



Landeshauptstadt Düsseldorf
Stadtentwässerungsbetrieb

Kurzbericht

Phosphor-Rückgewinnung auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd



Gefördert durch:

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Bezirksregierung
Düsseldorf



AZ: 54.07.08-9-19034/2018

Projektbeteiligte

Auftraggeber	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf (SEBD) Klärwerk Düsseldorf-Süd Auf dem Draap 15 40221 Düsseldorf	Dr. Beatrice Kleiner Thomas Bendt
Auftragnehmer	Mobile Schlammentwässerungs GmbH (MSE) Auf der Hub 35-39 76307 Karlsbad-Ittersbach	Martin Bouché Dr. Rudolf Turek
Förderung	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MULNV) Schwannstr. 3, 40476 Düsseldorf Bezirksregierung Düsseldorf Cecilienallee 2 40474 Düsseldorf	
Fachliche Begleitung	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstr. 10 45659 Recklinghausen	

Projektbearbeitung

Auftraggeber	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf (SEBD)	Dr. Beatrice Kleiner Thomas Bendt
Auftragnehmer	Mobile Schlammentwässerungs GmbH (MSE)	Martin Bouché

Grundlagen

Phosphor ist ein für die biogene Umwelt essentielles Element. Es ist fester Bestandteil der DNA sowie des Energieträgers ATP. In Deutschland wird Phosphor hauptsächlich zur Pflanzendüngung und als Futterzusatzmittel eingesetzt [1] [2]. Der Abbau von Phosphor aus geogenen Ressourcen ist aufwändig, umweltschädigend und es wurde eine Endlichkeit der Phosphorreserven in 40-80 bzw. 324 Jahren prognostiziert [3] [4]. Somit wurde dieser im Jahr 2014 als „kritischer Rohstoff“ eingeordnet. Weiterhin findet die Förderung in wenigen meist geopolitisch instabilen Ländern statt und die Reserven sind meist mit hohen Konzentrationen an Schwermetallen (Uran, Cadmium) verunreinigt, welche vor Düngung nicht entfernt und somit auf den Feldern akkumuliert werden [5]

Im Herbst 2017 wurde die „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung (AbfKlärV)“ verabschiedet, welche Kläranlagen > 100.000 EW ab 2029 dazu verpflichtet, eine Phosphorrückgewinnung durchzuführen. Diese Rückgewinnung kann wahlweise aus Klärschlamm oder aus der Asche (Monoverbrennung) erfolgen. Bei Rückgewinnung aus dem Faulschlamm, muss der P-abgereicherte Klärschlamm (Filterkuchen) zwingend einen P- Gehalt < 20 g_P/kg_{TR} aufweisen, damit dieser gemäß AbfKlärV weiterhin in der Mitverbrennung verwertet werden kann.

Die Kläranlage Düsseldorf-Süd mit rund 1.000.000 Einwohnerwerten ist ab 2029 somit verpflichtet Phosphor zurückzugewinnen. Ein Drittel des derzeit anfallenden Klärschlammes soll zukünftig in einer geplanten Monoverbrennungsanlage verwertet werden. Die anderen zwei Drittel des Faulschlammes sollen weiterhin als Trockengut in die Mitverbrennung. Hierfür muss Phosphor aus dem Faulschlamm auf dem Betriebsgelände des Klärwerks zurückgewonnen werden.

Das Stuttgarter-Verfahren war zum Zeitpunkt der Antragstellung das am besten erforschte Verfahren. Die Firma MSE Mobile Schlammwässerungs GmbH besitzt eine Versuchsanlage, zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm nach dem „Stuttgarter Verfahren“. Bei diesem Verfahren wird der Faulschlamm mit Mineralsäure angesäuert und darin enthaltene Phosphatverbindungen zurückgelöst. Im Anschluss an die Faulschlammwässerung kann der P-abgereicherte Filterkuchen bzw. das Trockengut konventionell der Mitverbrennung zugeführt werden. Das P-reiche Filtrat wird mit Zitronensäure als Komplexbildner versetzt und mit einer Ultrafiltration nochmals gereinigt. Nach Zugabe von MgO wird durch Anhebung des pH-Wertes die Ausfällung des phosphorhaltigen Kristalls Struvit durchgeführt. Dieses P- Rezyklat weist sehr gute Düngemittelleigenschaften auf und kann direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Messkampagne

