

2. Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration

Christoph Blöcher, Leverkusen, Claudia Niewersch, Horst Friedrich Schröder, Wilhelm Gebhardt, Thomas Melin, Aachen

1 Einleitung

Die Schließung von Stoffkreisläufen für Pflanzennährstoffe und insbesondere Phosphor ist nicht nur im Sinne einer nachhaltigen Ressourcennutzung von Bedeutung, sondern auch im Hinblick auf schwindende geogene Phosphorvorräte. Zwar variieren die Zeiträume, in denen noch ausreichende Reserven zur Verfügung stehen sollen, je nach Szenario und akzeptiertem Aufbereitungsaufwand (z. B. aufgrund hoher Cd-Gehalte) in einem weiten Bereich, z. B. zwischen 100 und 370 Jahren [ATV, 2003], die Endlichkeit der Vorräte ist jedoch unbestritten.

Eine Quelle für Pflanzennährstoffe verschiedenster Art stellt Klärschlamm dar, der im Wesentlichen als Vorklär- und Überschussschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung anfällt. Klärschlamm enthält nach der DWA-Klärschlammhebung 2003 im Mittel 2,4 gew-% P, bezogen auf die Trockenmasse. Bei ca. 2,2 Mio. t (TS) Klärschlamm, die jährlich in Deutschland anfallen, ergibt sich ein Gesamt-Potenzial von mind. 53.000 t P, was etwa der Hälfte des zurzeit von Deutschland importierten Phosphors in Form von Mineraldünger entspricht (ca. 100 – 120.000 t/a).

Die direkte Nutzung von stabilisiertem Klärschlamm, die seit langem als Methode des Nährstoffrecyclings praktiziert wurde, wird inzwischen kritisch gesehen im Hinblick auf sowohl Nahrungsmittelsicherheit wie auch Bodenqualität [z. B. Spitznagel, 2011]. Zwar verliert die in den 80er und 90er Jahren relevante Schwermetallproblematik aufgrund sinkender Schwermetallgehalte im Klärschlamm an Bedeutung, dafür treten persistente Organika, endokrine Wirkstoffe, Pharmazeutika und mikrobiologische Parameter in den Fokus der sowohl politischen wie auch wissenschaftlichen Diskussion [Ternes, 1998; ATV, 2002]. Um dennoch die Nährstoffkreisläufe zu schließen, sind daher Verfahren erforderlich, welche ein Recycling der im Klärschlamm enthaltenen Pflanzennährstoffe ohne Beeinträchtigung von menschlicher Gesundheit und Bodenqualität ermöglichen.

Hierzu werden zur Zeit eine Vielzahl von Verfahren diskutiert [Montag, 2010], die überwiegend mit dem alleinigen Ziel der Phosphorrückgewinnung zusätzlich zur bestehenden Klärschlammbehandlung und -entsorgung installiert werden sollen. In der Praxis umgesetzt wurden davon bislang vorwiegend Verfahren, die eine Rückgewinnung aus der Flüssigphase (z. B. Schlammwasser) durch Kristallisation erzielen.

Mögliche Synergien bei der Erreichung der vier von der EWA auf ihrem Workshop in Wien 2001 aufgestellten Ziele (Hygienisierung, Bodenschutz, Phosphor-Recycling, Nutzung der übrigen Klärschlamm-Inhaltsstoffe einschließlich des Brennwertes)

werden jedoch bislang kaum berücksichtigt. Hier setzt das Verfahrenskonzept zur Rückgewinnung von Phosphor durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (PHOXNAN) an [Blöcher, 2005].

2 Verfahrenskonzepte

Kernpunkt des PHOXNAN-Verfahrens ist die Rückgewinnung des P als Phosphorsäure im Säuren mittels Nanofiltrationsverfahren. Als Vorstufe dient die Niederdruck-Nassoxidation (LOPROX), die sich ebenfalls saure Reaktionsbedingungen zu Nutze macht und daher mit der Nanofiltration zu einem Hybridsystem verbunden werden kann. Eine zwischengeschaltete Feststoffabtrennung sowie die anschließende P-Aufarbeitung sind weitere integrale Verfahrensstufen (Abb. 1).

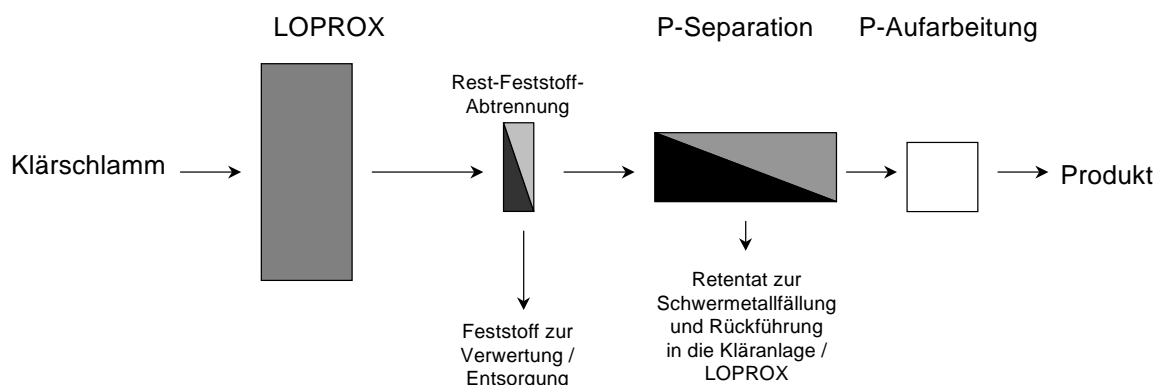


Abb. 1: Schema des zu entwickelnden Hybridverfahrens zur P-Rückgewinnung

Innerhalb des Projektes wurde herausgefunden, dass nur Klärschlämme, in denen Phosphor teilweise oder vollständig mittels Bio-P oder Aluminaten eliminiert wird, nach dem ursprünglichen PHOXNAN-Verfahrenskonzept behandelt werden.

Um eine P-Rückgewinnung mittels LOPROX und Nanofiltration auch für solche Kläranlagen zu ermöglichen, die auf einen Einsatz von Eisensalzen nicht verzichten wollen, wurde ein neues Verfahrenskonzept ausgearbeitet (Abb. 2).

Das Konzept basiert darauf, dass der Phosphor in einer Druckhydrolyse bei etwa 150 – 160 °C zunächst reduktiv rückgelöst wird. Die Phosphorfraktion aus dem so behandelten Klärschlamm wird dann über Ultra- und Nanofiltration in reiner Form rückgewonnen. Der Vorteil der LOPROX zur Behandlung der Retentatströme leitet sich ab aus der Beibehaltung der Klärschlamm Entsorgung als Senke für organische Schadstoffe, Nutzung der Reaktionswärme aus der LOPROX zur Aufheizung des Klärschlammes vor der Druckhydrolyse und Gewährleistung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtkonzepts durch Reduktion der Entsorgungskosten für den Feststoff. Die Synergie zwischen Nanofiltration und Druckhydrolyse / LOPROX durch Betrieb beider im niedrigen pH-Bereich wird dabei weiterhin genutzt.

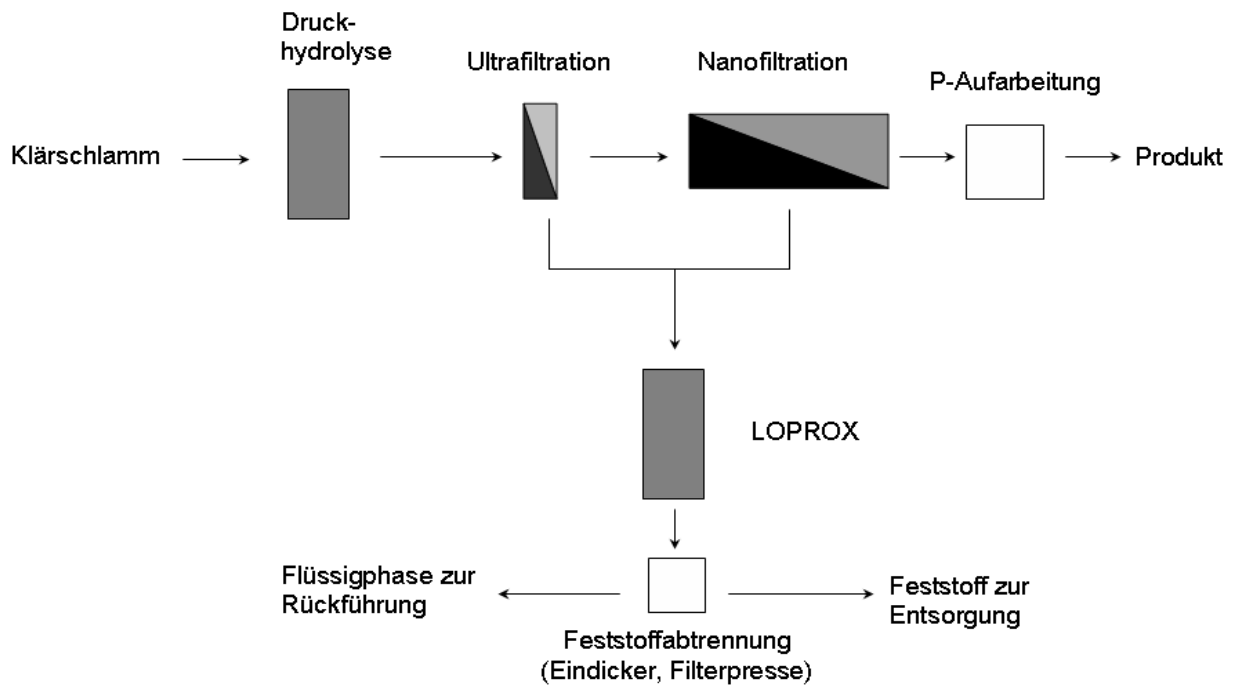


Abb. 2: Alternatives PHOXNAN-Verfahrenskonzept zur Behandlung von Klärschlämmen mit hohem Eisengehalt

