

**Studie**  
**„Stand der Phosphorelimination bei der**  
**Abwasserreinigung in NRW sowie**  
**Verfahren zur Phosphorrückgewinnung**  
**aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der**  
**Schlammbehandlung“**

zum Forschungsvorhaben:

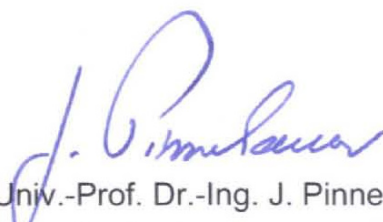
„Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw.  
landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus  
Abwasser und Klärschlamm“

AZ IV - 9 – 042 423

für das



Aachen, 31. Mai 2007

  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp  
(Projektleiter)



# Inhalt

<b>Verzeichnis der Tabellen</b> .....	<b>III</b>
<b>Verzeichnis der Bilder</b> .....	<b>IV</b>
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	<b>VI</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Einleitung und Veranlassung</b> .....	<b>2</b>
<b>2 Verfahren zur Phosphorelimination bei der Abwasserbehandlung</b> .....	<b>4</b>
2.1 Chemische Phosphorelimination .....	4
2.2 Vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) .....	7
2.2.1 Allgemeines .....	7
2.2.2 Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination .....	9
2.2.3 Bardenpho-Verfahren .....	10
2.2.4 Phoredox-Verfahren .....	10
2.2.5 Johannesburg (JHB)-Verfahren.....	10
2.2.6 Modifiziertes UCT-Verfahren .....	11
2.2.7 A/O-Prozess .....	11
2.2.8 A2/O-Prozess .....	12
2.2.9 Biotenipho-Verfahren.....	12
2.2.10 Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verfahren.....	13
<b>3 Stand der Phosphorelimination in Nordrhein-Westfalen</b> .....	<b>14</b>
<b>4 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung</b> .....	<b>17</b>
4.1 Allgemeines .....	17
4.2 Seaborne-Verfahren .....	18
4.3 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm .....	20
4.4 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe .....	23
4.5 Aqua Reci Prozess .....	24
4.6 Thermische Hydrolyse von Klärschlamm .....	25

4.6.1	KREPRO-Prozess .....	25
4.6.2	Kemicond-Verfahren.....	26
4.6.3	Cambi-Verfahren mit basischer Phosphorextraktion .....	27
4.7	LOPROX-Prozess mit Phosphorrückgewinnung durch Nanofiltration .....	29
4.8	Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphorrückgewinnung .....	31
4.9	Kristallisationsverfahren .....	32
4.10	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren).....	34
4.11	Phostrip-Verfahren .....	35
4.12	P-RoC-Verfahren.....	37
4.13	Übersicht über die vorgestellten Verfahren .....	39
<b>5</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>42</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>49</b>

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1.1: Einsatzstellen und dazugehörige Volumenströme, Phosphorkonzentrationen, Bindungsformen und Rückgewinnungspotentiale.....	3
Tabelle 2.1: Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen (A 202, 2004; verändert).....	5
Tabelle 3.1 Zu- und Ablauffrachten des Parameters Phosphor in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006).....	16
Tabelle 4.1: Übersicht über die vorgestellten Verfahren .....	40

## Verzeichnis der Bilder

Bild 1.1:	Einsatzstellen der Phosphorrückgewinnung (PINNEKAMP et al., 2005) .....	2
Bild 2.1:	Einsatzstellen der chemischen Phosphorfällung bei der Abwasserreinigung.....	6
Bild 2.2:	Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (geändert nach SEYFRIED UND HARTWIG, 1991).....	9
Bild 2.3:	Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahrens (BRETT et al., 1997) .....	10
Bild 2.4:	Verfahrensschema des Phoredox-Verfahren (BRETT et al., 1997) .....	10
Bild 2.5:	Verfahrensschema des JHB-Verfahrens (MATSCHE, 1989) .....	11
Bild 2.6:	Verfahrensschema des modifizierten UCT-Verfahren (MATSCHE, 1989).....	11
Bild 2.7:	Verfahrensschema des A/O-Prozesses (BRETT et al., 1997).....	12
Bild 2.8:	Verfahrensschema des A2/O-Prozesses (MATSCHE, 1989).....	12
Bild 2.9:	Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahren (BRETT et al., 1997).....	13
Bild 2.10:	Verfahrensschema des EASC-Verfahren (MATSCHE, 1989) .....	13
Bild 3.1:	Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit Phosphorelimination in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006) .....	14
Bild 3.2:	Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit chemischer Phosphorelimination in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006) .....	15
Bild 4.1:	Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens (SCHULZ und SCHULTZE, 2001) .....	18
Bild 4.2:	Verfahrensschema Seaborne-Verfahren in Gifhorn (nach MÜLLER, 2004).....	20
Bild 4.3:	Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm (HERBST et al., 2005) .....	21
Bild 4.4:	Verfahrenstechnisches Schema zur gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess (nach HEINZMANN und ENGEL, 2005).....	23
Bild 4.5:	Vereinfachtes Prozessschema des Aqua Reci Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003).....	24
Bild 4.6:	Vereinfachtes Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003).....	25
Bild 4.7:	Fließschema des Kemicond-Verfahrens (nach SCHAUM und CORNEL, 2005).....	26
Bild 4.8:	Fließschema der thermischen Hydrolyse nach Cambi (nach SIEVERS et al., 2005) .....	27

