

Phosphorrückgewinnung – Geeignete Verfahren hinsichtlich der neuen Anforderungen

Rudolf Bogner und Bernhard Ortwein

1.	Thematische Einführung.....	419
2.	Verfahrenstechnische Abgrenzung.....	420
3.	AirPrex®-Verfahren.....	422
4.	CalPrex™ Verfahren.....	423
5.	Möglichkeiten zur Nutzung des gewonnenen MAP	424
6.	Fazit.....	425
7.	Literatur.....	425

Durch die neue Abfallklärschlammverordnung (AbfKlärV) sind kommunale Kläranlagen zukünftig verpflichtet, Phosphor im Klärschlamm zurückzugewinnen. Ausnahme bilden die Kläranlagen die einen Phosphorgehalt von 20 Gramm je Kilogramm Trockenmasse nicht überschreiten. Die neue Verordnung gilt auch bei thermischer Verwertung des Klärschlammes. Kläranlagen, die das Verfahren der biologischen Phosphorelimination (Bio-P) anwenden, können auf Verfahren zur Phosphorrückgewinnung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP/Struvit) zurückgreifen. Nebeneffekt dieser Verfahren ist der Ausgleich der bekannten Nachteile der biologischen Phosphorelimination, wie hoher Polymerverbrauch, geringe Entwässerbarkeit oder hohe Rückbelastung. Das bei dem Verfahren anfallende MAP ist ein wertvolles Produkt, das sehr gut als Düngemittel eingesetzt werden und zu einer Entlastung der begrenzten Phosphoreserven beitragen kann.

1. Thematische Einführung

Die erhöhte biologische Phosphorelimination (Bio-P-Verfahren) stellt verfahrenstechnisch ein elegantes Verfahren dar, um Phosphor aus dem Abwasserstrom zu beseitigen. Bei entsprechender Bemessung der Kläranlage und auf dieses Verfahren angepasster technischer Betriebsführung kann Phosphor durch die Anreicherung in den Bakterienzellen (luxury uptake) ohne nennenswerten Einsatz von Fällmitteln ausgeschleust werden.

Bei diesem Verfahren stellt aber die Remobilisierung von Phosphaten unter anaeroben Bedingungen im Faulbehälter häufig ein zentrales Problem dar. Das ansonsten wirtschaftliche Verfahren kann sich wieder in einen unwirtschaftlichen Bereich umkehren

lassen, da die freigesetzten Phosphate zum Teil erhebliche nachteilige Auswirkungen auf die nachfolgende Schlammbehandlung haben. Die negativen Auswirkungen können im Wesentlichen in drei Punkten zusammengefasst werden:

1. Durch die erhöhte Wasserbindung des Faulschlammes, teilweise bedingt durch den erhöhten ortho-Phosphatgehalt, kann es zu einer Verschlechterung der Schlamm-entwässerung kommen. Dies kann sich sowohl als Rückgang der Austragstrockensubstanzwerte auswirken als auch in einer Erhöhung der Einsatzmenge an Flockungsmitteln.
2. Die Rücklösung bei der anaeroben Umsetzung führt zu einem Anstieg der ortho-Phosphatwerte im Schlammwasser. Das durch die Schlamm-entwässerung abgetrennte Schlammwasser wird mit diesen erhöhten PO_4 -P-Werten in die Biologie zurückgeleitet, so dass nicht nur die Effektivität in Bezug auf die P-Elimination sinkt, sondern häufig der Einsatz von Salzen zur Metallfällung notwendig wird.
3. Der erhöhte ortho-Phosphatgehalt kann beim Vorliegen geeigneter pH-Werte zu einer Problematik durch Kristallisation als MAP führen.

Die aufgeführten Effekte können gemeinsam oder auch einzeln auftreten, zu Betriebsstörungen führen und erhöhte Kosten verursachen, so dass die eigentlichen Vorteile der vermehrten biologischen Phosphatelimination stark reduziert werden oder sogar zu einem negativen Ergebnis gegenüber der Metallsalzfällung führen.

Im Folgenden wird das AirPrex®-Verfahren dargestellt, mit dem die bei der erhöhten biologischen Phosphatelimination auftretenden Nachteile deutlich vermindert oder gänzlich beseitigt werden können. Darüber hinaus trägt es durch die Teilrückgewinnung von Phosphor in Form von MAP zur nachhaltigen Nutzung der begrenzten Phosphatreserven bei.