Als drittes Verfahren wurde die Elution von Phosphor aus Klärschlammaschen mit anschließender Gewinnung des Phosphors mittels Nanofiltration untersucht.

3 Methodik und Versuchsaufbau

3.1 Klärschlämme

Es wurden insgesamt neun verschiedene Klärschlämme eingesetzt, die sich hinsichtlich der bei der Abwasserbehandlung eingesetzten Verfahren zur P-Elimination (Bio-P, Fällung mit Eisen oder Aluminaten), Herkunft (Vorklär-, Überschuss- oder Faulschlamm) und Größenklasse der Kläranlage (31.000 EW bis 1 Mio. EW) unterschieden.

Die Schlämme wurden i. d. R. durch Absetzen über Nacht eingedickt. Zur Untersuchung des Einflusses des Feststoffgehaltes wurden sie durch Zentrifugation aufkonzentriert oder durch Zugabe von Wasser verdünnt.

3.2 Batch-Versuche in der LOPROX-Laboranlage

Die Versuche wurden in mit Titan ausgekleideten 10-Liter-Reaktoren durchgeführt. Betriebsbedingungen waren $T = 160 - 200 \text{ °C}$ für die Oxidationsversuche bzw. $100 - 160 \text{ °C}$ für die Hydrolyseversuche, pH-Wert ca. 1,5, Verweilzeit bis zu 3 h.

Die Versuche wurden als batch durchgeführt. Nach Konditionierung durch Schwefelsäurezugabe wurde der Klärschlamm in den Reaktor eingesaugt und aufgeheizt. Die

Sauerstoffzugabe bzw. Nachführung erfolgte in Abhängigkeit vom Organikaabbau, Zwischenproben konnten entnommen werden.

Für die meisten Versuchsreihen wurden die LOPROX-Versuche durchgeführt und die Proben anschließend gesammelt zur RWTH Aachen gebracht, wo dann die Membranfiltrationsuntersuchungen durchgeführt wurden („sequentielle Untersuchungen“).

3.3 Versuchsanlage mit direkter Kopplung von LOPROX, Feststoffabtrennung und NF

Eine zentrale Frage des PHOXNAN-Verfahrens ist der erreichbare P-Rücklösegrad in der LOPROX. Da hierbei sowohl Temperatur als auch Kinetik einer eventuellen Wiederausfällung eine Rolle spielen, musste auch schon bei den Laboruntersuchungen die Verfahrenskette LOPROX – Feststoffabtrennung – NF direkt gekoppelt und bei höherem Temperaturniveau durchgeführt werden.

Hierfür wurde der in Abb. 3 dargestellte Versuchsaufbau erstellt.

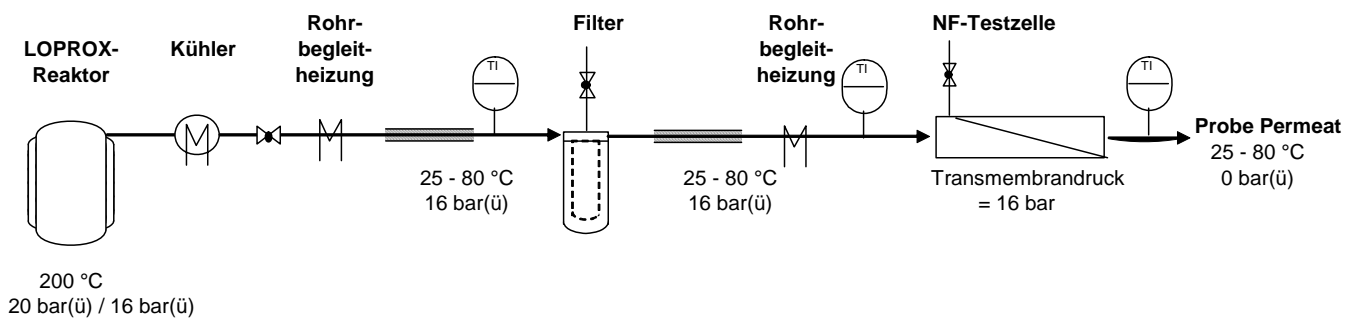


Abb. 3: Versuchsaufbau für die Versuche mit direkter Kopplung von LOPROX, Feststoffabtrennung und NF

Als LOPROX-Reaktionsbehälter dienten die Labor-Rührwerksbehälter, mit denen auch die sequenziellen Versuche durchgeführt wurden. Da eine geeignete Ultrafiltrationsanlage / Testzelle (zulässiger Druck mind. 15 bar, zulässige Temperatur mind. 80 °C) nicht zur Verfügung stand, wurde die Feststoffabtrennung mit Filterkerzen (gewickelt bzw. plissiert) in PALL-Filtergehäuse (PN16) durchgeführt. Nach Durchführung der Oxidation im LOPROX-Reaktor bei 200 °C und 20 bar wurde der Druck auf 16 bar reduziert, um den Ablauf dann über die Feststoffabtrennung in die Nanofiltration zu geben. Das Permeat wurde in freiem Ablauf aufgefangen. Der Transmembrandruck wurde daher mit 16 bar vorgegeben, entsprechend stellte sich der Durchsatz durch die NF ein. Mittels Kühler oder Begleitheizung konnte dann die entsprechende Temperatur im System eingestellt werden.

Zwar konnte die Temperatur nicht durchgehend auf der Zieltemperatur von 80 °C gehalten werden (i. d. R. lag sie zwischen 60 und 70 °C), das Temperaturniveau war aber in jedem Fall ausreichend, um die Frage des Einflusses höherer Temperatur auf das PHOXNAN-Verfahren zu untersuchen.

3.4 Versuche zur Feststoffabtrennung mittels Ultrafiltration

Im Rahmen der Untersuchung zur Feststoffabtrennung im Labormaßstab wurden in einer ersten Versuchsreihe die beiden Polymermembrantypen UH050 und UP150 der Firma Microdyn Nadir verwendet. Die Ultrafiltrationsversuche mit Polymermembranen wurden in zwei Membranrührzellen durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau der Zellen beinhaltet den Einbau einer kreisförmigen Flachmembran auf einer porösen Platte, durch die das Permeat frei abfließen kann und die Installation eines Rührstabes unmittelbar über der Membran, aber ohne Berührung mit der aktiven Schicht der Membran.

Als Vorbereitung der Ultrafiltrationsexperimente wurden die Membranen 24 h in VE-Wasser eingelegt. Bei Beaufschlagung einer transmembranen Druckdifferenz von 1 bar wurden dann in der Kunststoff- bzw. Edelstahlzelle jeweils 30 ml bzw. 200 ml 2%iges Methanol und 100 ml bzw. 1000 ml VE-Wasser filtriert.

Zusätzlich zu den Versuchen mit Polymerflachmembranen wurde ein Ein-Kanal-Modul der Firma Atech getestet. Darin wurde eine keramische Ultrafiltrationsmembran des Typs UF50n verwendet, deren aktive Schicht aus TiO_2 besteht und einen mittleren Porendurchmesser von 50 nm aufweist. Der Innendurchmesser des Membranrohrs beträgt 6 mm und die Länge 500 mm.

3.5 Versuche zur Nanofiltration

Für die Filtrationsversuche zur Nanofiltration wurden nach einem Membranscreening, in dem die Effektivität für zehn unterschiedliche Polymermembranen verglichen wurde, im Wesentlichen der Membrantyp DL der Firma GE Osmonics verwendet.

