

5. BMBF-Verbundprojekt ProPhos: Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung

Sebastian Petzet, Peter Cornel, Darmstadt
 Meike Beier, Karl-Heinz Rosenwinkel, Ron Pikula, Volker Sperlich, Hannover
 Anke Ehbrecht, Dirk Patzig, Silke Schönauer, Rainer Schuhmann, Karlsruhe

1 Einleitung

Das gemeinsam von der Technischen Universität Darmstadt (IWAR, Projektkoordination), der Leibniz Universität Hannover (ISAH) und Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) bearbeitete BMBF-Projekt PROPHOS (Laufzeit von September 2006 bis März 2010) hatte das Ziel, alle Teilsysteme der kommunalen Abwasserreinigung (Wasser, Klärschlamm und Klärschlamm-asche) detailliert im Hinblick auf eine effiziente und nachhaltige Phosphorrückgewinnung zu untersuchen und die dazu notwendigen Prozessschritte für den jeweiligen Anwendungsbereich zu optimieren.

Hierbei wurden sowohl Rückgewinnungsverfahren für Phosphor (P) aus unterschiedlichen Abwasserströmen als auch entlang der vollständigen Klärschlammbehandlungskette inklusive einer thermischen Klärschlammbehandlung betrachtet. Abb. 1 zeigt mögliche Ansatzpunkte für P-Rückgewinnungsverfahren bei der Abwasserbehandlung, welche grundsätzlich in Verfahren aus der wässrigen Phase (A, B, C und D), Klärschlamm (1-5) und den Rückständen der thermischen Klärschlammbehandlung (6) unterteilt werden können.

Die Studie gliederte sich in zwei Teile: Im Rahmen der **Teilstudie A „Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase“** (ISAH Hannover, KIT) wurden die Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus der **wässrigen Phase** untersucht (A, B, C in Abb. 1). Die **Teilstudie A** untergliederte sich wiederum in die zwei Teilprojekte: **Teilprojekt 1 „Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung“** (Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover (ISAH)) und **Teilprojekt 2 „Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser - Kristallisation im Pilotmaßstab“** (Kompetenzzentrum für Materialfeuchte, KIT Campus Süd).

Im Rahmen der **Teilstudie B „Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammverwertung“** (Institut IWAR TU-Darmstadt) wurden P-Rückgewinnungsverfahren für Klärschlamm und Klärschlamm-aschen (KSA) untersucht (1 - 6 in Abb. 1).

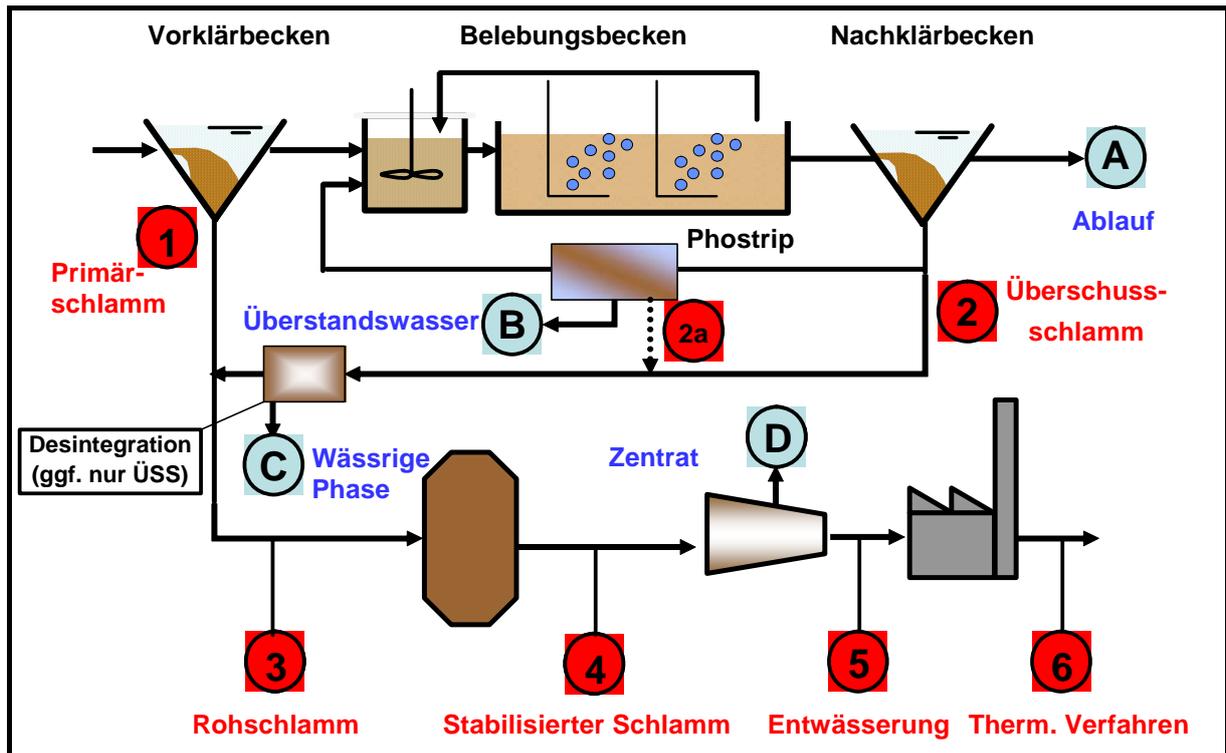


Abb. 1: Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Asche einer kommunalen Kläranlage

2 Teilstudie A, Teilprojekt A 1 „Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung“ (Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz Universität Hannover (ISAH))

2.1 Zielsetzung und Zusammenfassung

Ziel des Teilprojektes A1 zur Rückgewinnung von P aus der wässrigen Phase war es, durch Literaturrecherche, labor- und halbtechnische Versuche unterstützt durch Messungen auf großtechnischen Anlagen das P-Rückgewinnungspotenzial aus der wässrigen Phase kommunaler Anlagen mit biologischer P-Elimination zu ermitteln sowie Optimierungspotentiale für diesen Rückgewinnungspfad aufzuzeigen. Verfahrenstechnisch sollte die Fällung über MAP bewertet werden sowie verschiedene Desintegrationsverfahren. Ergänzt werden diese messtechnisch dominierten Untersuchungen durch den Aufbau eines verfahrensstufenübergreifenden Rechenmodells, dass es erlaubt die verschiedenen P-Fractionen in Abhängigkeit der Betriebsweise der Anlage abzuschätzen und somit die Auswahl und Bewertung der Verfahrenspotentiale unterstützt. Insbesondere durch die Ergebnisse der Untersuchungen des Verfahrensschrittes „Erhöhung der P-Konzentration“ (durch Optimierung der Rücklösung und Freisetzung auf Anlagen mit einer erhöhten biologischen P-Elimination (Bio-P) sowie durch die Desintegrationsverfahren) werden wichtige Information bereitgestellt, um Betreibern von Kläranlagen bei der Auswahl des Rückgewinnungsverfahrens und den optimalen Einsatzort zu unterstützen.

2.2 Rücklösung von Phosphor auf Bio-P Anlagen

Zur Erhöhung des P-Rückgewinnungspotenzials aus der wässrigen Phase wurden verschiedene Schlammströme in Bezug auf die Zusammenhänge zwischen Substratmenge, -qualität und Kontaktzeit auf Rücklösegeschwindigkeit und -menge untersucht. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch Messungen auf großtechnischen Anlagen mit biologischer P-Elimination im Haupt- und Nebenstrom. Neben der Bilanzierung der P-Ströme erfolgte eine umfangreiche kontinuierliche Datenaufnahme im Sommer- und Winterbetrieb, um so dynamische Einflüsse auf das Rücklöse- und Speicherungsverhalten zu ermitteln.

Für die Bewertung der Versuche wurde zum einen die absolut erzielte Phosphatkonzentration bestimmt, da sie die maßgebende Eingangsgröße für den Wirkungsgrad der nachfolgenden Fällungsstufe darstellt. Als zweites wurde zur Bewertung der Güte der Rücklösung der „Anteil rückgelöst an rücklösbar“ betrachtet. Beide Größen wurden in den Versuchen ebenso wie die Rücklöserate als maßgebende Größe für die Dimensionierung der Rücklösebecken für verschiedene Randbedingungen ermittelt.

Die labortechnischen Rücklöseversuche zeigten, dass in der Regel nach ca. 2,5 h 80% der rücklösaren Menge an Orthophosphat zurückgelöst waren. Nach fünf bis sechs Stunden konnte keine Rücklösung mehr beobachtet werden. Die Rücklösegeschwindigkeit kann als Monod-Term dargestellt werden mit einem Maximum des rücklösaren Anteils von 100% und einer Halbwertkonstanten bei 50% des rücklösaren Anteils von $t(x_{T,50})$. Da zusätzlich eine Beeinflussung der Rücklösegeschwindigkeit durch z.B. die Höhe des Phosphatspeichers festgestellt wurde, ist $t(x_{T,50})$ schlammspezifisch zu ermitteln. Für die untersuchten Kläranlagen Hildesheim und Husum ergaben sich die folgenden Werte:

$$x(t) = 100 * \frac{t}{t(x_{T,50}) + t} \text{ mit } t(x_{T,50}) = 70 \text{ min.} \quad (\text{Hildesheim})$$

$$x(t) = 100 * \frac{t}{t(x_{T,50}) + t} \text{ mit } t(x_{T,50}) = 50 \text{ min.} \quad (\text{Husum})$$

Die ermittelten Rücklöseraten lagen je nach Substrat zwischen 5 und 25 mg P/(gTS*h), wobei neben der Substratart und -menge auch der „Füllungsgrad“ des Phosphatspeichers einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit hat. Der Zusammenhang Rücklöserate in Abhängigkeit des „relativen Luxury-Uptakes“ ist linear. In den Laborversuchen konnten für den Versuchsabschnitt mit hoher Substrat- und Speicherverfügbarkeit maximale P-Rücklöseraten von 25,7 mg P/(gTS*h) erreicht werden. Nach etwa einer Stunde wird die P-Rücklösung verlangsamt und eine deutlich reduzierte Rücklöserate von etwa 5,9 mg P/(gTS*h) stellt sich ein.

Der aus vorherigen Untersuchungen und der Literatur bekannte Zusammenhang zwischen Substratangebot und Phosphatrücklösung wurde bestätigt und weiter differenziert:

- Der Substratverbrauch bei den Rücklöseversuchen variierte zwischen 0,8 und 2,7 mg CSB um 1 mg PO₄-P zurück zu lösen.

- Das im kommunalen Abwasser enthaltene Angebot an leicht abbaubarem CSB (ca. 10 % des Zulauf-CSB) reicht aus, um die für die Aufrechterhaltung der Bio-P notwendigen Wachstumsvorteile zu generieren.
- Zur Induzierung der vollständigen Rücklösung z.B. im Nebenstromverfahren und/oder vor der Faulung kann sowohl externes Substrat verwendet werden (Acetat, Glycol etc.) als auch internes Substrat. Versuche mit versäuertem Primärschlamm ergaben gute Ergebnisse. Bei Einsatz von leicht abbaubaren organischen Säuren kann für den Substratverbrauch der untere ermittelte Wert angesetzt werden.
- Ein Abgleich der ermittelten Substratverbräuche mit den im Rahmen der Modellierung verwendeten Werten (ASM 3 Modell) zeigt eine gute Übereinstimmung. Der aus der Kalibrierung des Modells (Rieger et al., 2001) ermittelte Ertragskoeffizient (Phosphatrücklösung/Substrataufnahme) liegt bei 0,35 gP/gCSB. Dies stimmt auch gut mit den Werten aus dem ASM 2d (0,4 gP/gCSB) und anderen Literaturwerten überein. Setzt man die im Rahmen des Projektes gemessenen Substratverbräuche von 1,2-2,7 mgCSB/mgP in Vergleich zu dem Ertragskoeffizienten aus dem Modell so ergeben sich hieraus Vergleichswerte zwischen 0,87 und 0,33 gP/gCSB.