2. Verfahrenstechnische Abgrenzung

Bild 1 zeigt die grundsätzlichen Möglichkeiten, Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphorelimination zu optimieren sowie Möglichkeiten zur Phosphatrückgewinnung. Danach ist die Einsatzstelle (2) zwischen Faulbehälter und Entwässerung angeordnet. Während der Faulung wird ein Teil der Phosphate rückgelöst, was häufig zu einer Verschlechterung der Entwässerung führt. Daher erreicht wird durch eine Verminderung des gelösten Phosphats an dieser Stelle neben der Rückgewinnung vor allem eine Verbesserung der Entwässerung erreicht. Ein weiterer Nebeneffekt ist die Reduzierung der Rückbelastung und die Unterbrechung der P- Rückführung in die Anlage.

Darüber hinaus ergibt sich eine weitere Einsatzstelle im Bereich der Prozesswässer der Schlamm-entwässerung (3). Zusätzlich oder anstatt (1) und (2) ergibt sich eine Rückgewinnung aus der Klärschlamm- asche von Monoverbrennungsanlagen (4).

Die an der Einsatzstelle (4) ansetzenden Phosphat-Recycling-Verfahren sind von einem hohen verfahrenstechnischen Aufwand gekennzeichnet. Für eine Rückgewinnung

aus den Feststoffen ist es zunächst notwendig, die im Schlamm bzw. in der Asche gebundenen Phosphate durch biologische, chemische oder mechanische Prozesse in die gelöste Phase zu überführen.

Im Vergleich dazu sind die in der Flüssigphase enthaltenen P-Konzentrationen zwar deutlich geringer, aber der Betrieb von Verfahren zur P-Rückgewinnung aus der Flüssigphase (Einsatzstellen (2) und (3)) ist wesentlich einfacher. Es handelt sich hierbei um Verfahren die nach dem Prinzip der Fällung und Kristallisation arbeiten. Diese Verfahren können schnell, einfach und mit geringerem verfahrenstechnischem Aufwand in den Verfahrensprozess einer Kläranlage eingebunden werden. Grundsätzlich ist aber festzuhalten, dass für die Anwendung dieser Einsatzstellen die Etablierung der vermehrten biologischen Phosphorelimination als Standardverfahren Voraussetzung ist. In den vorliegenden Ausführungen soll die MAP-Fällung im Faulschlamm vor der Entwässerung mittels des AirPrex®-Verfahrens dargestellt werden, da durch den positiven Einfluss auf die Schlammmentwässerung ein besonders wirtschaftlicher Effekt gegeben ist.

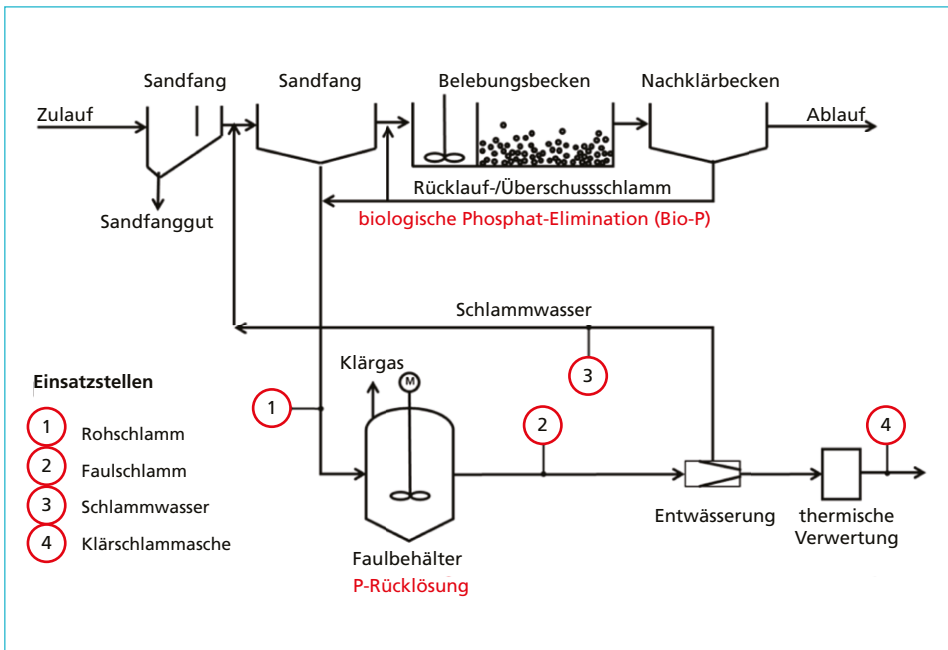


Bild 1: Einsatzstellen der Phosphorrückgewinnung (verändert [4])

Eine Alternative mit höherer Phosphorrückgewinnung, welche den Anforderungen der AbfKlärV mit einer Mindestabscheideleistung von 50 % genügt, stellt die Rücklösung von Phosphor durch saure Hydrolyse vor der Faulung (1) dar.

