

SCHRIFTENREIHE

des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und
des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft

18

Herausgeber:

Bauhaus-Universität Weimar
Fakultät Bauingenieurwesen
Lehrstuhl Abfallwirtschaft
Lehrstuhl Siedlungswasserwirtschaft

99423 Weimar, Coudraystraße 7

RHOMBOS-VERLAG • BERLIN

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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



© 2007 **RHOMBOS-VERLAG, Berlin**
Printed in Germany

Das Werk ist in allen seinen Teilen urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeisung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Impressum

Schriftenreihe des Lehrstuhls Abfallwirtschaft und
des Lehrstuhls Siedlungswasserwirtschaft
8. Jahrgang 2007

Herausgeber

Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen,
Lehrstuhl Abfallwirtschaft, Lehrstuhl Siedlungswasserwirtschaft

Schriftleitung

Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Bidlingmaier
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong

Anschrift:

Bauhaus-Universität Weimar, Coudraystraße 7, D-99423 Weimar

Verlag

RHOMBOS-VERLAG,
Kurfürstenstr. 17, 10785 Berlin
Internet: www.rhombos.de, eMail: verlag@rhombos.de
VK-Nr. 65 859

Druck

dbusiness GmbH, Berlin

ISBN 978-3-938807-40-8

ISSN 1862-1406

Jana von Horn

**Untersuchungen zur Rückgewinnung
von Phosphat aus Überschussschlamm
von Kläranlagen mit vermehrt
biologischer Phosphatelimination**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen

der

Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Jana von Horn (geb. Köster)

aus Bremen

Weimar, den 14. November 2007

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong (Weimar)
2. Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp (Aachen)
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps (Weimar)

Tag der Disputation: 20. April 2007

Bauhaus-Universität Weimar, 2007

Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong, der mir den an der Bauhaus-Universität Weimar zu bearbeitenden Teil des Forschungsprojekt „Phosphorrecycling-Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlichverwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm“ anvertraute und mir durch seine fachliche Unterstützung die Promotion über das Thema Phosphat-rückgewinnung ermöglichte.

Herzlichen Dank an Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp und Prof. Dr. rer. nat. habil. Christian Kaps für die Übernahme der Gutachten. Prof. Pinnekamp und seinen Mitarbeitern danke ich für die anregenden fachlichen Diskussionen.

Meinen Kollegen Matthias Hartmann, Jan Mauriz Kaub, Winfried Großmann und Johanna Scharf danke ich für die Unterstützung bei der Erstellung und beim Betrieb der Versuchsanlagen sowie bei der Analytik zahlreicher Proben. Allen Kollegen danke ich für das gute Arbeitsklima. Susanne Fach, Helge Zacharias, Heike Hampel, Nadine Döbrich und Conny Viehmann danke ich für die Unterstützung als Hiwi und durch studentische Arbeiten. Viele weitere Personen haben mich bei der Fertigstellung der Dissertation tatkräftig und mit fachlichen Anregungen und Tipps unterstützt. Ich möchte mich bei allen herzlich bedanken.

Meinen Eltern danke ich für die engagierte Unterstützung meiner Ausbildung.

Vielen Dank an Roland für die Unterstützung der Arbeit und die stetege Aufmunterung. Mit dir ist alles leichter.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Zielstellung und Struktur der Dissertation	1
1.2.	Hintergrund der Arbeit	4
1.3.	Bedeutung und Vorkommen von Phosphat	5
1.4.	Phosphatbedarf in der Landwirtschaft	7
1.5.	Phosphatelimination in Kläranlagen	10
2.	Möglichkeiten der P-Rückgewinnung in der Abwasserwirtschaft	13
2.1.	Rückgewinnungsansätze aus der flüssigen Phase (Abwasser, Prozesswasser)	14
2.2.	Rückgewinnung aus Klärschlamm	19
2.3.	Rückgewinnung aus Klärschlammasche	23
2.4.	Diskussion	25
3.	Einsatzmöglichkeiten und Anforderungen an Recyclingprodukte	29
3.1.	Anforderung der Landwirtschaft an Phosphatdünger	29
3.1.1.	Einflussfaktoren bei der Auswahl von Düngemittel	29
3.1.2.	Düngemittelverfügbarkeit von Recyclingprodukten	31
3.2.	Anforderungen der Phosphatindustrie an Recyclingphosphate	35
3.2.1.	Aufbereitung von Phosphatrohstoffen in der Phosphorindustrie (Thermphos)	35

3.2.2.	Anforderungen der elektrothermischen Phosphorherstellung (Thermphos) an das Phosphat	36
3.2.3.	Herstellung von Stickstoff-, Stickstoffphosphat- und Stickstoff-Kaliumphosphatdüngern	38
4.	Phosphat in Abwasser und Schlamm	41
4.1.	Speicherung von Phosphat in der Schlammbiozönose	41
4.1.1.	Modellvorstellungen zur Phosphatspeicherung	41
4.1.2.	Phosphorverbindungen im Überschussschlamm der biologischen P-Elimination	46
4.1.3.	Vorkommen von Polyphosphaten im Klärschlamm	48
4.1.4.	Enzyme des Phosphatstoffwechsels	54
4.2.	Versuche zur Bestimmung von Phosphat und Phosphatverbindungen	55
4.2.1.	Bestimmung der Phosphatrücklösung	55
4.2.2.	Methoden zur Bestimmung von Phosphatverbindungen	56
4.2.3.	Material und Methode	57
4.2.4.	Ergebnisse und Diskussion	66
4.2.5.	Schlussfolgerungen	77
5.	Versuche zur Phosphatrücklösung	79
5.1.	Biologische Rücklösung	79
5.1.1.	Anaerobe Rücklösung	79
5.1.2.	Enzymatische Rücklösung	85
5.2.	Physikalische Beanspruchung des Schlammes	96
5.2.1.	Temperaturbeeinflussung	96
5.2.2.	Ultraschall	105
5.3.	Chemische Rücklösung mit Säure und Lauge	114

5.4.	Bewertung der Rücklöseversuche	124
6.	Chemische Grundlagen zur Kristallisation und Fällung von Phosphatprodukten	127
6.1.	Kristallisation	127
6.2.	Fällung	130
6.3.	Magnesiumammoniumphosphat (MAP)	130
6.3.1.	Das Prinzip der MAP-Fällung	131
6.3.2.	Eigenschaften von MAP	131
6.4.	Calciumphosphat	133
6.4.1.	Ca/P- Verhältnis	135
6.4.2.	Einflussgrößen bei der Calciumphosphatfällung	136
6.4.3.	Umwandlung von amorphem Calciumphosphat zu Hydroxylapatit	140
6.4.4.	Calciumphosphatfällung aus Schlammwasser der Bio-P-Rücklösung	142
7.	Kristallisation von Calciumphosphat im Rührreaktor	145
7.1.	Verfahrensansatz	145
7.2.	Material und Methode	146
7.3.	Versuchsbetrieb	148
7.4.	Ergebnisse und Diskussion	151
7.4.1.	Ionenkonzentrationen	151
7.4.2.	Korngrößen	155
7.4.3.	Chemische Vollanalyse des Trägermaterials	159
7.4.4.	Theoretische P-Anreicherung	162

7.5.	Schlussfolgerung.....	164
7.6.	Ausblick	164
8.	Möglichkeiten zur praktischen Umsetzung von Phosphatrückgewinnung auf Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination	165
9.	Wirtschaftlichkeitsüberlegungen zur Phosphatrückgewinnung.....	167
9.1.	Phosphatpreisentwicklung	167
9.2.	Kostenbetrachtung für Verfahren zur Phosphatrückgewinnung.....	169
9.3.	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	171
10.	Zusammenfassung.....	173
11.	Ausblick	175
	Literaturverzeichnis.....	177

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Statistische Lebensdauer nicht nachwachsender Rohstoffe und Aufteilung der vorhandenen Rohphosphatreserven [Wagner, 2004]	7
Abbildung 1.2:	Düngemittel Verbrauchsrate (kg/ha) und Verbrauchsvolumen (Mio. Tonnen) in der EU [Pau Vall et al., 2006]	8
Abbildung 1.3:	Anteil des Phosphats in der Abwassertechnik am Phosphatbedarf Deutschlands	9
Abbildung 1.4:	Mögliches Verfahrensschema bei vermehrter biologischer Phosphatelimination	11
Abbildung 1.5:	Aufbau der Versuchsanlage zur biologischen Phosphatelimination an der BUW nach dem UCT-Verfahren	11
Abbildung 2.1:	Phosphatanreicherung im Klärschlamm [nach Jardin, 1995]	13
Abbildung 2.2:	Verfahrensschema des Crystalactor [nach Giesen, 2005]	15
Abbildung 2.3:	Verfahrensschema Phostrip nach Drnevich (1979)	17
Abbildung 2.4:	Verfahrensschema MAP-Fällung aus Prozesswasser nach Böhnke und Schulze-Rettmer (1990)	18
Abbildung 2.5:	Verfahrensschema MAP Ausschleusung bei der Schlammbehandlung [Heinzmann, 2005]	18
Abbildung 2.6:	Verfahrensschema Prisa-Verfahren nach Gethke et al. (2006)	19
Abbildung 2.7:	Schema des Seaborne-Verfahrens [Müller, 2004]	20
Abbildung 2.8:	Verfahrensschema Krepro Prozess [Schaum et al., 2005]	21
Abbildung 2.9:	Schema des Cambi-Verfahrens nach Sievers et al. (2005)	22
Abbildung 2.10:	Schema des Aqua Reci Verfahrens der Firma Feralco [Stenmark et al., 2005]	23
Abbildung 2.11:	Verfahrensmöglichkeit für die P-Rückgewinnung aus Asche	24
Abbildung 3.1:	Informationsquellen der Landwirte [nach Hannemann, 2004]	30
Abbildung 3.2:	Trockenmasseerträge aus Pflanzenversuch mit Welschem Weidelgras nach Simons (2007)	33
Abbildung 3.3:	Trockenmasseerträge aus Pflanzenversuch mit Rotklee nach Simons (2007)	34