Bild 4.9: Prozessführung zur kombinierten Gewinnung von Stickstoff und Phosphor (nach SIEVERS et al., 2005) .....	28
Bild 4.10: Fließschema des Verfahrens (nach BLÖCHER et al., 2005) .....	30
Bild 4.11: Stoffflussschema der Behandlung von Klärschlamm in einem Eisenbadreaktor (nach MOCKER und FAULSTICH, 2005).....	31
Bild 4.12: Prinzip des Crystalactor® und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003).....	33
Bild 4.13: Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren).....	34
Bild 4.14: Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (nach BARTL und ELSTER, 1992) .....	35
Bild 4.15: Fließschema des P-RoC-Verfahrens (nach BERG, 2005) .....	37

## Verzeichnis der Abkürzungen

<b>Abkürzung</b>	<b>Erläuterung</b>
BHKW	Blockheizkraftwerk
Bio-P	Vermehrte biologische Phosphorelimination
EASC	Extended Anaerobic Sludge Contact
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
FF	Flockungsfiltration
JHB	Johannesburg
KA	Kläranlage
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
NF	Nachfällung
NRS	Nährstoffabtrennung (Nitrogen Recycling System)
NTA	Nitrilotriacetat
RGU	Biogasreinigung (Regenerative Gas Upgrading)
RoHM	Schwermetallabtrennung (Removal of Heavy Metals)
SF	Simultanfällung
VF	Vorfällung



## Zusammenfassung

Der Hauptgrund für die Elimination von Phosphor aus dem Abwasser ist in seiner Eigenschaft als Nährstoff begründet. Bei zu hohen Phosphorgehalten in einem Gewässer besteht die Gefahr der Eutrophierung. Aus diesem Grund wurde übereinstimmend zu der europäischen Richtlinie über die Behandlung kommunalen Abwassers RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) auf Bundesebene das Abwasserabgabengesetz durch die Aufnahme der Parameter Stickstoff und Phosphor novelliert (ATV, 1997; IMHOFF, 1990). Heute ist die Phosphorelimination Stand der Technik und wird in NRW auf nahezu allen Kläranlagen >10.000 E zur Einhaltung der geforderten Grenzwerte betrieben.

In den letzten Jahren ist das Phosphorrecycling in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses getreten. Gründe hierfür sind einerseits die erhebliche Erschöpfung der bekannten und erschlossenen Phosphaterzlagerstätten und der in den Schwellen- und Entwicklungsländern steigende Phosphorbedarf. In Westeuropa werden ca. 80 % des importierten Phosphors in der Düngeindustrie benötigt (RICHARDS und JOHNSTON, 2001). Für diesen Bereich existieren keine Phosphatsubstitute, die einen Einsatz von Rohphosphaten verzichtbar machen würden. Daher kommt einer Kreislaufführung des Phosphors eine wachsende Bedeutung zu.

Bei den in der Studie dargestellten 13 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm bzw. aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung wurden bislang nur die Nebenstrom-Kristallisation (DHV Crystalactor<sup>®</sup>), das Phostrip-Verfahren und das Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe, das noch keine Gewinnung eines separaten Faulschlammes beinhaltet, großtechnisch umgesetzt. Die übrigen zehn Verfahren befinden sich noch im Entwicklungsstadium.