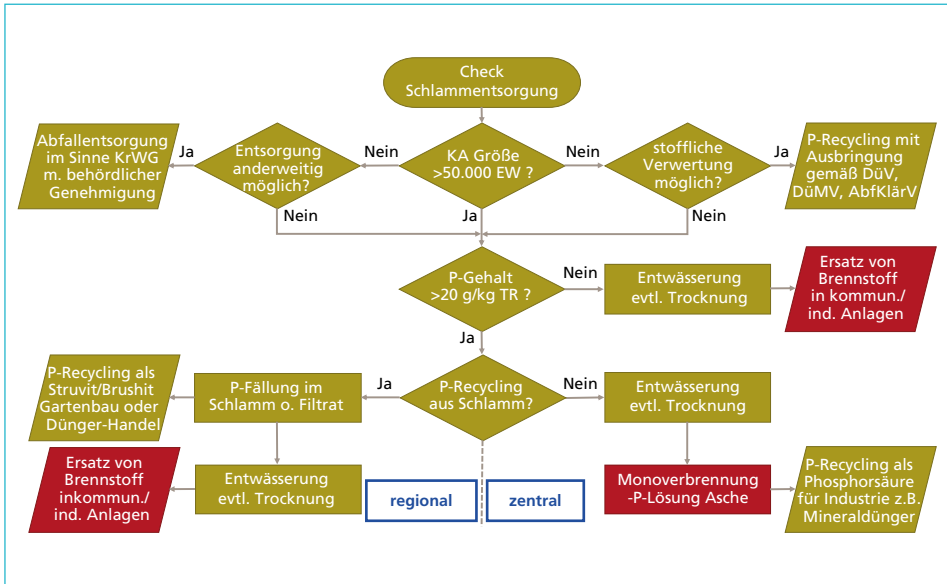
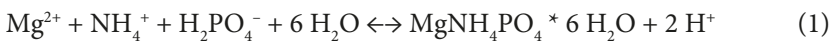


Bild 2: Entscheidungsfindung der Phosphorrückgewinnung in Anlehnung an die neue AbfKlärV

3. AirPrex®-Verfahren

Das Verfahren kann ohne verfahrenstechnische Änderungen auf der Kläranlage selbst relativ einfach in den Verfahrensprozess eingebunden werden. Die Anlage ist dabei unmittelbar nach der Faulung angeordnet (siehe auch Bild 1, Einsatzstelle (2)). Grundvoraussetzung für das Verfahren ist, dass auf den betreffenden Kläranlagen die gezielte weitergehende biologische Phosphatelimination praktiziert wird.

Der Faulschlamm wird einem Reaktor zugeführt und einer Luftstrippung unterzogen. Durch das Ausgasen von CO₂ steigt der pH-Wert deutlich auf ca. pH 8 an. Die gleichzeitige Zugabe von Magnesiumchlorid führt zur Bildung und Ausfällung von MAP. Die statistische Aufenthaltszeit sollte etwa 8 bis 10 Stunden betragen und der pH-Wert im Reaktionsbehälter zwischen 7,8 und 8,5 liegen. Der Prozess verläuft kontinuierlich und führt nach folgender Gleichung zur MAP-Bildung:



Ziel ist eine MAP-Fällung bis zur Verminderung der PO₄-P-Konzentration um etwa 90 %. Damit wird der PO₄-P-Gehalt auf Werte zwischen 10 und 20 mg/l reduziert, wodurch die P-Rückbelastung erheblich vermindert wird. Die größeren Struvitkristalle werden nach Sedimentation aus dem Reaktor ausgeschleust und mit geringen Mengen Prozesswasser und Luft gewaschen. Die kleineren Kristalle verbleiben in der Schlammphase.

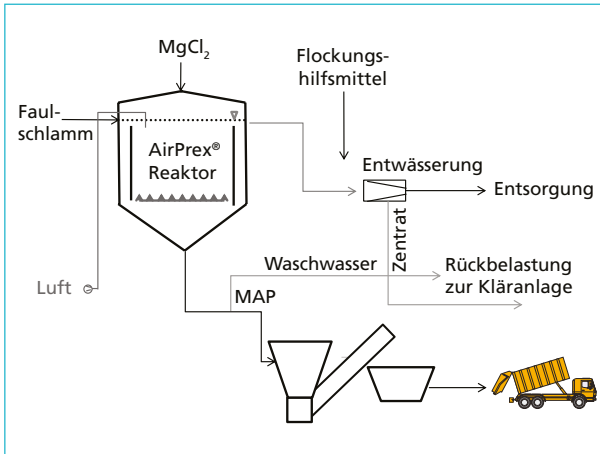


Bild 3:

Fließschema des AirPrex®-Verfahrens [4]

Durch die besondere Konstruktion des patentierten Fällungsreaktors wird eine Walzenströmung erreicht, die feinere und leichtere Kristalle im Kreis führt und weiterwachsen lassen. Sind die MAP-Kristalle groß und schwer genug, setzen sie sich im unteren konischen Teil des Behälters ab, werden über eine Schleuse entnommen und anschließend gewaschen.