Abbildung 3.4:	P-Düngewirkung von Monocalciumphosphat und Fleischknochenmehl [Albert, 2005]	35
Abbildung 3.5:	Verfahrensschema elektrothermische Phosphorherstellung der Firma Thermphos [Thermphos, 2005]	36
Abbildung 3.6:	Nitrophosphatprozess der Firma Yara [Yara, 2006]	39
Abbildung 4.1:	Modellvorstellung der biologischen Phosphatspeicherung nach Levin und Shapiro (1965)	43
Abbildung 4.2:	Kombiniertes Modell von Arvin (1985)	44
Abbildung 4.3:	Schematische Darstellung einer Polyphosphatkette [Bark, 1992]	49
Abbildung 4.4:	Einfluss des Calciumgehalts im Abwasser auf die Phosphatelimination [Lan et al., 1983]	52
Abbildung 4.5:	Anteil der chemischen P-Fällung am P_{ges} -Gehalt des Schlammes [Miya et al., 1984]	53
Abbildung 4.6:	Probenahme aus der Bio-P-Versuchsanlage	57
Abbildung 4.7:	Extraktionsschritte der Fraktionierung nach Psenner et al. (1984)	63
Abbildung 4.8:	Durchgeführte Versuche zur Phosphatbestimmung	65
Abbildung 4.9:	Gesamtposphatgehalte ermittelt durch verschiedene Aufschlüsse	68
Abbildung 4.10:	Beispiel für einen Aufschluss nach Furumai und Ohgaki (1982) vom Überschussschlamm aus der Bio-P-Versuchsanlage der BUW	70
Abbildung 4.11:	Psenneraufschluss mit Überschussschlamm aus der Bio-P-Versuchsanlage der BUW	71
Abbildung 4.12:	Psenneraufschluss mit Überschussschlamm der KA Weimar	72
Abbildung 4.13:	Psenneraufschluss mit Faulschlamm der KA Weimar	72
Abbildung 4.14:	Diffraktogramm der getrockneten Schlammproben	73
Abbildung 4.15:	Rasterelektronen Aufnahmen des getrockneten Schlammes aus der Bio-P-Versuchsanlage	74
Abbildung 4.16:	Rasterelektronen Aufnahmen eines hellen Probenbereiches des getrockneten Schlammes aus der Bio-P-Versuchsanlage (links) und charakteristisches Beugungsspektrum (rechts)	75
Abbildung 4.17:	Rasterelektronen Aufnahme eines dunklen Probenbereiches des getrockneten Schlammes aus der Bio-P-Versuchsanlage (links) und charakteristisches Röntgenspektrum (rechts)	76

Abbildung 4.18:	Elektronenmikroskopaufnahme (links) und dazugehörige Verteilung des Röntgenspektrums	77
Abbildung 5.1:	Versuchsaufbau Laborversuch zur anaeroben Phosphatrücklösung	81
Abbildung 5.2:	Versuche zur anaeroben Rücklösung mit Überschussschlamm aus kommunalen Kläranlagen	82
Abbildung 5.3:	Anaerobe Rücklösung mit und ohne Essigsäuredosierung	83
Abbildung 5.4:	Anaerobe Rücklösung bei unterschiedlichen pH-Werten mit Schlamm aus der Bio-P-Versuchsanlage der BUW	84
Abbildung 5.5:	Zusammensetzung der Medien in Versuch 2 [DSMZ, 2005]	89
Abbildung 5.6:	Abhängigkeit der CSB-Rücklösung von der Temperatur und EDTA bzw. Titron X-100	91
Abbildung 5.7:	Abhängigkeit der Phosphat-Rücklösung ausgewählter Proben von der Temperatur nach einer Stunde Reaktionszeit	92
Abbildung 5.8:	Ergebnisse der Phosphat-Rücklösung von <i>Lysobacter enzymogenes</i> und <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> in verschiedenen Nährmedien nach 24 h	94
Abbildung 5.9:	Phosphat-Rücklösung des von <i>Ralstonia eutropha</i> gebildeten Enzymcocktails in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert	95
Abbildung 5.10:	Phosphatrücklösung durch Gefrieren und Auftauen bei 20°C	98
Abbildung 5.11:	Überblick über die durchgeführten Versuche zur P-Rücklösung nach Trocknung	99
Abbildung 5.12:	Abhängigkeit der Rücklösung vom pH-Wert und den eingesetzten Lösungen	101
Abbildung 5.13:	V Versuchsergebnisse bei verschiedenen Behandlungsmethoden und Lösungsmitteln	101
Abbildung 5.14:	Phosphatrücklösung aus Bio-P-Schlamm durch Erhitzen bei 90°C	104
Abbildung 5.15:	Magnesium-, Calcium- und Orthophosphatkonzentrationen vor und nach dem Erhitzen	105
Abbildung 5.16:	Ultraschallgerät der TU Hamburg-Harburg	107
Abbildung 5.17:	CSB-Auflschlussgrad beim Desintegrationsversuch mit Bio-P-Schlamm	111

Abbildung 5.18:	Ionenkonzentrationen (P, Ca, Mg, K) sowie CSB im Filtrat nach der Beschallung	112
Abbildung 5.19:	Vergleich der Phosphat- und Mg-, K- Ionenrücklösung	113
Abbildung 5.20:	Verhältnisse von Kalium und Phosphat bei der Ultraschalldesintegration von Bio-P-Schlamm	114
Abbildung 5.21:	Säurezugabe und Filtration der mit Säure rückgelösten Schlammproben	115
Abbildung 5.22:	Ergebnisse der PO ₄ -P Rücklösung mit Säure über zwei Stunden	116
Abbildung 5.23:	P-Rücklösung bei pH 2 über 24 h von Bio-P-Überschussschlamm	117
Abbildung 5.24:	Statistische Auswertung der Versuche zur Rücklösung mit Säuren	118
Abbildung 5.25:	Vergleich der P-Rücklösung mit Lauge bei pH 9 und pH 11 in Kläranlagen mit und ohne chemische Phosphatfällung	119
Abbildung 5.26:	Ergebnisse der Phosphatrücklösung mit Lauge (pH 12,2) über 24 h bei verschiedenen Schlämmen	120
Abbildung 5.27:	Ionenkonzentrationen (Ca, Mg) vor und nach der Rücklösung mit Lauge	121
Abbildung 5.28:	Ergebnisse der Rücklösung mit Laugen inklusive der berechneten ausgefallenen Phosphatverbindungen	121
Abbildung 5.29:	Statistische Auswertung der alkalischen Rücklösung	122
Abbildung 5.30:	Ionenkonzentrationen vor und nach der Rücklösung mit Säure und Lauge	123
Abbildung 6.1:	Kristalline und amorphe Struktur	128
Abbildung 6.2:	Typische Form des MAP-Kristalls (sargdeckelförmig)	131
Abbildung 6.3:	Einfluss der Temperatur auf die Calciumphosphatkristallisation [Jang und Kang, 2002]	137
Abbildung 6.4:	Auswirkung der Temperatur auf die Umwandlung zu HAP bei pH 10-11 [Lui et al., 2000]	141
Abbildung 6.5:	Vergleich des zeitlichen Verlauf der Phosphatfällung mit verschiedenen Ca/P- Verhältnissen bei pH 9,5	143
Abbildung 6.6:	Aufnahme mit der ESEM- Analysemethode des Calciumphosphat-Fällproduktes	143
Abbildung 7.1:	Schema des Versuchsreaktors zur Phosphatkristallisation	146
Abbildung 7.2:	Schema des Rührschlaufenreaktor [Wolf, 2005]	147
Abbildung 7.3:	Foto des Kristallisationsreaktors	148

Abbildung 7.4:	PO ₄ -P- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors	152
Abbildung 7.5:	Ca- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors	153
Abbildung 7.6:	Mg- Konzentration in Zulauf und Ablauf des Kristallisationsreaktors	154
Abbildung 7.7:	Glühverlust GV in Zulauf und Ablauf des Kristallisationsreaktors	155
Abbildung 7.8:	Korngrößendarstellung der ersten Versuchsreihe	156
Abbildung 7.9:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der ersten Versuchsreihe	157
Abbildung 7.10:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der zweiten Versuchsreihe	158
Abbildung 7.11:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der dritten Versuchsreihe	159
Abbildung 7.12:	Chemische Analyse der ersten Versuchsreihe (CaO, SiO ₂ , MgO, P ₂ O ₅)	160
Abbildung 7.13:	Chemische Analyse der zweiten Versuchsreihe (CaO, SiO ₂ , MgO, P ₂ O ₅)	161
Abbildung 7.14:	Chemische Analyse der dritten Versuchsreihe (CaO, SiO ₂ , MgO, P ₂ O ₅)	162
Abbildung 8.1:	Skizze zur Verbesserung des Verfahrens zur P-Rückgewinnung aus Überschussschlamm	166
Abbildung 9.1:	Preisentwicklung Rohphosphat und Phosphatdüngemitteln [IntEntWiki, 2006]	168

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Überblick über die in der Dissertation durchgeführten Versuche..	3
Tabelle 2.1:	Vergleich der ausgewählten Phosphatrückgewinnungsverfahren nach Pinnekamp et al. (2006)	26
Tabelle 3.1:	Phosphataufnahme im Pflanzenversuch von Römer (2006)	32
Tabelle 4.1:	Versuchsergebnisse der Bestimmung von Orthophosphat aus dem Filtrat	66
Tabelle 5.1:	Schlämme, die in den Versuchen zur anaeroben Rücklösung verwendet wurden	80
Tabelle 5.2:	Verwendete Enzyme und Mikroorganismen	87
Tabelle 5.3:	Temperatúrauswirkung bei der enzymatischen Rücklösung (Enzymcocktail A).....	90
Tabelle 5.4:	Im Gefrierversuch verwendete Schlämme	97
Tabelle 5.5:	Nährstoffrückbelastung durch Desintegration [Müller, 1996]..	106
Tabelle 5.6:	Bewertungsmatrix für Verfahren zur P-Rücklösung aus Überschussschlamm von Bio-P-Anlagen	125
Tabelle 6.1:	Calciumphosphate	134
Tabelle 6.2:	Molare Verhältnisse von Phosphor zu Kalium und Magnesium aus unterschiedlichen Literaturquellen [Wolf, 1993 modifiziert]	140
Tabelle 7.1:	Betriebsweise des Reaktors in den einzelnen Versuchsreihen..	149
Tabelle 7.2:	Eigenschaften von Apatit [Wolf; 2005]	150
Tabelle 9.1:	Preisvergleich von Phosphatprodukten bezogen auf P-Gehalt..	168

Formelverzeichnis

Formel 4.1: Phosphatrücklösung [%]	56
Formel 5.1: Aufschlussgrad A_{CSB}	109
Formel 5.2: Energieeintrag	110
Formel 5.3: spezifischer Energieeintrag	110
Formel 6.1: Elektroneutralität im Bio-P-Prozess [Comeau, 1987].....	139
Formel 7.1: Berechnung der theoretischen Phosphataufkristallisation am Impfmateral	163

1. Einleitung

1.1. Zielstellung und Struktur der Dissertation

Zielstellung der Dissertation

Ziel der Arbeit ist, die Rückgewinnung von Phosphat aus dem Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination zu untersuchen, um das Potenzial dieses Verfahrens im Vergleich zu anderen Teilströmen in der Abwasserwirtschaft darzustellen.