2.3 Verfahrensoptimierung von Bio-P Anlagen im Hinblick auf den Einsatz von Rückgewinnungsverfahren

Die durchgeführten großtechnischen Evaluierungsmessungen zeigten, dass die Schwankungen der Phosphatfracht des Schlammes über den Jahres- und Tagesverlauf sehr gering sind. Die zusätzlich eingelagerte P-Fracht und damit auch das anlagenspezifische Rückgewinnungspotential aus der wässrigen Phase wird allein über das CSB/P-Verhältnis festgelegt und kann über die Monatsmittelwerte im Zulauf rechnerisch bestimmt werden. Bei einem durchschnittlichen Schlammalter von 10 d ergibt sich ein rechnerischer P-Gehalt von 5 bis max. 6,5 % P von oTR. Die Messungen auf den großtechnischen Anlagen (ohne Husum aufgrund des nicht repräsentativen hohen C/P-Verhältnis) ergaben im Mittel einen Wert von 6 – 6,5% P von oTR und bestätigen die Bemessungsansätze.

Der aufgenommene Zeitverlauf der Rücklösung sowie die großtechnischen Messungen zeigen deutlich, dass für die Dimensionierung der Rücklösebecken nicht die Aufenthaltszeit des Schlammwassergemisches maßgebend ist, sondern das anaerobe Schlammalter anzusetzen ist. Es konnte weiter gezeigt werden, dass es nicht notwendig ist, den gesamten Rücklaufschlamm der Rücklösung zuzuführen, um eine biologisch vermehrte P-Einlagerung zu etablieren. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die zusätzliche P-Speicherungskapazität der Biomasse auch über längere Zeiträume (mehrere Monate) ohne gezielte Unterstützung der biologischen P-Elimination erhalten bleibt.

Die über den Tagesverlauf rückgelöste Phosphatkonzentration unterliegt in direkter Korrelation zu den Substrat-Zulaufbedingungen erheblichen Tagesschwankungen (von 20 mg/L bis 45 mg/L). Für eine im Hauptstrom der Anlage installierte Rückge-

winnung haben diese Schwankungen eine deutliche Reduzierung des Wirkungsgrades zur Folge. Ohne zusätzliche Stützung des Substratangebotes könnten damit von den über das Verfahren „Rücklösung - Fällung“ maximal rückgewinnbaren 35% nur etwa 50% mobilisiert werden. Der Einfluss der CSB-Schwankungen auf die Rücklösung ist in den Sommermonaten bei hoher Wassertemperatur geringer. Wahrscheinlich kompensieren die aufgrund der erhöhten Temperatur steigenden Umsatzgeschwindigkeiten das zeitweise limitierte Substratangebot.

Neben der rücklösbaeren P-Fracht ist im Hinblick auf die für eine Rückgewinnung anschließend einzusetzenden Fällungsverfahren ebenfalls die erreichbare Phosphatkonzentration von Bedeutung. Die Untersuchungen an den großtechnischen Anlagen sowie ein halbtechnischer Versuchsbetrieb über 6 Monate zeigte, dass die im Hauptstrom erreichbaren Phosphatkonzentrationen durch Rücklösung im anaeroben Rücklösebecken mit maximal 50 mg/L nicht ausreichen, um eine Fällung ohne erheblichen Chemikalienbedarf umzusetzen (pH-Wert-Anhebung notwendig).

Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsverfahren aus der wässrigen Phase (hohe Phosphatkonzentrationen und dadurch geringer Chemikalieneinsatz) auf Anlagen mit biologischer Phosphatelimination wurde der maschinell voreingedickte Überschussschlamm als günstigster Schlammstrom ermittelt. In den halbtechnischen Versuchen wurden Phosphatkonzentrationen von über 400 mg/L erreicht (rechnerisch ergeben sich Werte von über 600 mg/L), sodass sich aufgrund der Löslichkeitsgleichgewichte an dieser Stelle eine Fällung kostengünstig induzieren lässt, z.T. bereits spontan stattfindet. Bei der weiteren Verfahrensentwicklung ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der höheren TS-Gehalte keine einfache Fest-Flüssig-Trennung mehr möglich ist. Die Abtrennung der Produkte vom Schlamm ist damit verfahrenstechnisch besonders zu gestalten, vorstellbar ist hier z.B. der Einsatz von Anlagerungsfällung und dann den Einsatz von Siebung (siehe Teilstudie B, Kapitel 3) oder der Einsatz eines Hydrozyklon (im Pilotmaßstab erprobt für MAP-Fällung). Günstig auf den weiteren Verfahrensablauf wirkt sich die Anordnung vor der Faulung aus, da hier

- ein negativer Einfluss auf den Prozess der Bio-P auszuschließen ist.
- das Rückgewinnungspotenzial besonders hoch ist, da mindestens 90 % der Zulaufkraft an P konzentriert im Schlamm vorliegen.
- aufgrund der hohen TS-Gehalte die erzielbaren Phosphatkonzentrationen in der wässrigen Phase eine zusätzliche kostenintensive pH-Wert-Erhöhung unnötig machen.
- die notwendige Zugabe an leichtabbaubarem Substrat durch eine Vorversäuerung z.B. des Primärschlammes erreicht werden kann.
- das Substrat im Schlamm gespeichert, direkt der Faulung zugeführt wird und es hierdurch nicht zu einer Reduzierung der Faulgasausbeute durch Ausschleusen gut abbaubarer Organik kommt.

Zusätzlich vermindert man durch die vorgelagerte Ausschleusung der Phosphate die Gefahr einer unregelmäßigen MAP-Ausfällung und das Entwässerungsverhalten des Schlammes wird deutlich verbessert.

Zur weiteren verfahrenstechnischen Optimierung des Gesamtkonzeptes wurden im Rahmen des Teilprojektes A1 drei Desintegrationsverfahren im Hinblick auf ihre Potentiale zur Erhöhung der Phosphatkonzentration hin betrachtet. Ultraschall- und Hochdruckdesintegration wurden dabei auf großtechnischen Anlagen untersucht, die Elektrooxidation als Sonderverfahren im Labormaßstab.

- Die labortechnische Untersuchung der Elektrooxidation lieferte einen um Faktor 10 höheren Energiebedarf im Verhältnis zu den großtechnisch untersuchten Verfahren und erzielte nur einen Desintegrationsgrad von 10 %. Während des Versuches kam es zu einem deutlichen Temperaturanstieg, sodass der ermittelte Desintegrationsgrad ggf. hierdurch positiv beeinflusst wurde und nicht allein der Elektrooxidation zuzuordnen ist. Des Weiteren sind zurzeit keine weiteren technischen Entwicklungen auf dem Markt zu beobachten, die die Frage zur Elektrodenqualität und -gestaltung beantworten.
- Beide untersuchten großtechnischen Desintegrationsanlagen wurden mit dem Hauptziel der Schwimmschlammbekämpfung in einem niedrigen Energiebereich betrieben und erzielen dabei entsprechend nur einen Desintegrationsgrad von ca. 10 %, dies entspricht in den Untersuchungen ca. 120 mg PO₄-P/L. Hierfür war ein Energieeintrag von 15 – 20 Wh/L notwendig. Durch Erhöhung des Energieeintrages im Versuchsbetrieb konnten Konzentrationserhöhungen bis 200 mg PO₄-P/L gemessen werden, wobei die P-Freisetzung wie erwartet linear zum Desintegrationsgrad verlief. Im Vergleich dazu ergeben sich allein über die energetisch günstigere biologische Rücklösung des „luxury uptake“ bei beiden Anlagen weitaus höhere PO₄-P-Konzentrationen von in Winsen bis 620 mg/L und in Hildesheim bis 540 mg/L.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, ähnlich wie bei allen der Schlammbehandlung nach geschalteten Verfahren, auch bei der Desintegration die Freisetzung des physiologisch oder chemisch gebundenen P im Schlamm nur durch erheblichen Energie- und/oder Chemikalieneinsatz verwirklicht werden kann. Der Einsatz einer Desintegration zum Zweck der Erhöhung der P-Freisetzung ist aus energetischer Sicht nicht zu empfehlen.

2.4 Potentiale der MAP-Fällung als Rückgewinnungsverfahren von Phosphor aus der wässrigen Phase

Die Versuche zeigen, dass eine Phosphatkonzentration von unter 30 mg/l als Grenzwert für den Einsatz einer MAP-Fällung zur P-Rückgewinnung angesetzt werden kann. Selbst pH-Wert Erhöhungen auf 8,5 führen unter Anwesenheit von Ammonium und Magnesium bei diesen Konzentrationen nicht zu einer MAP-Bildung. Für den wirtschaftlichen Einsatz einer Phosphatabreicherung über eine MAP-Fällung sollten die Phosphatkonzentrationen im Rücklösebecken sogar deutlich über 200 mg/L liegen. Dies kann durch Verwendung eines aufkonzentrierten Schlammstroms, wie z.B. dem eingedickten Überschussschlamm, erreicht werden.

Weiter konnte gezeigt werden, dass die Einstellung eines pH-Wertes > 8 bis < 9 keine weitere MAP-Fällung auslöst. Stattdessen findet ab diesem pH-Wert vorwiegend eine Calciumfällung statt. Bei diesen pH-Werten konnten P-Ablaufkonzentrationen von < 10 mg/l erreicht werden.

Die hohen TS-Gehalte des eingedickten Überschussschlammes haben neben der positiven Wirkung der erreichbaren hohen Phosphatkonzentration eine leicht verzögernde Wirkung auf den Fällungsvorgang. Wesentlich für die Nutzung des Verfahrensansatzes ist die Stabilität und Wirtschaftlichkeit einer fest-flüssig Trennung (z.B. durch Tuchfilter oder Membran) bzw. die Güte der Abtrennung der MAP-Kristalle aus dem Schlammstrom z.B. mittels Hydrozyklon. Der 6-monatige Versuchsanlagenbetrieb zeigte, dass es bezüglich der Handhabung des Schlammes bei ausreichender Auslegung der Rührwerke keine Betriebsprobleme z.B. durch Ablagerungen gab.

Eine Bilanzierung der Stoffströme Ammonium, Magnesium und P ergab, dass zwar proportional zu der rückgelösten Menge an P ein Anteil an Magnesium freigesetzt wird, dieser für eine vollständige Bindung der freigesetzten P-Fracht aber nicht ausreicht. Für eine möglichst vollständige Rückgewinnung muss Magnesium dosiert werden. Das für die MAP-Bildung notwendige Ammonium kann durch eine Teilrückführung von Schlammwasser dem Prozess kostengünstig zur Verfügung gestellt werden.

