



Mechanische und thermische Abfallbehandlung

- Restabfall
- Klärschlamm
- Ersatzbrennstoff

Thermische Energieumwandlung in Heizkraftwerken

- Ersatzbrennstoffe
- fossil gefeuerte Kraftwerke
- Biomasse

Abgasreinigung hinter thermischen Prozessen

- MVA
- SAVA
- Raffinerien
- Kraftwerke
- Klärschlammverbrennung
- Metallverarbeitung

Abluftbehandlung und Geruchsminimierung

Basierend auf der sprichwörtlichen Sparsamkeit der Schwaben, ist die für unseren Kunden sowohl günstigste als auch verfahrenstechnisch optimale Lösung das Ziel

Schwaben-ING GmbH
Stuttgarter Straße 39
70806 Kornwestheim

Tel. 0 71 54 - 80 19 - 9 85

Fax 0 71 54 - 80 57 - 6 20

Mobil 0178 - 8 99 56 85
0151 - 42 25 44 00

E-Mail Info@Schwaben-ING.de



Vergleich von Verfahren zur Phosphatgewinnung aus Abwasser und Klärschlämmen – Technik und Kosten –

Udo Seiler

1.	Verfügbare sekundäre Quellen an Phosphaten.....	733
1.1.	PHOXNAN-Verfahren.....	735
1.2.	P-RoC-Verfahren	736
1.3.	FIX-PHOS-Verfahren.....	737
1.4.	SESAL-PHOS-Verfahren	738
1.5.	PASCH-Verfahren.....	739
1.6.	Direkter Aufschluss von Klärschlammaschen ohne Schwermetallentfrachtung	740
1.7.	Direkter Aufschluss von Klärschlammaschen mit Schwermetallentfrachtung	741
1.8.	Berliner Verfahren/AirPrex	741
1.9.	Seaborne-Verfahren.....	742
1.10.	Stuttgarter Verfahren	743
1.11.	ASH-DEC-Verfahren.....	743
1.12.	Mephrec-Verfahren.....	744
1.13.	Gegenüberstellung der Verfahren und Rückgewinnungsraten.....	744
2.	Gegenüberstellung der spezifischen Kosten	745
3.	Resümee und Zusammenfassung	746
4.	Literaturverzeichnis.....	747

Ohne Phosphor gibt es kein uns bekanntes Leben auf der Erde.

Phosphor ist ein Stoff der für alle Organismen lebenswichtig ist. Phosphor ist einer der Bestandteile der Gerüstsubstanz wie sie in Knochen und Zähnen vorkommt. Ebenso sind Phosphorverbindungen Bestandteile des Erbgutes (DNA/RNA) und verantwortlich für die Weiterentwicklung aller Lebewesen auf der Erde.

Phosphor wird zudem im Energiekreislauf der Zellen benötigt. Die Energieübertragung erfolgt über Adenosin-Tri-Phosphat (ATP) welches sich unter Energieabgabe in den Zellen zu Adenosin-Mono-Phosphat wandelt, aus der Zelle ausgeschleust wird und

im Körper wieder zu ATP geladen wird. Wenn der ATP-Nachschub versagt, stellen die Zellen ihren *Betrieb* ein. Allgemeine Körperzellen können nach einer Unterbrechung des Kreislaufs wieder *hochgefahren* werden, Herzzellen stellen nach kompletter Energieabgabe des ATP ihren Betrieb für immer ein. Dies sind, verkürzt ausgedrückt, die Folgen bei der Unterversorgung der Herzmuskeln beispielsweise bei einem Herzinfarkt. Das Gewebe stirbt unwiderruflich ab.

Phosphor ist bei der Produktion von Lebensmitteln notwendig, sei es beim Wachstum der Pflanzen als Dünger oder als Zusatzstoff im Tierfutter. Neben diesen biologischen Bedürfnissen wird Phosphor bei der Produktion von Seifen und Detergenzien eingesetzt. Des Weiteren wird Phosphor bei der Herstellung von Lebensmitteln, Getränken, Zahnpasta, der Behandlung von Wasser und in der Eisen- und Stahlerzeugung allem die Oberflächenbehandlung von Stählen benötigt. Neunzig Prozent des Phosphors wird jedoch in der Landwirtschaft eingesetzt.

Herkunft und Gewinnung

Phosphor kommt in der Erdkruste nur in gebundener Form als Phosphate vor. Der Gehalt an Phosphor in der Erdkruste beträgt etwa 0,09 Prozent. Typische Mineralien sind etwa die Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$, Wavellit $\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und Türkis $\text{CuAl}_6[(\text{PO}_4)(\text{OH}_2)]_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. [1]

Im Jahr 2010 wurden weltweit etwa 180 Millionen Tonnen Roh-Phosphate pro Jahr gefördert.

Die größten Vorkommen an Phosphat-Mineralien findet man in Afrika, in China und den USA (Florida); Achtzig Prozent der bekannten und abbauwürdigen Phosphatgestein-Vorkommen befinden sich in

- Marokko (zusammen mit Westsahara 36,5 Prozent),
- China (23,7 Prozent),
- Jordanien (9,6 Prozent) und
- Südafrika (9,6 Prozent).

Diese Vorkommen reichen nur noch für wenige Jahrzehnte. Je nach angenommenem Szenario sind diese Vorkommen in 50 bis 130 Jahren erschöpft. Entgegen dieser bisherigen Betrachtungen geht die Bundesregierung in einer Schätzung von 2012 auf Basis neuer gefundener abbauwürdiger Lagerstätten in Nordafrika und Irak davon aus, dass es keinen Engpass in der Versorgung geben wird und dass die Vorräte noch bis zu 380 Jahre reichen. Bei der Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, dass sich große Vorkommen unter Wasser befinden, welche bei entsprechendem Preis und vorhandener Technik abgebaut werden können und so die Verfügbarkeit weiter erhöhen würden. Neben diesen mineralischen Lagerstätten gibt es weitere Vorkommen an Phosphor in Form von sekundären Lagerstätten als Kot von Meerestvögeln oder Fledermäusen (Guano: enthält 7 bis 8 Prozent, selten bis 60 Prozent Chilesalpeter und maximal etwa 40 Prozent Phosphate. Guano in abbauwürdiger Menge befindet sich hauptsächlich auf einigen Inseln im Pazifischen Ozean. Durch den massiven Abbau in der Vergangenheit spielen diese Quellen nur noch eine untergeordnete Rolle.

Um die Versorgung der stetig wachsenden Weltbevölkerung – demnächst etwa 9 Milliarden Menschen – mit Lebensmittel sicherzustellen, wird der Bedarf an Phosphaten in der Landwirtschaft weiter zunehmen. Damit die lebenswichtigen Phosphaten länger kostengünstig zur Verfügung stehen, sind die bestehenden Vorräte besser zu nutzen und Möglichkeiten für eine Wiederverwertung umzusetzen.

