

Das ExtraPhos® Verfahren zur optimalen Klärschlammverwertung

Rainer Schnee

1.	Verfahrensbeschreibung.....	446
2.	Aktueller Stand der Verfahrensentwicklung	447
3.	Eigenschaften des Recyclingdünger.....	448
4.	Umweltaspekte	448
5.	Einschätzung der Wirtschaftlichkeit und Ausblick	449

Entsorgungssicherheit für Klärschlamm mit möglichst zahlreichen Entsorgungswegen und einfachen, kostengünstigen Lösungen, um die Vorgaben der neuen Klärschlammverordnung in Bezug auf Phosphor-Rückgewinnung einzuhalten, steht zukünftig auf dem Wunschzettel vieler Kläranlagenbetreiber. Da derzeit Gülle und Klärschlamm um Kapazitäten in der Landwirtschaft kämpfen, herrscht besonders große Unsicherheit wie Phosphor-Rückgewinnung und Phosphor-Recycling aus beiden Stoffströmen zukünftig aussehen soll.

Phosphor kann als essentieller Baustoff in allen Lebewesen und Pflanzen nicht durch andere Stoffe substituiert werden. In Düngemitteln gehört Phosphor zu den limitierenden Faktoren, die das Pflanzenwachstum bestimmen. Weltweit fließen mehr als 80 % aller Phosphate in den Düngemittelmarkt. Die Ernährungssicherung hängt somit eng von der Verfügbarkeit und dem Preis von Phosphaten ab.

Rohphosphat ist eine nicht erneuerbare, fossile Ressource. Schätzungen, wie lange diese Ressourcen unseren Bedarf noch decken können, sind sehr unterschiedlich. Die Lagerstätten sind auf wenige Länder bzw. Regionen begrenzt. Europa ist nahezu vollständig abhängig von Importen, was zu Risiken bei der Versorgungssicherheit und zu Anfälligkeit bei Preisschwankungen führt. Alternative Phosphatquellen müssen gefunden werden. Vielversprechend ist die Rückgewinnung von Phosphaten für die Landwirtschaft aus Klärschlamm.

Klärschlamm ist aber auch die sogenannte *Schadstoffsenke* der Kläranlage. Über ihn werden die Schadstoffe aus dem Abwasser gezogen, daher enthält er neben den Wertstoffen auch Schadstoffe wie Schwermetalle, Medikamentenrückstände oder Krankheitserreger.

Unter bestimmten Voraussetzungen können vereinzelt Klärschlämme direkt als Dünger auf die Felder gebracht werden. Diese direkte Düngung mit phosphorreichem Klärschlamm erscheint als einfachster Weg der Kreislaufführung. Diese Form des Recyclings wird allerdings von Gesetzgebern, Landwirten und der Nahrungsmittelindustrie wegen der im Klärschlamm enthaltenen Schadstoffe zunehmend als kritisch eingestuft.

Noch werden rund 30 % der in Deutschland anfallenden Klärschlämme direkt landwirtschaftlich verwertet. Strengere Grenzwerte werden zu einem Rückgang dieser Menge führen (Tabelle 1).

Parameter	Klärschlamm- verordnung	Düngemittel- verordnung
	mg / kg Trockenmasse	
Blei	900	150
Cadmium	10	1,5
Nickel	200	80
Quecksilber	8	1

Tabelle 1:

Vergleich der Grenzwerte aus Klärschlammverordnung und Düngemittelverordnung

Seit über 100 Jahren ist Budenheim in der Phosphatindustrie als Hersteller und Entwickler hochreiner Phosphatspezialitäten tätig. Das ExtraPhos®-Verfahren der Firma Budenheim befasst sich mit der Rückgewinnung von Wertstoffen aus Klärschlamm, insbesondere Phosphat durch umweltfreundliche Extraktion mittels Kohlensäure. Ziel ist die Entwicklung eines umweltfreundlichen, nachhaltigen und wirtschaftlichen Verfahrens zum Einsatz in Kläranlagen.