2.5 Aufbau eines Basismodells zur Unterstützung bei der Verfahrensauswahl

Ein Arbeitspunkt des Teilprojektes A beinhaltet die Bewertung verschiedener Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase. Neben der verfahrenstechnischen Bewertung, die unabhängig vom Einsatzort und anlagenspezifischen Randbedingung erfolgen kann, wie die Beurteilung von Strom- und Betriebsmittelverbrauch, Wirkungsgrad und Betriebsstabilität, ergibt sich im Hinblick auf die Bewertung des Rückgewinnungspotentials insgesamt die Notwendigkeit der Ermittlung des je nach Betriebsweise der Gesamtanlage optimalen Einsatzortes eines Moduls. Hierzu ist es ebenso notwendig die je nach Zulaufverhältnissen zu erwartende P-Fracht zu ermitteln, wie die Berechnung der sich je nach Betriebsweise ergebenden Phosphatkonzentrationen in der wässrigen Phase an verschiedenen potentiellen Stellen der Anlage, als maßgebend beeinflussende Größe für den Wirkungsgrad und Betriebsweise der einzusetzenden Fällverfahren.

Während sich die mittleren Phosphatfrachten durch einfache Bilanzrechnungen abschätzen lassen ist dies für die sich einstellende Phosphatkonzentrationen an verschiedenen Stellen einer Kläranlage nur noch durch eine modelltechnische Abbildung des Gesamtsystems möglich. Aufbauend auf den vorhandenen Modellen der einzelnen Teilprozesse (Belebung, Faulung, Absetzbecken etc.) erfolgte für die Erstellung des Decision-Support-Modells „Phosphorrückgewinnung“ folgende Weiterentwicklung/Erweiterung, um die oben beschriebene Fragestellung bearbeiten zu können:

- die Verknüpfung der verschiedenen Anlagenbereiche wie Zulauf, Vorklärung, Biologie, Eindickung, Faulung, Entwässerung zu einem durchgängigen Gesamtsystem durch eine eindeutige Schnittstellendefinition.
- Die Erweiterung der vorhandenen Modell-P-Fraktionen (P_{ges} und PO₄-P) um die für die Verfolgung von Rücklösung und Freisetzung notwendigen Fraktion Pluxury-uptake und Pphysiologisch sowie die eindeutige Definition der P-Fraktionen und deren Verschiebungen innerhalb der Prozess-Module.
- Für die Abbildung der anaeroben Schlammstabilisierung ist es notwendig, die unterschiedlichen Zusammensetzungen von Primär- und Sekundärschlamm im Modell abzubilden. Dafür wurde eine mineralische Fraktion in die Modelle integriert, die es ermöglicht, die unterschiedlichen anorganischen Anteile der Schlämme zu erfassen.
- Die Anwendung der Modellsysteme im Bereich der P-Rückgewinnung macht es des Weiteren erforderlich, die Rücklöse- und Refixierungsprozesse innerhalb der Faulung abzubilden. Die grundsätzlichen Zusammenhänge sind hinreichend bekannt, allerdings ergibt sich aus den parallel ablaufenden Prozessen die Problematik, dass keine Messungen der einzelnen Umsatzraten möglich sind. Hierfür könnten Modelle wichtige Informationen liefern. Für die Prozesse innerhalb der Faulung wurden in zahlreichen Untersuchungen bereits Modellansätze formuliert, allerdings scheitert die direkte Implementierung an dem Umfang der Anaerobmodelle. Um dennoch die Prozesse abbilden zu können, wurde eine Möglichkeit zur externen, parallelen Kopplung entwickelt, die es erlaubt, beigestellt Modelle zu nutzen. Beispielhaft erfolgte die Umsetzung der Vorgehensweise anhand von zwei Ansätzen aus der Literatur.
- Entwicklung einer Systematik zum Aufbau, Beschreibung und Einbindung verfahrenstechnischer Anlagen in das Bewertungsmodell. Hierzu wurden Aggregat-Module aufgebaut, die zum einen die Übertragungs- bzw. Umwandlungsfunktionen der verschiedenen Parameter des Schnittstellenvektors enthalten und zum anderen mit spezifischen Kosten- und Verbrauchsdaten verknüpft werden können, sodass neben der Aufstellung der P-Bilanz z.B. auch eine Kosten- und Energiebilanz möglich ist.

Die Zusammenführung der Einzelbilanzräume erfolgte beispielhaft für eine großtechnische Kläranlage (KA Hildesheim). Die erzielten Ergebnisse zeigen mit veröffentlichten Standardannahmen eine gute Übereinstimmung. Es konnte weiter gezeigt werden, dass sich die Bilanzen bis auf kleine Reste schließen lassen. Daher kann das Modell für weitere Betrachtungen als ausreichend genau angesehen werden.

3 Teilstudie A, Teilprojekt 2 „Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser - Kristallisation im Pilotmaßstab“ (Kompetenzzentrum für Materialfeuchte, KIT Campus Süd).

3.1 Zielsetzung

Das Ziel des Teilprojektes A2 zur Rückgewinnung von P aus der wässrigen Phase war, im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zum einen die gelöste P-Konzentration zu maximieren, zum anderen die P-Abtrennung mittels Kristallisation verfahrenstechnisch zu optimieren. Beim P-RoC-Kristallisationsverfahren (Phosphorus Recovery from waste- and process water by Crystallisation) wachsen Ca-Phosphat-Verbindungen auf der Oberfläche von Festkörpern (wie z. B. Calcium-Silicat-Hydrat = CSH) auf, da fast alle Abwässer an Ca-Phosphaten zwar stark übersättigt sind, jedoch die direkte Fällung ohne Zugabe von Kristallisationskeimen ausbleibt. Kosten- und chemikalienintensive Einstellungen des pH-Werts, eine Vorabentfernung von Carbonat und eine Aufsalzung des Wassers entfallen dadurch.

3.2 Material und Methoden

Als Kristallisationsmaterial wurde ein geeignetes CSH-Substrat mit geringer Hintergrundbelastung an Schwermetallen in zwei unterschiedlichen Körnungen ausgewählt. Durch inkongruentes Lösungsverhalten der CSH-Partikel kommt es zur Ausbildung eines Mikromilieus um das Einzelkorn, das die Neubildung von Calcium-Phosphat-Phasen durch Kristallisations- und/oder Fällungsreaktion begünstigt (Berg, 2005). In Abb. 2 ist der Reaktionsmechanismus schematisch dargestellt. Die Vorteile des CSH-Materials sind in einer hohen Effizienz im Hinblick auf die P-Entfernung aus dem Abwasser und dem Verzicht auf Zugabe weiterer Chemikalien begründet.

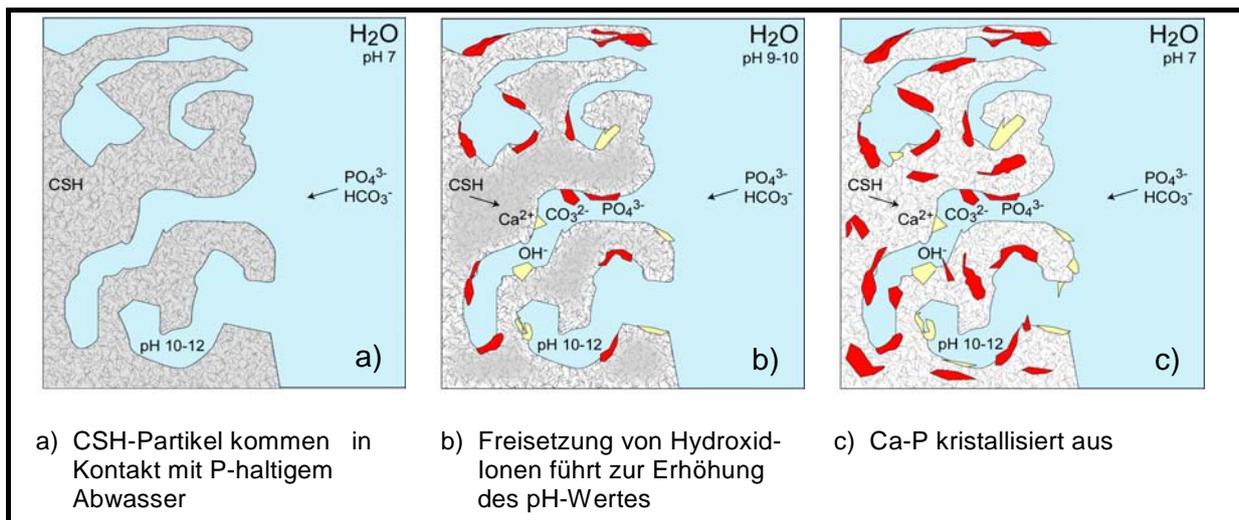


Abb. 2: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der Kristallisation von Ca-P an reaktivem CSH-Substrat (einzelne Reaktionsschritte in a, b, c dargestellt)

Im Rahmen der Arbeiten wurde ein gestuftes Vorgehen entwickelt: Kurzzeitversuche im Labormaßstab geben Auskunft über die Reaktionskinetik hinsichtlich der P-Elimination eines Abwassers. Dabei stellen die Laborversuche einen Einmal-Batch dar, in dem je nach Qualität des zu behandelnden Abwassers unterschiedliche Mengen an reaktivem Substrat eingesetzt wurden. Hierzu wurden je 5 L Abwasser über 24 h mit dem reaktiven Substrat in Kontakt gebracht, über die Zeit beprobt und analysiert. Langzeitversuche geben durch den batchweisen Kontakt von Abwasser (Reaktionsvolumen 80 L) mit einer festen Menge an reaktivem Substrat Auskunft über die Effizienz der P-Elimination über die Zeit und die Qualität des generierten Produktes. Zur Untersuchung der Effizienz von Verfahren wurden zum Vergleich sowohl Rührreaktorversuche als auch Schwebebettversuche durchgeführt.

Die Optimierung der P-Rücklösung aus Schlamm wurde anhand einer Elektroimpulsbehandlung im Labormaßstab durchgeführt, welche auf dem Prinzip der Elektroporation beruht. Durch Elektroporation kommt es zur Zerstörung des Zellverbundes und somit zur Freisetzung von intrazellulären Polyphosphaten, die nach der Freisetzung in die wässrige Phase zur Kristallisation zur Verfügung stehen. Dazu wurden im Überstand der wässrigen Proben die P-Konzentrationen von elektroporierten Proben unterschiedlicher Rührzeit mit nicht elektroporierten Proben unterschiedlicher Behandlung (belüftet, unbelüftet, erwärmt) verglichen.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung einer möglichen Freisetzung von P aus Belebtschlamm durch Elektroporation, einer Elektroimpulsbehandlung, die eine Öffnung der Poren von P-akkumulierenden Mikroorganismen (MO) bewirken soll, wurde ein Laborversuch durchgeführt. Ergebnis war eine relative Steigerung der P-Freisetzung aus der Zelle um 200 %. Da es sich hierbei jedoch um eine absolute Konzentrationserhöhung von 1 mg/L P auf 3 mg/L P handelt und lediglich 4 % des Gesamt-P-Gehaltes der Zellen freigesetzt wurde, ist der Effekt der Elektroporation zum Zweck der Erhöhung der P-Konzentration aus Zellen in der Wasserphase eher gering zu bewerten. Wegen des hohen spezifischen Energieverbrauches und der geringen P-Ausbeute wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Dabei haben die Untersuchungen im Halbtechnik-Maßstab ergeben, dass ein diskontinuierliches Rührreaktorverfahren (RR) dem semikontinuierlichen Schwebebett-Verfahren (SB) aufgrund höherer Effizienz vorzuziehen ist (Abb. 3.2). Schwebebett- und Rührreaktorverfahren wurden anhand ökonomischer Berechnungen hinsichtlich des Kosten-Aspekts als vergleichbar beurteilt [KASCHKA, 2005]. Das für die Kristallisation ausgewählte Material ist das feinere CSH-Substrat (CSH0.5), da es im Vergleich mit dem grobkörnigeren Material (CSH1.5) aufgrund der größeren reaktiven Oberfläche effizienter hinsichtlich der P-Elimination ist (Ehbrecht et al., 2008).