1. Verfügbare sekundäre Quellen an Phosphaten

Neben den oben genannten Lagerstätten kann das Phosphat aus den sich ergebenden Kreisläufen abgeschieden und somit recycelt werden. Als maßgeblicher Ansatzpunkt hat sich das Wiedergewinnen von Phosphor aus dem Abwasser ergeben. Hierzu wurden in der Vergangenheit verschiedene Ansätze und daraus folgend, unterschiedliche Verfahren entwickelt.

Mögliche Ansatzpunkte für die Phosphatrückgewinnung bei der Abwasserreinigung sind in Bild 1 dargestellt.

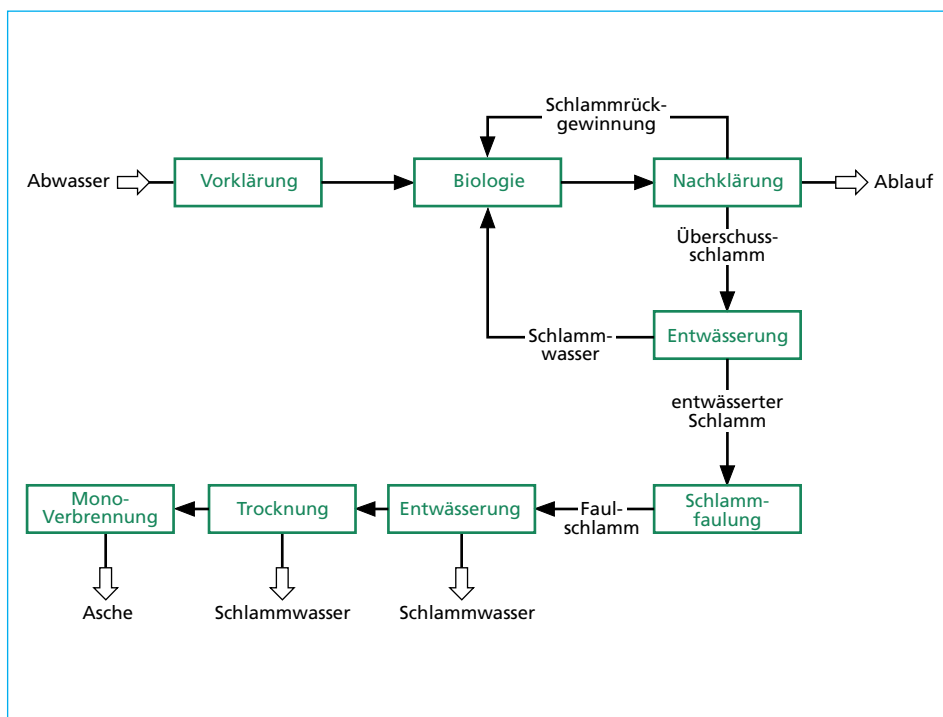


Bild 1: Ansatzpunkte für die Phosphatausschleusung bei Kläranlagen

Quelle: Von Horn, J.; Satorius, C.; Tettenborn, F.: Technologievorausschau für Phosphatrecycling (Kap. 8), In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Tabelle 1: Systematischer Überblick über Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Kläranlagen

Schlamm- wasser	Adsorption	P- ROC (PROPHOS) Rührreaktor mit CSH gefüllt, Batchbetrieb (Austausch nach 200–400 h) CaP, CaP aus CSH halbtechnische Versuche erfolgr.	RECYPHOS Festbettreaktor im Ablauf KKA, Austausch des Moduls nach 3. 4 M, Regeneration und P. Rückgewinnung an Sammelstelle FeP (aufbereiten!) halbtechnische Versuche erfolgreich	PHOSSIEDI Ionenaustauscher, Regeneration nach X h, Rückgewinnung aus Retentat CaP ? (Dünger) Laborversuche erfolgreich
		Fällung	PHOSSTRIP anerobe P-Rücklösung aus Bio-P-Schlamm, Abtrennung, CaP-Fällung aus Klarwasser Abtrennung CaP CaP (Dünger) full scale teilw. erfolgreich	PRISA MAP Fällung aus Schlammwasser und Rücklösung aus Voreindicker (Klarwasser), MAP Abtrennung MaP (Dünger) halbtechnische Versuche erfolgreich
	Pellets		CRYSTALLACTOR Wirbelschichtreaktor; Kristallisation an Impfmateri- (Sand), beladene Körner sinken und könne vom Boden abgezogen werden CaP, MaP (Dünger) full scale erfolgreich	PEARL (Fa. Ostara) Wirbelschichtreaktor; Kristallisation an Impfmateri- (Sand), beladene Körner sinken und könne vom Boden abgezogen werden MaP (Dünger) full scale mehrfach erfolgreich
		ohne Laugung	BERLINER VERFAHREN (Lizenz AIRPREX) Magnesiumdosierung in den ausgefaulten Schlamm, pH Erhöhung durch CO ₂ -Strippung, Abtrennung des MaP aus dem Faulschlamm MAP full scale teilw. erfolgreich	FIX - PHOS Dosierung von CSH in Zulauf zur Faulung, mind. 10 Tage gem. Faulung Schlamm und CSH, CaP Kristallisation auf CSH, Abtrennung nach Faulung CaP aus CSH Laborversuche erfolgreich
	Faul- schlamm		mit Laugung	SEABORNE Rücklösung Faulschlamm pH 1,5, Abtrennung der Schwermetalle (sulfidische Fällung, pH-Anhebung (NaOH), Magnesiumdosierung MAP full scale teilw. erfolgreich
		LOPROX/PHOXAN Niederdruck-Nass-Oxidation des Faulschlamm (pH 1,5), Einsatz Pdurchlässiger Membran Phosphorsäure Laborversuche teilw. erfolgreich		AQUA RECI 374°C, 220 bar, FeP, AlP oder CaP Laborversuche (P-Rücklösung) full scale (Schlammkonditionierung)
CAMBI 150–170 °C, 4–6 bar, 20 min., Faulschlamm- behandlung, Hygienisierung, bessere Entwässerbarkeit FeP, AlP, CaP, Laborversuche (P-Rücklösung) full scale (Schlammkonditionierung)		KREPRO Versäuerung, Hydrolyse bei 140°C, 4 bar, 1 h, Eisenfällung FeP (aufbereiten!)		
ohne Laugung		SEPHOS Laugung bei pH 1; pH-Anhebung, sequentielle Fällung der SM, dann AlP; ggf. weitere Lösung von AlP in NaOH und Fällung von CaP AlP Labormaßstab erfolgr.	SESAL-PHOS Lösung von Calonen bei pH 3, alkalische Lösung von AlP, SM im Rückstand, Fällung von CaP CaP Labormaßstab erfolgr.	PASCH Salzsäure Rücklösung Solventextraktion (Mixer/Settler) Phosphatfällung CaP (Dünger) CaP halbtechn. Maßstab erfolgr.
		BIOLEACHING spezielle Bakterien lösen P aus Aschen, P wird in Bio-P-Bakterien angereichert, P kann nach Rücklösung als MaP gefällt werden MAP (Dünger) Labormaßstab erfolgreich MAP full scale teilw. erfolgreich	BIOCON Schwefelsäureaufschluss, SM-Entfernung über Ionenaustauscher Phosphorsäure halbtechnisch erprobt	
		thermisch	MEPHREC Klärschlamm und Aschen werden zu Brikket geformt und im Hochofen verbrannt, die Schlacke ist ein CaP, die die Düngemittelrichtlinie einhält Pflanzenverfügbarkeit noch nicht getestet CaP (Dünger) halbtechnisch erfolgreich	ASHDEC Asche wird im Drehofen erhitzt, Chloridische Entfernung von SM (Rauchgas), Dünger, Pflanzenverfügbarkeit noch nicht getestet Dünger halbtechnisch. erfolgreich
P- INDUSTRIE Düngemittelherstellung Etabliertes industrielles Verfahren	THERPHOS Phosphorherstellung etabliertes industrielles Verfahren			