Zur Untersuchung der Machbarkeit der P-Rückgewinnung aus Faulschlamm, wurde ein 9-wöchiger Versuchsbetrieb mit der MSE-Anlage auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Gewinnung von Informationen bezüglich der P-Abreicherungsraten im Filterkuchen zur Einhaltung der AbfKlärV, Betriebsmittelverbräuche, Frachtenbilanzierung, Qualität des erzeugten P-Rezyklats, Wirtschaftlichkeit sowie weitere Parameter.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Ansäuerung des Faulschlammes, mit P-Rücklöseraten von 62 %, unter moderatem Einsatz von Mineralsäure möglich ist. Bei den untersuchten pH-Werteinstellungen von 2,7 und 3,0 war für die Faulschlammwässerung (Kammerfilterpresse) ein Filtrationshilfsmittel (Holzspäne) notwendig. Mit Bezug auf die Originaltrockenrückstand (Holzspäne herausgerechnet) konnte ein Filterkuchen mit einem TR-Gehalt von rund 27 % erzeugt werden, womit dieser leicht über dem mittleren TR-Gehalt von rund 25 % der konventionellen Entwässerung des Klärwerk-Süd lag. Die Vorgaben der AbfKlärV konnten mit einem P-Gehalt des Filterkuchens von rund 11 g_P/kg_{TR} nach Abzug der Holzspäne eindeutig und gesichert unterschritten werden.

Hinsichtlich der Ausfällungsrate von Phosphor in Form von Struvit konnten bei Nutzung einer Komplexmittelzugabe von 20 L_{Zitronensäure}/m³_{Filtrat} Werte von über 90 % erreicht werden. Bedingt durch eine Analyseunregelmäßigkeit bei Bestimmung der P-Kristallisationsrate, wäre zukünftig jedoch ein reduzierter Einsatz der kostenintensiven Zitronensäure auf 15 L_{Zitronensäure}/m³_{Filtrat} vorstellbar.

Die Abtrennung der Struvit-Kristalle aus der neutralisierten Suspension unter Verwendung einer Kammerfilterpresse erfolgte mit gutem Ergebnis.

Struvit-Qualität

Analysen des Struvits weisen eine sehr reine Kristallzusammensetzung auf mit lediglich geringen Anteilen an Schwermetallen, wodurch die Grenzwerte der Düngemittelverordnung problemlos eingehalten werden. Der TOC-Gehalt des Struvits (mit Ultrafiltration) lag mit rund 0,5 % weit unter dem angestrebten Grenzwert von 3 % für anorganischen Dünger der europäischen Düngemittelverordnung. Hierdurch kann das P-Rezyklat sehr gut in der Landwirtschaft eingesetzt werden, wobei die hervorragende Pflanzenverfügbarkeit von Struvit bereits in mehreren Studien nachgewiesen wurde.

Mit dem Ziel, das Filtrationshilfsmittel (Holzspäne) bei der Faulschlammwässerung zu vermeiden, wurden Entwässerungsversuche mit einer Zentrifuge durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Fest-Flüssigphasentrennung lediglich bis zu einem pH- Wert von 3,5 durchführbar war. Bei niedrigeren geprüften pH-Werten war keine technisch vernünftige Entwässerung mehr möglich.

Weiterhin wurde die Betriebsweise ohne Ultrafiltration untersucht, wobei das Struvit direkt aus Filtrat gefällt wurde. Hierbei zeigte sich, dass die Produktsuspension mit einer Kammerfilterpresse nicht zu entwässern war. Unter Nutzung der Zentrifuge konnte jedoch eine problemlose Abtrennung der Struvitkristalle erreicht werden. Das Struvit wies einen TOC-Gehalt von 3,3 % auf, was knapp über dem angedachten Grenzwert liegt. Zur Unterschreitung dieses Grenzwertes, wäre ein Teilstrombetrieb der Ultrafiltration denkbar.

Zur Erstellung komponenten-spezifischer Frachtenbilanzierungen, erfolgte an allen Ein- und Ausgangsströmen der P-Anlage, die Erfassung aller relevanten Stoffkonzentrationen und Volumina. Bezüglich der Phosphorbilanz konnte eine effektive Phosphorrückgewinnungsquote zwischen 40 - 50 % in Form von Struvit erreicht werden. Hinsichtlich Schwefel- und Natriumionen waren die Hauptfrachtenanteile im Rücklauf wieder zu finden. Relevante Schwermetalle verblieben überwiegend im Filterkuchen und konnten somit sicher ausgeschleust werden.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Unter Berücksichtigung des Anlageninvestment, Instandhaltungs-, Betriebsmittel- und Personalkosten wurde eine Vollkostenbetrachtung für die P-Rückgewinnung durchgeführt. Hierbei ergibt sich unter Annahme konservativer Randbedingungen ein spezifischer Behandlungspreis von 24,49 €/m³_{Faulschlamm} bzw. 1260 €/t_{TR}. Unter optimalen Randbedingungen beläuft sich spezifischer Behandlungspreis auf 18,52 €/m³_{Faulschlamm} bzw. 953 €/t_{TR}. Erfolgt eine Umlage dieser Kosten auf die Abwassergebühr ergibt sich infolge der P-Rückgewinnung eine spezifische Erhöhung von 0,14 €/m³_{Abwasser} bzw. 0,10 €/m³_{Abwasser}.