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Kristallisationsreaktion und somit der Bindungsmechanismen von P-Konzentration und der Konzentration an organischem Kohlenstoff konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

In Abhängigkeit der P-Konzentration sind vor allem zwei Calciumphosphat (Ca-P) Minerale im Produktgemisch identifizierbar: Bei P-Konzentrationen bis zu 50 mg/L, wie sie in kommunalen Kläranlagen z. T. mit Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) zu finden sind, treten vor allem Hydroxylapatit ähnliche Ca-P-Phasen (Abb. 4) in den Vordergrund (Ehbrecht et al., 2009).

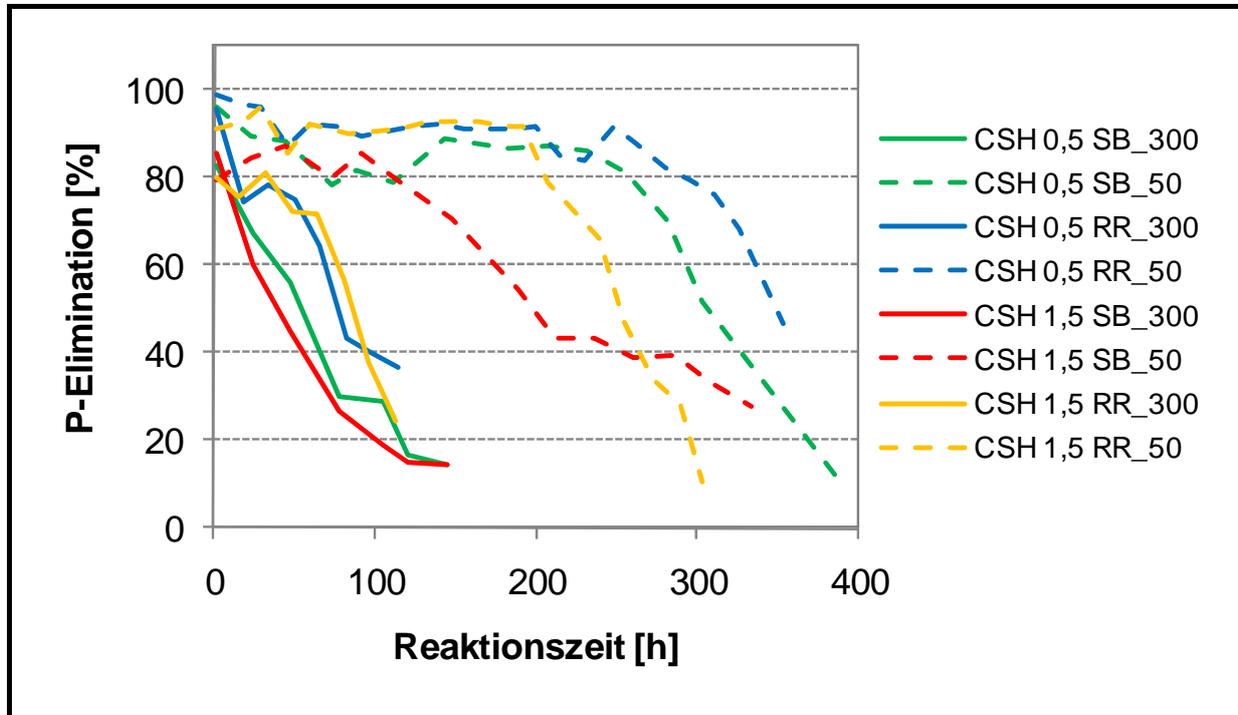


Abb. 3: Vergleich der Effizienz des Verfahrens anhand der P-Elimination von Schwebebett (SB)- und Rührreaktor(RR)versuchen mit CSH-Material unterschiedlicher Körnung (0.5 mm und 1.5 mm) und P-Konzentration (50 mg/L und 300 mg/L)

Zur Untersuchung des Einflusses des organischen Kohlenstoffes auf die Kristallisation wurde nach einer Modellschubstanz gesucht, die als Äquivalent für gelösten organischen Kohlenstoff (DOC) eingesetzt werden kann. Es bot sich ein kommerziell vertriebenes Substrat an, das zur Nährstoffförderung von Pflanzen dient und durch Extraktion aus Braunkohle hergestellt wird. Dieses Produkt besteht aus einem hohen Anteil an Fulvin- und Huminsäure und ergibt in Abhängigkeit der Konzentration in wässriger Lösung einen pH-Wert im Neutralbereich, was erforderlich ist, um den Mechanismus der Kristallisation nicht zu verändern. Die Experimente wurden in labor- und halbertechnischem Maßstab und mit unterschiedlichen Mengen von 0 bis 10 g/L der Modellschubstanz durchgeführt. Bereits in den Kinetikversuchen im Labormaßstab zeigt sich ein konzentrationsabhängiger Einfluss der Modellschubstanz (Ehbrecht und Schuhmann, 2009).

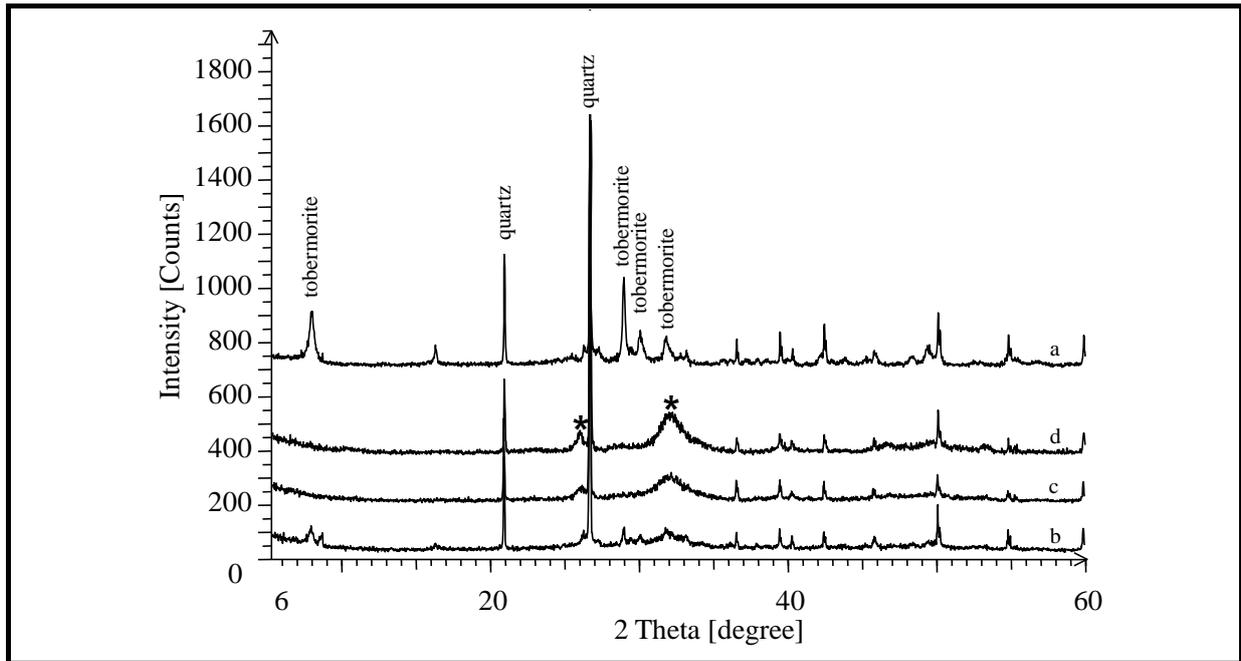


Abb. 4: Röntgendiffraktogramme von Feststoffproben, die zu unterschiedlichen Zeiten den Halbtechnikversuchen entnommen wurden: a) Original CSH-Substrat b) bis d) Produkte nach b) 243 h, c) 354 h und d) 420 h. * = Hydroxylapatit-ähnliche Ca-P-Phasen

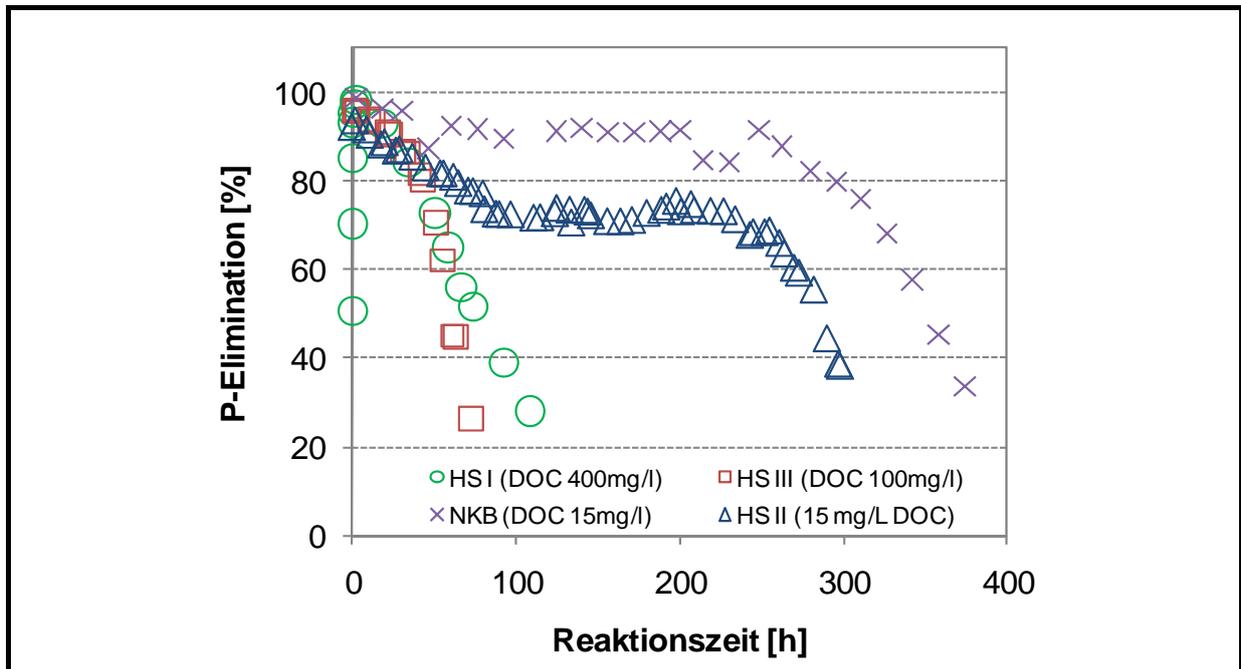


Abb. 5: Vergleich des Einflusses von gelöstem organischem Kohlenstoff anhand der P-Elimination

Zu beachten ist jedoch, dass sich das Modellabwasser im Vergleich zu einem Abwasser mit gleichem DOC natürlichen Ursprungs hinsichtlich der P-Elimination unterschiedlich verhält (Abb. 5).