Quelle: Von Horn, J.; Satorius, C.; Tettenborn, F.: Technologievorausschau für Phosphatrecycling (Kap. 8), In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Die für die einzelnen Stoffströme möglichen Verfahren zur Phosphatabscheidung sind in Tabelle 1 aufgezeigt.

Innerhalb Deutschlands sind etwa 78 Millionen Einwohner und etwa 47 Millionen EWG an Kläranlagen angeschlossen; bei einer angenommenen spezifischen Phosphatbelastung von etwa 1,9 g/(EWG*d) ergibt sich eine Fracht von etwa 54.000 t P/a. Wenn die sonstigen Phosphatströme aus der Industrie mit berücksichtigt werden, summiert sich die Phosphatmenge auf etwa 68.000 t P/a, die für die Kreislaufwirtschaft durch Recycling zur Verfügung stehen.

Unter Einbeziehung des Wirkungsgrads von 90 Prozent (abgeleitet aus dem PASCH-Verfahren) stehen abhängig vom Szenario bis zu 45.300 t P/a zur Verfügung und könnten somit bis zu 41 Prozent des derzeitigen durchschnittlichen Düngemittelabsatzes in Deutschland substituieren.

Die Zusammenstellung der Verfahren zum Recycling von Phosphaten aus Kläranlagen wurde in dem Forschungsprojekt

PhoBe Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschlands [2]

entnommen und stellt das wissenschaftliche Begleitprojekt der BMBF/BMU-Förderinitiative *Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor* dar.

Im Folgenden soll ein Teil der in Tabelle 1 dargestellten Verfahren detaillierter beschrieben werden.

1.1. PHOXNAN-Verfahren

Das PHOXNAN-Verfahren ist die Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration.

Der ausgefaulte und entwässerte Klärschlamm wird durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Durch Zugabe von Sauerstoff erfolgt eine Nassoxidation bei einer Temperaturen von etwa 200 °C im Druckbereich von 12 bis 20 bar. Mit dem Überlauf wird im Gegenstrom der zulaufende Klärschlamm aufgeheizt. Der abgekühlte Ablauf wird erst einer Ultrafiltration und dann einer Nanofiltration zugeführt.

Der sauberen phosphatgeladenen Flüssigkeit wird im nachfolgenden Reaktor Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) zugegeben. Dadurch erfolgt die Fällung des Produkts Magnesiumammoniumphosphat (MAP). Das restliche vom Phosphat befreite Abwasser geht zurück zur Kläranlage.

Der abgeschiedene Feststoff aus der Ultrafiltration wird entwässert und mit CaO versetzt einer Verwertung/Entsorgung zugeführt. Der Ablauf der Nanofiltration beinhaltet den größten Teil der Schwermetalle. Die Schwermetalle werden unter Zugabe von CaO gefällt und können so einer Verwertung/Entsorgung zugeführt werden. Der von den Schwermetallen befreite restliche Klärschlamm geht zum Faulturn.

Das zum Verfahren gehörende Fließbild ist in Bild 2 dargestellt.

Die spezifische zugeführte Menge an Phosphor beträgt, bezogen auf den Klärschlamm etwa 933 mg P/l Schlamm. Das Rückgewinnungspotential liegt bei etwa 51 Prozent des zugeführten Phosphats.

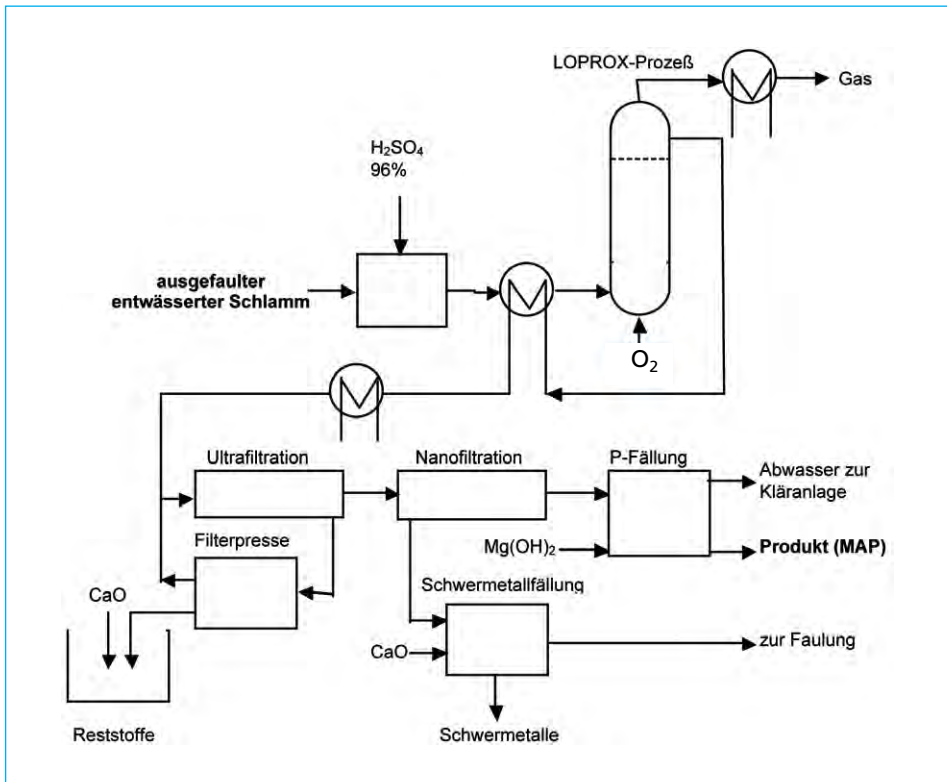


Bild 2: Vereinfachtes Fließbild des PHOXNAN-Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

1.2. P-RoC-Verfahren

Mit dem P-RoC-Verfahren können sowohl kommunale und industrielle Prozesswässer als auch landwirtschaftliche Abwässer zur Phosphatrückgewinnung herangezogen werden. Das Verfahren benötigt nur einen geringen apparativen Aufwand.