Der größte Teil der Experimente zur Nanofiltration wurden mit einer Edelstahlrührzelle durchgeführt. Für einige Versuche zur Variation der transmembranen Druckdifferenz wurde eine Cross-Flow-Testanlage im Labormaßstab verwendet. In dieser Anlage werden Membranen mit einer Fläche von 55 cm^2 in einer Testzelle radial von außen nach innen überströmt. Das Konzentrat verlässt die Zelle im Mittelpunkt der Membran.

Vor den Versuchen zur Nanofiltration wurden die eingesetzten Membranen zunächst für 24 Stunden in VE-Wasser eingelegt. Des Weiteren wurden mit allen eingesetzten Membranen vor den Experimenten Filtrationen von VE-Wasser mit einer stufenweisen Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz bis zu einem Wert von 45 bar und von einer MgSO_4 -Lösung (mit einer Konzentration von 2 g/L) bei einer transmembranen Druckdifferenz von 25 bar durchgeführt. Diese dienten zum einen der Konditionierung zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der eigentlichen Versuche und zum anderen der Charakterisierung der Membranen. Dieselbe Charakterisierung wurde nach Durchführung der Versuche wiederholt, um Einflüsse der eigentlichen Versuche auf die Membraneigenschaften abschätzen zu können.

Die Vorbereitung der Versuche zur Untersuchung der Klärschlammaschen sowie die dazu gehörigen Konzentrationsmessungen erfolgte in Kooperation mit der TU Darmstadt [Niewersch, 2009].

3.6 Untersuchung zur MAP Fällung

Es wurden Experimente zur Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) Fällung mit Permeaten der Nanofiltration durchgeführt. Die Fällversuche wurden nach folgendem Versuchsschema durchgeführt:

- Probenahme der Ausgangslösung zur Konzentrationsbestimmung
- Bereitstellung einer definierten Menge von 250 ml der Ausgangslösung
- Zugabe einer definierten Menge an NH_4Cl (die Menge wurde für die Systeme A1-1 und A2-1 anhand dem je nach Versuch variierenden N:P-Verhältnis bestimmt, für das System FS-Stol-2 wurde kein Ammonium zugegeben, da bereits ein N:P-Verhältnis $>6:1$ in dem Permeat vorlag)
- pH-Wert-Einstellung durch Zugabe von NaOH
- Zugabe einer definierten Menge an MgCl_2 (die Menge wurde anhand des je nach Versuch variierenden Mg:P-Verhältnisses bestimmt)
- Betreiben des Magnetrührers für 5 Minuten bei hoher Frequenz (500 U/min)
- Rühren für eine definierte aber zwischen den Versuchen variierende Dauer bei niedriger Frequenz (200 U/min)
- Filtration (Filter: Falterfilter Papier, 1575 1/2 langsam, Schleich & Schuell) zur Abtrennung des Fällproduktes
- Probenahme des Permeats
- Trocknung von Filter und Pulver, Gewichtsbestimmung des Pulvers
- Rücklösung des Pulvers mit Schwefelsäure und Probenahme

4 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

4.1 Erarbeitung und Anwendung von Analysemethoden sowie Standard analytik

Neben der Bestimmung konventioneller abwassertechnischer Parameter wie z.B. Gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (TOC), Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt (DOC), Trockenrückstand (TR), Glühverlust (GV) des TR, Trockensubstanz (TS), GV des TS und Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen (AOX) erfolgten nach entsprechender Aufbereitung der Abwässer bzw. Schlämme die Bestimmungen ausgewählter Elemente in einer Vielzahl von Proben. Die Elemente P (Phosphor), Cu (Kupfer), Fe (Eisen) und Al (Aluminium) wurden mittels eines Emissionsspektrometers (ICP-OES) in den unterschiedlich behandelten Matrices wie sie bei der Nanofiltration (NF) in den Konzentrat- und Permeat-Wässer

bzw. bei der Nassoxidation von Klärschlämmen nach dem LOPROX-Verfahren anfallen.

Parallel zu den Analysen auf konventionelle Abwasserparameter erfolgte die Untersuchung aller Probenmaterialien auf bestimmte Spuren- und Ultraspurenstoffe. Diese waren zuvor als relevante Leitsubstanzen, die in Abwässern und Schlämmen aufgrund ihrer Persistenz im biologischen Abwasserreinigungsprozess vermehrt gefunden werden, aus einer Reihe von anthropogenen Stoffen ausgewählt worden. Es handelte sich hierbei um drei Pharmaka (Diclofenac, Carbamazepin und Ibuprofen), ein Desinfektionsmittel (Triclosan), ein anionisches Tensid (lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)) sowie die beiden Industriechemikalien Nonylphenol und Bisphenol A, beide auch bekannt wg. ihrer estrogenen, endokrinen Aktivität. Um die in den teilweise sehr komplexen Matrices vorliegenden Spuren- und Ultraspurenstoffe im Milli- bis Nanogramm-Bereich qualitativ und quantitativ exakt bestimmen zu können, mussten zunächst probate chromatographische Methoden und substanzspezifische Detektionsbedingungen unter Einsatz von Hochauflösender Flüssigkeitschromatographie ((HP)LC) und Hochaufgelöster Massen- und Tandemmassenspektrometrie ((HR)MS und -MS/MS) entwickelt werden. Diese Methoden waren zunächst anhand von Standards und dann unter Berücksichtigung der Matrix aus dem LOPROX-Verfahren zu optimieren.

4.2 LOPROX

Rücklösung des Phosphors

Für Klärschlämme mit hohem Eisengehalt konnte nachgewiesen werden, dass die Phosphatfraktion zunächst durch die Sauerstellung nahezu vollständig rückgelöst wird (Fe liegt dann als Fe^{2+} vor). Durch die oxidativen Bedingungen in der eigentlichen Nassoxidation wird der Phosphor dann aber durch das Eisen in der höheren Oxidationsstufe (Fe^{3+}) wieder als Feststoff festgelegt. Selbst ein pH-Wert von 1 ändert nichts an diesem Verhalten.

Abb. 4 zeigt in einer Zusammenstellung von Ergebnissen aus der LOPROX-Behandlung verschiedener Klärschlämme die Abhängigkeit der P-Rücklösung (ausgedrückt als Verhältnis von $\text{o-PO}_4^{3-}\text{-P}$ zu Gesamt-P im LOPROX-behandelten Klärschlamm) vom Eisengehalt. Dabei wurden auch Temperaturverlauf und Kinetik untersucht. Die grün dargestellten Ergebnisse stammen aus Experimenten von LOPROX und NF, die nacheinander durchgeführt wurden, wobei die LOPROX-Proben abgekühlt und dann analysiert wurden. Die roten Werte wurden in Experimenten gewonnen, wo LOPROX und NF direkt gekoppelt wurden und wo somit Kinetik und Temperatur dem großtechnischen Verfahren angenähert wurden.

Insgesamt war als Fazit aus den Versuchen festzustellen:

- 1) Das PHOXNAN-Verfahren wird sich nur für Klärschlämme aus Kläranlagen einsetzen lassen, deren Phosphorelimination mittels Aluminat-Fällung oder Bio-

P erfolgt (bzw. bei denen die P-Elimination entsprechend umgestellt werden kann).

- 2) Neben der Fe-Konzentration spielen noch weitere, bislang nicht erkannte Einflussparameter eine wesentliche Rolle bei der P-Rücklösung.