Die Möglichkeit zur technischen Umsetzung der Phosphatrückgewinnung aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination ist abzuschätzen und ein mögliches Verfahren vorzuschlagen.

Um geeignete Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphat durchzuführen, sollten zunächst folgende Fragen beantwortet werden.

- Welche Phosphatrückgewinnungsmethoden sind bekannt? Welche Rückgewinnungspotenziale haben diese?
- Welche Anforderungen werden an die herzustellenden Phosphatprodukte gestellt?
- Wie ist Phosphat im Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination gespeichert, wie lässt es sich zurücklösen?
- Wie können Phosphat und Phosphatverbindungen im Klärschlamm analytisch bestimmt werden?
- Welches Rücklöseverfahren eignet sich für den Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination im Vergleich zu anderen Schlämmen?
- Welche Faktoren beeinflussen die Fällung von Calciumphosphat?
- Ist die Phosphatrückgewinnung in der Abwasserwirtschaft wirtschaftlich?

Struktur der Dissertation

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst die Zielstellung und die Struktur der Dissertation vorgestellt. Im ersten Kapitel erfolgt dann eine thematische Einleitung, in der der Hintergrund der Arbeit erläutert wird. Anschließend werden Möglichkeiten zur Phosphatrückgewinnung in der Abwasserwirtschaft vorgestellt und diskutiert. Bei der Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung muss die Verwendbarkeit des entstehenden Produktes sichergestellt werden. Aus diesem Grund werden in Kapitel 3 die Anforderungen an das herzustellende Phosphatprodukt zusammengestellt.

Für eine Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm ist wichtig, in welcher Form das Phosphat im Ausgangsmaterial vorliegt. In Kapitel 4 wird daher die Speicherung von Phosphat im Klärschlamm (Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination) beschrieben, um Ansätze für Rückgewinnungsmethoden zu erhalten.

Die Bestimmung von Phosphat und im Besonderen die Bestimmung von Phosphatverbindungen im Klärschlamm ist schwierig. Aus diesem Grund werden verschiedenen Verfahren zur Phosphatbestimmung vorgestellt und in Versuchen getestet, um die geeigneten Verfahren für die Analytik in den Versuchen zur Phosphatrücklösung festzulegen.

Im Hauptteil der Dissertation werden Versuche zur Rücklösung von Phosphat aus dem Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination (siehe Tabelle 1.1) im Vergleich zu anderen Schlämmen beschrieben und ausgewertet. Nachdem auf die chemischen Grundlagen für die Fällung von Phosphat eingegangen wurde, werden Versuche zur Phosphatfällung dargestellt.

Basierend auf der Auswertung der Rücklöse- und Fällungsversuche wird ein Verfahrenskonzept für die Phosphatrückgewinnung aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination vorgeschlagen.

Zuletzt wird eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Phosphatrückgewinnung in der Abwasserwirtschaft durchgeführt, in die die Phosphatpreisentwicklung und die Verfahrenskosten der Rückgewinnung eingehen.

In der Zusammenfassung der Dissertation werden die Ergebnisse aus den jeweiligen Arbeitsabschnitten genannt und dadurch die in der Zielstellung der Arbeit gestellten Fragen beantwortet.

Abschließend wird ein Ausblick auf die Entwicklung der Phosphatrückgewinnung in der deutschen Abwasserwirtschaft gegeben.

Zum Überblick sind in der nachfolgenden Tabelle alle in der Arbeit durchgeführten Versuche mit den jeweils verwendeten Materialien aufgelistet:

Kapitel	Versuch	Material	Kläranlage	P-Elimination
3.2	Dünger Versuch	Calciumphosphat aus Kapitel 6	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
4.2	Phosphatbestimmungsversuche	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
5.1.1	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne
	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Burg (Wuppertal)	chem. P-Fäll
	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
5.1.2	enzymatische Rücklösung	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	enzymatische Rücklösung	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
5.2.1	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne
	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Burg (Wuppertal)	chem. P-Fäll
	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
	Gefrieretrocknungsversuche	belebter Schlamm, eingedickt	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
5.2.2	Erhitzen	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	Erhitzen	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
5.3	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Faulschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
6	Calciumphosphatfällung	Zentrat aus anaerober Überschussschlammrücklösung	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	Kristallisationsreaktor	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne

Tabelle 1.1: Überblick über die in der Dissertation durchgeführten Versuche

1.2. Hintergrund der Arbeit

Phosphor ist ein Nährstoff, der essentiell für das Wachstum von Pflanzen ist. Durch Düngung wird eine ausreichende Versorgung des Bodens mit Nährstoffen gewährleistet. Zum Teil wird künstlich hergestellter Dünger (Mineraldünger) für die Bereitstellung der Nährstoffe eingesetzt. Phosphathaltige Mineraldünger werden aus oxidischen Phosphatrohstoffen hergestellt. Europa besitzt keine Lagerstätten für oxidische Phosphatrohstoffe, sondern ist auf Importe angewiesen. Schätzungen haben ergeben, dass die wirtschaftlich abbaubaren Phosphatreserven für nur noch ca. 100 Jahre reichen.

Durch menschliche Ausscheidungen und phosphathaltige Spülmittel wird Phosphat in Kläranlagen eingetragen. Im Abwasserreinigungsprozess wird Phosphat in den Klärschlamm eingebunden. In den letzten Jahren ist bei der Klärschlamm Entsorgung ein Trend zur Schlammverbrennung zu erkennen. Bei der Verbrennung bleibt das Phosphat in der Asche. Wird diese deponiert oder in Baustoffe eingebunden, wird der natürliche Phosphatkreislauf, der mit der Verwertung von Klärschlamm als Dünger noch gegeben war, gestört. Phosphatrückgewinnung in der Abwasserreinigung kann dazu beitragen, den Nährstoff Phosphor wieder in den Kreislauf zu bringen und dadurch die natürlichen Ressourcen zu schonen. Durch die Phosphatrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm können bis zu 9 % des P_2O_5 -Bedarfs der deutschen Landwirtschaft gedeckt werden.

In den letzten Jahren wurden einige Verfahren zur Phosphatrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm entwickelt. Ziel dieser Verfahren ist der direkte Einsatz von den aus dem Abwasser und Klärschlamm gewonnenen Phosphatprodukten in der Landwirtschaft oder die Herstellung eines Phosphatproduktes, das die Phosphatindustrie als Ersatz für oxidische Phosphatrohstoffe im Aufbereitungsprozess einsetzen kann.

Die Verfahren der Phosphatrückgewinnung unterscheiden sich, je nachdem, an welcher Stelle im Abwasserreinigungsprozess eine Rückgewinnung durchgeführt werden soll. In dieser Arbeit wird schwerpunktmäßig der Überschussschlamm aus Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination als Medium für die Phosphatrückgewinnung betrachtet.

Das Verständnis der Speicherungsprozesse von Phosphat in der Schlammbiozönose ist wichtig, um die Möglichkeiten für eine Rückgewinnung zu erkennen. Die Schwierigkeiten, die genauen Prozesse des Phosphatstoffwechsels zu erfassen, begründen sich durch analytische Schwierigkeiten. Die Bestimmung von

Phosphatverbindungen im Schlamm oder in einzelnen Mikroorganismen ist nur teilweise möglich.

Der entscheidende Verfahrensschritt bei der Phosphatrückgewinnung ist die Rücklösung von Phosphat aus dem Klärschlamm. Dieser Schritt entscheidet über das Rückgewinnungspotenzial. Je mehr Phosphat zurückgelöst wird, desto höher ist das Rückgewinnungspotenzial des Verfahrens.

Um aus dem in Lösung vorliegenden Phosphat ein Phosphatprodukt für den Einsatz in der Landwirtschaft oder in der Phosphatindustrie herzustellen, muss eine Kristallisation oder Fällung des gelösten Phosphats durchgeführt werden. Bei der Rückgewinnung von Phosphat aus Überschussschlamm aus Anlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination bietet sich die Rückgewinnung als Calciumphosphat an.

Die Calciumphosphatkristallisation ist eine Möglichkeit für eine praktische Umsetzung der Phosphatrückgewinnung, wobei es verschiedene Möglichkeiten gibt, das Verfahren mit optimiertem Rückgewinnungspotenzial in die Praxis umzusetzen. Ob es tatsächlich zu einer Umsetzung von Verfahren zur Phosphatrückgewinnung in der Praxis kommt, hängt vor allem von der Wirtschaftlichkeit ab. Dabei spielen sowohl die Entwicklung des Phosphatpreises als auch die Verfahrenskosten eine Rolle. Bei einem steigenden Phosphatpreis und kostenoptimierten Verfahren könnte eine Phosphatrückgewinnung in der Zukunft wirtschaftlich werden.

1.3. Bedeutung und Vorkommen von Phosphat

Phosphor (P), von griechisch: lichttragend, ist das 15. Element im Periodensystem. Reiner Phosphor (P_4) kommt hauptsächlich als weißer Phosphor vor. Dieser Phosphor ist an der Luft instabil und verbrennt in einer weißgrünen Flamme zu giftigem Phosphorpentoxid (P_2O_5). In der Natur und damit auch im Abwasser, im Klärschlamm und in der Klärschlammasche kommt Phosphor ausschließlich in gebundener Form vor, meist in Form von Phosphaten (PO_4) [Peter, 2004]. Bei einer Rückgewinnung des Elementes Phosphor wird immer ein Phosphatprodukt entstehen, so dass es sich genau genommen um eine Phosphatrückgewinnung und nicht um eine Phosphorrückgewinnung handelt, da in den Prozessen kein reiner Phosphor vorkommt.

Die Erdkruste hat einen Phosphatgehalt von ungefähr 0,11 %. Typische Phosphatminerale sind Apatite $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$. In dieser Form lassen sie sich

im Tagebau abbauen. Der Hauptanteil des abgebauten Phosphatrohstoffs wird zur Düngemittelherstellung verwendet (ca. 90 %). Der restliche Teil wird für die chemische Industrie (hauptsächlich zur Herstellung von Phosphorsäure) in einem elektrothermischen Verfahren zunächst zu reinem (weißen) Phosphor aufbereitet. Dieser weiße Phosphor dient als Grundstoffe für die Herstellung von Flammschutzmitteln, Additiven, Weichmachern und Pflanzenschutzmitteln [Wikidedia, 2006]. Das ehemals in Waschmitteln enthaltene Phosphat ist jetzt durch sogenannte Zeolithe (Natrium-Aluminium-Silikate) ersetzt. In vielen Geschirrspülmitteln ist Phosphat immer noch enthalten, so dass sich der Phosphatgehalt im Abwasser durch den zunehmenden Einsatz von Spülmaschinen wieder leicht erhöht [Baumann, 2003].