Die Pilotanlage wurde als vollautomatisch arbeitender Rührreaktor im Batchmodus mit einem Reaktionsvolumen von 800 L/Batch konfiguriert. Der Einsatz der Pilotanlage erfolgte im Nebenstrom der Kläranlage Husum an einem Anaerobbecken, in dem die P-Rücklösung stattfindet.

Tabelle. 1: Versuchsparameter der Husum-Versuchsreihen

	Zyklenanzahl	Laufzeit [h]	Abwassermenge [m ³]
Husum I	193	386	120
Husum II	271	542	166
Husum III	295	590	178
Husum IV	241	482	147

Anhand der Darstellung der P-Elimination der Versuchsreihen (Abb. 6) , die sich zum einen aufgrund der natürlichen Variabilität des Abwassers und zum anderen sich aufgrund der Durchführung zu verschiedenen Jahreszeiten durch Temperaturschwankung unterscheiden, ist zu erkennen, dass das Verfahren reproduzierbar ist.

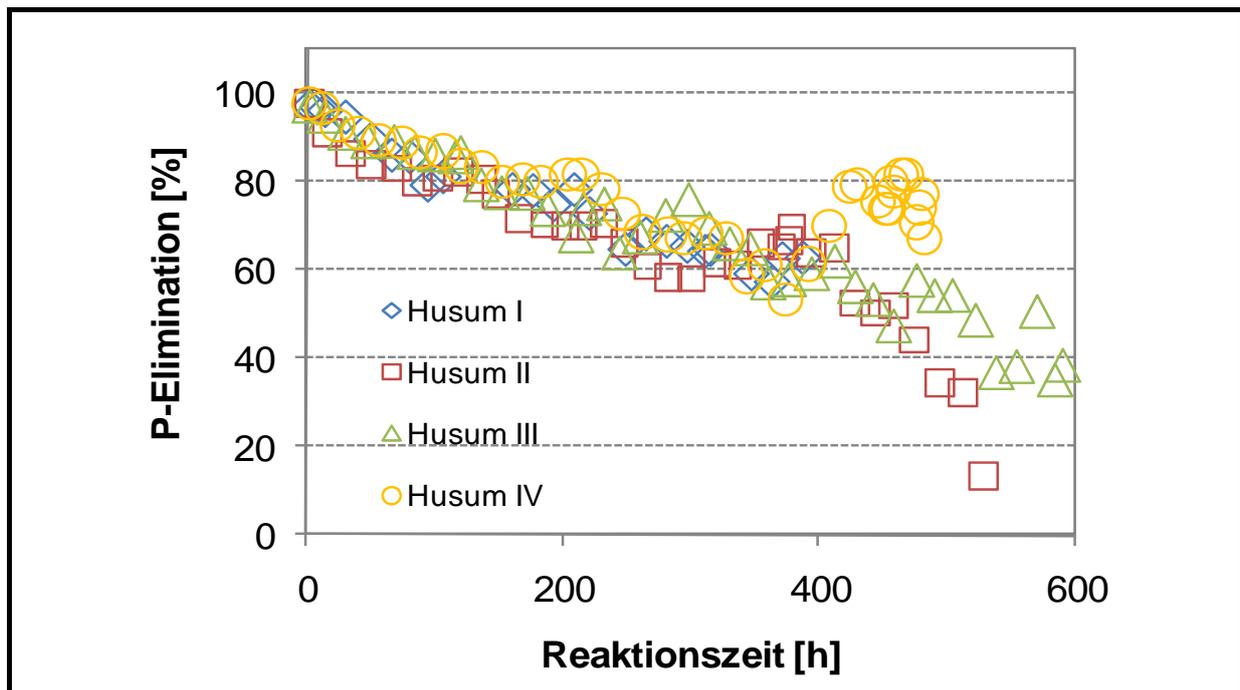


Abb. 6: Vergleich der Effizienz des P-RoC-Verfahrens anhand der P-Elimination verschiedener Versuchsreihen mit Abwasser aus dem Anaerobbecken der Kläranlage Husum

Die Untersuchung der Kristallisation mit Abwasser höherer P-Konzentration wie z. B. nach einer Erhöhung der P-Rücklösung aus Schlamm durch Desintegration wurde

auf Eigeninitiative des CMM anhand von Zentrifugenwasser der Schlammwässerung der Kläranlage Eberstadt an zwei Versuchsreihen (Tab. 2) durchgeführt.

Auch hier ist anhand der vergleichbaren P-Elimination der Versuchsreihen (Abb. 7) die Reproduzierbarkeit des Verfahrens abzuleiten.

Neben dem ersichtlichen unterschiedlichen Verlauf der P-Elimination im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Abwasserqualitäten der Klarwasserphase des Anaerobbeckens der Kläranlage Husum und dem Zentratabwasser der Kläranlage Eberstadt zeigt sich der Einfluss der Abwasserqualität auf das generierte Produkt (Ehbrecht et al., 2010). So wurde durch die Behandlung der calciumübersättigten Klarphase der Kläranlage Husum mit Hydroxylapatit ein Ca-P generiert. Dagegen entstand durch die Behandlung des ammoniumhaltigen Zentratabwassers der Kläranlage Eberstadt Struvit, ein Magnesium-Ammonium-Phosphat.

Tabelle 2: Versuchsparameter der Eberstadt-Versuchsreihen

	Zyklenanzahl	Laufzeit [h]	Abwassermenge [m ³]
Eberstadt I	219	436	134
Eberstadt II	213	426	130

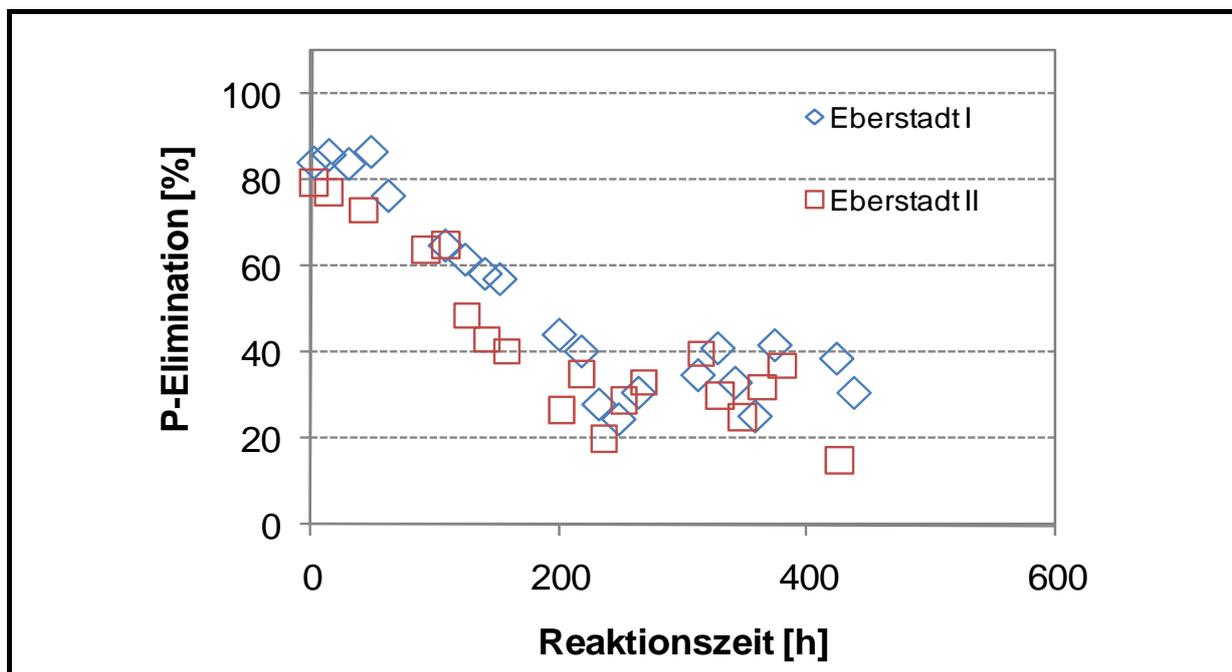


Abb. 7: Vergleich der Effizienz des P-RoC-Verfahrens anhand der P-Elimination verschiedener Versuchsreihen mit Zentratabwasser der Kläranlage Eberstadt

4 Teilstudie B Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammverwertung (Institut IWAR, TU-Darmstadt)

4.1 Zielsetzung

Im Rahmen der Teilstudie B sollte P aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen (KSA) über chemische Extraktions- bzw. Löseverfahren abgetrennt und aus der wässrigen Phase über verschiedene Technologien, wie z.B. Membranfiltration, Ionenaustauscher aber auch Fällungen/Kristallisationsprozesse, wieder gewonnen werden.

Dabei sollte im Einzelnen untersucht werden:

- Untersuchung der Prozesse während der Abwasser- und Schlammbehandlung, insbesondere die Prozesse während unterschiedlicher Stabilisierungsverfahren, sowie während der thermischen Behandlung von Klärschlamm hinsichtlich der Bindungsart von P und der Metalle. Hierbei soll die Prozesskinetik inklusive der Stör- bzw. Einflussparameter auf die Prozesse während der unterschiedlichen Schlammbehandlungen untersucht werden.
- Untersuchung des Rücklöseverhaltens von P nach verschiedenen chemischen Extraktionsschritten (Elution)
- Verfahrensentwicklung zur P-Abtrennung aus den Eluaten sowie die Bewertung – auch bezüglich der Pflanzenverfügbarkeit – des gewonnenen Produktes.

4.2 Rücklösbarkeit von Phosphor aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen und Untersuchung der Phosphorbindung im Klärschlamm

Um die Rücklösbarkeit von P aus Klärschlämmen unterschiedlicher Zusammensetzung und in Abhängigkeit von dem angewendeten Stabilisierungsverfahren sowie der Bindungsformen des P in den stabilisierten Klärschlämmen systematisch zu untersuchen, wurde eine vierstraßige Versuchsanlage zur Stabilisierung von Klärschlamm auf dem Versuchsfeld des Institut IWAR auf dem Klärwerk-Süd in Darmstadt Eberstadt aufgebaut und über ein Jahr lang betrieben. Mit den unterschiedlichen Stabilisierungsreaktoren konnten die vier gängigen Verfahren der Klärschlammstabilisierung untersucht werden. Dabei handelte es sich um die anaerob mesophile Stabilisierung, die anaerob thermophile Stabilisierung, die aerob thermophile Stabilisierung und die aerob mesophile Stabilisierung.

Neben dem Einfluss unterschiedlicher Stabilisierungsverfahren auf die P-Bindungsformen und P-Umlagerungsprozesse bei der Klärschlammstabilisierung wurde auch der Einfluss der Klärschlammzusammensetzung erfasst. Zu diesem Zweck wurden die Reaktoren in vier Versuchsreihen mit Klärschlämmen unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung betrieben und die Bindungsformen und Rücklösbarkeit des P durch unterschiedliche analytische Verfahren charakterisiert. Die eingesetzten Schlämme variierten in ihrem Aluminium-, Eisen- und Calciumgehalt sowie in dem Anteil an biologisch gebundenem P.