1. Verfahrensbeschreibung

Zur Extraktion der Phosphate wird ausschließlich Kohlenstoffdioxid verwendet, welches im Prozess im Kreis geführt wird. Der Prozess lässt sich grob in drei Prozessschritte gliedern. Diese sind Kohlensäure-Extraktion, Fest-/Flüssig-Trennung und Phosphatfällung (Bild 1).

Bei der Kohlensäure-Extraktion wird der Klärschlamm bei einem Druck von etwa 10 bar mit Kohlenstoffdioxid versetzt. Bei dieser Behandlung sinkt der pH-Wert auf einen Wert zwischen 4,5 und 5,5 ab und ein Teil der an die Klärschlammatrix gebundenen Phosphate wird mobilisiert.

Bei der anschließenden Fest-/Flüssig-Trennung werden die Klärschlammteilchen von der flüssigen Phase getrennt. Hierzu werden Klärschlammflockungsmittel eingesetzt. Der dabei verbleibende, entwässerte Klärschlamm kann der weiteren Verwertung zugeführt werden.

Das Kohlendioxid, welches zur pH-Wert-Absenkung eingesetzt wird, geht nach der Entspannung in die gasförmige Phase über und wird der Flüssigkeit entzogen. Es wird aufgefangen, verdichtet und dem Prozess wieder zugeführt. Das Schlammwasser wird dem dritten Prozessschritt, der Phosphatfällung zugeführt. Hierbei werden die gelösten Phosphate als Calciumphosphat ausgefällt. Um den Vorgang der Fällung zu

beschleunigen wird im Fällungsreaktor eine geringe Menge an Kalkmilch zugegeben, wobei ein Großteil des benötigten Calciums bereits im Schlammwasser enthalten ist. Nach Abtrennung, Trocknung und Granulierung werden die Calciumphosphate als Düngemittel eingesetzt.

Die angestrebte Rückgewinnungsquote liegt bei 50 % bezogen auf den im Klärschlamm enthaltenen Phosphor-Anteil.

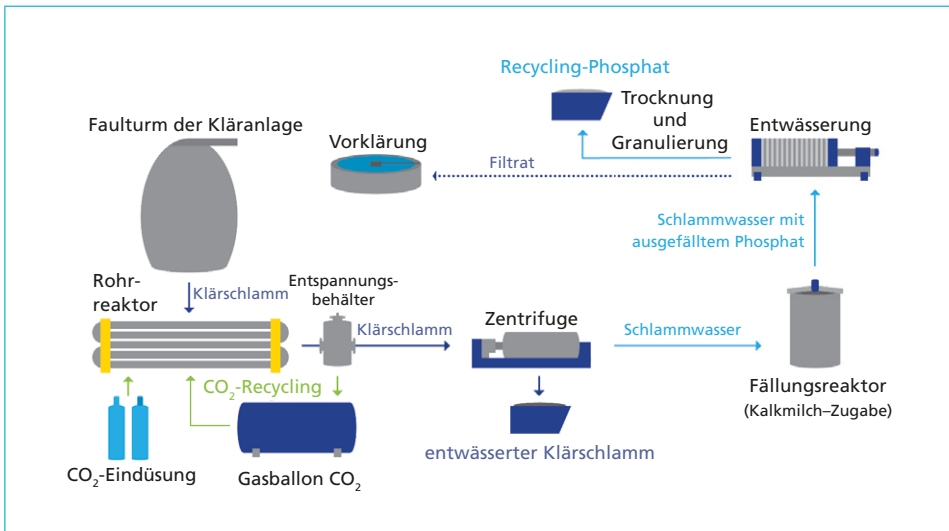


Bild 1: Verfahrensfließbild des ExtraPhos®-Prozesses

2. Aktueller Stand der Verfahrensentwicklung

Im Jahr 2010 wurde die Idee zum Verfahren entwickelt und erste Laborversuche durchgeführt. Zur Durchführung von Versuchen unter definierten Bedingungen wurden zwei Versuchsanlagen im Technikumsmaßstab errichtet. Eine dieser Anlagen wurde beim Fraunhofer Institut für Chemische Technologie in Pfinztal betrieben, die andere bei Budenheim selbst. Die bei Budenheim betriebene Technikumsanlage hat ein Extraktionsvolumen von 50 Litern und arbeitete noch im Batchbetrieb.