In menschlichen und tierischen Organismen kommt Phosphat als Gerüstsubstanz (Knochen, Zähne) in Form von Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) vor. Weiterhin ist Phosphat essentieller Bestandteil des Energiestoffwechsels (ADP, ATP). Ein menschlicher Körper mit einem Gewicht von ca. 70 kg enthält ca. 700 g Phosphor, wovon ca. 600 g im Knochensystem gebunden sind. Der Phosphortagesbedarf eines erwachsenen Menschen beträgt ca. 0,75 g P und wird über die Nahrungsmittelaufnahme, vor allem über Milchprodukte, Fleisch, Fisch und Brot, gedeckt [Wikidedia, 2006]. Insgesamt gelangen pro Person täglich ca. 1,9 g P ins Abwasser [Pinnekamp et al., 2003].

Im Gewässer ist Phosphat oft der wachstumslimitierende Faktor. Ein starkes Algenwachstum kann zu Sauerstoffmangel im Gewässer führen. Um das Algenwachstum zu begrenzen und dadurch die Gewässergüte zu verbessern, ist die Phosphatelimination in Kläranlagen in den 90er Jahren zum Stand der Technik in Deutschland geworden.

Rohphosphat befindet sich auf der Liste der 10 Rohstoffe, die in absehbarer Zeit nicht mehr wirtschaftlich abbaubar sind (Abbildung 1.1) [Wagner, 2004]. Im Gegensatz zu den anderen Rohstoffen ist Phosphor jedoch ein essentieller Pflanzennährstoff, der nicht durch andere Elemente substituierbar ist. Je nach Rechenszenario ergibt sich die Endlichkeit des Rohstoffes Phosphat. Rechnet man mit Abbaukosten von 35 Dollar/t, so reichen die Reserven bei einem weltweiten landwirtschaftlichen Phosphatdüngereinsatz von jährlich 33 Mio. t (EU: 3 Mio. t, Deutschland: 0,35 Mio. t; Stand 2000) noch ca. 100 Jahre. Setzt man die Kostengrenze erst bei 100 Dollar/t, erhöht sich die Verfügbarkeitsdauer auf 240 Jahre [VDI, 2005].

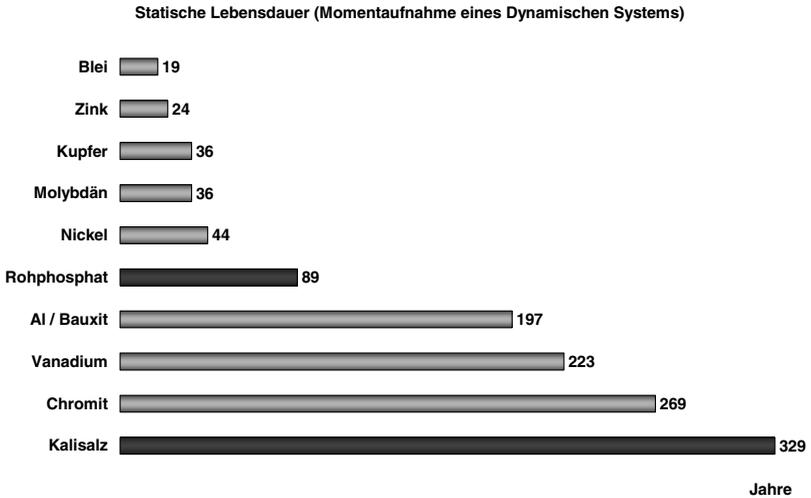


Abbildung 1.1: Statistische Lebensdauer nicht nachwachsender Rohstoffe und Aufteilung der vorhandenen Rohphosphatreserven [Wagner, 2004]

Ein wichtiger Aspekt bei der Betrachtung der Verfügbarkeitsdauer ist nicht nur die Quantität der Reserven, sondern auch deren Qualität. Es wurde bereits in den Tagesmedien berichtet, dass unerwünschte Begleitelemente, etwa Uran und Cadmium, in steigender Konzentration in Düngemitteln enthalten sind [Fink, 2005], [Hessischer Rundfunk, 2006], [Schuh, 2005]. Diese stark gesundheitsschädlichen Schwermetalle können sich auf den mit Mineraldünger gedüngten Flächen anreichern.

1.4. Phosphatbedarf in der Landwirtschaft

Die Verwendung von Stickstoffdüngemitteln nahm in der EU in den 70er Jahren und Anfang der 80er Jahre stark zu (Abbildung 1.2). Während der Einsatz von Kali- und Phosphatdüngern in den 70er Jahren zunächst gleich blieb und seit den 80er Jahren sogar ein Rückgang der ausgebrachten Menge pro Flächeneinheit zu verzeichnen war. Gleichzeitig wurden in den 70er und 80er Jahren in Europa steigende Agrarerträge beobachtet. Der Anbau von Ölpflanzen (Raps

und Sonnenblumen) nahm in dieser Zeit zu. Zusätzlich wurde der Anbau von Futterpflanzen auf Kosten des Dauergrünlandes intensiviert.

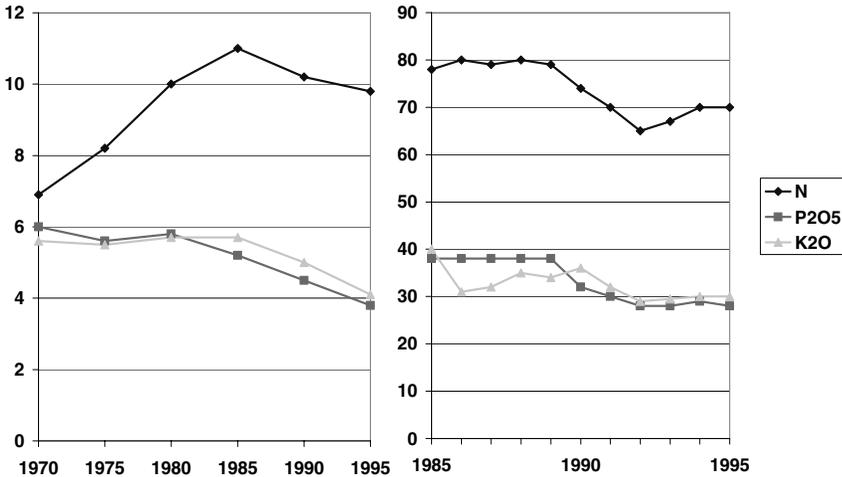


Abbildung 1.2: Düngemittel Verbrauchsrate (kg/ha) und Verbrauchsvolumen (Mio. Tonnen) in der EU [Pau Vall et al., 2006]

Der stetige Rückgang des Phosphatdüngereinsatzes seit Anfang der 80er Jahre (1995 um 38 % niedriger als 1980) ist ein Resultat des zunehmenden Trends innerhalb der EU Bodenanalysen durchzuführen. Der Bedarf der im Boden wenig mobilen Phosphate kann dadurch gut eingeschätzt werden.

Der zukünftige Trend des Düngemittelgebrauchs in Europa wird von einer Reihe von Faktoren abhängen, insbesondere von der Landwirtschafts- und Umweltpolitik der EU. Voraussagen der Industrie gehen von einer weiteren Abnahme des Mineraldüngereinsatzes aus [Pau Vall, et al., 2006].

Die DWA-Arbeitsgruppe Phosphorrückgewinnung ermittelte den Bedarf an Phosphat (bezogen auf P₂O₅) in Deutschland im Jahr 2003 zu 833.000 Tonnen pro Jahr (Düngegabe: flächenspezifische Empfehlung von 50 kg P₂O₅/ (ha*a)). Die Phosphorfracht, die in deutsche kommunale Kläranlagen eingetragen wird, wird in diesem Bericht zu 72.100 Tonnen P₂O₅ pro Jahr ermittelt [DWA, 2003]. Würde es gelingen, diesen Phosphor komplett zu recyceln, so könnte Phosphat aus Abwasser knapp 9 % des P₂O₅-Bedarfs der deutschen Landwirtschaft decken.

Wie in Abbildung 1.3 zu erkennen ist, wird der Großteil des Phosphorbedarfs bereits aus Wirtschaftsdüngern (Gülle, Mist) gedeckt. Bezieht man den P_2O_5 -Bedarf nur auf den verbleibenden Bedarf von 173.000 Tonnen P_2O_5 pro Jahr, so könnten theoretisch über 40 % des verbleibenden Phosphatbedarfs durch Recyclingprodukte aus der Abwasserwirtschaft ersetzt werden. Praktisch wird dieser Anteil jedoch je nach Wirkungsgrad des angewandten Phosphatrückgewinnungsverfahren (P-Recycling) geringer ausfallen.

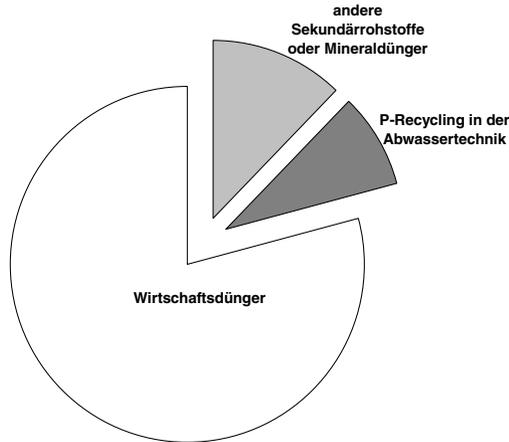


Abbildung 1.3: Anteil des Phosphats in der Abwassertechnik am Phosphatbedarf Deutschlands

Während sich der Phosphatbedarf der Industrieländer in den letzten 40 Jahren stabilisiert bzw. durch verbesserte Düngepraktiken verringert hat, ist der Phosphatbedarf der Schwellen- und Entwicklungsländer stark angestiegen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass in Deutschland Phosphate durch Futtermittelimporte importiert werden, die dann in der Gülle als Wirtschaftsdünger in Deutschland zur Verfügung stehen, jedoch im Futtermittel exportierenden Land fehlen [Dockhorn, 2006].