Das Verfahren ist in Bild 3 dargestellt.

Das Prozesswasser wird aus einer Vorlage dem Kristallisationsreaktor zugeführt. In diesem Rührreaktor wird der Flüssigkeit Calcium-Silicat-Hydrat (CSH) als Impfkristalle

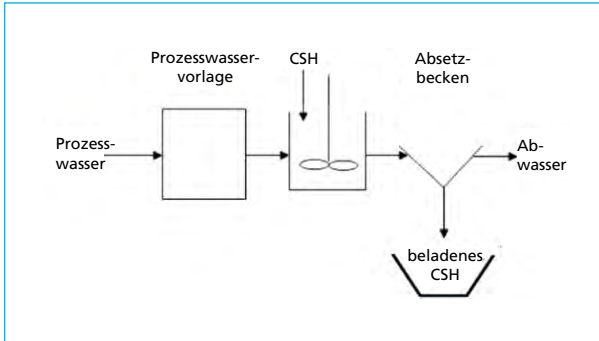


Bild 3:

Vereinfachtes Fließbild des P-RoC-Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

zugeführt. Nach einer Verweilzeit von 0,5 bis 2 h im Absetzbecken, welche zum Kristallwachstum benötigt wird, kann das mit Phosphor beladene CSH abgetrennt werden. Die in Prozessabwässern enthaltene, gegenüber Klärschlämmen geringe P-Fracht von etwa 31 mg P/l Prozesswasser kann zu etwa 30 Prozent zurückgewonnen werden.

1.3. FIX-PHOS-Verfahren

Das FIX-PHOS verfahren ist ebenfalls ein einfaches Verfahren, bei dem Überschussschlamm als Zugabe anstatt des Prozesswassers beim P-RoC-Verfahren (siehe oben) eingesetzt wird. Das Verfahren kommt hinter einer Kläranlage mit biologischer Phosphateliminiierung zum Einsatz.

Der Überschussschlamm wird mit Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) geimpft und einem Reaktor zugeführt. Im Reaktionsreaktor verbleibt der Überschussschlamm unter anaeroben Bedingungen etwa 10 Tage. In der wässrigen Phase erfolgt das Kristallwachstum derart, dass das beladene CSH über eine Siebeinrichtung abgeschieden werden kann (Bild 4). Der restliche Überschussschlamm geht in die Faulung.

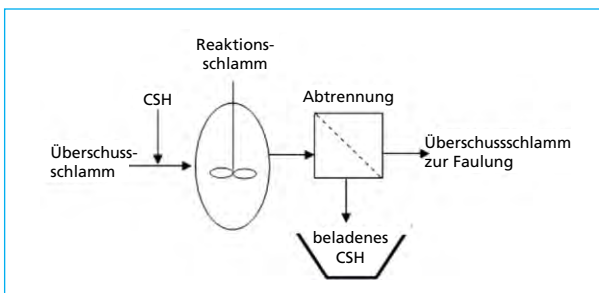


Bild 4:

Vereinfachtes Fließbild des FIX-PHOS-Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Neben dem Einsatz von Überschussschlamm (ÜSS) kann auch der gesamte Klärschlamm, bestehend aus ÜSS und Primärschlamm (PS) über den Reaktor gefahren werden. Dadurch kommt es höheren Investitionen und schwierigeren Verfahrensabläufen bei der Abtrennung des beladenen CSP. Dies resultiert in einem schlechteren Wirkungsgrad und gleichzeitig höheren Kosten für die spezifische Abtrennung des Phosphats.

Die im ÜSS enthaltene P-Fracht von etwa 975 mg P/l kann zu etwa 37 Prozent zurückgewonnen werden.

1.4. SESAL-PHOS-Verfahren

Bei diesem Verfahren werden Phosphor und Aluminium gemeinsam aus Klärschlammaschen zurückgewonnen. Dieses Verfahren ist nur einsetzbar, wenn auf der Kläranlage das Phosphat vorher mit Aluminium ausgefällt wurde. Hierbei wird die Asche aus Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen zunächst durch Zuführung von Salzsäure in einem Reaktor vermischt und bei einem pH-Wert von 2,7 bis 3,2 eluiert.

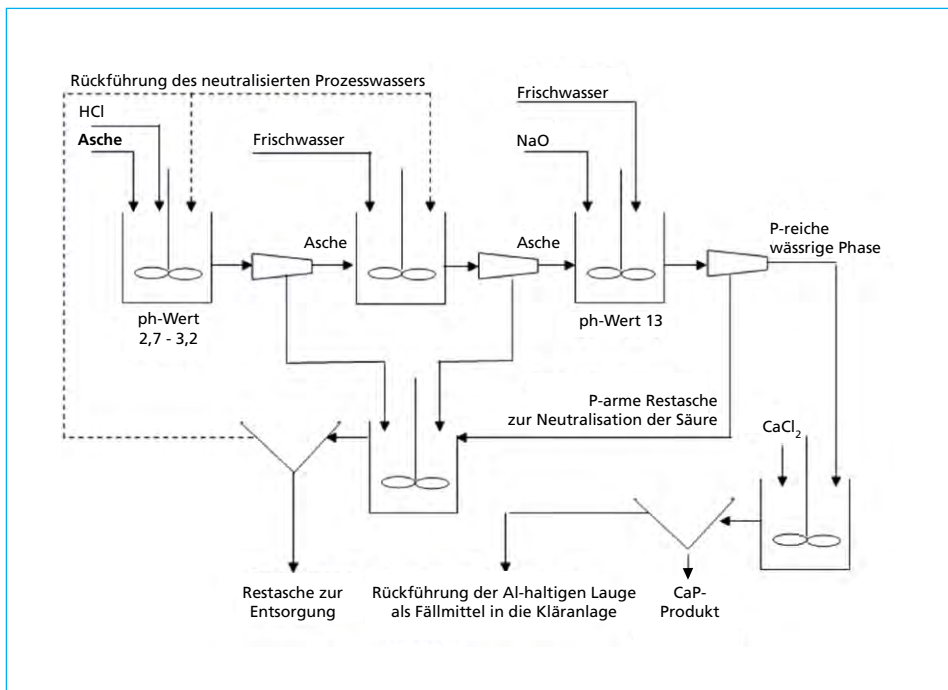


Bild 5: Vereinfachtes Fließbild des SESAL-PHOS-Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Nach einer Verweilzeit von etwa 8 h wird die Mischung entwässert. Die in der Asche enthaltenen Metalle Calcium, Magnesium, Kalium und die meisten Schwermetalle gehen dabei in Lösung und werden ausgeschleust. Der verbliebene Feststoff wird in einem weiteren Reaktor mit Frischwasser versetzt und gewaschen. Die entwässerte Restasche wird nun durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) auf einen pH-Wert von 13 angehoben. Der Ablauf der Fest-/Flüssigtrennung ist eine phosphatreiche wässrige Phase.