Das anfallende MAP ist ein Produkt mit Wertstoffpotenzial und kann ohne großen Aufwand recycelt werden. Die Kombination der Elemente Mg, P und N stellt ein sehr gut geeignetes Pflanzendüngemittel dar und ist nachweislich sehr gut für Pflanzen verfügbar [3]. Nach Auswaschen der organischen Bestandteile wird Struvit als wertvolle Komponente in der Düngemittelproduktion (Verarbeitung zu Phosphorsäure)/Düngemittelergänzung eingesetzt.

Je nach Kläranlage eignet sich das Verfahren um die in der AbklärV geforderten Grenzwerte $< 20 \text{ g P/kg TR}$ einzuhalten.

Ein deutlicher Vorteil des Verfahrens gegenüber anderen Rückgewinnungsverfahren besteht darin, dass die Reduktion der Phosphationen und die Erhöhung der Anteile an 2-wertigen Metallionen gleichzeitig zu einer Reduzierung des Wasserbindevermögens des Schlammes führen. Diese Reaktionen verhelfen letztlich zu einer stabilen, weniger wasserhaltigen Flocke und führen in der Regel zur Steigerung des TS im entwässerten Schlamm um 2 bis 4 % und zu einer Reduzierung der polymeren Flockungsmittel um bis zu 15 bis 20 %.

4. CalPrex™ Verfahren

Das CalPrex™ Verfahren kommt vor der Faulung (siehe auch Bild 1, (1)) zum Einsatz und kann mit einer thermischen oder chemisch-thermischen Hydrolyse kombiniert werden. Hierbei wird Phosphor durch eine saure Hydrolyse rückgelöst, das Hydrolysat wird im Anschluss entwässert. Im Zentrat, in dem sich der

Großteil des rückgelösten Phosphats befindet, erfolgt unter leicht sauren Bedingungen und Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die Ausfällung des Phosphats als Brushit (Dicalcium-Phosphat DCP). Nach der Abtrennung des Brushits wird das P-abgereicherte Zentrat wieder mit dem entwässerten Schlamm vermischt und in den Faulturn überführt. Brushit fällt bevorzugt unter leicht sauren Bedingungen bei pH 6 – 6,5 aus.



Hierbei werden hohe Rückgewinnungsraten erzielt, die die in der AbfklärV festgelegten Abscheideraten von > 50 % erreicht.

§	Verfahren	Einsatz in der Schlammbehandlung	Ergebnisse
< 20 g P per kg TR	AirPrex® Macro <i>nach der Faulung</i> Rückgewinnung Makrokristalle	Faulung → AirPrex® Macro → Entwässerung → Filtrat P	Entwässerung ↑ Verbrauch FHM* ↓ Ablagerungen ↓ 95% Rückbelastung ↓ bis 50% P-Rückgewinnung P-Konz. im Schlamm ↓
> 50% P Rückgewinnung aus Schlamm	CalPrex™ <i>vor der Faulung</i> Brushit (DCP) + Option AirPrex® Macro	"Saure Hydrolyse" → Entwässerung → "Alkalische" Faulung → Entwässerung → Filtrat P CalPrex™	Entwässerung ↑ Verbrauch FHM* ↓ Ablagerungen ↓ 95% Rückbelastung ↓ > 50% P-Rückgewinnung P-Konz. im Schlamm ↓
> 80% P Rückgewinnung aus Asche	AirPrex® Micro <i>nach der Faulung</i> Mikrokristalle verbleiben im Schlamm	Faulung → AirPrex® Micro → Entwässerung & Trocknung → Mono-Verbrennung → P Gewinnung aus Asche → Filtrat P	Entwässerung ↑ Verbrauch FHM* ↓ Ablagerungen ↓ 95% Rückbelastung ↓ P-Rückgewinnung aus Asche ↑

* Flockungshilfsmittel

Bild 4: Übersicht der oben beschriebenen Verfahren im Hinblick auf die neue AbfklärV

5. Möglichkeiten zur Nutzung des gewonnenen MAP [1, 2, 3]

Das im AirPrex®-Prozess gewonnene MAP steht nach entsprechender Rückgewinnung und Reinigung als wertvoller Rohstoff besonders im Bereich der Düngung zur Verfügung. Darüber wurde von Seiten der Behörden die Eignung des MAP im Sinne der DüMV bestätigt.