Die Ergebnisse zeigten, dass die unterschiedlichen Stabilisierungsverfahren einen geringen Einfluss auf die P-Umlagerung bei der Klärschlammstabilisierung und auf die Rücklösbarkeit von P mit Basen und Säuren hatten. Es konnte kein Verfahren der Klärschlammstabilisierung identifiziert werden, welches ggf. in Kombination mit einer bestimmten Klärschlammzusammensetzung eine besonders effiziente Rücklösung von P mit Säuren oder Laugen erlauben würde. Als ein wichtiges Ergebnis konnten die für die P-Rücklösung erforderlichen Einsatzmengen an Säure oder Lauge für alle stabilisierten Schlämme aus der Laboranlage, zusätzliche großtechnische Klärschlämme sowie von nicht stabilisierten Überschussschlämmen systematisch ermittelt werden. Die ermittelten Einsatzmengen an Säure und Lauge zur Rücklösung von P schwankten bei den unterschiedlichen Schlämmen nur wenig.

Dabei wurde deutlich, dass die Rücklösung von P aus Klärschlämmen im Vergleich zu Klärschlammasche chemikalienintensiver ist und sich bei der Anwendung nasschemischer Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlämmen noch weitere Nachteile, insbesondere im Vergleich zu den KSA ergeben:

- große zu behandelnde Volumenströme
- die Rückgewinnungsanlagen müssten auf der Kläranlage untergebracht werden, wodurch sich ggf. ungünstige Anlagengrößen ergeben (nicht entwässerter Klärschlamm kann nicht transportiert werden)
- gleichzeitige Rücklösung von Organik, die zu Rückbelastung der Kläranlage führt
- Verbrennung (Transport) der gelaugten Klärschlämme ist weiterhin erforderlich

Weiterhin wurde deutlich, dass eine Rücklösung von P aus Klärschlämmen mit Basen nicht wirtschaftlich durchzuführen ist, da hohe spezifische Chemikalienmengen erforderlich sind, das P-Rückgewinnungspotenzial auf etwa 50 - 60% beschränkt ist und sich die Entwässerbarkeit der alkalisch behandelten Schlämme bei hohen pH-Werten verschlechtert.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis war die Feststellung, dass Überschussschlämme als Ansatzpunkt nasschemischer Verfahren weniger geeignet sind als stabilisierte Schlämme. Hier sind einerseits die erforderlichen Einsatzmengen an Säuren und Laugen höher als bei den stabilisierten Schlämmen, andererseits müssten die behandelten Schlämme vor einer weiteren biologischen Stabilisierung wieder neutralisiert werden. Der Vergleich der Daten zeigte, dass sich nasschemische Verfahren zur P-Rückgewinnung am effektivsten für KSA anwenden lassen. Auch hier wurden in den Untersuchungen die spezifischen Säureverbräuche für unterschiedliche KSA ermittelt. Es treten teilweise erhebliche Unterschiede hinsichtlich der einzusetzenden Säuremengen in Abhängigkeit von der Klärschlammzusammensetzung auf. Hohe Gehalte an stark basischem CaO wirken sich negativ auf die erforderlichen Säurezugaben aus. Eine Auflösung von P unter Einsatz von Basen ist nur bei KSA mit niedrigen Calcium- bei gleichzeitig hohen Aluminiumgehalten möglich; allerdings ist auch hier das P-Rücklösepotenzial auf max. 30% beschränkt.

Hinsichtlich der P-Bindung im Klärschlamm konnten Struvit und Ca-P nachgewiesen werden. Daneben sind Aluminium und Eisen, die vor allem über die Fällmittel eingetragen werden, an der P-Bindung beteiligt. Der im Faulschlamm als Ca-P und Struvit gebundene P lässt sich dabei nicht durch die Zugabe von Säure in Lösung bringen, da es offenbar bei der pH-Wert Absenkung zu Refixierungsvorgängen von P kommt, an denen möglicherweise auch Zeolithe beteiligt sind, die durch die Säurezugabe geschädigt werden und somit die Fähigkeit erlangen P zu binden. In Folge dieser Umlagerungsprozesse geht P erst bei pH-Werten < 3 zusammen mit Aluminium und anderen unerwünschten Metallen in Lösung, was eine Rückgewinnung aus den saueren Eluaten erheblich erschwert.

4.3 Untersuchung der Phosphorrücklösung mit Mikrowellendesintegration

In weiteren systematischen Versuchen wurde geprüft, ob P durch eine Kombination von Mikrowellenbehandlung und Zugabe von Säuren und Laugen effektiver in Lösung gebracht werden kann, insbesondere da eine Behandlung bei höheren Drücken und Temperaturen einen weitergehenden Aufschluss des organisch gebundenen P erlaubt. Hierbei wurden entlang einer vollständigen Schlammbehandlungskette zweier großtechnischer Kläranlagen mit anschließender Klärschlammverbrennung Proben entnommen und die Rücklösbarkeit in Abhängigkeit von der Temperatur und Chemikaliengabe untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen einer mikrowellengestützten Rücklösung von P aus Klärschlamm und KSA zeigten, dass der Einsatz von Mikrowellen keine Vorteile gegenüber einer Elution bei Raumtemperaturen bringt; weiterhin konnten die Ergebnisse aus den Untersuchungen der stabilisierten Klärschlämme aus der Versuchsanlage hinsichtlich der höheren erforderlichen Einsatzmengen zur Rücklösung von P bei Klärschlämmen im Vergleich zu KSA bestätigt werden.

Als Konsequenz konzentrierten sich die weiteren Arbeiten daher auf die Rücklösung von P aus KSA und der Rückgewinnung aus den Eluaten.

4.4 Untersuchungen zur Abtrennung von Phosphor aus sauren Klärschlammascheeluaten mittels Nanofiltration

In diesen Untersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Verfahrenstechnik (IVT) der RWTH-Aachen die Einsetzbarkeit der Nanofiltration zur Trennung von Schwermetallen und P in sauren Klärschlammascheeluaten untersucht. Bei diesem Ansatz wird P durch eine saure Elution der KSA zusammen mit einem Großteil der Metalle in Lösung überführt. P wird von den Metallen durch eine Nanofiltrationsmembran getrennt, durch die zwar der bei diesem niedrigen pH-Werten ungeladene P, nicht jedoch die ebenfalls gelösten Metalle durchtreten können.

In diesen Versuchen wurde die Anwendbarkeit der Nanofiltration in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der KSA ermittelt. Dabei kamen KSA mit unterschiedlichen Aluminium, Eisen und Calciumgehalten zum Einsatz. Die sich bei der sauren Elution von KSA in hohen Konzentrationen rücklösenden Kationen Eisen und Aluminium

senken die Selektivität der Nanofiltrationsmembran für P mit steigender Konzentration stark ab. Eine bessere Selektivität ergab sich daher bei größeren Verdünnungen, die aber wiederum zu höheren Membran- und Energiekosten führt. Da diese Elemente in allen KSA in sehr hohen Konzentrationen vorliegen erscheint ein ökonomisch wirtschaftlicher Einsatz der Nanofiltration derzeit fraglich (Niewersch et al., 2009).

4.5 Entwicklung eines neuartigen nasschemischen P-Rückgewinnungsverfahrens für aluminiumreiche Klärschlammaschen: SESAL-Phos Verfahren

In dem Projekt wurden die Arbeiten zur Trennung von P und Schwermetallen aus sauren Klärschlammascheeluaten mit der sequentiellen Fällung (SEPHOS-Verfahren) vorangetrieben. Dabei wurde das nasschemische SESAL-Phos-Verfahren (sequential elution of sewage sludge ash for aluminium and phosphorus recovery) entwickelt, mit dem die basische Eluierbarkeit von KSA erhöht wird, um die Vorteile einer basischen selektiven schwermetallfreien P-Rüchlösung zu nutzen (Petzet et al., 2011). Bei dem Verfahren werden KSA einer sauren Vorbehandlung unterzogen, die zu einer Reduktion des Calciumgehaltes in den Aschen und zu Umlagerungsprozessen von Calcium- zu Aluminiumphosphaten führt. Durch die saure Vorbehandlung wird die basische Eluierbarkeit und damit Rückgewinnungsrate für P von 30 % auf bis zu 75 % erhöht. Die dafür erforderlichen Einsatzmengen an Säuren und Basen liegen niedriger als beim SEPHOS-Verfahren. Zusätzlich ist das gewonnene Ca-P höherwertig als Aluminiumphosphat. Bei dem Verfahren ist zusätzlich ein Recycling des Aluminiums als Fällmittel möglich. Im Rahmen eines Laborversuches wurde mit dem SESAL-Phos Verfahren Ca-P Dünger hergestellt, der an das Begleitprojekt PhoBe für weitere Untersuchungen übergeben wurde.

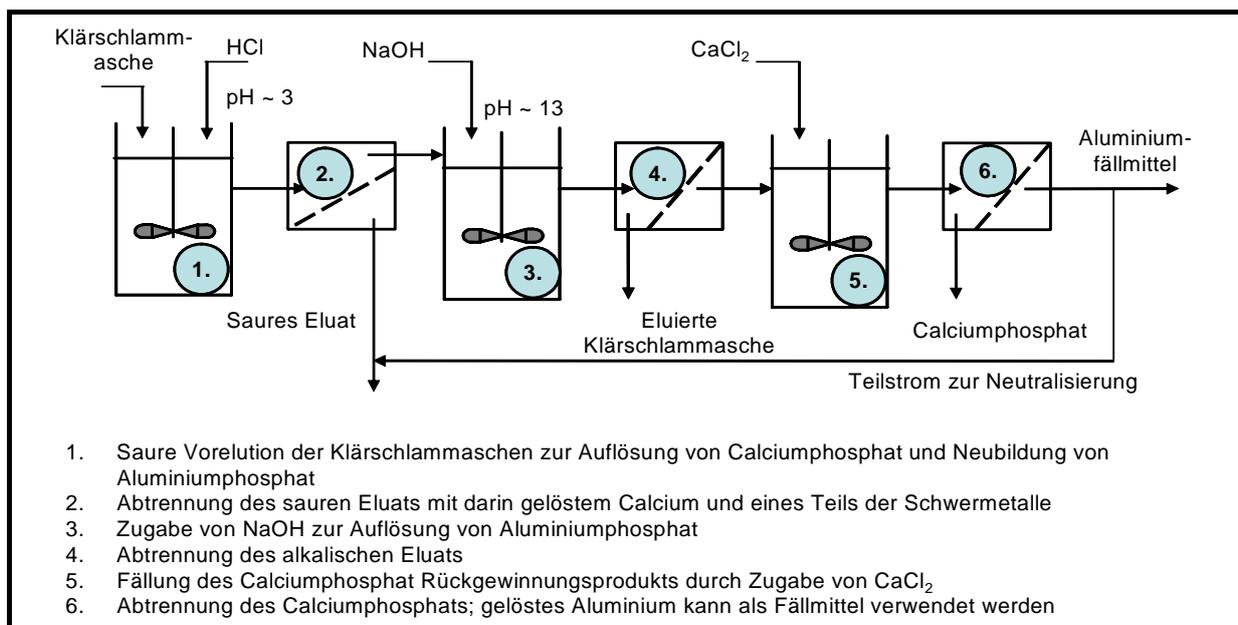


Abb. 8: Vereinfachtes Verfahrensschema des SESAL-Phos Verfahrens zur nasschemischen P-Rückgewinnung aus aluminiumreichen Aschen

4.6 Rückgewinnung von Phosphor unter Zugabe von Zuschlagsstoffen in die Faulung: Das FIX-Phos Verfahren

Als ein weiter Ansatz zur P-Rückgewinnung wurde untersucht, ob es möglich ist den während der Klärschlammstabilisierung freigesetzten P an Zuschlagsstoffe, die mit dem Klärschlamm zusammen in die Faulung gegeben werden, zu binden, und nachfolgend vom Klärschlamm abzutrennen. Ziel war es dabei ein Verfahren zu entwickeln, das in bereits vorhanden Anlagen zur Klärschlammstabilisierung integriert werden kann und ohne den Einsatz von Säuren oder Laugen auskommt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das FIX-Phos Verfahren entwickelt. Bei dem Verfahren wird der während der Klärschlammstabilisierung freigesetzte P noch innerhalb der Faulung durch die Zugabe von Calciumsilikathydrat (CSH) Partikel als Ca-P auf dem CSH fixiert, das für eine Wiederverwertung vom Klärschlamm abgetrennt werden kann. Die P-Rückgewinnung und Abtrennung der mit P beladenen Partikel erzielt dabei die besten Wirkungsgrade, wenn Überschussschlamm und Primärschlamm getrennt gefault werden und die Zugabe der CSH-Partikel zu Überschussschlamm erfolgt. Dabei können zwischen 30 – 40 % des im Überschussschlamm gebundenen P zurück gewonnen werden. Im Rahmen von Laborversuchen konnte mit P beladenes CSH dem Begleitprojekt PhoBe für weitere Untersuchungen übergeben werden.