Ein Großteil der Verfahren zeichnet sich durch eine komplexe und somit aufwendige Verfahrenstechnik aus, die häufig als zusätzliche Verfahrensstufe vollständig neu zu errichten ist (z. B. der LOPROX-Prozess mit Phosphorrückgewinnung durch Nanofiltration oder die Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm). Ein komplexer und hoher Aufwand bedeutet auch hohe Anforderungen an das Betriebspersonal. Auch der Bedarf an Chemikalien zur Rückgewinnung des Phosphors ist bei einigen Verfahren (z. B. der KREPRO-Prozess, das Kemicond-Verfahren mit Phosphorrückgewinnung oder das Seaborne-Verfahren) als sehr hoch einzuordnen.

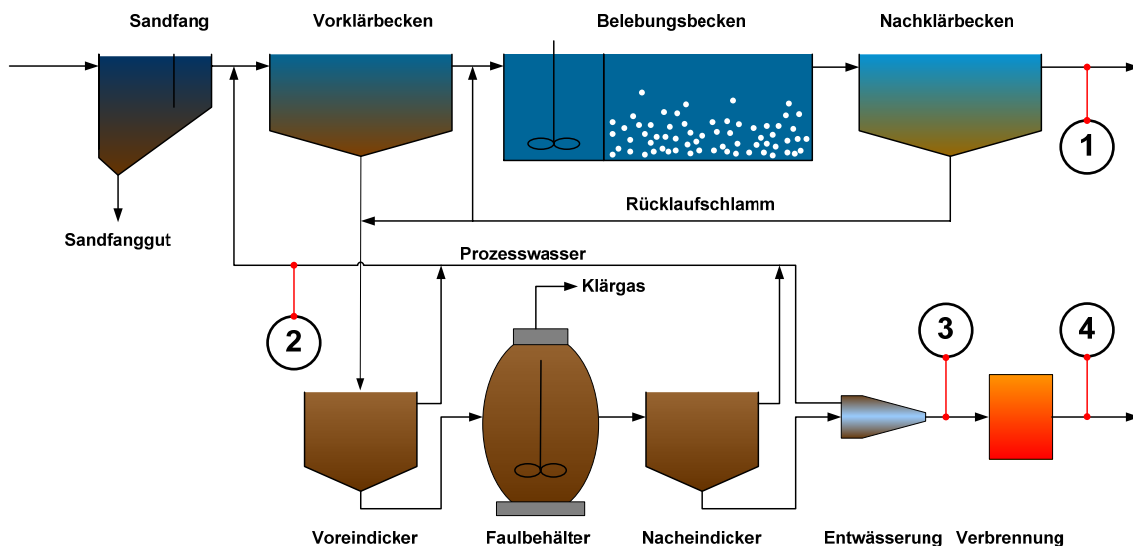
Elf der dreizehn Verfahren erzeugen Produkte, die sowohl der Phosphorindustrie angedient als auch direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden können. Das beim KREPRO-Prozess entstehende Produkt findet keine Verwendung in der phosphorverarbeitenden Industrie und die mit Kalksilikophosphat angereicherte Schlacke, die bei der Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphorrückgewinnung anfällt, kann nur landwirtschaftlich verwertet werden.

# 1 Einleitung und Veranlassung

In jüngster Vergangenheit gerieten Phosphorverbrauch und -ressourcen zunehmend in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Die bislang bekannten und erschlossenen Phosphaterzlagerstätten sind bereits zu einem erheblichen Teil erschöpft. Daher ist Phosphor mittlerweile als Mangelressource einzustufen. In den Industrienationen stagniert der Phosphorbedarf, doch in den Schwellen- und Entwicklungsländern steigt er mit der stetigen Zunahme der Bevölkerung und dem in einigen Staaten enormen wirtschaftlichen Wachstum, wie z. B. in China und Indien. Des Weiteren steigen bei fortschreitender Lagerstättenausbeutung die Schadstoffgehalte in den abgebauten Erzen sukzessive an. In Westeuropa werden ca. 80 % des importierten Phosphors in der Düngemittelindustrie benötigt (RICHARDS und JOHNSTON, 2001). Für diesen Bereich existieren keine Phosphatsubstitute, die einen Einsatz von Rohphosphaten verzichtbar machen würden. Daher kommt einer Kreislaufführung des Phosphors eine wachsende Bedeutung zu. (RICHARDS und JOHNSTON, 2001)

In den Prozessen der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung besteht an mehreren Stellen die Möglichkeit der Integration von Anlagen zur Phosphorrückgewinnung. Es stehen dabei grundsätzlich vier Einsatzstellen zur Verfügung (Bild 1.1):

1. Rückgewinnung im Kläranlagenablauf
2. Rückgewinnung aus den Schlammwässern
3. Rückgewinnung aus ausgefaultem Klärschlamm
4. Rückgewinnung aus der Klärschlammasche (Monoverbrennung)



**Bild 1.1: Einsatzstellen der Phosphorrückgewinnung (PINNEKAMP et al., 2005)**

Die Einsatzstellen unterscheiden sich hinsichtlich verschiedener Kriterien, von denen die Bindungsform des Phosphors sowie das Potential der Rückgewinnung die Wichtigsten darstellen (Tabelle 1.1).