Der Übergang zur kontinuierlichen Verfahrensweise ist in der Pilotanlage gelungen (Bild 2). Sie arbeitet mit einem maximalen Faulschlamm-Durchsatz von etwa 2 m³ pro Stunde. Die Pilotanlage wurde im Juni 2017 an der Kläranlage Mainz-Mombach eingeweiht, einer Kläranlage mit etwa 360.000 EW (Einwohnerwerten) und chemischer Phosphor-Elimination mittels FeCl₂.

An dieser Anlage wurde ein Teilstrom von rund 2 % des an der Kläranlage Mainz-Mombach anfallenden Klärschlammes behandelt. Die maximale Kapazität erlaubt eine Behandlung von etwa 10 % des anfallenden Klärschlammes.

Nach Abschluss der Versuche in Mainz ist die Pilotanlage seit April 2018 in der Kläranlage Itzehoe in Betrieb, einer Anlage mit etwa 40.000 EW und überwiegend BioP Phosphor-Elimination.



Bild 2: Pilotanlage

3. Eigenschaften des Recyclingdüngers

Bei dem beschriebenen Verfahren wird als Produkt Dicalciumphosphat erzeugt. Das gewonnene Phosphat liegt zunächst in Wasser gelöst vor. Mittels klassischer Fällung und Filtration werden die Feststoffe von der Flüssigkeit getrennt und es bleibt eine vergleichsweise dickflüssige Phosphatsuspension übrig. Diese wird im nächsten Prozessschritt getrocknet und liegt als Produkt dann pulverförmig vor.

Je nach Zweckbestimmung kann dieses Pulver weiterverarbeitet werden. Für die Anwendung in der Landwirtschaft ist eine Granulierung möglich, um den Dünger auf den Feldern ausbringen zu können.

Aktuell ist als Einsatzort der zurückgewonnenen Phosphate ausschließlich die Landwirtschaft vorgesehen.

4. Umweltaspekte

Der einzige zur Extraktion der Phosphate eingesetzte Rohstoff ist Kohlenstoffdioxid. Dieses wird nach der Entspannung verdichtet, im Kreis geführt und kann mehrfach zur Extraktion verwendet werden. Durch diese Kreislaufführung des Kohlenstoffdioxids kann die Ökobilanz des Verfahrens signifikant verbessert werden.

Da das Verfahren an der nassen Klärschlammphase ansetzt, wird direkt an der Kläranlage ein Phosphatdünger erzeugt. Dieser kann in der umliegenden Region als Dünger eingesetzt werden, was Transportkosten reduziert. Der entwässerte, an Phosphat abgereicherte Klärschlamm kann verschiedenen Verwertungswegen zugeführt werden, z.B. als Brenn- und Rohstoff in der Zementindustrie oder in der Klärschlamm-Monoverbrennung.

5. Einschätzung der Wirtschaftlichkeit und Ausblick

Detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnungen werden erfolgen, sobald die geplanten Versuche an der Pilotanlage abgeschlossen sind. Bisher durchgeführte Berechnungen basieren auf Grundlage der an der Technikumsanlage durchgeführten Versuche. Sie zeigen, dass das Verfahren konkurrenzfähig mit anderen Rückgewinnungsverfahren ist. Dabei spielt besonders der geringe Chemikalienverbrauch eine große Rolle. Denn das zur pH-Wert Absenkung eingesetzte Kohlendioxid kann im Kreislauf geführt werden und wird daher nicht verbraucht, sondern wiederverwertet.