1.5. Phosphatelimination in Kläranlagen

Mit dem Ausbau der Kläranlagen wurde die Gewässerbelastung durch Stickstoff und Phosphoreinträge in den letzten 20 Jahren verringert. Im Prozess der Abwasserreinigung wird ein Großteil des Stickstoffs in die Luft abgegeben. Die Phosphatelimination kann durch chemische Fällung oder eine erhöhte biologische Phosphataufnahme durch die Mikroorganismen des belebten Schlamms erfolgen. Aus dem Abwasser entferntes Phosphat verbleibt im Schlamm.

Chemische Phosphatelimination

Durch die Zugabe von Metallsalzen (Fe, Al) geht das im Abwasser gelöste Phosphat eine Verbindung mit den dissoziierten Metallionen ein. Bei der Simultanfällung setzt sich das Eisen- bzw. Aluminiumphosphat im Nachklärbecken mit dem Klärschlamm ab. Vorteile des Verfahrens sind die hohe Betriebssicherheit und geringe Investitionskosten. Nachteile sind die erhöhte Schlammproduktion, erhöhte Betriebskosten durch Fällmittelverbrauch und eine Aufsalzung des Kläranlagenablaufs.

Vermehrte biologische Phosphatelimination

Bei der vermehrten biologischen Phosphatelimination (Bio-P) wird das Phosphat durch eine besondere Verfahrenstechnik (Vorschalten eines anaeroben Beckens, siehe Abbildung 1.4) aus dem Abwasser entfernt, durch die Mikroorganismen bevorzugt werden, die in der Lage sind, Phosphat im Überschuss einzulagern [Randall et al., 1992]. Das Phosphat wird durch den im Nachklärbecken abgezogenen Überschussschlamm aus dem System entzogen. Vorteile des Verfahrens sind geringere Betriebskosten und eine geringere Schlammproduktion. Der Nachteil des Verfahrens ist die Abhängigkeit der Phosphatablaufwerte von einer guten Betriebsweise der Biologie und vom Vorhandensein leicht abbaubarer Stoffe im Zulauf zur Anaerobstufe. Aus diesem Grund wird auf den meisten Bio-P-Anlagen die Möglichkeit zur chemischen Phosphatelimination vorgehalten und oft auch zusätzlich betrieben.

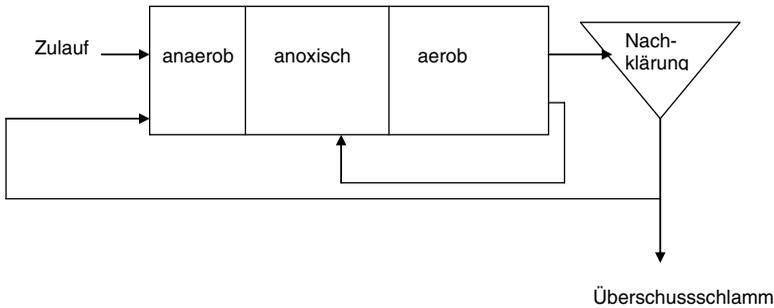


Abbildung 1.4: Mögliches Verfahrensschema bei vermehrter biologischer Phosphatelimination

Eine nach dem UCT-Verfahren [Randall et al., 1992] konzipierte Versuchsanlage (Abbildung 1.5) wurde an der Professur Siedlungswasserwirtschaft der Bauhaus-Universität Weimar (BUW) ohne Zugabe von Fällmitteln betrieben. Der Phosphatgehalt im Schlamm (bezogen auf den Trockenrückstand) lag zwischen 5 % und 6 %.

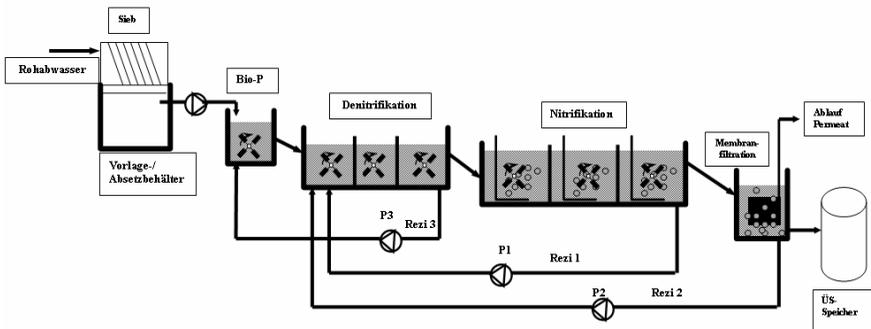


Abbildung 1.5: Aufbau der Versuchsanlage zur biologischen Phosphatelimination an der BUW nach dem UCT-Verfahren

Sowohl bei der chemischen als auch bei der vermehrten biologischen Phosphatelimination wird Phosphat im Klärschlamm angereichert. Trotz der Verbesserung der Klärschlammqualität hinsichtlich der Schwermetallbelastung ist die landwirtschaftliche Klärschlamm Entsorgung umstritten und wird von immer

mehr Bundesländern untersagt. Die Düngewirkung von Klärschlämmen aus Kläranlagen mit Eisenphosphatfällung ist umstritten, da die Löslichkeit des Phosphates im Boden und damit die Pflanzenverfügbarkeit in diesen Schlämmen zum Teil nicht gegeben ist [Römer, 2006]. Zusätzlich führten Umwelt- und Landwirtschaftsskandale (Dioxin, BSE-Krise) in der Vergangenheit zu kurzfristigen Verboten der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. Dieser Pfad ist für die Kläranlagenbetreiber, die eine langfristige Entsorgung nachweisen müssen, nicht mehr sicher [Londong und Köster, 2005]. Der Anteil der Verbrennung nimmt bei der Klärschlammentsorgung stark zu. Das in der Asche enthaltene Phosphat geht für den natürlichen Phosphatkreislauf verloren, wenn nicht eine Rückgewinnung aus der Asche oder zuvor aus dem Schlamm oder dem Abwasser erfolgt ist.

2. Möglichkeiten der P-Rückgewinnung in der Abwasserwirtschaft

In der Abwasserreinigung gibt es verschiedene Ansatzpunkte für die Rückgewinnung von Phosphat. Das Phosphat liegt im Zulauf zur Kläranlage hauptsächlich in gelöster Form als Orthophosphat vor. Ein Teil des Phosphats ist organische gebunden. Da die Orthophosphat-Konzentration an dieser Stelle jedoch relativ gering und die hier zu behandelnde Abwasserflüsse groß sind, setzen die meisten derzeitigen Forschungsansätze zur Phosphatrückgewinnung auf eine Phosphatfällung im Nebenstrom oder auf die Behandlung von Teilströmen. Entsprechende Teilströme sind der Klärschlamm, die bei der Verbrennung von Schlamm entstehende Asche oder das Prozesswasser.

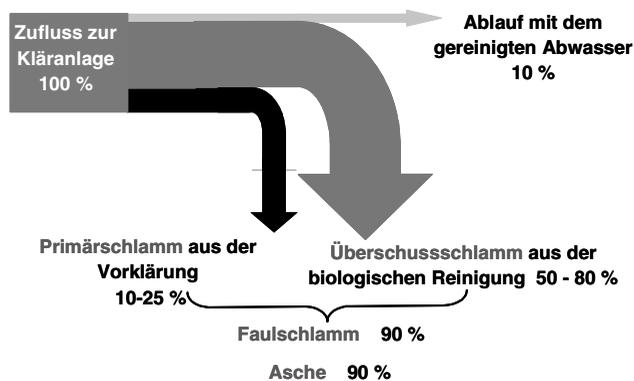


Abbildung 2.1: Phosphatanreicherung im Klärschlamm [nach Jardin, 1995]

Für die Rückgewinnung von Phosphat steht nur der Anteil des Phosphats zur Verfügung, der ungebunden in Form von Phosphatanionen vorliegt. Im Schlamm liegt das Phosphat in gebundener Form vor. Dabei handelt es sich je nach Reinigungsverfahren der Kläranlage um chemisch gebundenes Phosphat (Eisen-, Aluminiumphosphat) oder in die Mikroorganismen eingebundenes Phosphat. Dies bedeutet für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Asche, dass zunächst eine Lösung von Phosphat aus der gebundenen Form in die ungebundene Form stattfinden muss. Als zweiter Schritt erfolgt die Fest-

stoffabtrennung. Die flüssige Phase enthält nach der Rücklösung neben dem Phosphat viele Störionen wie Chrom, Nickel, Eisen, Aluminium. Im dritten Schritt werden diese Störionen schrittweise mit teilweise hohem verfahrenstechnischen Aufwand (durch Ionenaustausch, Komplexbildung, Fällung) abgetrennt. Der vierte und letzte Verfahrensschritt ist die Fällung von Phosphat als mögliches Düngeprodukt (Magnesiumammoniumphosphat, Calciumphosphat) oder als Rohstoff für die Phosphorindustrie (Aluminiumphosphat). Je reiner das Produkt sein soll, desto mehr Aufbereitungsschritte sind für die Rückgewinnung durchzuführen.

Der entscheidende Schritt für die Effizienz des Verfahrens ist bei allen Ansätzen die Rücklösung des gebundenen Phosphats als gelöstes Phosphation. Je mehr Phosphat aus dem Schlamm in die flüssige Phase gelöst wird, desto höher ist das Recyclingpotenzial der Methode [Köster und Londong, 2005].

2.1. Rückgewinnungsansätze aus der flüssigen Phase (Abwasser, Prozesswasser)

Die Rückgewinnung von Phosphat aus dem Abwasser erfolgt in den meisten Verfahren durch eine Kristallisation von Calciumphosphat. Im Abwasser ist meistens eine Calciumkonzentration von > 100 mg/l vorhanden, so dass es bei einer Erhöhung des pH-Wertes zu einer spontanen Auskristallisation von Calciumphosphat kommt. Bei einer direkten Rückgewinnung aus dem Abwasserhauptstrom ist die Phosphatkonzentration mit ca. 10 mg/l relativ gering. Für eine Phosphatrückgewinnung im Hauptstrom werden daher häufig Impfmateriale eingesetzt, an denen Calciumphosphat angelagert wird.

DHV Crystalactor

Das DHV-Verfahren wird seit einigen Jahren in Westerbork (Niederlande) betrieben. Das gereinigte Abwasser durchströmt dort einen zylindrischen Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 40 bis 100 m/h. Mit Hilfe von Kalkmilch und/oder Natronlauge wird ein pH-Wert von 10 eingestellt. Durch den Abwasserstrom wird das Impfmateriale (Sand) in Schwebelage gehalten. Durch Anlagerung von Calciumphosphat wachsen die Sandkörner zu Pellets an und sinken zu Boden, wo sie mit einer Größe von 1-2 mm abgezogen werden. Die entstandenen Pellets können direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden, oder an die

Phosphatindustrie als Rohstoff abgegeben (ggf. auch verkauft) werden [Giesen et al., 2005].