Dabei zeigte sich, dass das Verfahren auch durch eine Zugabe von CSH in eine konventionelle Faulung ohne Rückgewinnung von P durch Abtrennung des CSH betriebliche Vorteile für die Kläranlage bringen kann. Durch die Reduktion der Phosphatkonzentration im Schlammwasser werden MAP-Ausfällungen verhindert, die insbesondere bei Anlagen mit erweiterter biologischer P-Elimination häufig Betriebsprobleme und hohe Kosten verursachen.

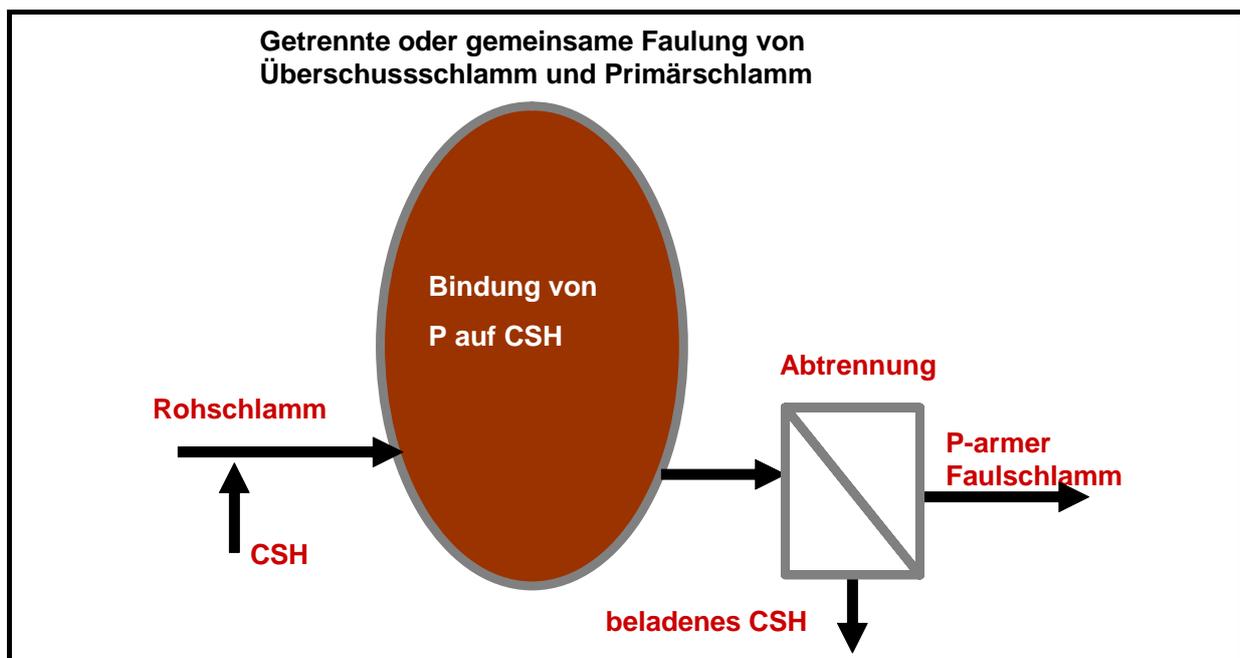


Abb. 9: FIX-Phos Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm unter Zugabe von CSH in die Faulung

Weitere wirtschaftliche Vorteile können sich durch eine verbesserte Entwässerbarkeit der Faulschlämme und eine Reduzierung der P-Rückbelastung ergeben. Im Falle einer landwirtschaftlichen Verwertung der Faulschlämme ist Ca-P besser pflanzenverfügbar als an Eisen- oder Aluminiumfällmitteln gebundenes Phosphat, durch die zusätzlich noch Schwermetalle in den Klärschlamm eingetragen werden. Der Verzicht auf Eisenfällmittel bringt auch Vorteile wenn die Schlämme einer Monoverbrennungsanlage mit nachfolgender Verwertung der Aschen im elektrothermischen P-Prozess zugeführt werden sollen (Petzet und Cornel, 2009 und 2011)

4.7. Untersuchungen zu direkten Verwertungsmöglichkeiten für Klärschlammaschen

Durch die Änderung der Düngemittelverordnung im Jahr 2008, welche ein direktes Recycling geeigneter, schwermetallarmer KSA ermöglicht sowie den möglichen Einsatz von eisenarmen Klärschlammaschen in der thermischen Phosphatindustrie hatten sich die Möglichkeiten einer direkten Verwertung von KSA im Laufe der Projektbearbeitung erheblich verändert und konkretisiert. Daher wurden die Voraussetzungen für den Einsatz von Aschen in Zusammenarbeit mit Betreibern von Monoverbrennungsanlagen und möglichen Verwertern von KSA konkretisiert (Petzet und Cornel, 2010).

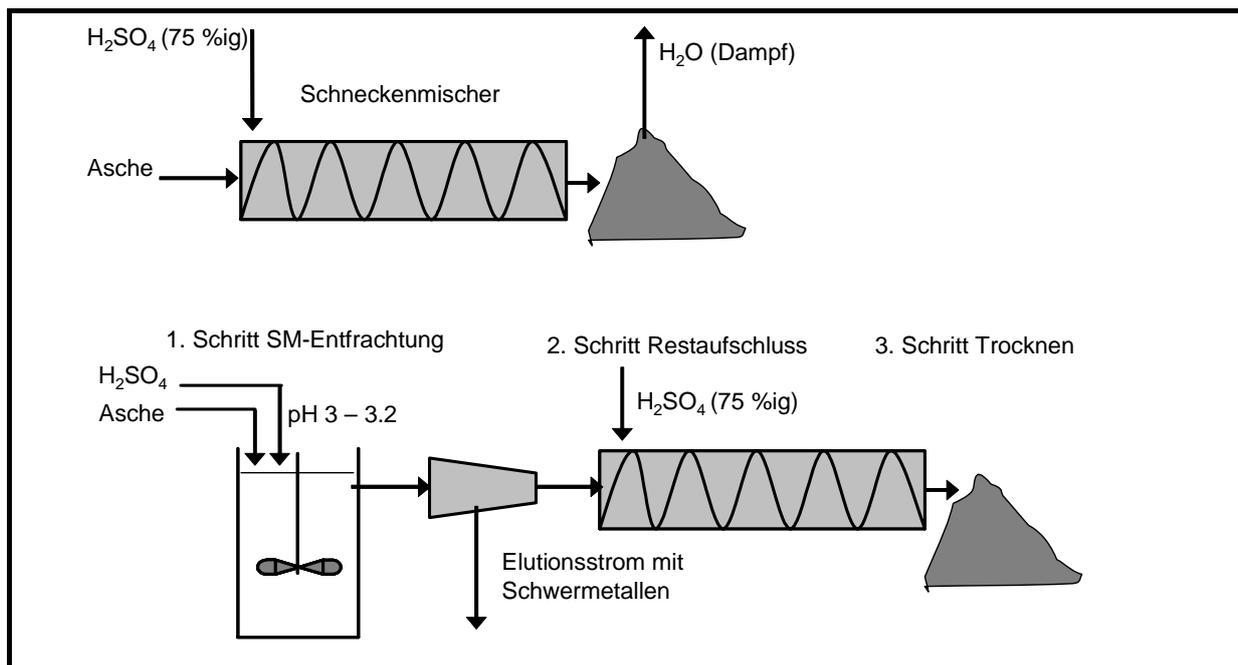


Abb. 10: Möglichkeiten einer einfachen Aufbereitung von Klärschlammaschen durch Schwefelsäure ohne (oben) und mit teilweiser Schwermetallentfrachtung

Anhand der Analyse von 15 unterschiedlichen KSA konnten dabei unter Berücksichtigung der gegenwärtigen gesetzlichen und von Verwertern vorgegebenen technischen Rahmenbedingungen – je nach Zusammensetzung der Aschen – unterschiedliche direkte Verwertungswege aufgezeigt werden. Einige Klärschlammasche-Typen können demnach ohne vorherige Abtrennung der Schwermetalle direkt als

Dünger oder als Ersatz für Rohphosphat in der elektrothermischen Phosphatindustrie verwertet werden. KSA, deren Zusammensetzung eine derartige direkte Verwertung nicht zulässt, können durch die mittlerweile zahlreichen Verfahren zur P-Rückgewinnung aufbereitet werden.

Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass derzeit für etwa 30 % aller Klärschlammmaschen eine direkte Verwertung in der Düngemittel oder P-Industrie in Frage kommt. Durch einen Verzicht auf eisenhaltige Fällmittel bei der Abwasserreinigung und die getrennte Verbrennung eisenreicher und eisenarmer Schlämme ließe sich der Prozentsatz der KSA, die in der elektrothermischen P-Industrie verwertet werden können noch weiter erhöhen.

In den weiteren Untersuchungen wurde ein Verfahren zum Aufschluss der KSA zur Erhöhung der P-Löslichkeit entwickelt. Durch die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure kann P in Anlehnung an die Herstellung von Superphosphat in eine wasserlösliche Form überführt werden. Das Verfahren kann auch mit einer teilweisen Schwermetallabtrennung kombiniert werden. Die Ergebnisse zeigten, dass sich bei KSA mit hohen Eisengehalten P deutlich schlechter in Lösung bringen lässt als bei Aschen mit niedrigen Eisengehalten. Damit wurde deutlich, dass ein hohes Fe/P Verhältnis in KSA die P-Verfügbarkeit reduziert, sodass für diesen Verwertungsweg ebenso wie bei der direkten Verwertung in der elektrothermischen P-Industrie niedrige Eisengehalte anzustreben sind. Die Im Rahmen dieser Untersuchung aufgeschlossenen KSA wurden ebenfalls an das Begleitprojekt PhoBe zur weiteren Bewertung übersandt.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes Prophos wurden P-Rückgewinnungsverfahren und -potenziale bei der kommunalen Abwasserbehandlung systematisch untersucht. Dabei wurden sowohl Rückgewinnungsverfahren aus der wässrigen Phase, aus Klärschlamm und aus KSA untersucht.