Das Verfahren eignet sich für alle Kläranlagen mit oder ohne Schlammfäulung, die Phosphor-Elimination aus dem Abwasser betreiben. Es kann unabhängig von der Art der Phosphor-Elimination (biologisch oder chemisch) eingesetzt werden. Daher sind keine aufwendigen Verfahrensumstellungen seitens der Kläranlage erforderlich.

Da das Verfahren bei Umgebungstemperatur ab läuft, ist kein zusätzlicher thermischer Energieeintrag erforderlich. Zur Entwässerung des Klärschlammes können in der Regel Aggregate verwendet werden, die bereits an den Kläranlagen vorhanden sind. Daher sind je nach Kläranlage vergleichsweise geringe Investitionskosten zu erwarten.

Bei der Mehrfachbehandlung mit CO_2 wird der Klärschlamm nach der Entwässerung mit Wasser aufgeschlämmt und dem Prozess erneut zugeführt. Die Versuchsergebnisse lassen darauf schließen, dass bei einer erneuten CO_2 -Behandlung wesentlich höhere Phosphor-Abreicherungsquoten zu erzielen sind, als bei der ersten Behandlung. Hierzu wird der einmal mit CO_2 -behandelte Klärschlamm nach der Entwässerung ein weiteres Mal mit CO_2 durch den Rohrreaktor geleitet.

Derzeit werden Klärschlämme von Kläranlagen mit Bio-P Elimination untersucht. Hier ist im Gegensatz zu Klärschlämmen aus der Eisen- und Aluminium-Elimination mit höheren Phosphor-Abreicherungsraten zu rechnen.

Bei der Behandlung von Klärschlamm mit CO_2 werden nicht nur Phosphor, sondern auch weitere Klärschlammbestandteile (z.B. Eisen, Calcium, Magnesium) gelöst. Dies führt zu einer Abnahme der Klärschlamm-Trockenmasse, was diese als Bezugsgröße für die Bestimmung der Phosphor-Abreicherung ungeeignet macht. Die zurückgewonnene Menge Phosphor sollte vielmehr aus den Stoffströmen vor und nach der Rückgewinnung bestimmt werden. Hierzu sollte die aus einer bestimmten Menge an Klärschlamm gewonnene Menge Phosphor bestimmt werden und zur Bestimmung des Abreicherungsgrades mit dem Phosphorgehalt des eingebrachten Klärschlammes verglichen werden.

Die durch die CO₂-Behandlung beobachteten und belegten Nebeneffekte verbessern generell die Wirtschaftlichkeit von Kläranlagen. Durch die Abreicherung von Phosphor und anderen anorganischen Bestandteilen sowie durch die Erhöhung des erreichten Trockensubstanzgehaltes bei der Entwässerung sinkt die Klärschlammmenge insgesamt. Weiterhin ist der Flockungsmittelverbrauch geringer. Zudem kann der nach dem Prozess behandelte Klärschlamm sowohl in der Co-Verbrennung, als auch in der Mono-Verbrennung stofflich/thermisch oder nur thermisch verwertet werden und erhöht somit die Flexibilität der Kläranlagen hinsichtlich ihrer Klärschlammverwertung. Für die Co-Verbrennung werden die Vorgaben der AbfKlärV hinsichtlich der Phosphorrückgewinnung erfüllt. Vorteil für die Mono-Verbrennung ist, dass der Klärschlamm durch den geringeren Gehalt an anorganischen Bestandteilen einen höheren Brennwert hat, während der P₂O₅-Gehalt bezogen auf Aschegehalt nahezu unverändert ist.

Bis jetzt sind keine Faktoren bekannt, die die Größenklasse von Kläranlagen limitieren, an denen das Verfahren eingesetzt werden kann. Es ist somit ein Verfahren, das sich für alle (kommunalen) Kläranlagen eignet, die nach Inkrafttreten der neuen Verordnung zum Handeln aufgefordert sind.

Ansprechpartner



Dr. Rainer Schnee

Chemische Fabrik Budenheim KG
Beratung & Marketing
Rheinstraße 27
55257 Budenheim, Deutschland
+49 6139 89 206
rainer.schnee@extraphos.com

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.