Der DHV-Crystalactor (Abbildung 2.1) kann sowohl im Hauptstrom nach der Nachklärung einer Kläranlage betrieben werden als auch im Nebenstrom oder in einem geeigneten, feststofffreien Industrieabwasserstrom.

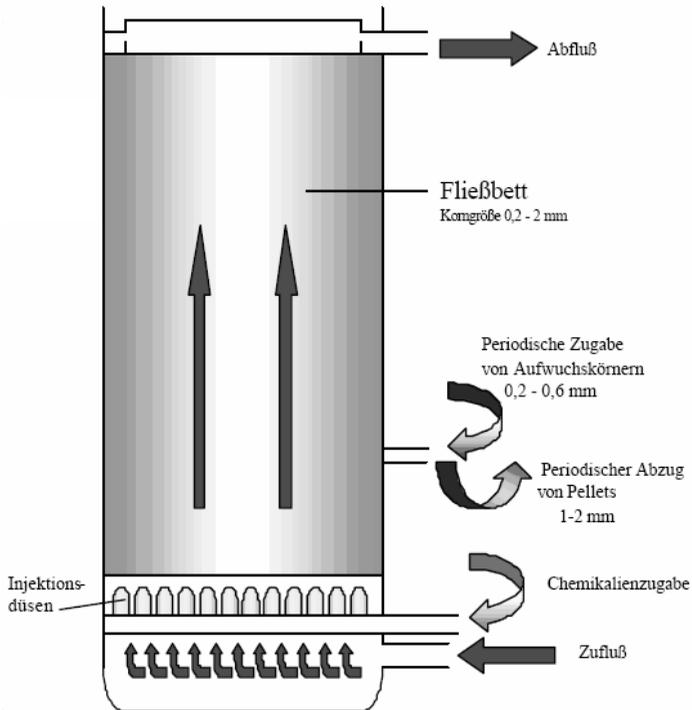


Abbildung 2.2: Verfahrensschema des Crystalactor [nach Giesen, 2005]

Das in Japan entworfene Kurita Fixed Bed Crystallisation Column-Verfahren [Joko, 1984] ist eine Modifizierung des DHV-Crystalactor. Anstatt eines Schwebebetts wird hier ein Festbett aus Phosphatrohstoff durchströmt. Bei einer hohen Carbonathärte des phosphathaltigen Abwassers muss bei diesem Verfahren eine Wasserenthärtung (CO_2 -Stripung) vorgeschaltet werden, damit es im Reaktor zu einer Calciumphosphatkristallisation kommen kann.

Beim CSIR Fluidised Bed Crystallisation Column-Verfahren [Mombert und Oellermann, 1992], einem weiteren dem DHV-Crystallator ähnlichen Verfahren, wird eine Wirbelschicht mit Quarzsand-Impfmaterial erzeugt, an dem sich bei pH 8-9,5 (Einstellung durch Zugabe von Kalkmilch) Calciumphosphat anlagert.

P-Roc

Beim P-Roc Verfahren wird Tobermorit (Calciumsilikathydrat) als Impfmaterial eingesetzt. Es wurden Festbett, Schwebbett und Rührreaktor untersucht und eine Calciumphosphatanlagerung festgestellt. Der Rührreaktor wird derzeit als die geeignete Betriebsvariante für den Durchlaufbetrieb postuliert [Berg, 2005].

Phostrip

Das Phostrip-Verfahren [Levin und Shapiro, 1965] ist das älteste Verfahren zur Phosphorrückgewinnung. Dieses Verfahren wurde zur Phosphatelimination entwickelt. Durch eine Rücklösung von vermehrt biologisch aufgenommenem Phosphat aus den Zellen des belebten Schlammes unter anaeroben Bedingungen findet im Nebenstrom eine Konzentrationserhöhung von Phosphat in der flüssigen Phase statt. Nach einer Fest-Flüssig-Separation kann das Phosphat durch Zugabe von Kalkmilch in einem Fällreaktor als Calciumphosphat gefällt werden. Das Fällprodukt ist in einem schlecht kristallinen Zustand und ist dadurch gut pflanzenverfügbar und direkt als Dünger in der Landwirtschaft einsetzbar.

Das Phostrip-Verfahren könnte auch zu den Rückgewinnungsverfahren für Phosphat aus Klärschlamm gezählt werden, da das überschüssig aufgenommene Phosphat durch eine Rücklösung aus Rücklaufschlamm verfügbar gemacht wird. Im Vergleich zu den chemischen und thermochemischen Verfahren ist der Wirkungsgrad jedoch weitaus geringer. Ein Vorteil sind jedoch die vergleichsweise geringen Kosten, die sich hauptsächlich auf Investitionskosten für den Bau der Anlage beschränken. Im Gegensatz dazu haben die verfahrenstechnisch sehr aufwändigen Verfahren mit hohem Wirkungsgrad hohe Betriebskosten durch den Einsatz von Chemikalien (siehe Kapitel 9.2).

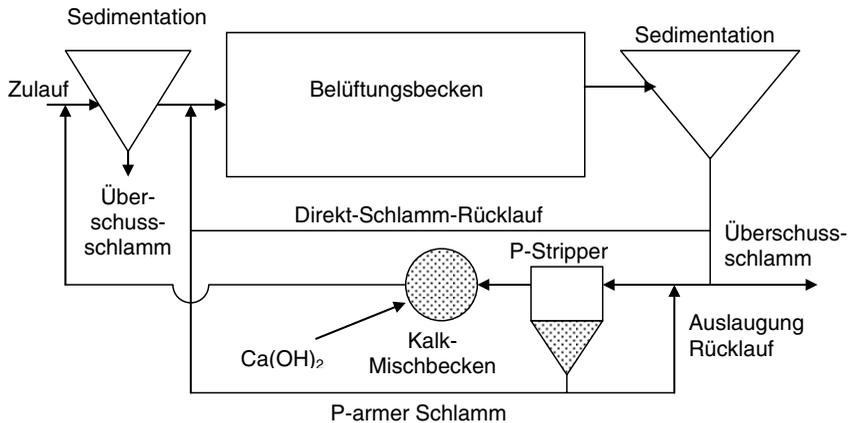


Abbildung 2.3: Verfahrensschema Phostrip nach Drnevich (1979)

Magnesiumammoniumphosphat (MAP)-Fällung aus Prozesswasser

Bei dem Prozesswasser, was bei der Entwässerung von Faulschlamm anfällt, ist die Ionenzusammensetzung im Vergleich zum Abwasser verändert. Vor der Faulung wird der Überschussschlamm entwässert. Das abgetrennte Schlammwasser enthält die mit dem Abwasser eingetragene Calciumkonzentration. Durch die Rücklösung von Magnesium und Kalium parallel zur Phosphatrücklösung während des Faulungsprozesses steigt das Magnesium/Phosphat-Verhältnis an und ist im Prozesswasser im Vergleich zum Calcium/Phosphat-Verhältnis erhöht. Aus der Veränderung der Ionenkonzentration ergibt sich eine Veränderung der Fällungsbedingungen. Während im Überschussschlamm noch die Calciumphosphatfällung bevorzugt abläuft, wird im Prozesswasser nach der Faulung die Magnesiumammoniumphosphat (MAP)-fällung bevorzugt. Wie das Phostrip-Verfahren wurde auch die MAP-Fällung nicht mit dem Ziel des Phosphorrecyclings entwickelt worden, sondern um das in großem Überschuss vorhandene Ammonium aus dem Abwasserstrom zu entfernen (Verringerung der Stickstoffrückbelastung der Kläranlage) [Böhnke und Schulze-Rettmer, 1990].

Um die Phosphatrückgewinnung zu optimieren, wird die Magnesiumkonzentration durch Zugabe von Magnesium (Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumchlorid) überstöchiometrisch erhöht. Bei einem pH-Wert von 8,5 bis 9 wird dann MAP ausgefällt. Es können Phosphatablaufkonzentrationen von ca.

2 mg/l leicht erreicht werden. MAP besitzt eine gute Pflanzenverfügbarkeit und kann daher direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt werden.

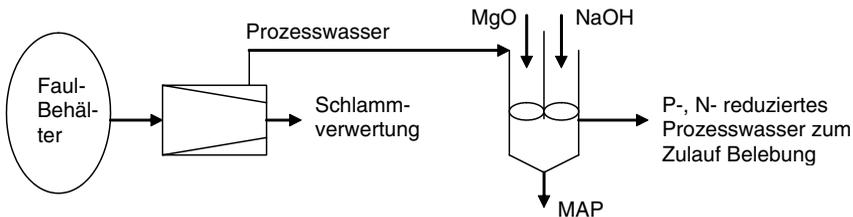


Abbildung 2.4: Verfahrensschema MAP-Fällung aus Prozesswasser nach Böhnke und Schulze-Rettmer (1990)

MAP-Ausschleusung bei der Schlammbehandlung

Dieses Verfahren wurde von den Berliner Wasserbetrieben zur Lösung der Inkrustationsprobleme bei der Faulung und in den nachgeschalteten Rohrleitungen entwickelt. Dabei wird dem aus dem Faulbehälter ablaufenden Schlamm zunächst Inkrustationsmittel beigemischt, und dann in einem separaten Reaktor Magnesiumchlorid zum Schlamm dosiert, um an dieser Stelle eine gezielte MAP-Ausfällung zu erhalten. Das MAP wird anschließend mittels Hydrozyklon abgetrennt und dem Schlamm wird vor der Entwässerung nochmals Anti-inkrustationsmittel zugegeben [Heinzmann, 2005]. Für das MAP wird zurzeit eine Zulassung als Düngemittel beantragt. Die Düngemittelgrenzwerte (Düngemittelverordnung von 2003) werden eingehalten.

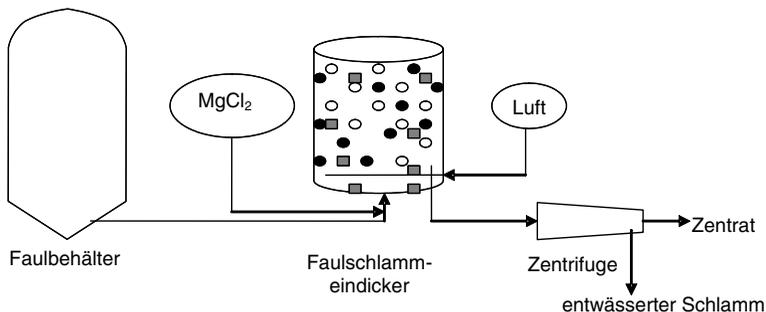


Abbildung 2.5: Verfahrensschema MAP Ausschleusung bei der Schlammbehandlung [Heinzmann, 2005]

Prisa

Das am Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen entwickelte PRISA-Verfahren sieht eine MAP Fällung aus den phosphathaltigen Teilströmen Zentratwasser und Überstandswasser aus der Voreindickung vor. Dabei sollen bei Bio-P-Anlagen freie Kapazitäten in der Schlammvoreindickung für eine erhöhte biologische Rücklösung genutzt werden [Pinnekamp und Montag, 2005].