Durch Zugabe von Calciumchlorid (CaCl_2) wird nun Calciumphosphat (CaP) ausgefällt. Die verbleibende aluminiumhaltige Lauge wird der Kläranlage als Fällmittel wieder zugeführt.

Die stark saure Flüssigkeit aus der ersten Entwässerungsstufe wird zusammen mit dem Wachwasser aus der zweiten Entwässerungsstufe mit der restlichen Asche aus der 3. Entwässerung vermischt und in einem Absetzbecken von der flüssigen Phase befreit. Das verbliebene neutralisierte Prozessabwasser wird den beiden ersten Prozessstufen zugeführt.

Die verfahrenstechnische Abläufe sind in Bild 5 ersichtlich.

Die in der Asche enthaltene P-Fracht von etwa 55.000 mg P/kg Asche kann zu etwa 63 Prozent zurückgewonnen werden.

1.5. PASCH-Verfahren

Ebenso wie beim SESAL-PHOS-Verfahren wird bei diesem Verfahren Asche aus Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen zur Phosphatrückgewinnung eingesetzt. Auch hier erfolgt der chemische Aufschluss der Asche in einem sauren Aschewäscher durch Zugabe von Salzsäure (HCl). Der pH-Wertes der Suspension wird reduziert und ein Teil der Metalle in wasserlösliche Salze übergeführt (siehe oben). Die Restasche wird nach diesem Schritt der Verwertung/Entsorgung zugeführt.

Mit Hilfe eines im Kreislauf geführten Extraktionsmittels wird die von der Asche befreite saure Salzlösung einem Mixer/Settler zugeführt. Durch das Extraktionsmittel werden aus der Salzlösung im Mixer/Settler mit einem mehrstufigen Solventextraktionsprozesses die enthaltenen Metalle entzogen.

Das Extraktionsmittel wird einer Aufbereitung zugeführt und steht dem Prozess nach Reinigung und Aufbereitung wieder zur Verfügung. Die in der Solventaufbereitung abgeschiedenen Metalle können einer entsprechenden Verwertung/Entsorgung zugeführt werden. Aus der von den (Schwer-)metallen befreite Salzlösung werden die verbliebenen Phosphate mit Kalkmilch gefällt. Der Schlamm wird einer Zentrifuge zugeführt und das Calcium-haltige Produkt abgeschieden. Das Produkt kann dem Wirtschaftskreislauf wieder zugeführt werden. Je nach eingesetztem Fällungsmittel kann CaP oder MAP erzeugt werden (Bild 6).

Die in der Asche enthaltene P-Fracht von etwa 55.000 mg P/kg Asche kann zu etwa 90 Prozent zurückgewonnen werden.

Bei einer anschließenden Fällung können annähernd hundert Prozent der Phosphate aus der Lösung abgetrennt werden. Ein Teil der sonstigen, in der Asche enthaltenen (Schwer-)metalle wird ebenfalls gelöst und geht bei der anschließenden Fällung in die Phosphatfraktion über. Damit ist der Einsatz dieser Mischung als Dünger gemäß der Düngemittelverordnung nicht immer möglich.

Die in der Asche enthaltene P-Fracht von etwa 61.000 mg P/kg kann zu etwa hundert Prozent zurückgewonnen werden.

1.7. Direkter Aufschluss von Klärschlammaschen mit Schwermetallentfrachtung

In einem vorgeschalteten Prozess werden die (Schwer-)metalle abgetrennt. Hierzu wird die Asche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und etwa 8 Stunden in einem Reaktor eluiert. Die Phosphate bleiben dabei in der Asche, die Schwermetalle gehen in Lösung und können abgetrennt werden. Die von den (Schwer-)metallen befreite Asche wird im nachfolgenden Prozess mit konzentrierter Schwefelsäure im Doppelwellenmischer vermengt.

Wie beim vorangegangenen Verfahren werden etwa 99 Prozent des Phosphors in ein wasserlösliches Salz überführt. Ein geringer Anteil wurde bei der Schwermetallabscheidung bereits mit dem Abwasser ausgetragen (Bild 8).

Die in der Asche enthaltene P-Fracht von etwa 61.000 mg P/kg kann zu etwa 99 Prozent zurückgewonnen werden.

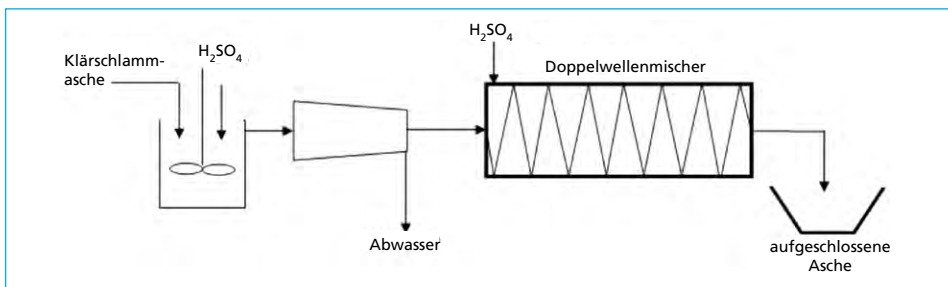


Bild 8: Fließbild, direkter Aufschluss von Klärschlammasche mit SM-Abscheidung

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

1.8. Berliner Verfahren/AirPrex

Der Einsatz des Berliner Verfahrens resultierte nicht aus dem Wunsch Phosphat aus dem Abwasser zurück zu gewinnen, sondern ist Bestand in der Problemstellung, dass der im Abwasser enthaltene Phosphor zusammen mit anderen im Abwasser gelösten Stoffen Verbindungen erzeugte, welche sich in den Rohrleitungen abgelagerten und zu massiven Verkrustungsproblemen führten.