Beim dem von der Leibniz Universität Hannover (ISAH) bearbeiteten Teilprojekt TP A1 wurde dabei kein neues Verfahren entwickelt. Vielmehr wurden die beiden Verfahrensschritte „Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase“ und „MAP-Fällung“ detailliert untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, für die in der Umsetzung bekannten und im Hinblick auf Energie und Betriebsmittel gegenüber Eluationsverfahren unaufwändigere Verfahrenskombination „biologische Phosphor-elimination - Fällung“ eine Datenbasis zur Beurteilung dieser Verfahren im Hinblick auf Verfahrens- und Rückgewinnungs-Potentialgrenzen zu erheben. Ergänzt wurden diese messtechnisch dominierten Untersuchungen durch den Aufbau eines verfahrensstufenübergreifenden Rechenmodells, das es erlaubt die verschiedenen P-Fractionen in Abhängigkeit der Betriebsweise der Anlage abzuschätzen und somit die Auswahl und Bewertung der Verfahrenspotenziale unterstützt. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsverfahren aus der wässrigen Phase (hohe Phosphatkonzentrationen und dadurch geringer Chemikalieneinsatz) auf Anlagen mit biologischer Phosphatelimination wurde der maschinell voreingedickte Überschuss-

schlamm als günstigster Schlammstrom ermittelt. In den halbtechnischen Versuchen wurden Phosphatkonzentrationen von über 400 mg/L erreicht (rechnerisch ergeben sich Werte von über 600 mg/L), sodass sich aufgrund der Löslichkeitsgleichgewichte an dieser Stelle eine Fällung kostengünstig induzieren lässt, z.T. bereits spontan stattfindet. Bei der weiteren Verfahrensentwicklung ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der höheren TS-Gehalte keine einfache Fest-Flüssig-Trennung mehr möglich ist, sodass diese Verfahrenskombination (Bio-P + Ca- oder MAP-Fällung) zur Bereitstellung pflanzenverfügbarer Phosphate sich noch wirtschaftlicher darstellt für Anlagen mit landwirtschaftlicher Klärschlammverwertung.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass das P-RoC-Verfahren zur P-Elimination aus Abwasser, vor allem im Nebenstrom kommunaler Kläranlagen einen Beitrag leistet, den P-Kreislauf mittels P-Rückgewinnung in Form von Sekundärrohstoffen nachhaltig wieder zu schließen. Dadurch können gleichzeitig die natürlichen und limitierten P-Ressourcen im Sinne eines effektiven Ressourcenmanagements geschont werden. Die P-Elimination aus Abwasser wie auch Prozesswasser anhand des P-RoC-Verfahrens stellt eine erfolgversprechende Methode der P-Rückgewinnung aus wässrigen Phasen im Nebenstrom dar, wenn ein diskontinuierliches Verfahren möglich ist. Das Verfahren wurde bis zur Größe einer Pilotanlage (800 L) weiterentwickelt und erfolgreich validiert. Es konnten im Rahmen des Projektes die Einflussfaktoren von organischer Substanz, pH-Wert wie auch der Materialeigenschaften des Substrates identifiziert werden. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten des P-RoC-Verfahrens können bei entsprechender Förderung geprüft werden. Dies könnte im Anschluss an das Projekt auf einer bayerischen Kläranlage, in dem die Behandlung von Zentratwasser mit dem P-RoC-Verfahren bis zum Pilotmaßstab erfolgen soll, bei entsprechender Förderung einer großtechnischen Anlage geprüft werden. Im Fall einer Förderung des Antrages zur Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mittels Kristallisation an reaktivem Substrat kann nach dem Einsatz einer großtechnischen Anlage die Wirtschaftlichkeit abgeschätzt werden. Eine Behandlung von Abwasser im Hauptstrom wird als nicht wirtschaftlich beurteilt.

Ziel des vom Institut IWAR der TU-Darmstadt bearbeiteten Teilprojektes B war P aus Klärschlamm und KSA vor allem nasschemisch durch den Einsatz von Säuren und Basen zurückzugewinnen. Aus den Eluaten wurde der P mittels Membranfiltration oder Fällungsprozesse von ebenfalls rückgelösten störenden Komponenten getrennt um als Schadstoffarmer P-Dünger recycelt zu werden.

In grundlegenden Untersuchungen zur P-Rücklösung als erster Schritt einer nasschemischen P-Rückgewinnung wurden zunächst großtechnische und in einer Pilotanlage erzeugten Klärschlämme sowie großtechnische KSA unterschiedlicher Zusammensetzung systematisch untersucht. Hierbei konnten die KSA hinsichtlich der für die P-Rücklösung erforderlichen Chemikalienverbräuche und hinsichtlich verfahrenstechnischer Überlegungen als optimaler Ansatzpunkt für nasschemische P-Rückgewinnungsverfahren identifiziert werden. Weiterhin wurden auch die Umlagerungsprozesse von P bei der Klärschlammstabilisierung untersucht. Im Rahmen

des Projektes wurden unterschiedliche P-Rückgewinnungsverfahren und Optionen für Klärschlämme und KSA entwickelt:

Das FIX-Phos Verfahren zur Rückgewinnung von P aus Klärschlamm aus Anlagen mit erweiterter biologischer P-Elimination, bei dem Calciumsilikathydrat in die Faulung gegeben wird und in die flüssige Phase freigesetzten P direkt bindet. Das mit P beladene Material kann vom behandelten Schlamm abgetrennt und als Ca-P recycelt werden. Bei Klärschlämmen der erweiterter biologischer P-Elimination können so zwischen 30 – 40 % des P zurück gewonnen werden.

Mit dem nasschemischen SESAL-Phos Verfahren wird Phosphor aus KSA durch eine basische Elution rückgelöst und als Ca-P zurückgewonnen. Die Menge an basisch rüclösbarem P wird zuvor durch eine saure Vorbehandlung erhöht.

Weiterhin wurden unterschiedliche direkte Verwertungsoptionen für KSA unter Berücksichtigung der KSA Zusammensetzung sowie der gegenwärtigen gesetzlichen und technischen Rahmenbedingungen aufgezeigt. Einige KSA können direkt als Dünger oder als Ersatz für Rohphosphat in der elektrothermischen P-Industrie verwertet werden. Durch ein einfaches Aufschlussverfahren kann zudem die Wasserlöslichkeit des P in den KSA erhöht werden. Der Aufschluss kann auch mit einer teilweisen Schwermetallabtrennung kombiniert werden. Für die direkten Verwertungswege von KSA als Dünger oder als Rohstoff für die elektrothermischen P-Industrie sind niedrige Fe/P Verhältnisse erforderlich.

Mittlerweile steht eine Palette unterschiedlicher Verfahren zur Verfügung die sich hinsichtlich Rückgewinnungsgrad, Ausbeute, Art und Reinheit des Produkts, Vor- und Nachbehandlungsaufwand, Energiebedarf, Anwendbarkeit in Abhängigkeit von Kläranlagengröße und Fällmittel sowie auch hinsichtlich der spezifischen Kosten unterscheiden. Investitionen zur Anwendung der Verfahren bedürfen allerdings verlässlicher (politischer) Vorgaben und Rahmenbedingungen.

Literatur

- Berg, U. (2005): "P-RoC – ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Ca-P-Mineralphasen an Tobermorit", 75. Darmstädter Seminar vom 12.-13.12.2005, Darmstadt TUD/UBA. S. 77-101
- Cornel, P., Meda, A., Petzet, S. (2010): Aspekte der Klärschlammbehandlung: Energiegewinnung, stoffliche Verwertung und Ressourcenschonung – ein Überblick. WAR 204 Klärschlammfäulung und –verbrennung: das Behandlungskonzept der Zukunft?
- Kaschka, E., Knoll, G., Berg, U., Donnert, D. (2005): „Anwendung der tobermorit-induzierten Kristallisation zur P-Elimination und P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser“, Korrespondenz Abwasser – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 52 (11), S. 1236-1242
- Ehbrecht, A., Patzig, D., Schönauer, S., Schuhmann, R. (2008): "Efficiency of CSH-substrates with regard to P-elimination from wastewater and the quality of the generated products", Poster presentation at IWA World Water Congress, 7.-12th of Sept. 2008, Vienna, Austria
- Ehbrecht, A., Patzig, D., Schönauer, S., Schwotzer, M., Schuhmann, R. (2009): „Crystallisation of calcium phosphate from sewage: Efficiency of batch mode technology and quality of the generated products“, International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, May 10-13th 2009, Vancouver (BC), Canada

- Ehbrecht, A. und Schuhmann, R. (2009): „Crystallisation of calcium phosphates from waste- and processwater: Influence of the organic load“, Conference Proceedings from the 2nd IWA Specialized Conference for Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes, 6-9th Sept. 2009, Krakow, Poland
- Ehbrecht, A., Fuderer, T., Schönauer, S., Schuhmann, R. (2009): „P-recovery from sewage by seeded crystallisation in a pilot plant in batch mode technology“, IWA World Water Congress, September 19-24th 2010, Montréal, Canada
- Petzet, S. und Cornel, P. (2009): Phosphorus removal and recovery from sewage sludge as calcium phosphate by addition of calcium silicate hydrate compounds (CSH), In: Ashley, K., Mavinic, D, Koch, F. (Hrsg.): International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, 10.-13. Mai 2009, Vancouver, Kanada. IWA-Publishing London, New York, S. 301-316, ISBN 978-184-339-232-3
- Niewersch, C.; Petzet, S.; Henkel, J.; Wintgens, T.; Melin, T.; Cornel, P. (2009): Phosphorus recovery from eluted sewage sludge ashes by nanofiltration, In: Ashley, K., Mavinic, D, Koch, F. (Hrsg.): International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, 10.-13. Mai 2009, Vancouver, Kanada. IWA-Publishing London, New York, S. 389-403, ISBN 978-184-339-232-3
- Petzet, S. und Cornel, P. (2010): Neue Wege des Phosphorrecyclings aus Klärschlammaschen, Korrespondenz Abwasser, Abfall 2010 (57) Nr. 04,
- Petzet, S. und Cornel, P. (2010): Wertstoffrückgewinnung aus Klärschlämmen (Resource recovery from sewage sludge ashes), DWA WasserWirtschafts-Kurs M 4 Schlammbehandlung, -verwertung und -beseitigung, 06.-08.10.2010 Kassel
- Petzet, S. and Cornel, P (2011): Prevention of Struvite Scaling in Digesters combined with Phosphorus Removal and Recovery - The FIX-Phos Process. Nutrient Recovery and Management Conference, Inside and Outside the Fence, Miami, Florida, USA, January 9 – 12, 2011
- Petzet, S., Peplinski, B. and Cornel, P (2011): Phosphorus and Aluminium Recovery from Sewage Sludge Ash by a novel two Step wet chemical Elution Process (SESAL-Phos – Recovery Process). Nutrient Recovery and Management Conference, Inside and Outside the Fence, Miami, Florida, USA, January 9 – 12, 2011
- Rieger L., Koch G., Kuhni M., Gujer W. und Siegrist H. (2001). The EAWAG Bio-P module for activated sludge model No. 3. Water Research, 35(16), 3887-3903

Anschrift des Verfassers:

Dipl.-Ing. Sebastian Petzet
Institut IWAR der Technischen Universität Darmstadt
Petersenstraße 13
64287 Darmstadt
E-Mail: s.petzet@iwar.tu-darmstadt.de