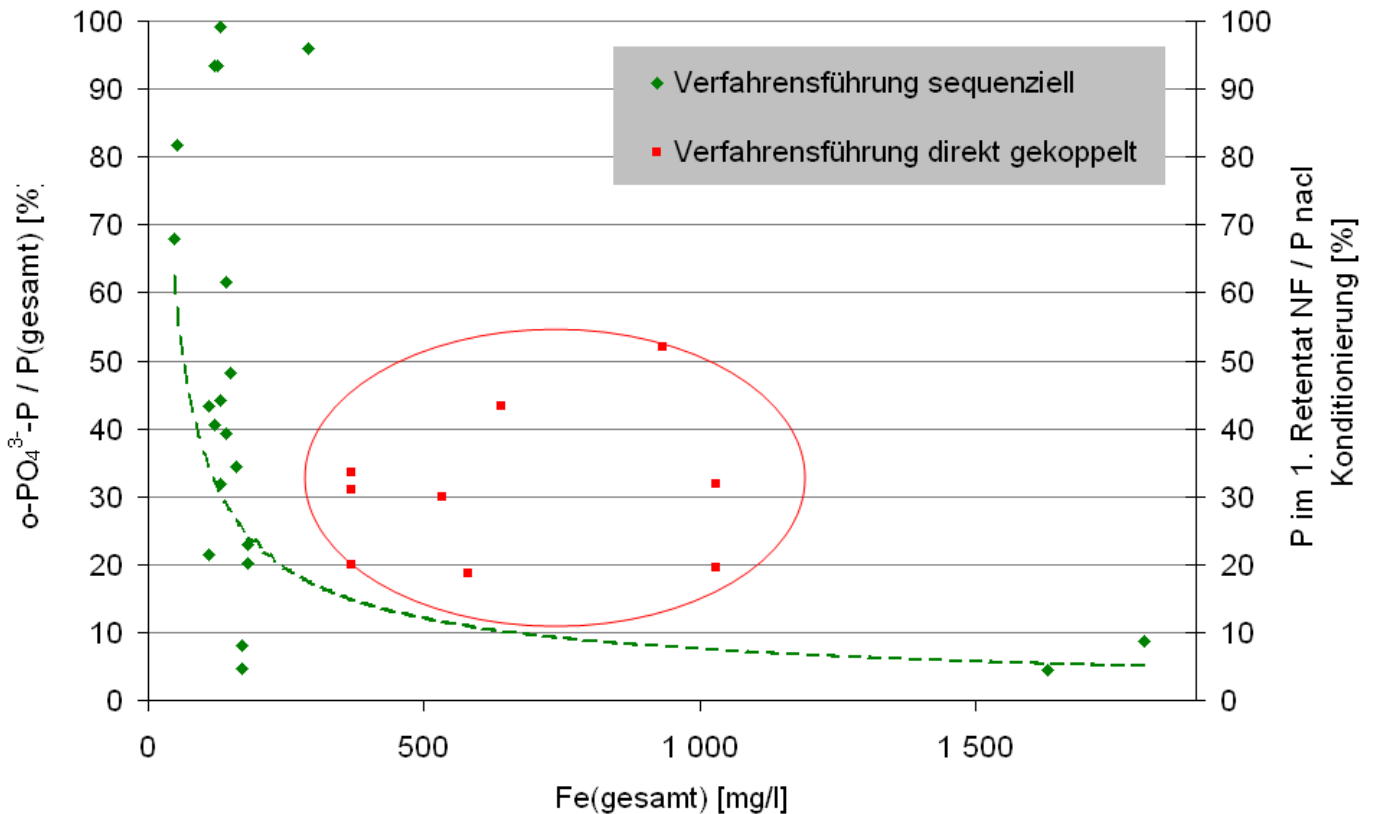


Abb. 4: Abhängigkeit der P-Rücklösung vom Eisengehalt

Eigenschaften des Rest-Feststoffs nach LOPROX (BTS)

Abb. 5 zeigt beispielhaft typische Verläufe von abfiltrierbaren Stoffen und Glührückstand während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm.

Es werden also z. T. die Anforderungen für eine Deponierung erfüllt. Dabei ist zu beachten, dass auch die Entwässerbarkeit des Rest-Feststoffs nach LOPROX hervorragend ist. In Druckfilterversuchen wurden Trockensubstanzgehalte im Filterkuchen von deutlich > 50 % erreicht.

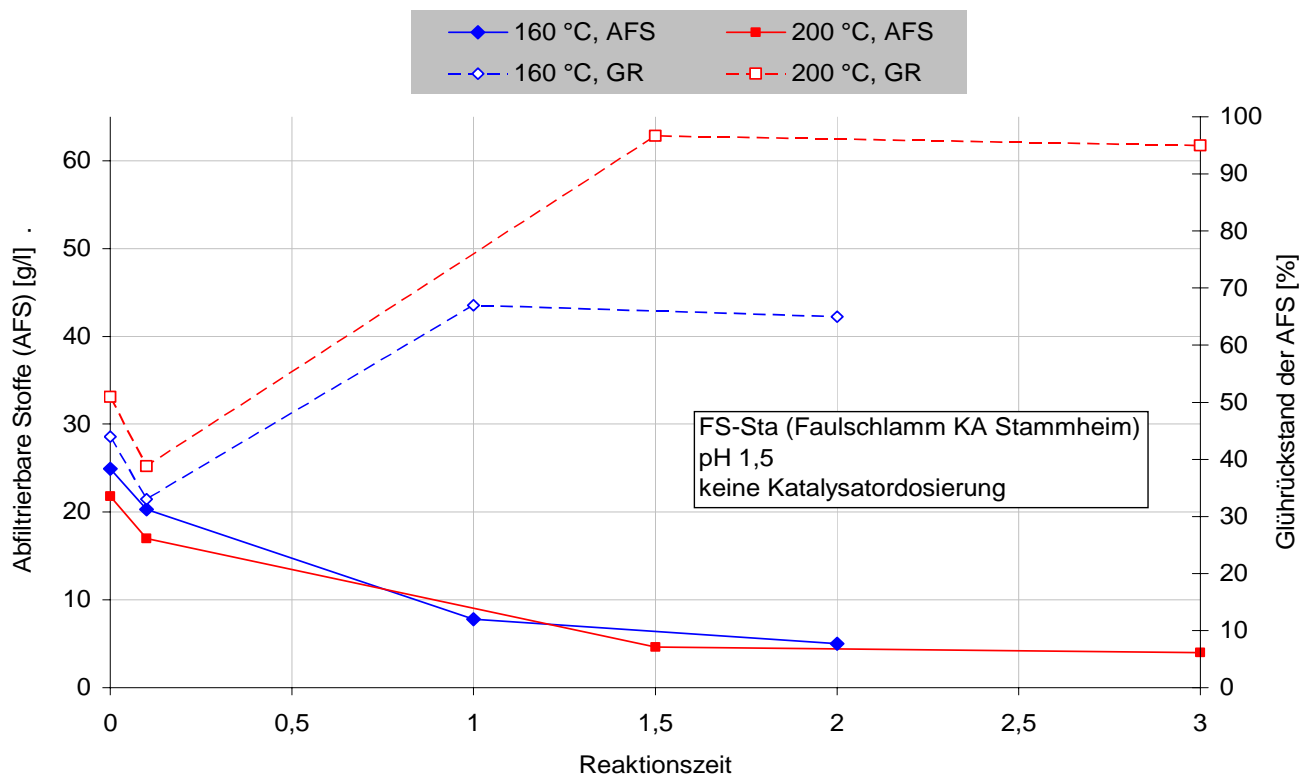


Abb. 5: Verlauf von AFS und GR während der LOPROX-Behandlung von Klärschlamm

Spurenstoffelimination in der LOPROX-Stufe

Organische Spurenstoffe im Klärschlamm stehen derzeit im Fokus der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion. Ein Verfahren, welches die Klärschlammbehandlung grundlegend neu gestaltet, muss auch hierfür Antworten haben. Daher wurde auch die Elimination von Spurenstoffen in der LOPROX untersucht.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse für zwei Klärschlämme, bei denen die Spurenstoffelimination unter Einbeziehung der Feststoffphase durchgeführt wurde.

In den meisten Fällen konnte eine fast vollständige Elimination der Spurenstoffe erreicht werden. Die LOPROX erfüllt daher die Funktion als Schadstoffsенke für organische Schadstoffe innerhalb des PHOXNAN-Verfahrens. Der gewonnene Phosphordünger weist daher eine hohe Qualität in Bezug auf organische Schadstoffe aufweisen. Auch eine Rückführung des Retentats in die Kläranlage (Faulturm oder Belebung) ist nicht durch organische Schadstoffe eingeschränkt.

Tab. 1: Spurenstoffelimination durch das PHOXNAN-Verfahren

	Probe-Nr		Nonyl-phenol	Bisphenol A	Carbamazepin	Diclofenac	Ibuprofen	Triclosan	LAS
KS-Ra (B), Versuch 4							AFS	42.5	g/l
Nullprobe (Flüssigphase)	S9-23	µg/l	5.3	1.0	142.0	3.6	45.0	4.4	39.0
Nullprobe (Feststoff)	S9-24	µg/kg	595.0	153.0	123.0	34.0	41.0	236.0	377 000.0
(umgerechnet)		µg/l	25.3	6.5	5.2	1.4	1.7	10.0	16 022.5
Nullprobe gesamt		µg/l	30.6	7.5	147.2	5.0	46.7	14.4	16 061.5
NF-Retentat 3	S9-29	µg/l	0.1	0.7	<LOQ	<LOQ	2.0	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	S9-32	µg/l	<LOQ	0.6	<LOQ	<LOQ	0.5	<LOQ	<LOQ
FS-MG (B), Versuch 7							AFS	30.3	g/l
Nullprobe (Flüssigphase)	S10-18	µg/l	0.3	0.3	3.7	6.7	51.0	1.7	7.8
Nullprobe (Feststoff)	S10-19	µg/kg	1647.0	158.0	305.0	80.0	56.0	183.0	326 000.0
(umgerechnet)		µg/l	49.9	4.8	9.2	2.4	1.7	5.5	9 877.8
Nullprobe gesamt		µg/l	50.2	5.1	12.9	9.1	52.7	7.2	9 885.6
NF-Retentat 3	S10-27	µg/l	0.3	2.1	<LOQ	<LOQ	2.4	<LOQ	<LOQ
NF-Permeat 3	S10-24	µg/l	0.1	1.6	<LOQ	<LOQ	0.7	<LOQ	<LOQ

4.3 Ultrafiltration

Eine Abtrennung der Feststoffe wurde als erforderlich beurteilt, um eine effektive Nanofiltration durchzuführen. Dazu wurde im Rahmen des PHOXNAN-Projektes eine Filtration mit Ultrafiltrationsmembranen untersucht. Dieses Arbeitspaket umfasste zwei Versuchsreihen, zum einen experimentelle Untersuchungen mit Polymer-Flachmembranen im Labormaßstab unter Verwendung einer Rührzelle, zum anderen die Verwendung eines Rohrmoduls einer keramischen Ultrafiltrationsmembran mit einer aktiven Schicht aus TiO₂ und einem Porendurchmesser von 50 nm. Die letztgenannten Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Pilotanlage durchgeführt, die im Rahmen des Projektes in Betrieb genommen wurde.