**Tabelle 1.1: Einsatzstellen und dazugehörige Volumenströme, Phosphorkonzentrationen, Bindungsformen und Rückgewinnungspotentiale**

Einsatzstelle	Volumenstrom	Phosphorkonzentration	Bindungsform	Rückgewinnungspotential (bezogen auf Zulauf fracht der Kläranlage)
Kläranlagenablauf	200 L/(E*d)	5 - 8 mg/L	gelöst	15 - 50 %
Schlammwässer	1 - 10 L/(E*d)	20 - 100 mg/L	gelöst	~ 45 %
entwässerter Klärschlamm	0,15 L/(E*d)	~ 10 g/kg	biolog./ chemisch gebunden	~ 85 %
Klärschlamm asche	0,03 kg/(E*d)	~ 50 g/kg	chemisch gebunden	~ 85 %

Pro Einwohner und Tag fallen zwischen 1 und 10 L Schlammwässer mit einer Phosphorkonzentration von 20 bis 100 mg P/ L an. Der Phosphor liegt dabei in gelöster Form vor. Das Rückgewinnungspotential beträgt bei der Rückgewinnung aus Schlammwässern ca. 45 % der Zulauf fracht zur Kläranlage. Im Gegensatz dazu ist der Volumenstrom des entwässerten Schlamm s mit 0,15 L/ (E·d) gering. In diesem liegt Phosphor mit einer Konzentration von ca. 10 g P/ kg biologisch und chemisch gebunden vor. An dieser Einsatzstelle beträgt das Rückgewinnungspotential ca. 85 % der Zulauf fracht zur Kläranlage. (PINNEKAMP et al., 2005)

In dieser Studie werden die beiden Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung aus den Schlamm wässern (Prozesswässern der Schlammbehandlung) und aus ausgefaultem Klärschlamm näher betrachtet. Die Rückgewinnungsverfahren, die als Eingangsstoff Klärschlamm asche verwenden, werden in der „Studie zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm asche“ vorgestellt.

Um bei den vorgestellten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung einen hohen Rückgewinnungsgrad zu erreichen, ist es notwendig, im Abwasserreinigungsprozess möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden. Üblicherweise geschieht dies durch die chemische Phosphorelimination (Kapitel 2.1). Bei einigen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ist dies jedoch dem Rückgewinnungsprozess hinderlich.

Um ohne eine Metallsalzfällung möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden, können Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination genutzt werden (Kapitel 2.2). Wird im Abwasserreinigungsprozess eine vermehrte biologische Phosphorelimination betrieben, lagern die Mikroorganismen mehr Phosphor ein, als sie für ihr Zellwachstum benötigen. Diese eingelagerten Phosphate lassen sich gezielt durch weitere Behandlungsschritte wieder rüchlösen und in einer verwertbaren Form abtrennen.

## 2 Verfahren zur Phosphorelimination bei der Abwasserbehandlung

### 2.1 Chemische Phosphorelimination

Chemische Verfahren zur Phosphorelimination stellen das Fällungsverfahren und die Flockungfiltration dar.

Die chemische Fällung von Phosphor beinhaltet fünf Verfahrensschritte:

- Dosierung: Zugabe eines Fällmittels und Einmischen in den Abwasserstrom,
- Fällungsreaktion: Bildung unlöslicher Verbindungen von Fällmittelkation und Phosphatanion sowie anderen Anionen,
- Koagulation: Destabilisierung der im Abwasser enthaltenen Kolloide und Zusammenlagerung zu Mikrofloccen,
- Floccenwachstum: Bildung von gut abtrennbaren Makrofloccen aus Mikrofloccen und
- Feststoffabscheidung: Abtrennung der Makrofloccen durch Sedimentation, Flotation, Filtration oder einer Kombination der Verfahren. (A 202, 2004)