Durch eine mögliche Installation einer P-Rückgewinnungsanlage nach dem Stuttgarter Verfahren würde der Klärwerksablauf des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und Nord bezüglich CSB, Stickstoff und Gesamtposphor nicht negativ beeinflusst werden. Insbesondere die Aufsalzung mit Sulfat ist zu berücksichtigen, würde aber in diesem Falle von der Bezirksregierung pragmatisch beurteilt, da der Jahresmittelwert für Sulfat im Rhein nicht über das zulässige Qualitätsmerkmal für Sulfat von ≤ 200 mg/L für das gute chemische Potential steigen würde.

Sollte das Verfahren in die engere Wahl kommen, sind bezüglich Sulfat und Natrium die Wahl der zu verbauenden Werkstoffe zu prüfen und der Einfluss von Sulfat auf die Schlammstabilisierung und die Einflüsse auf das BHKW und deren Abgase näher zu untersuchen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Montag et. al., „Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz,“ 2014.
- [2] Egle et. al., „Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser,“ 2014.
- [3] „Phosphor- Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg,“ Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden- Württemberg, 2012.
- [4] R. Scholz und F.-W. Wellmer, „Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus?,“ Global Environmental Change, 2013.
- [5] „Große Herausforderung für die Industrie der EU: 20 kritische Rohstoffe,“ European Commission, Press release database, http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_de.htm, Stand: 25.01.2018.
- [6] „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung,“ AbfKlärV, 2017, In Kraft seit 03.10.2017.
- [7] B. C. Ortwein, „ AirPrex- ein Verfahren zur Schlammoptimierung mit der Option der Phosphat- Rückgewinnung, Innovationsforum THERMOLYPHOS,“ Halle (Saale), Okt. 2016 .
- [8] M. Bouché, „Anlage zur Phosphor- Rückgewinnung – Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb,“ Vortrag 3. P-Rück Kongres, Stuttgart , MSE - Mobile Schlammwässerungs GmbH, 22.-23.11.2017.
- [9] J.B.Kopp, „Beurteilung der Entwässerbarkeit von Klärschlamm,“ F & S Filtrieren und Separieren, 2010.
- [10] M. Heinrich, „Charakterisierung der anaeroben Vergärung von synthetischem Abwasser unter psychrophilen Bedingungen , PhD,“ Universität Stuttgart, 2017.
- [11] „Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen,“ Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 12/2014 17.Auflage.
- [12] D. Huygens, H. Saveyn, D. Tonini, P. Eder und L. Delgado Sancho, „Pre-final STRUBIAS Report (Draft status),“ Circular Economy and Industrial Leadership Unit, Directorate B - Growth and Innovation, Joint Research Centre - European Commission, 2018.
- [13] R.-E. Mohn, H. Schönberger, C. Meyer, V. Preyl, W. Maier und B. Poppe, „Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm,“ 2017 / 03.

- [14] „<https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=triple-superphosphate&months=120¤cy=eur>,“ 2009 - 2019.
- [15] K. Sölter, „Der Einfluss von Natriumionen auf die Schlammstruktur,“ *wwt*, 20-22 10/2010.
- [16] „Säurekapazität auf Kläranlagen-ein Wieso-Warum-Thema, <http://www.klaerwerk.info/Archiv/Saeurekapazitaet-auf-Klaeranlagen>,“ Klärwerk.info, 12-02.2019.
- [17] „Internationale Kommission zum Schutz des Rheins,“ www.iksr.org/eu-richtlinien/wasserrahmenrichtlinie/bewirtschaftungsplan-2015, 02.04.2019.
- [18] „Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer,“ OGeWV, 20.Juni 2016.
- [19] Elwas, <https://www.elwasweb.nrw.de/elwas-web/index.jsf>, 02.04.2019.
- [20] „Pegel,“ Pegel Düsseldorf, <https://undine.bafg.de/servlets/is/18898/>, 02.04.2019.
- [21] „Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen,“ DWA, Arbeitsblatt -M 131, Juni 2016.