Die Versuchsanordnung als Rohrmodul mit periodischer Rückspülung zeigte deutliche Vorteile hinsichtlich der Permeatleistung und Stabilität des Permeatflusses. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse zur Filtrierbarkeit für Ausgangsmaterialien der drei untersuchten Verfahrenskonzepte mit und ohne Berücksichtigung der Verluste durch die Rückspülung.

Die Permeabilitäten lagen für die mit der LOPROX vorbehandelten Klärschlämme bei 80-100 L/m²hbar und bei 100-120 L/m²hbar für ein getestetes Klärschlammasche-eluat. Bei der Filtration von Klärschlämmen, die mit einer Hydrolyse aufgeschlossen wurden, traten zunächst Verblockungen der Membran auf, die eine stabile Filtration unmöglich machten. Nach einer Erhöhung des Rückspülintervalls von 16 auf 8 Minuten konnte aber ein stabiler Betrieb und eine hohe Filtrationsleistung von 100-140 L/m²hbar erreicht werden.

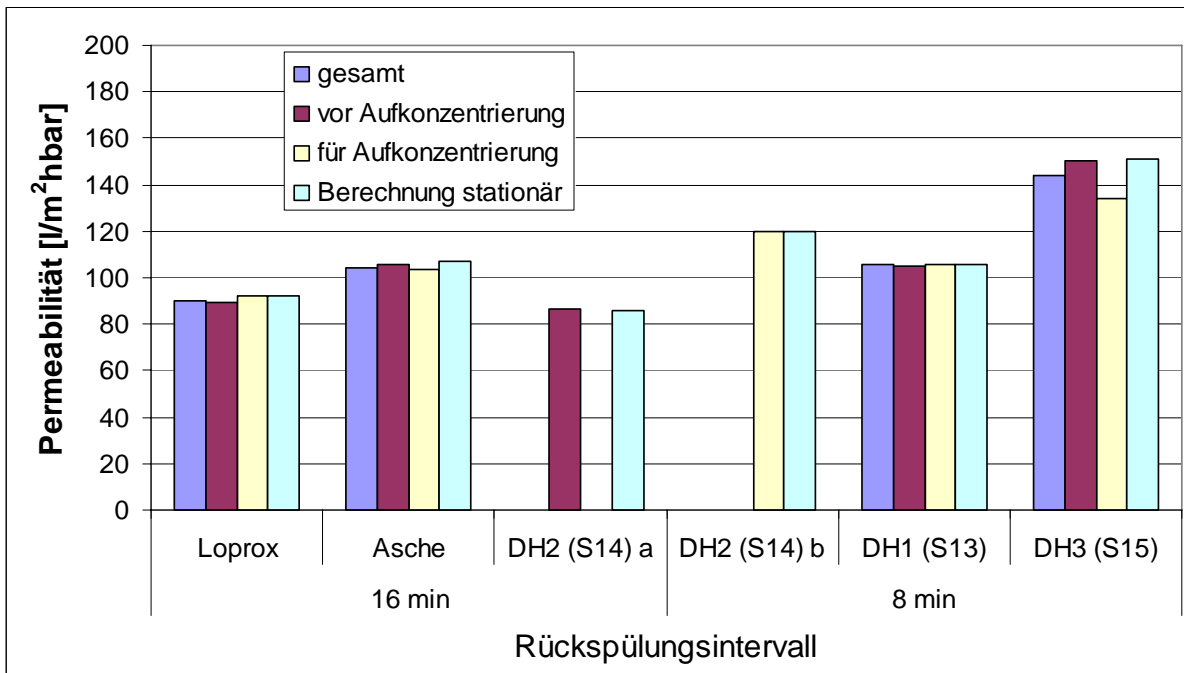


Abb. 6: Nettopermeateleistungen für das keramische Ultrafiltrationsmembranmodul und die untersuchten Stoffsysteme und Versuchsphasen im Vergleich zu den auf Basis der stationären Filtrationsintervalle berechneten Durchschnittspermeateleistungen (hellblaue Balken)

4.4 Nanofiltration

Mit Hilfe von Modellsystemen wurden die Betriebsparameter transmembrane Druckdifferenz und Überströmung auf das Filtrationsergebnis der Nanofiltration untersucht. Es wurde aus einer auf Literaturdaten aufbauenden Auswahl von 10 kommerziell erhältlichen Nanofiltrationsmembranen im Rahmen einer experimentellen Versuchsreihe die Membran DL der Firma GE Osmonics als der effektivste Membrantyp ausgewählt.

Weiterhin wurde anhand der Untersuchungen mit Klärschlammascheeluaten festgestellt, dass die Zusammensetzung des Feeds einen starken Einfluss auf das Filtrationsergebnis hatte. Daraufhin wurde dazu eine systematische Untersuchung mit Modellsystemen vorgenommen, die zeigte, dass die Konzentration an mehrwertigen Kationen in einer Lösung mit Phosphorkonzentrationen in der Größenordnung 0,1-7 g/L einen starken Einfluss auf die Permeation der Phosphorsäureionen und -moleküle durch die Membran hatte.

Anhand von Filtrationsversuchen mit unterschiedlichen realen Stoffsystemen wurde das Potential der Nanofiltration für eine Anwendung im Rahmen der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen abgeschätzt. Abb. 7 bis Abb. 9 zeigen Rückgewinnungsraten, die für die unterschiedlichen Stoffsysteme erreicht werden konnten. Es ist offensichtlich, dass ein entscheidender Zusammenhang zwischen Permeatausbeute und Rückgewinnungsquote besteht, da bei einer höheren Permeatausbeute eine geringere Menge an Retentat als Abfallstrom mit dem noch in ihm

befindlichen Phosphor aus dem System entfernt wird. Insgesamt kann gesagt werden, dass für Klärschlämme, die mit der Loprox vorbehandelt wurden, Rückgewinnungsraten von 65-90% erreichbar waren bei einer Permeatausbeute von 90 %.

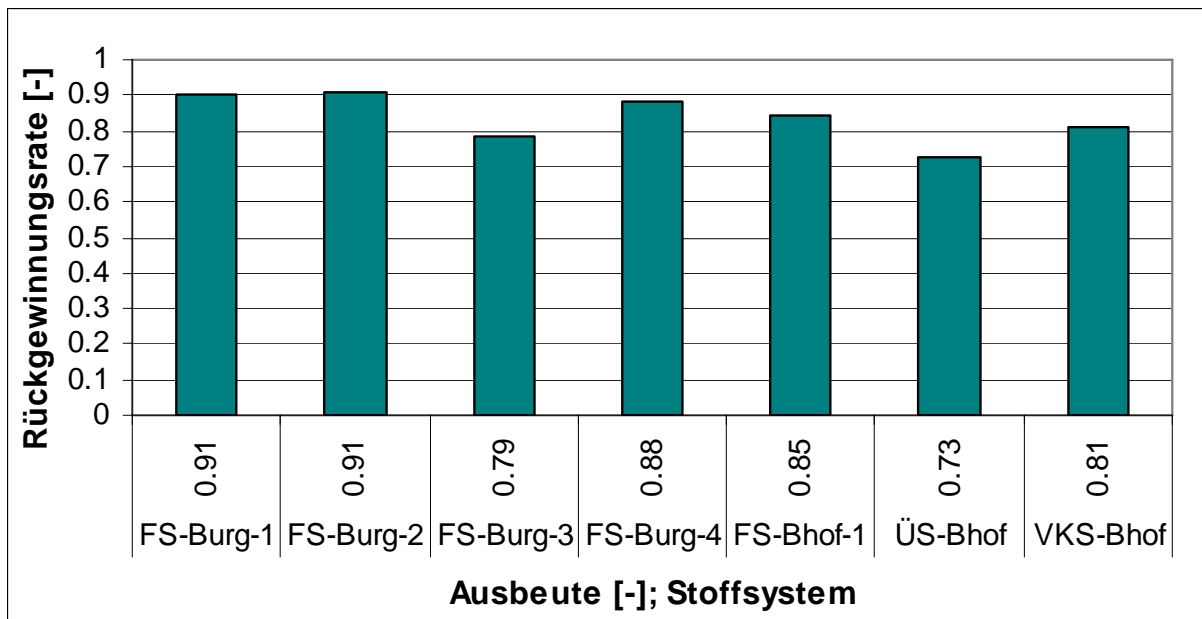


Abb. 7: Rückgewinnungsrate für die mit Loprox vorbehandelte Stoffsysteme FS-Burg-1 bis -4, FS-Bhof, ÜS-Bhof und VKS-Bhof abhängig unter Angabe der erreichten Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse)