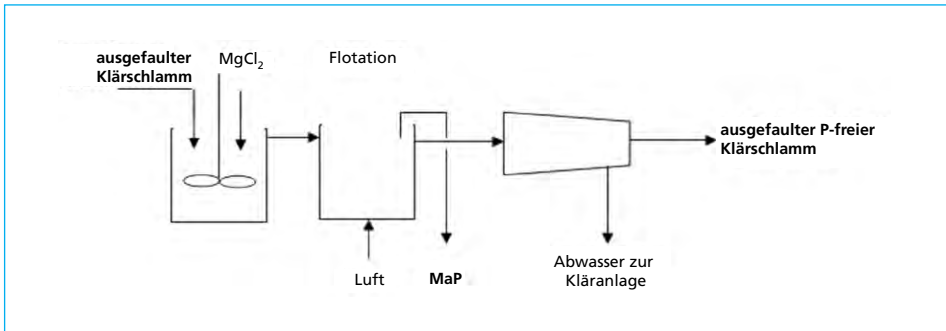


Bild 9: Vereinfachtes Fließbild des Berliner Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Bei dem hier eingesetzten Verfahren wird der ausgefautle Schlamm im Vorlagebehälter für die Zentrifugen einer Phosphatfällung unterzogen. Hierzu wird der ausgefautle Schlamm mit Magnesiumchlorid versetzt und so MaP durch Umsatzung erzeugt. Aus den Versuchen zur Abscheidung des MaP aus dem Dünnschlamm hat sich ergeben, dass die Abtrennung mit Flotation die besten Resultate verspricht. Zur kommerziellen Nutzung wird ein Airlift-Reaktor mit etwa 800 m^3 Fassungsvermögen installiert.

Das Verfahren ist in Bild 9 vereinfacht dargestellt.

Im Anschluss an die Abtrennung wird das MaP gewaschen und getrocknet. Das Produkt erfüllt die Vorgaben der Düngemittelverordnung von 2003 und kann direkt als Düngemittel eingesetzt werden. Dieses Verfahren wird unter dem Namen AirPrex von der Fa. PCS-Consult vermarktet. Lizenzgeber sind die Berliner Wasserbetriebe.

Die im Klärschlamm enthaltene P-Fracht von etwa 900 mg P/l kann zu etwa 99 Prozent zurückgewonnen werden.

1.9. Seaborne-Verfahren

Entwickelt wurde das Seaborne-Verfahren für die gemeinsame Behandlung von Gülle und Klärschlamm. Großtechnisch wird es derzeit in vereinfachter Form auf der Kläranlage in Gifhorn eingesetzt.

Der Klärschlamm wird unter Zugabe von Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid hydrolysiert und anschließend in einer Zentrifuge entwässert. Der entwässerte Klärschlamm wird einer Verbrennungsanlage zugeführt. Die im sauren Zentrat enthaltenen Schwermetalle werden mit einer sulfidischen Fällung abgeschieden. Der in der Lösung verbliebene Phosphor wird durch Zugabe von Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) und Natronlauge (NaOH) zu MaP gefällt.

In einer nachgeschalteten Zentrifuge wird das gebildete MaP von der Flüssigkeit getrennt. Das Produkt MaP wird getrocknet und kann direkt als Dünger eingesetzt werden.

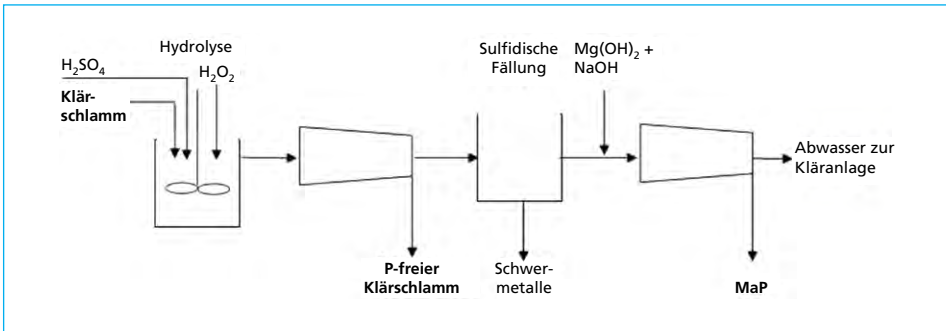


Bild 10: Vereinfachtes Fließbild des Seaborne-Verfahrens

Quelle: geändert nach: Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Aus Kostengründen wird derzeit der pH-Wert des Klärschlammes im ersten Schritt auf pH 5 eingestellt. Dadurch können etwa 50 Prozent der Chemikalienkosten eingespart werden. Das Verfahren erhält derzeit keine Förderung.

Die im Klärschlamm enthaltene P-Fracht von etwa 900 mg P/l kann mit dem Originalverfahren bis zu etwa 99 Prozent zurückgewonnen werden.

Die Phosphat-Rückgewinnung sinkt durch die Verfahrensumstellung auf 50 Prozent des vorherigen Wertes.

1.10. Stuttgarter Verfahren

Beim Stuttgarter Verfahren wird der pH-Wert des anaerob stabilisierten Klärschlammes durch Zugabe einer Säure abgesenkt und der Phosphor so in Lösung gebracht. Unter Zugabe von Zitronensäure mit anschließender Komplexbildung werden die restlichen Schwermetalle aus der Lösung entfernt. Das noch in Lösung befindliche Phosphat wird durch Zugabe von Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat (MaP) ausgefällt.

Dieses Verfahren lässt sich auch auf Kläranlagen anwenden, bei denen zur P-Fällung im Kläranlagenbetrieb Eisenverbindungen eingesetzt werden. Derzeit läuft eine Modelanlage mit 20 m³ für etwa 5.000 bis 10.000 Einwohner auf der Kläranlage Offenburg-Griesheim. Das erzeugte MaP kann direkt als Dünger verwendet werden.

Die Phosphor-Rückgewinnungsrate beträgt etwa 70 Prozent.

1.11. ASH-DEC-Verfahren

Beim ASH-DEC-Verfahren wird die Asche aus der Klärschlammverbrennung direkt zu Dünger umgewandelt. In einem ersten Schritt wird die Asche mit Säure und Chlorverbindungen versetzt, gemischt und bei etwa 950 °C gebrannt.

Hierbei verdampfen die Schwermetallchloride. Der verbleibende Rest der Asche wird intensiv gemischt und, je nach Bedarf unter Zugabe von Phosphor Kalium und Nitrat zu einem Dünger mit handelsüblicher Zusammensetzung verschnitten.