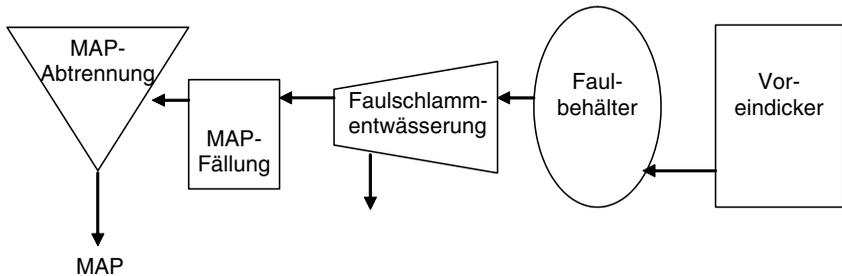


Abbildung 2.6: Verfahrensschema Prisa-Verfahren nach Gethke et al. (2006)

2.2. Rückgewinnung aus Klärschlamm

Bei der Rückgewinnung aus Klärschlamm gibt es die Möglichkeit, direkt aus dem Überschussschlamm eine Rückgewinnung durchzuführen oder den ausgefaulten Schlamm für die Phosphatrückgewinnung zu verwenden. Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, gibt es große Unterschiede im Verhalten der Schlämme bei der Rücklösung. Die Rücklösung spielt bei der Phosphatrückgewinnung die wichtigste Rolle, da durch den Rücklöseprozess die Menge des rückgewinnbaren Phosphatanteils bestimmt wird. Bei einer Rückgewinnung aus Überschussschlamm führt die hohe Calciumkonzentration, die aus dem Abwasser stammt, zu einer bevorzugten Fällung von Calciumphosphat. Ist der Schlamm eingedickt und gefault, fällt Phosphat bevorzugt mit Magnesium und Ammonium als Struvit oder Magnesiumammoniumphosphat (MAP) aus.

Seaborne

Das Seaborne-Verfahren wurde zur Rückgewinnung von Phosphat aus gefaultem Klärschlamm und Gülle entwickelt. Eine halbtechnische Anlage ist seit

2000 in Owschlag (Schleswig-Holstein) in Betrieb [Schulz und Schultze, 2001]. Zurzeit wird eine großtechnische Anlage in vereinfachter Verfahrensvariante in Gifhorn (Ostniedersachsen) in Betrieb genommen. Klärschlamm wird hier durch Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid hydrolysiert. Durch eine Zentrifuge werden die organischen Reststoffe abgetrennt und anschließend verbrannt. Die in der sauren Lösung enthaltenen Schwermetalle werden durch eine sulfidische Fällung entfernt. Das in der Lösung enthaltene Phosphat wird durch Zugabe von Magnesiumhydroxid und Natronlauge als MAP gefällt und mittels Zentrifuge abgetrennt [Müller, 2004].

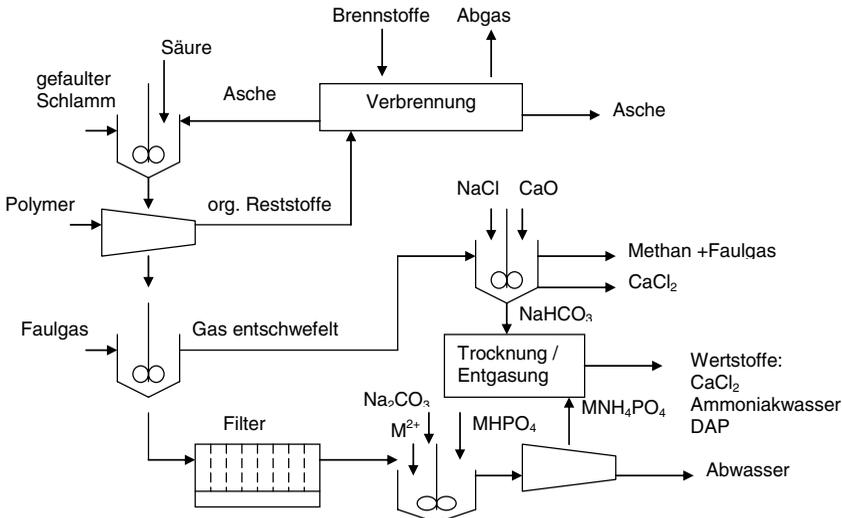


Abbildung 2.7: Schema des Seaborne-Verfahrens [Müller, 2004]

Krepro

Das Krepro-Verfahren ist ein thermochemisches Verfahren, das von der Firma Kemira in Helsingborg (Schweden) betrieben wird. Eingedickter Rohschlamm wird dort versäuert und zur vollständigen Hydrolyse in einen Reaktor gegeben, der bei 140 °C mit 4 bar betrieben wird. Nach einer Aufenthaltszeit von ca. einer Stunde werden die Feststoffe abzentrifugiert und Phosphat nach Anheben des pH-Wertes mit Eisenfällmittel ausgefällt [Recktenwald, 2002]. Da das Eisenphosphat jedoch schlecht pflanzenverfügbar ist und im Aufbereitungsprozess der Phosphorindustrie Eisen als Störstoff einzuordnen ist, ist das Produkt nicht

weiterverwendbar und müsste einer weiteren Aufbereitung unterzogen werden [Römer, 2006; Schipper et al., 2001].

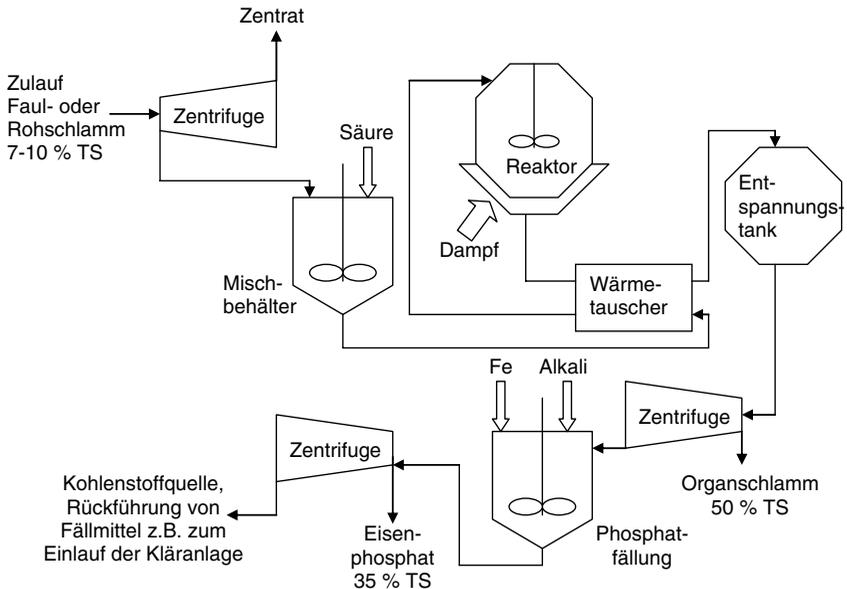


Abbildung 2.8: Verfahrensschema Krepro Prozess [Schaum et al., 2005]

Cambi

Das Cambi-Verfahren ist ein thermisches Verfahren, bei dem ebenfalls eingedickter Rohschlamm bei 150 °C und 4-6 bar hydrolysiert wird. Das Verfahren dient vor allem zur Erhöhung der Faulgasausbeute und zur Verringerung der zu entsorgenden Schlammmenge. Das Verfahren wurde bereits mehrfach großtechnisch umgesetzt. Zur Phosphat- und Stickstoffrückgewinnung kann das Verfahren erweitert werden. Aus dem gefaulten und teilentwässerten Schlamm wird dann Phosphat durch eine Extraktion mit Ammoniak-Starkwasser in Lösung gebracht und als MAP ausgefällt [Sievers et al., 2005].

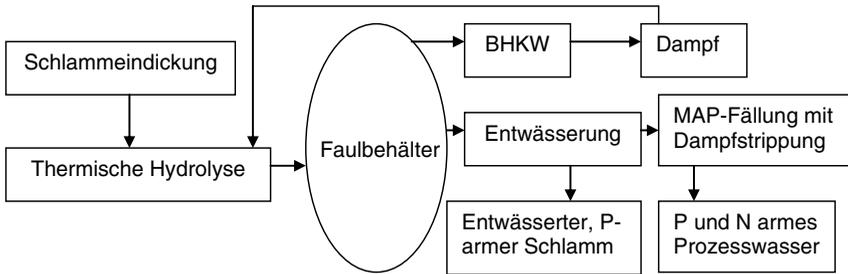


Abbildung 2.9: Schema des Cambi-Verfahrens nach Sievers et al. (2005)

Aqua Reci

Beim Aqua Reci Prozess der Firma Feralco in Helsingborg, Schweden wird Klärschlamm durch eine überkritische Wasseroxidation vollständig hydrolysiert. Die Oxidation findet bei einer Temperatur von über 375°C und einem Druck von über 220 bar statt.

Die Rücklösung von Phosphat erfolgt durch basischen Aufschluss mit Natronlauge (NaOH) und bei einer Temperatur von ca. 90°C. Die Rücklöserate von Phosphat liegt bei über 90 %. Da sich die Metallionen im basischen Milieu nicht lösen, kann reines Calciumphosphat ausgefällt werden. Zur Phosphatrückgewinnung mit diesem Verfahren fanden bisher nur Laborversuche statt [Stenmark et al., 2005].