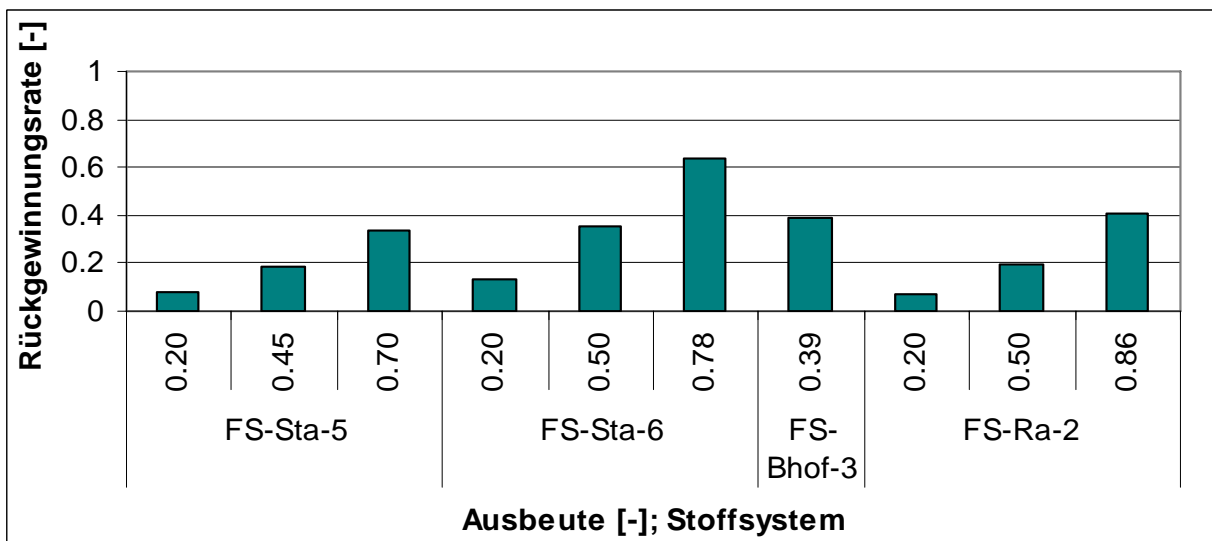


Abb. 8: Rückgewinnungsraten für Klärschlämme, die mit einer sauren Hydrolyse vorbehandelt wurden

Für eine Vorbehandlung mit einer Hydrolyse wurden mit 25-62% deutlich niedrigere Werte erreicht. Für Klärschlammmascheeluat als Ausgangssysteme hingen die Rückgewinnungsraten stark vom Aschetyp und der Verdünnung während der Elution ab und lagen bei 5-55% [Niewersch, 2009].

In allen Versuchsreihen konnte durch die Nanofiltration eine deutliche Reduzierung der Konzentration an mehrwertigen Kationen erreicht werden.

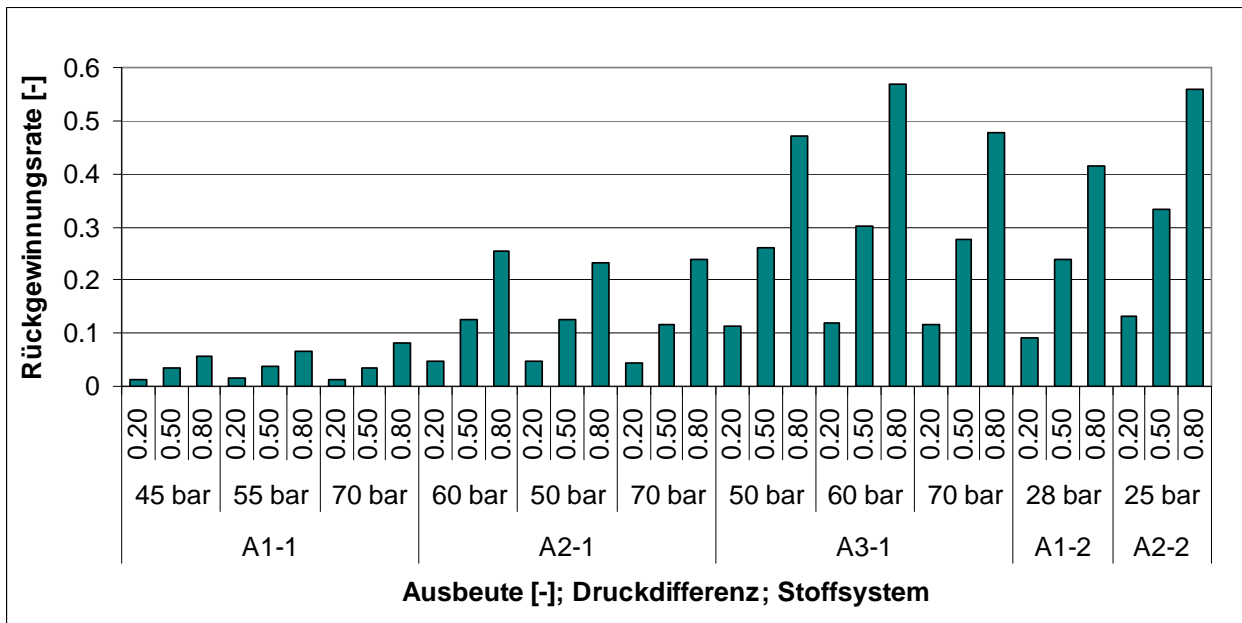


Abb. 9: Rückgewinnungsrate für Klärschlammascheeluete abhängig vom Druck und von der Permeatausbeute (Zahlen auf der x-Achse) [Niewersch, 2009]

4.5 MAP-Fällung

Die Ergebnisse der MAP-Fällung ergaben ein ähnliches Ergebnis zu Daten, die in der Literatur dokumentiert wurden und wiesen eine Fällquote für Phosphor von >80% nach, wenn ein N:P-Verhältnis größer als 3 vorlag (vergleiche Abb. 10 und Abb. 11).

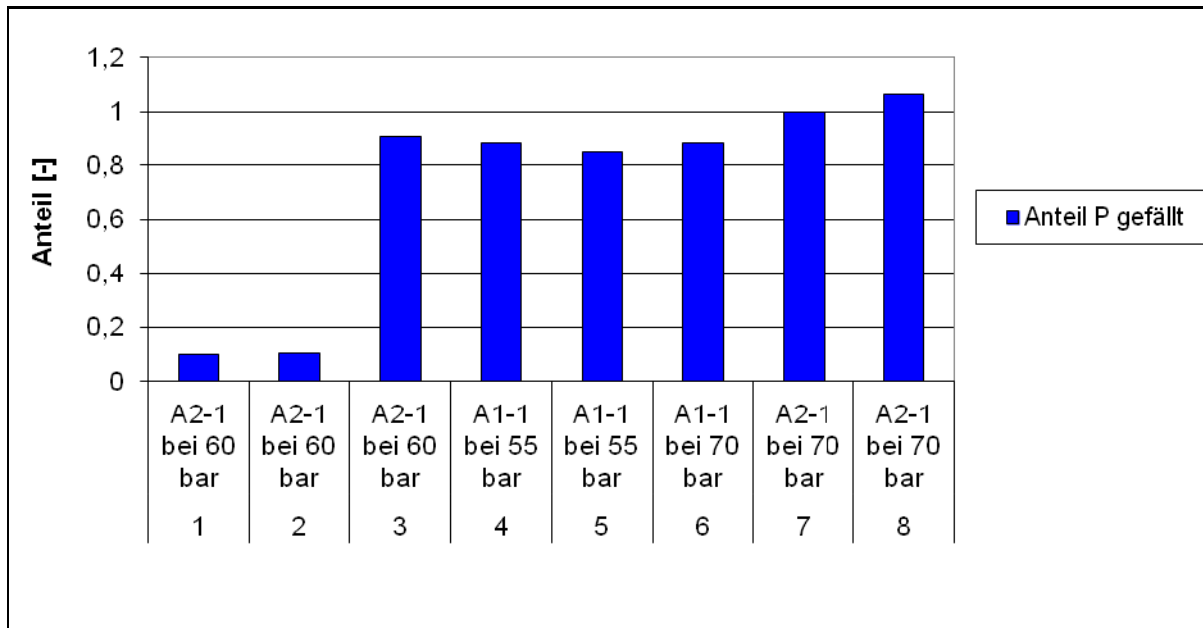


Abb. 10: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit den Klärschlamm-
ascheeluat A1-1 und A2-1 als Basis