1.12. Mephrec-Verfahren

Bei dem aus der Metallurgie stammenden Mephrec-Verfahren, einem Sauerstoff-Schmelz-Verfahren, wird brikettierter Klärschlamm bei etwa 2.000 °C aufgeschmolzen und die Phosphatschmelze abgezogen und in einem Wasserbad abgekühlt. Das im Technikum (300 kg-Reaktor) gewonnene Phosphat hält die Vorgaben der Düngemittelverordnung ein. Weitere Untersuchungen sollen Erkenntnisse zur Ausführung einer Großanlage erbringen.

1.13. Gegenüberstellung der Verfahren und Rückgewinnungsraten

Tabelle 2: Zusammenstellung der Verfahren und Rückgewinnungsraten

Verfahren	Eingesetztes Rohmaterial	Angewandeter Prozess	Produkt	Rückgewinnungsrate
P-ROC	Abwasser-Recyclat	Nasschemisch durch Kristallisation mit CSH	CaP	30 %
PHOXNAN-Verfahren	Ausgefaulter Klärschlamm	Nasschemisch mit Nassoxidation und anschließender P-Fällung mit $Mg(OH)_2$	MaP	51 %
Seaborn-Verfahren		Nasschemisch durch sauren Aufschluss, sulfidische und MaP- oder CaP-Fällung	MaP CaP	etwa 99 % (Gifhorn etwa 50 %)
Stuttgarter Verfahren		Nasschemisch durch sauren Aufschluss, Laugung und CaP-Fällung		
Berliner Verfahren		Fällung durch Umsalzung mit $MgCl_2$	MaP	99 %
FIX-PHOS		Nasschemisch und Kristallisation mit CSH	CaP	37 %
SESAL-PHOS-Verfahren		Nasschemisch durch Säureaufschluss, Laugung und $CaCl_2$ -Fällung	CaP	63 %
Direkter Aufschluss ohne SM-Fällung		Klärschlamm-asche	Nasschemischer durch einfachem Säureaufschluss bei kurzer Verweilzeit	
Direkter Aufschluss mit SM-Fällung	Nasschemisch durch wiederholtem Säureaufschluss bei langer Verweilzeit			99 %
Al-P	Nasschemisch durch Säureaufschluss		AlP	k. A.
Al-P-Entfrachtet	Nasschemisch durch wiederholtem Säureaufschluss			k. A.
PASCH	Nasschemisch durch Laugung, Solvenextraktion durch organische Phase und Fällung mit Kalkmilch		CaP	90 %
ASC-DEC	Nasschemisch durch Säure- und Chloridbehandlung, thermische Nachbereitung		CaP	k. A.

In Tabelle 2 werden die oben beschriebenen Verfahren zusammengestellt, der angewendete Prozess skizziert und mit der möglichen Rückgewinnungsrate korreliert.

2. Gegenüberstellung der spezifischen Kosten

Für die oben beschriebenen Verfahren wurden vom *Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und angewandte Oekologie, Schmallenberg* eine detaillierte Betrachtungen der Verfahren durchgeführt. Anhand von Modellansätzen zur Erzeugung gleicher Bedingungen der damit verbundenen Kosten durchgeführt. In dem Artikel wird darauf hingewiesen, dass die berechneten Kosten der einzelnen Verfahren nur Schätzungen auf Basis der wissenschaftlichen Untersuchungen darstellen.

In Tabelle 3 sind einige Basisdaten für die Kostenermittlung zusammengetragen.

	Einheit	
Personal	EUR/a	50.000
Strom	EUR/kWh	0,15
Wasser	EUR/m ³	0,5
Abwasser	EUR/m ³	2
Zinssatz für Investitionen	%	3
Abschreibungszeitraum		
Bautechnik	a	30
Maschinentechnik	a	15
Elektrotechnik	a	10
Prozentuale Ansätze:		
Wartung/IH in % vom Invest		
Bautechnik	%	1
Maschinentechnik	%	4
Elektrotechnik	%	2

Tabelle 3:

Zusammenstellung der Basisdaten für die Kostenermittlung

Quelle: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurde für das Modell für die unterschiedlichen Bezugsgrößen aufgebaut. Ergebnisse zur Kostensituation sind in Tabelle 4 dargestellt. Die explizite Ermittlung der gesamten Kosten und der Einfluss verschiedener Faktoren wurden mit Sensitivitätsanalysen untersucht und bewertet. Ebenso wurden Preissteigerungen über die Laufzeit von 30 Jahren berücksichtigt.

Mit diesen Angaben ergeben sich die in Tabelle 4 dargestellten spezifischen Kosten.

Vor allem bei der Betrachtung der spezifischen Kosten [Euro/m³] zu reinigendes Abwasser ist ersichtlich, dass sich diese Kosten zum Teil unterhalb des Bereiches von einem Euro-Cent pro m³ belaufen. Bei einer eventuellen Nachrüstung auf Kläranlagen, z. B. im Zuge eines Um- oder Neubaus, könnten diese Maßnahmen nahezu kostenneutral für den Abwassererzeuger/Bürger nachgerüstet werden.

Tabelle 4: Zusammenstellung der spezifischen Kosten

		PHOX-	P-RoC NAN	Fix- kommunal	SESAL- PHOS	PASCH PHOS	Direkter Aufschluss o. SM-Ab	Direkter Aufschluss m. SM-Ab
Betrachtete Anschlussgröße	EWG	100.000	100.000	100.000	etwa 3,0 Mio.	etwa 3,0 Mio.	etwa 3,0 Mio.	etwa 3,0 Mio.
Erforderliche Investition	EUR	2.430.600	388.200	70.600	8.687.000	4.755.000	1.066.300	2.574.400
Kapitalkosten	EUR/a	211.900	33.200	4.800	601.700	356.900	89.400	222.900
Betriebskosten	EUR/a	584.000	47.700	39.900	10.186.000	6.885.300	793.300	1.750.900
Summe Jahreskosten	EUR/a	354.300	80.900	39.900	10.186.000	6.885.300	1.949.000	4.548.200
Spez. Kosten¹⁾	EUR/m³	0,0539	0,0123	0,006	0,0517	0,0349	0,0099	0,023
Erzeugte P-Menge	t/a	31,74	6,57	21,88	1.152,9	1.647,0	1.830,0	1.811.700
Produktspezifische Kosten	EUR/kg P	11,0	12,5	2,0	7,5	4,5	1,1	2,5

¹⁾ ... Für die Ermittlung der Wassermenge wurden 180 l/(d *EWG) herangezogen

Geändert nach: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010

3. Resümee und Zusammenfassung

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass es bereits heute Möglichkeiten gibt, großtechnisch den im Abwasser enthaltenen Phosphor zu vertretbaren Kosten abzuschneiden. Je nach Verfahren variieren spezifische Kosten dabei um den Faktor 10 (1,1 bis 11 Euro/kg gewonnenem Phosphor). Nicht jede Kläranlage kann das preiswerteste Verfahren einsetzen, da hierbei vorausgesetzt wird, dass das Phosphat aus dem Ascheanfall einer Monoverbrennungsanlage stammt.

