/23875/Bericht_Phosphorr%C3%BCckgewinnung.pdf?command=downloadContent&filename=Bericht_Phosphorr%FCckgewinnung.pdf, 2012
- [16] Montag, D.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunalen Kläranlagen. Dissertation an der RWTH Aachen, 2008
- [17] Pinnekamp, J.; Gethke, K.; Montag, D.: Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung. In: Pinnekamp, J. (Hrsg.): GWA Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen, 2005
- [18] Römer, W.; Samie, I. F.; Neubert, M.; Merkle, D.: P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten, KA Abwasser, Abfall 50, S. 476-482, 2003
- [19] Steingrobe, B.: Düngewirkung eines Magnesium-Ammoniumphosphates (MAP) des Institutes für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart in einem Feld- und Gefäßversuch. Zwischenbericht nach dem ersten Versuchsjahr, unveröffentlicht, Georg-August-Universität Göttingen, Department für Nutzpflanzenwissenschaften, Abteilung Pflanzenernährung, Göttingen, 2008
- [20] Utermann, J.; Fuchs, M.; Düwel, O.: Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Archiv Nr. 10040/08, 71 pp., 2008
- [21] Umweltbundesamt (UBA): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers *Magnesiumammoniumphosphat-MAP* aus Abwasser und Klärschlamm. UBA Texte 25/07, 2007
- [22] Umweltbundesamt (UBA): Uran in Boden und Wasser; Texte 37/2012; <http://www.uba.de/uba-info-medien/4336.html>; 2012

- [23] Umweltministerium Baden-Württemberg: Abfallbilanz 2011. Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.), http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/94830/Abfallbilanz11_Gesamt_Internet.pdf?command=downloadContent&filename=Abfallbilanz11_Gesamt_Internet.pdf, 2011
- [24] Umweltministerium Baden-Württemberg: Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg Abfallbilanz 2011. Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.), <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/98879/Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie.pdf?command=downloadContent&filename=Phosphor-Rueckgewinnungsstrategie.pdf>, 2011
- [25] USGS: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2012; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf> (04.11.2012) (pdf); <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcsapp2012.pdf>, 2012
- [26] Weideler, A.; Brechtel, K.; Maier, W.; Krampe, J.; Rott, U.: Phosphor-Rückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, S. 59-71, Oldenbourg, München, 2005
- [27] Weideler, A.; Maier, W.; Krampe, J.: Phosphorrückgewinnung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm, GWF Wasser/Abwasser 148 Nr. 4, S. 269-272, 2007
- [28] Weideler, A.; Steinmetz, H.; Maier, W.; Krampe, J.: Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), Wasser und Abfall 1-2/2008, S. 23-26, 2008
- [29] Wellmer, F.-W.: Reserves and resources of the geosphere, terms so often misunderstood. Is the life index of reserves of natural resources a guide to the future? Z. dt. Ges. Geowiss. 159, 575-590, 2008