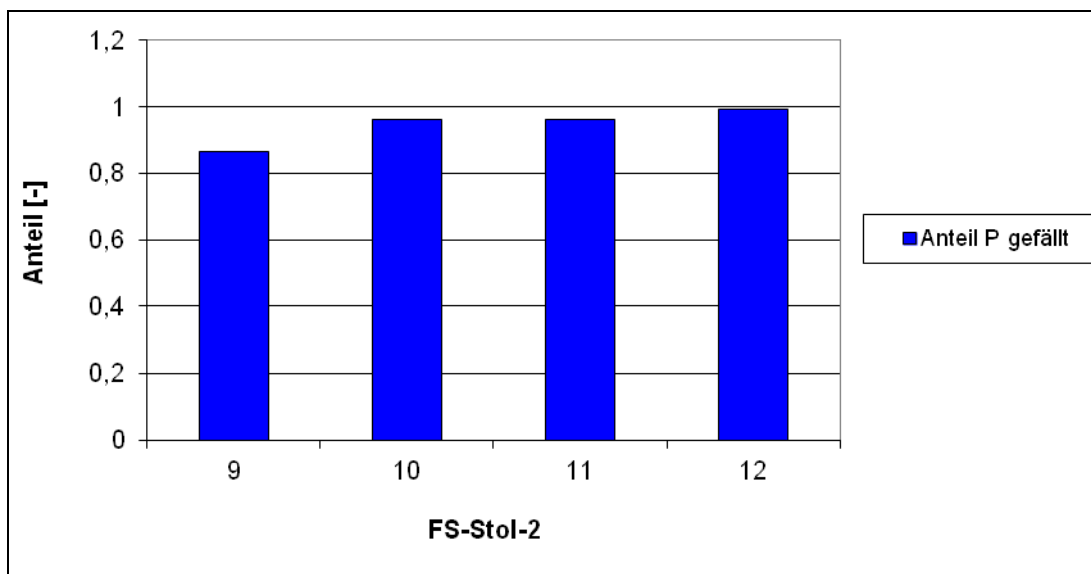


Abb. 11: Verhältnis aus gefälltem Phosphor und in der Ausgangslösung vorhandenem Phosphor für Fällexperimente mit dem durch die
Loprox vorbehandelten Klärschlamm FS-Stol-2 als Basis

5 Bilanzierungen und Kosten

5.1 Massenbilanzen für die PHOXNAN-Verfahren (BTS)

Für beide Prozesse (ursprüngliches und alternatives PHOXNAN-Verfahren) wurden Massenbilanzen für eine Beispielanlage mit 100 000 EW aufgestellt. Der spezifische TS-Anfall wurde hierbei mit 50 g/(E*d) angenommen, woraus sich eine TS-Fracht von 208 kg/h ergab.

Die Phosphor-Zulaufmengen wurden mit 24 mg/g(TS) bzw. 5 kg/h angesetzt.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 51 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,67 kg/h im Produkt (z. B. in gefällttem Struvit)

1,23 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)

1,22 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Für das alternative PHOXNAN-Verfahren ergab sich eine Rückgewinnungsrate von 54 %, wobei der Verbleib der Phosphorfracht wie folgt war:

2,72 kg/h im Produkt (z. B. in gefällttem Struvit)

1,26 kg/h im NF-Retentat (Ausfällung mit den Schwermetallen bzw. Rückführung in den Faulturm)

1,07 kg/h im Filterkuchen des Rest-Feststoffs der LOPROX

Bedingt durch die nicht vollständige Phosphorrücklösung in der LOPROX und den gegenüber den ursprünglichen Erwartungen relativ hohen Phosphorrückhalt in der Nanofiltrationsstufe ergeben sich für die für PHOXNAN-Verfahren somit niedrigere Rückgewinnungspotenziale als erwartet. Sie bewegen sich aber durchaus im Rahmen konkurrierender Verfahren. Vor dem Hintergrund, dass mit dem PHOXNAN-Verfahren eine Optimierung auch der anderen Aspekte der Klärschlamm Entsorgung erreicht wird, erscheinen die PHOXNAN-Verfahren damit immer noch äußerst vorteilhaft.

5.2 Kostenschätzungen

Für die beiden PHOXNAN-Verfahren wurde auf Basis der Beispielanlage mit 100 000 EW eine Grobkostenschätzung +/- 30 % erstellt. Sie basierte für die LOPROX- und Hydrolyseverfahren auf den technologischen Standards der chemischen Industrie. Mit Unterstützung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA) wurde die Kostenschätzung für das Gesamtverfahren dann an die Rahmenbedingungen und Standards der kommunalen Abwasserreinigung angepasst.

In Bezug auf die die Anlagengröße (100 000 EW) wurde der „worst case“ betrachtet, da der Markt für das Verfahren zunächst für größere Kläranlagen gesehen wird, mit entsprechend niedrigeren spezifischen Kosten.

Hinsichtlich Entsorgung des Rest-Feststoffs nach LOPROX wurde der best case angenommen (Deponierung).

Da Daten zum Fällprozess des P-Produkts nicht zur Verfügung standen, wurde der Erlös für den P-Dünger zu Null angesetzt und angenommen, dass er die Fällmittelkosten aufwiegt. Dies ist insbesondere gerechtfertigt, da dieser Prozessschritt nicht Kostenbestimmend ist.

„Battery limit“ der Kostenschätzung war der Ablauf des Nacheindickers.

Für das PHOXNAN-Verfahren ergaben sich Invest-Kosten von 3 Mio. €, für das alternative PHOXNAN-Verfahren solche von 3,5 Mio. €.

Die spezifischen Schlammmentsorgungskosten ab Ablauf Nacheindicker inkl. Transport liegen bei 357 bzw. 375 €/t(TS). Demgegenüber stehen Kosten der konventionellen Schlammmentsorgung von 365 €/t(TS), basierend auf 150 €/t(TS) Entwässerung, 35 €/t(TS) Transport und 180 €/t(TS) Mitverbrennung in Kohlekraftwerken [Pinnekamp und Beier, 2006; trendresearch, 2006].

Die spezif. Kosten für das PHOXNAN-Verfahren und das alternative PHOXNAN-Verfahren liegen damit im Bereich von denen einer konventionellen Klärschlammmentsorgung. Zu beachten ist allerdings, dass

- die in der Literatur angegebenen Kosten für die konventionelle Schlammmentsorgung erheblich schwanken (i. d. R. > 100 %), so dass ein Vergleich erschwert wird,
- eine gewisse Sensitivität der Kostenschätzung für die Nutzung der Abwärme bzw. des zusätzlich erzeugten Biogases gegeben ist, so dass die Kosten stark von den jeweiligen Rahmenbedingungen der Kläranlage abhängen.

Mit den dargestellten Kostendaten ergibt sich noch keine Kapitalrendite (ROI) die eine umfangreiche Umsetzung der PHOXNAN-Verfahren im Klärschlammmarkt erwarten lässt. Insgesamt ist aber vor dem Hintergrund von

- zu erwartenden Steigerungen der Klärschlammmentsorgungskosten
- höherer Wirtschaftlichkeit von größeren Anlagen
- zu erwartender politischer Anreize zur Ressourcenrückgewinnung

künftig von einem eindeutigen Markt für die PHOXNAN-Verfahren auszugehen.

Im Rahmen einer standardisierten Kostenbetrachtung für verschiedene Phosphorrückgewinnungsverfahren errechneten Everding und Pinnekamp [2011] aus den oben dargestellten Daten spezifische Kosten von 1,5 €/kg P (unter Berücksichtigung der wegfallenden Entwässerungs- und Entsorgungskosten). Dies liegt bereits im Bereich der Kosten für mineralischen Dünger, beinhaltet jedoch eine hohe Sensitivität gegenüber den angenommenen Kosten für die Entwässerung.

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen wurde durch das IVT eine separate Kosteneinschätzung vorgenommen. Es handelt sich dabei um die Elution von Klärschlammaschen mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und

Wasser, einer Feststoffabtrennung mittels Ultrafiltration und der Einsatz der Nanofiltration als Separationsstufe.