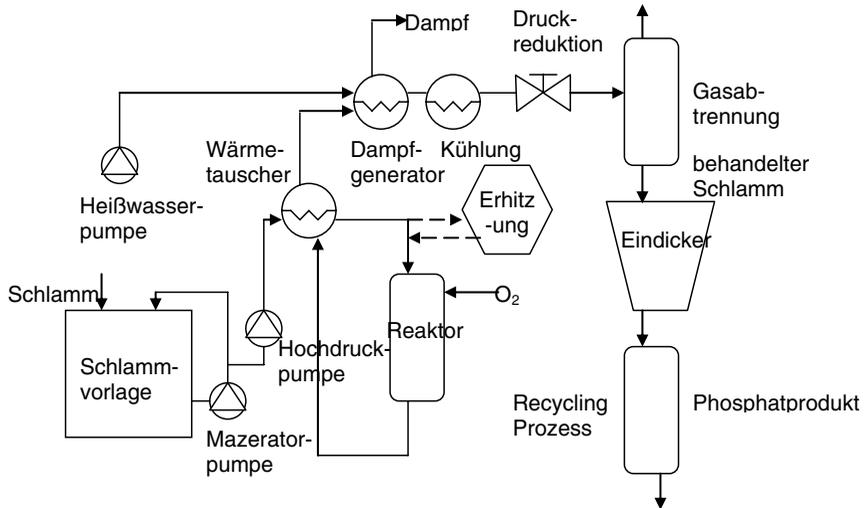


Abbildung 2.10: Schema des Aqua Reci Verfahrens der Firma Feralco [Stenmark et al., 2005]

2.3. Rückgewinnung aus Klärschlammasche

Die Phosphatrückgewinnung aus der Asche ist verfahrenstechnisch sehr aufwändig. Da die Asche jedoch konzentriert an wenigen Standorten anfällt, ist dieser Verfahrensansatz trotzdem interessant. Bei der Phosphatrückgewinnung aus Asche kann grundsätzlich zwischen den nasschemischen und den thermischen Verfahren unterschieden werden.

Nasschemische Phosphatrückgewinnung

Bei der Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche ist wie beim Klärschlamm zunächst eine Überführung des Phosphats in die flüssige Phase notwendig. Diese Lösung kann mit einer starken Säure (Schwefelsäure, Salzsäure) vorgenommen werden. Dabei können mehr als 90 % des in der Asche enthaltenen Phosphats in Lösung gebracht werden. Gleichzeitig werden auch die in der Asche enthaltenen Schwermetalle in Lösung gebracht, die jetzt vor der Phosphatfällung aus der Lösung entfernt werden müssen. Mit einer sulfidischen Fällung lassen sich die Schwermetalle Kupfer und Zink drastisch reduzieren. Das Phosphat kann dann nach einer pH-Wert Anhebung als Eisen- oder Alumi-

niumphosphat gefällt werden. Zusätzlich können die Metalle Eisen und Aluminium noch entfernt werden, so dass eine MAP-Fällung bei pH 9 unter Zudosierung von Magnesiumchlorid möglich ist. Eine andere Möglichkeit ist die Nachbehandlung von Eisen- bzw. Aluminiumphosphat durch erneute Lösung und Metallentfernung, sowie die anschließende Fällung als Magnesiumammoniumphosphat oder Calciumphosphat [Schaum et al., 2005].

Die nasschemische Phosphatrückgewinnung ist verfahrenstechnisch sehr aufwändig und daher sowohl als kostenintensive Lösung als auch als betriebsaufwändige Lösung einzustufen.

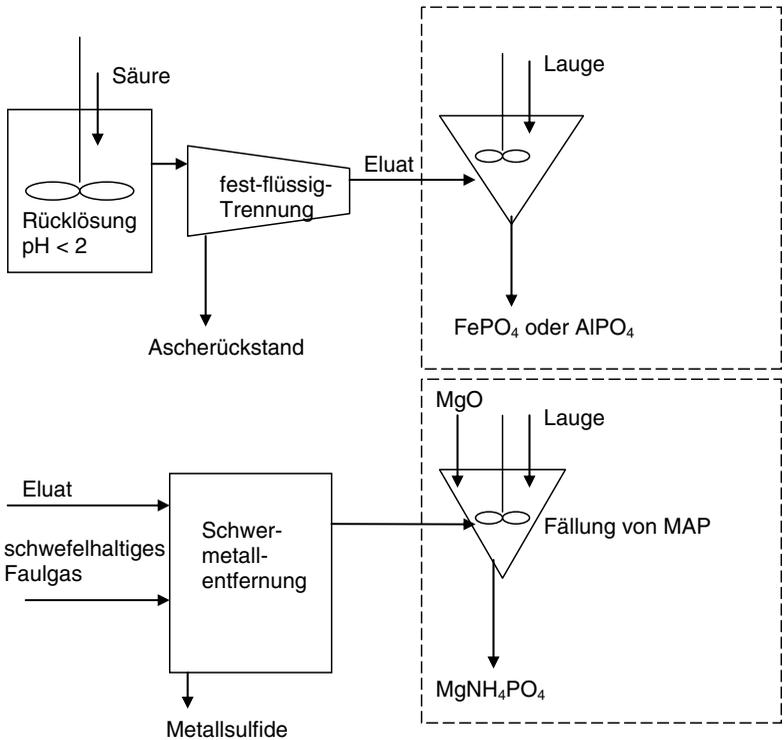


Abbildung 2.11: Verfahrensmöglichkeit für die P-Rückgewinnung aus Asche

Ashdec

Beim Verfahren der Firma Ashdec wird Phosphor in fünf Prozessschritten aus der Asche in ein Düngeprodukt überführt. In der ersten Phase wird die Asche mit Säure und chlorhaltigen Verbindungen versetzt. Die Schwermetalle werden in diesem Reaktionsschritt zu Schwermetallchloriden umgewandelt. Nach der Trocknungsphase kommt das Brennen. In diesem Prozessschritt werden Schwermetalle wie Cadmium, Quecksilber, Blei, Kupfer und Zink bei einer Temperatur von 950°C verdampft. Im vierten Verfahrensschritt wird durch Mischen des gebrannten Materials und ggf. Zugabe von Phosphor, Kalium und Stickstoff die für das Düngemittel gewünschte Nährstoffzusammensetzung eingestellt. Um ein gutes Handling des Düngers für die Landwirte zu gewährleisten wird als letzter Verfahrensschritt eine Pelletierung vorgenommen. Das entstandene Produkt entspricht der Düngemittelverordnung und kann nach einer Zulassung an die Landwirtschaft verkauft werden [Prinzhorn, 2005].

Eisenbad

Bei diesem Verfahren werden phosphathaltige Stoffe (Klärschlammaschen, Klärschlamm, Tiermehl) in ein kohlenstoffhaltiges Eisenbad mit einer Temperatur von 1.500°C eingebracht. Oxidische Phosphorverbindungen werden dort reduziert und Phosphor im Metallbad gelöst. Der gelöste Phosphor wird dann durch den Einsatz von Sauerstoff in die Schlacke eingebunden, die als Phosphatdünger verwendet werden kann. Die Schwermetalle (Blei, Zink) werden aus der Gasphase als Staub abgeschieden und können bei ausreichender Aufkonzentrierung in der Metallurgie weiterverwendet werden [Mocker und Faulstich, 2005]. Versuche zu diesem Verfahren wurden halbtechnisch durchgeführt.

2.4. Diskussion

In diesem Kapitel wurde aufgezeigt, dass es bereits eine große Vielfalt an Verfahren zur Phosphatrückgewinnung in der Abwasserbehandlung gibt. Bei den Verfahren ist zu beobachten, dass mit dem Anstieg des rückgewinnbaren Phosphatanteils der Aufwand des Verfahrens ansteigt. Während sich geringe Wirkungsgrade (< 20 %) mit relativ geringem verfahrenstechnischem Aufwand realisieren lassen, wird der technische Aufwand mit steigendem Wirkungsgrad überproportional höher (Abbildung 2.12). Ein Wirkungsgrad von mehr als 70 % ist technisch schwer realisierbar.

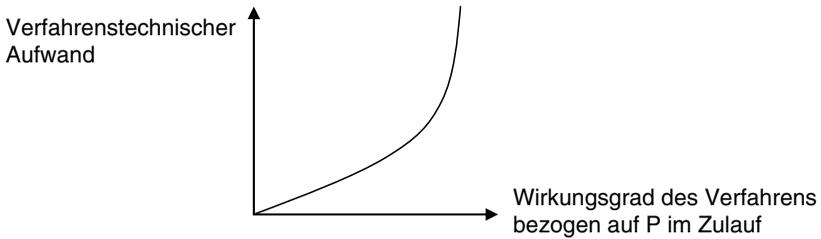


Abbildung 2.12: Verhältnis von Aufwand und Wirkungsgrad bei P-Rückgewinnungsverfahren

Verfahren	Wirkungsgrad* P-Rücllösung	Produkt	Aufwand
Rückgewinnungsansätze aus der flüssigen Phase (Abwasser, Prozesswasser)			
DHV Crystalactor	max. 37 %	CaPO ₄	gering
P-Roc	ca. 40 %	CaPO ₄	sehr gering
Phostrip	ca. 30 %	CaPO ₄	gering
MAP-Fällung aus Prozesswasser	50 - 65 %	MAP	sehr gering
PRISA	35 - 45 %	MAP	sehr gering
RIM/NUT	keine Angaben	MAP	moderat
MAP-Ausschleusung bei der Schlammbehandlung	keine Angaben	MAP	sehr gering
Rückgewinnung aus Klärschlamm			
Seaborne	ca. 70 %	MAP	sehr hoch
Krepro	max. 65 - 70 %	FePO ₄	sehr hoch
Cambi	ca. 45 %	MAP	hoch
Aqua Reci	ca. 70 %	CaPO ₄	hoch
Rückgewinnung aus Klärschlammasche			
Nasschemische Verfahren	keine Angaben	MAP, CaPO ₄	sehr hoch
Ashdec	keine Angaben	Mehrkomponentendünger	moderat
Eisenbad	keine Angaben	Phosphatschlacke	moderat

*Wirkungsgrad bezogen auf die Phosphatfracht im Zulauf zur Kläranlage

Tabelle 2.1: Vergleich der ausgewählten Phosphatrückgewinnungsverfahren nach Pinnekamp et al. (2006)

Es ist also immer abzuwägen, wie hoch der technische Aufwand getrieben werden soll, um den Rückgewinnungsgrad zu erhöhen. Im Rahmen der Nachhaltig-

keitsdiskussion steht der nachhaltige Umgang mit dem Rohstoff Phosphat ökonomischen Zwängen gegenüber. Zusätzlich stehen im Moment noch umweltpolitische Diskussionen und der Verbraucherschutz im Raum, die das Produzieren eines Düngemittels aus dem Abfallprodukt Klärschlamm kritisch verfolgen. Hier muss die Produktqualität des Recyclingproduktes hohen Anforderungen (Düngemittelgrenzwerte, Pflanzenverfügbarkeit) gerecht werden.

Zurzeit gibt es noch kaum großtechnische Umsetzungen der Verfahren, allerdings wird durch eine Förderinitiative des BMU/BMBF die großtechnische Umsetzung einiger Verfahren gefördert.