Es ist auch im großtechnischen Einsatz zu überprüfen, ob die positiven Ergebnisse aus den Modellversuchen sich auch in der Praxis einhalten lassen und ob die Kostenstruktur es dann erlaubt, den abgeschiedenen Phosphor auf dem Markt unterzubringen.

Wichtige Einflussgrößen sind die einzusetzenden Chemikalien (H_2O_2 , H_2SO_4 , $MgCl_2$, CSH, usw.) und deren Preisentwicklung in den kommenden Jahren. Dem entgegen läuft die Preisentwicklung für Rohphosphate. Schon regional begrenzte kriegerische Auseinandersetzungen können diesen Markt stark beeinflussen. Zudem hängen die Preise wiederum von den Kosten für Chemikalien, wie z. B. Schwefelsäure ab.

Die Verfahren sollten im Rahmen der Forschungsprojekte weiter untersucht werden.

Neben diesen reinen Forschungsvorhaben wird in der Praxis bereits großtechnisch an mehreren Kläranlagen (z. B. Airprex-Verfahren in Berlin, PhoStrip-Verfahren in Darmstadt-Eberstadt und Zentralkläwerk Darmstadt [5] oder Seaborne-Verfahren in Gifhorn) Phosphor abgeschieden. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse für den Betrieb und die daraus resultierende Kostenstruktur sollten weiter betrachtet werden.

Gemäß den VDI-Nachrichten, 31.05.2013, hat die Stadt Neuburg an der Donau beschlossen, eine großtechnische Anlage analog dem P-RoC-Verfahren zu bauen. Die Recycling Quote soll etwa 20 Prozent betragen und kann bei Bedarf durch weitere Verfahren verbessert werden [6].

4. Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia: Phosphor vom 20.11.2013
- [2] Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010
- [3] Von Horn, J.; Satorius, C.; Tettenborn, E.: Technologievorausschau für Phosphatrecycling (Kap. 8) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010
- [4] Kostenabschätzung und ökobilanzielle Bewertung der in der Förderinitiative entwickelten Verfahren Wibbke Everding, Aachen (Kap. 6) In: Pinnekamp, J.: Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland. (PhoBe) Gemeinsamer Schlussbericht mehrerer Teilvorhaben, Projektleitung Institut für Siedlungswasserbau der RWTH Aachen, 2010
- [5] Bartl, J.: Phosphatgewinnung aus Klärschlamm nach dem PhoStrip-Verfahren. In: Thomé-Kozmiensky, K. (Hrsg): Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung, Neuruppin, TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2001, S. 343
- [6] Rückgewinnung von Phosphat in der Kläranlage, VDI-Nachrichten, 31.05.2013

ReSource

Abfall • Rohstoff • Energie

Jahresabonnement (4 Ausgaben) plus Onlinezugang: 62 Euro (incl. MwSt. und Versand)



25. Jahrgang

ISSN 1868-5531 4. Quartal 2012 Preis 20,00 EUR A 13158 P

© 2012 RHOOMBOS

ReSource

Abfall • Rohstoff • Energie Fachzeitschrift für nachhaltiges Wirtschaften

Norbert Schönlberger, Christian Tebert und Oliver Laßl
Fakultäre nationale Stellung zum Regenerationsverfall
zur Umsetzung der EU-Industrieemissionsrichtlinie
in deutsches Recht

Christian Tebert
Die EU hat verbindliche BIP-Schuldensparungen für die
Herstellung von Zement, Kalk- und Magnesitoxid erlassen

HERAUSGEBER
Dipl.-Pol. Bernhard Reiser

Marin Schütz und Henrike Sievert
Hohe Preiselastizität für mineralische Rohstoffe werden
deutscher Unternehmen auch in Zukunft begünstigen

REDAKTION
Professor Dr.-Ing. Dr. h. c.
Karl J. Thomé-Konstanty
Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Dipl.-Pol. Bernhard Reiser

Bettina Wiers, Alexander Feil und Thomas Preitz
Durch eine optimierte Aufbereitung von Nichtbleimetal
Vorkonzentrat aus der mechanischen Behandlung von
Schweißabfällen können wertvolle Ressourcen erschlossen
werden

REDAKTIONSBEREIT
Professor Dr.-Ing. Michael Beckmann
Professor Dr.-Ing. Matthias Finkbeiner
Professor Dr.-Ing. Daniel Gottmann
Professor Dr.-Ing. Kai E. Larkin
Dipl.-Ing. Johannes J. E. Martin
Dipl.-Chem.-Ing. Luciano Paffoni
Dipl.-Ing. Christian Tebert
Professor Dr. Andrea Vantayl

Alfred Sigg und Kai Lieball
Gegenüber der Vergasung und anderen Verfahren
erweisen fortschrittliche Verkohlungsanlagen die
höchsten energetischen Wirkungsgrade

Günther Neisner und Margit Lötchke
Thermische Abfallveränderungsprozesse können individuell
zugeordnet in die Emissionskategorie verschiedener
Märkte zugeordnet werden

Norbert Knapptz, Henning Wiers und Günter Debusch
Die Emissionskategorien müssen in ihren Abfallveränderungs-
programmen emissionsrelevanten aufzählen, die entlang
der gesamten Wertschöpfungskette ansetzen

RHOOMBOS

4 2012

Fotos: pixelio.de

Für Wirtschaft und Politik ist ein nachhaltiger Umgang mit Rohstoffen und Energie eine Frage der Zukunftssicherung. Umwelttechnisches Know-how und Informationen über grundlegende Entwicklungen sind für den Erfolg entscheidend. Mit der Fachzeitschrift **ReSource – Abfall, Rohstoff, Energie** sind Sie bestens über nachhaltiges Wirtschaften informiert.

Neben aktuellen Forschungsergebnissen stellt die Fachzeitschrift praxisrelevante Konzepte und Verfahren zur Vermeidung und Verringerung von Umweltbelastungen vor. Verfahren der konventionellen Abfallbehandlung und -entsorgung wie Verbrennung sowie Recycling, Kompostierung, Vergärung und Deponierung werden auf ihre Effektivität und Umsetzbarkeit geprüft. Experten aus dem In- und Ausland diskutieren mögliche Alternativen.

Gerne schicken wir Ihnen ein Ansichtsexemplar:

RHOOMBOS-VERLAG, Kurfürstenstr. 17, 10785 Berlin, Tel. 030.261 94 61, Fax: 030.261 63 00
Internet: www.rhombos.de, eMail: verlag@rhombos.de