Die Kostenanalyse basiert auf Versuchsdaten, die im Labormaßstab in Kooperation mit der TU Darmstadt [Niewersch, 2009] erzielt wurden, und einer Reihe vereinfachender Annahmen und dient daher lediglich einer ersten Abschätzung der Größenordnung zu erwartender Kosten für eine Phosphorrückgewinnung.

Als Kostenfaktoren werden die Membranfläche der Ultrafiltration bzw. Nanofiltration, die Pumpenenergie für beide Membranstufen und die Kosten für die Schwefelsäure miteinbezogen. Außerdem werden die Anlagenkosten mit Hilfe eines Langefaktors von 5 mit den Membrankosten als Basis berücksichtigt. Für die Membrankosten wurde ein Wert von 55 €/m² für die Nanofiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 2 a angenommen [Meier, 2005] sowie 700 €/m² für keramische Ultrafiltrationsmembranen bei einer Lebensdauer von 15 a [Müller, 2008]. Für die Berechnung der Energiekosten wurde ein Energiepreis von 0,15 €/kWh angenommen.

Für den Zeitraum 2006-2009 wurden relativ große Schwankungen des Schwefelsäurepreises im Bereich 52-293 €/t ermittelt. Da in dem vorliegenden Fall auch der Einsatz von Schwefelsäure, die als Nebenprodukt anfällt, in Frage kommt, ist voraussichtlich ein deutlich niedrigerer Schwefelpreis in der Größenordnung 60 €/t realisierbar.

Aufgrund der großen Schwankung des Schwefelsäurepreises und entscheidenden Rolle wurde die gesamte Kostenanalyse in Abhängigkeit vom Schwefelsäurepreis durchgeführt (Abb. 12). Der gelb markierte Bereich stellt den für 2009 zu erwartenden Bereich da, der etwa 216 €/t_{Schwefelsäure} bzw. 60 €/t_{Schwefelsäure} entspricht. Demnach liegen die Kosten zwischen 6 und 58 €/kg_P bzw. 2-13 €/kg_P, die kosteneffektivste der getesteten Varianten war das Stoffsystem A2-2.

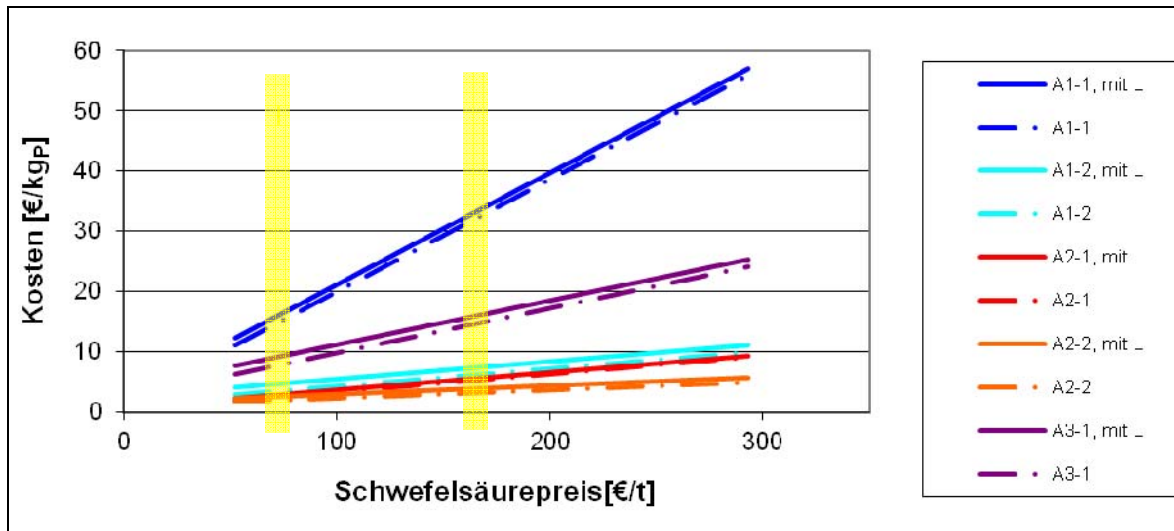


Abb. 12: Ergebnis der Kostenanalyse für die Gewinnung von Phosphor mittels Ultrafiltration und Nanofiltration nach Elution von Klärschlammaschen für die Stoffsysteme A1-1 (45 bar), A2-1 (50 bar), A3-1 (50 bar), A1-2 und A2-2 abhängig vom Schwefelsäurepreis.

6 Fazit und Ausblick

Ziel der Arbeiten war es, nachzuweisen, dass ein Hybridverfahren aus LOPROX und P-Separation durch Nanofiltration im Sauren in der Lage ist, die Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen aus Klärschlamm technisch und im Zuge schwindender geogener P-Vorräte zukünftig auch ökonomisch zu realisieren.

Grundlegender Ansatz hierbei war, dass eine ökonomisch und ökologisch tragfähige P-Rückgewinnung nicht durch ein additives Verfahren möglich ist, sondern nur durch ein integriertes Verfahren, welches Synergismen mit den anderen Zielen der Klärschlammbehandlung und -entsorgung nutzt.

Es wurde gezeigt, dass dieses Ziel mit dem PHOXNAN oder dem alternativen PHOXNAN-Verfahren erreicht werden kann. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass das PHOXNAN-Verfahren nicht universell auf alle Klärschlämme anwendbar ist, sondern die Verfahrensführung auf die jeweiligen Kläranlagen- oder Klärschlammcharakteristika angepasst werden muss.

In Bezug auf die ökologische Vorteilhaftigkeit zeigte Fehrenbach [2010] in einer ökobilanziellen Betrachtung, dass durch das PHOXNAN-Verfahren eine erhebliche Minderung der CO₂-Äquivalente gegenüber einer Monoverbrennung des Klärschlammes erzielt wird.

Für Klärschlämme, die in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden, kann eine Phosphorrückgewinnung mittels Nanofiltration der Asche-Eluate erfolgen.

7 Danksagung

Eine der Autoren möchte sich sehr für die Kooperation mit der TU Darmstadt zur Untersuchung der Klärschlammaschen bedanken.

Literatur

ATV-Arbeitsbericht „Endokrin wirksame Substanzen“, KA 49 (11), S. 1572-1577 (2002)

ATV-Arbeitsbericht „Phosphorrückgewinnung“, KA 50 (6), S. 805-814 (2003)

Blöcher C., Koh C. N., Meier J., Melin T.: Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxidation und Nanofiltration. Schriftenreihe WAR 167, 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik – Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 199-208 (2005)

DWA: „Stand der Klärschlammbehandlung und –entsorgung in Deutschland. Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003.“ (2005)

Everding W. und Pinnekamp J.: Kostenabschätzung von ausgewählten Phosphorrückgewinnungsverfahren. In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Band 228. Hrsg.: Prof. J. Pinnekamp, Aachen. ISBN 978-3-938996-34-8 (2011)

Fehrenbach H.: Ausgewählte Verfahren zur Phosphorrückgewinnung – Ökobilanzielle Betrachtung. 43. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, Essen, 38/1-13 (2010)

Meier J.: Interner Bericht (vertraulich) zur Untersuchung der Eignung von Nanofiltrationsmembranen zur Separation von Metallionen aus Phosphorsäure. (2005)

Montag D., Everding W., Pinnekamp J.: Stand und Perspektiven der Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm. 43. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, Essen, 36/1-17 (2010)

Müller U: Einsatzmöglichkeiten keramischer Membranen bei der Wasseraufbereitung, in: Forum Wasseraufbereitung 2008, Karlsruhe (2008)

Niewersch C., Petzet S., Henkel J., Wintgens T., Melin T., Cornel P.: Phosphorus recovery from eluated sewage sludge ashes by nanofiltration. International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver (2009)

Pinnekamp J., Beier S.: Kostenstruktur verschiedener Entsorgungsverfahren. Tagungsband zum Symposium "Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme. Aachen, 363 (2006)

Spitznagel M: Bund/Länderstrategie zur nachhaltigen Phosphor-Nutzung – Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und weiteren Stoffen. 44. Essener Tagung für Wasser und Abfallwirtschaft, Aachen, 43/1-9 (2011)

Ternes, T. A.: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32 (11), 3245-3260 (1998)

trendresearch: Klärschlamm Entsorgungspreise steigen bis 2020 auf 50 bis 64 €. EUWID 36/2006, 23 (2006)

Anschrift der Verfasser:

Dr.-Ing. Christoph Blöcher
Currenta GmbH & Co OHG
Geb. 4242
51368 Leverkusen
E-Mail: christoph.bloecher@currenta.de
(vormals Bayer Technology Services GmbH, 51368 Leverkusen)

Dipl.-Ing. Claudia Niewersch
AVT - Aachener Verfahrenstechnik, RWTH Aachen
Turmstrasse 46
52056 Aachen
E-Mail: claudia.niewersch@avt.rwth-aachen.de