Die Berliner Wasserbetriebe (BWB) haben das aus Klärschlamm produzierte MAP nach dem REACH-Verfahren registriert und vermarkten so unter dem Namen *Berliner Pflanze* einen wertvollen Dünger.

Der mineralische Langzeitdünger *Berliner Pflanze* ist kristallin und geruchslos. Bereits im April 2008 wurde den BWB vom Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flächenordnung der Vertrieb des MAP-Produkts als Düngemittel genehmigt.

Tabelle 1: Zusammensetzung des auf MAP basierenden Langzeitdüngers Berliner Pflanze

MgO	Magnesiumoxid	12 %
N	Gesamtstickstoff	5 %
P ₂ O ₅	Phosphoroxid	23 %
<ul style="list-style-type: none"> • 20 % organische Kohlenstoffverbindungen • 20 % am Kristall gebundenes Wasser • 10 % anorganische Kohlenstoffverbindungen • 10 % andere Mineralien (u.a. Calcium, Kalium) • Spurenelemente 		

Die kontinuierliche Überwachung gemäß der Düngemittelverordnung und zahlreiche Untersuchungen im Rahmen des P-REX-Projekts zeigen, dass die Grenzwerte für Schwermetalle deutlich unterschritten werden. Ebenso ist die hygienische Unbedenklichkeit wie die sehr gute Pflanzenverfügbarkeit des Produkts nachgewiesen.

Wiederholte Analysen haben die konstante Zusammensetzung der *Berliner Pflanze* bestätigt (Tabelle 1).

6. Fazit

Kläranlagen, die das Verfahren der erhöhten biologischen Phosphorelimination anwenden, weisen ein hohes Optimierungspotential, insbesondere bei der Schlamm-entwässerung, auf.

Durch den Einsatz des AirPrex®-Verfahrens auf Bio-P-Anlagen, wird eine gezielte Phosphatsenke vor der Entwässerung eingefügt, wodurch sich das Entwässerungsverhalten des Faulschlammes deutlich verbessert. Darüber hinaus werden ungewollte Kristallisationen in der Schlammbehandlung verhindert und die Rückbelastung der Kläranlage mit Phosphor stark reduziert. Das bei dem Verfahren anfallende MAP ist ein Produkt, das z.B. als Düngemittel eingesetzt werden kann und somit zu einer Schonung der begrenzten Phosphorreserven beitragen kann.

Das Verfahren ist damit als sinnvolle Ergänzung zum Bio-P-Verfahren anzusehen, mit dem dessen Nachteile effizient beseitigt werden können. Seine Wirksamkeit und eine günstige Kosten-Nutzen-Relation wurde mittlerweile großtechnisch unter Beweis gestellt. Für alle Anwendungen gilt, dass zwar zusätzlich ein Wertstoff produziert wird, im Vordergrund aber zumeist der Nutzen aus dem eigentlichen Prozess steht. Aus dem Verkauf des MAP-Produktes allein kann kaum eine Wirtschaftlichkeit hergeleitet werden.

7. Literatur

- [1] Berliner Wasser Betriebe: Rohstoffrecycling – Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm zur Düngemittelproduktion. Abgerufen im September 2018: http://www.bwb.de/content/language1/downloads/Produktblatt_MAP_web_2013.pdf
- [2] CNP-Technology Water and Biosolids GmbH: Referenzen und eigene Untersuchungen
- [3] Kabbe, C.; Kraus, F., Seis, W.: P-REX: Risk Assessment and Fertilizer regulation A valuation with respect to recycled phosphorus materials from wastewater Abgerufen im September 2018: <https://phosphorusplatform.eu/images/download/Kraus-Kabbe-Seis-Risk-Assessment-Recycled-Fertilisers-P-REX-2016.pdf>, 2015
- [4] Montag, D.: Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen. GWA Band 212, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Dissertation Aachen 2008, ISBN 978-3-938996-18-8

Ansprechpartner



Bernhard Ortwein

CNP-Technology Water and Biosolids GmbH

Kinzigheimer Weg 104

63450 Hanau, Deutschland

+49 6181 490 37 23

Bernhard.Ortwein@cnp-cycles.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.):

Verwertung von Klärschlamm

ISBN 978-3-944310-43-5 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter, Sarah Pietsch,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.