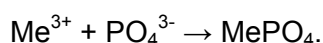
Aus wirtschaftlichen Gründen werden zur Fällung  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  eingesetzt. Zu bemerken ist, dass der Einsatz von  $\text{Fe}^{2+}$  nur dann erfolgreich ist, wenn es in stark sauerstoffhaltigem Wasser durch Oxidationsprozesse zu  $\text{Fe}^{3+}$  umgewandelt wird. In Tabelle 2.1 werden die zur Fällung von Phosphor auf kommunalen Kläranlagen üblichen Fällmittel dargestellt. Infolge der Verwendung von Metallsalzen kommt es zu einem Anionenaustausch im Abwasser, d. h., die Anionen des Fällmittels ( $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ ) gelangen ins Wasser und führen zu einer Aufsalzung in einem tolerierbaren Bereich. Da Fällmittel oftmals Neben- oder Abfallprodukte großtechnischer Prozesse sind, können sie Verunreinigungen wie z. B. Schwermetalle und organische Halogenverbindungen enthalten. Diese Verunreinigungen werden weitestgehend in den Fällschlamm gebunden und erhöhen somit die Schadstofffracht des Klärschlammes. (A 202, 2004)

**Tabelle 2.1: Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen (A 202, 2004; verändert)**

Produktbezeichnung	Chemische Formel	Typische Lieferform	Wirksames Kation	Wirksubstanzgehalt
Aluminiumchlorid	AlCl <sub>3</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup>	58-60 g/ kg
Aluminium-Eisen(III)-Chlorid	AlCl <sub>3</sub> + FeCl <sub>3</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	19/ 10 g/ kg
Aluminiumsulfat	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Granulat oder Lösung	Al <sup>3+</sup>	40 oder 24 g/ kg
Aluminium-Eisen(III)-Sulfat	[Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] • n H <sub>2</sub> O	Granulat	Al <sup>3+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	82/ 10 g/ kg
Eisen(II)-Chlorid	FeCl <sub>2</sub>	Lösung	Fe <sup>2+</sup> →Fe <sup>3+</sup>	86-90 g/ kg
Eisen(III)-Chlorid	FeCl <sub>3</sub>	Lösung	Fe <sup>3+</sup>	135-138 g/ kg
Eisen(III)-Chloridsulfat	FeClSO <sub>4</sub>	Lösung	Fe <sup>3+</sup>	123 g/ kg
Eisen(II)-Sulfat	FeSO <sub>4</sub> • 7 H <sub>2</sub> O	Restfeuchtes (Grün-)Salz	Fe <sup>2+</sup> →Fe <sup>3+</sup>	178-195 g/ kg
Eisen(II)-Sulfat	FeSO <sub>4</sub> • n H <sub>2</sub> O	Granulat	Fe <sup>2+</sup> →Fe <sup>3+</sup>	195 g/ kg
Eisen(III)-Sulfat	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Lösung	Fe <sup>3+</sup>	118 g/ kg
Calciumhydroxid	Ca(OH) <sub>2</sub>	Pulver	Ca <sup>2+</sup>	376 g/ kg
Natriumaluminat	NaAl(OH) <sub>4</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup>	62-105 g/ kg
Polyaluminium-(Hydroxid)-Chlorid	[Al(OH) <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> ] <sub>n</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup>	70-90 g/ kg
Polyaluminium-(Hydroxid)-Chlorid-Sulfat	Al <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> Cl <sub>z</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>k</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup>	52-90 g/ kg
Polyaluminium-Eisen(III)-Chlorid	[Al(OH) <sub>3-x</sub> Cl <sub>x</sub> ] <sub>n</sub> + FeCl <sub>3</sub>	Lösung	Al <sup>3+</sup> / Fe <sup>3+</sup>	59/ 6-15 g/ kg

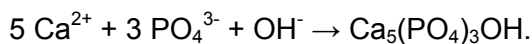
Der Fällmittelbedarf bei Metallsalzen wird bestimmt durch die Dosierstelle und den Überwachungswert. Weitere Einflussfaktoren sind die Phosphatfracht des Abwassers, wobei die Art und die Konzentration des Phosphors berücksichtigt werden muss, die Leistung der biologischen Phosphorbindung, der pH-Wert des Abwassers, die Konzentration der Substanzen, die durch das Fällmittel komplexiert werden und die Konzentration der Verbindungen, die sich als Schutzhülle an Feststoffe anlagern und dadurch die Wirkung von flockungsfördernden Chemikalien verringern. (A 202, 2004)

Die allgemeine chemische Reaktion der Phosphatentfernung mittels Fällung durch Metallsalze (Me) lautet:



$\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  verhalten sich als Fällmittel ähnlich. Unterschiedlich ist der für die Fällung optimale pH-Wert. Beim Einsatz von Aluminium liegt dieser ca. eine Logarithmus-Stufe höher als bei Eisen, d.h. die geringste Löslichkeit von  $\text{AlPO}_4$  liegt im pH-Bereich von  $\text{pH} = 6,0$  bis  $\text{pH} = 7,0$  und die von  $\text{FePO}_4$  im Bereich von  $\text{pH} = 5,0$  bis  $\text{pH} = 5,5$ . (A 202, 2004)

Bei der Fällung mit Calcium sind mehrere mögliche Reaktionen bekannt. Da Abwasser ein Vielstoffgemisch ist, kann nicht vorhergesagt werden, welche dieser Reaktionen ablaufen wird. Das wichtigste Fällungsprodukt beim Einsatz von Calcium ist Hydroxylapatit. Die chemische Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



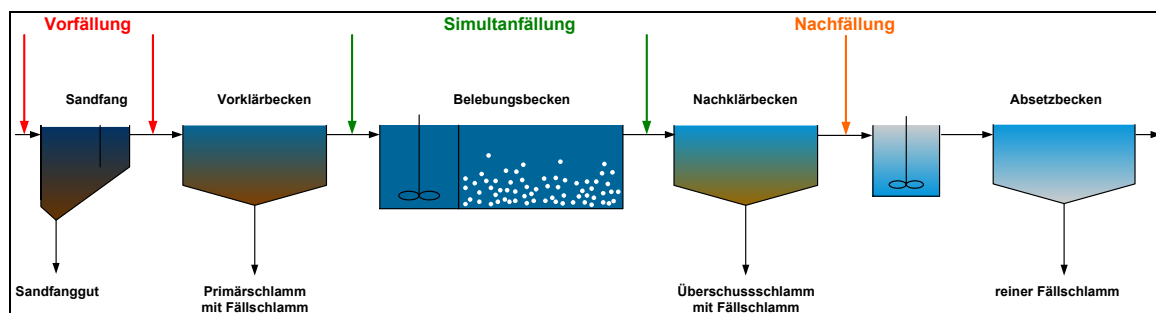
Calcium ist im Abwasser, falls es sich nicht um ein weiches Wasser handelt, immer ausreichend vorhanden. Durch die Dosierung von Kalkhydrat  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Fällmittel wird primär eine Erhöhung des pH-Wertes und erst an zweiter Stelle die Zugabe von Calciumionen  $\text{Ca}^{2+}$  bezweckt. Bei Wässern höherer Härte kann folglich die Fällung mit Calcium durch die Zugabe einer beliebigen Lauge und somit einer Erhöhung des pH-Wertes ausgelöst werden. (A 202, 2004)

Gleichzeitig zu der aufgezeigten Fällungsreaktion bei Zugabe von Metallsalzen bzw. einer Calciumverbindung treten weitere konkurrierende Reaktionen auf. Von Bedeutung sind hier:

- Hydroxid-Bildung:  $\text{Me}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_3$ ,
- Karbonat-Bildung:  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ ,
- Komplexbildung mit organischen Stoffen und
- Adsorptionsreaktionen.

Diese Konkurrenzreaktionen führen zu einem Mehrverbrauch an Fällmittel und folglich zu einer Erhöhung der Fällschlammmenge. (A 202, 2004)

Bei der Metallsalzfällung werden je nach Dosierstelle unterschiedliche Verfahrenstechniken definiert. Je nach Dosierpunkt des Fällmittels wird zwischen Vor-, Simultan- und Nachfällung unterschieden (Bild 2.1).



**Bild 2.1: Einsatzstellen der chemischen Phosphorfällung bei der Abwasserreinigung**

Beim Verfahren der Vorfällung (VF) wird das Fällmittel vor dem Vorklärbecken zugegeben. Die Aufgabestelle muss so ausgewählt werden, dass schon gebildete Flocken nicht zerstört werden. Die Fällungsprodukte werden im Vorklärbecken abgeschieden. Ein Restphosphorgehalt von 1 mg/ L bis 2 mg/ L muss erhalten bleiben, um die Versorgung der Bakterien in der nachfolgenden biologischen Stufe zu gewährleisten (FOCON<sup>®</sup>, 1991). Das Verfahren der Vorfällung wird kaum betrieben, da es neben Phosphor auch organische und abfiltrierbare Stoffe entfernt. Dies ist zwar eine Erleichterung für die Nitrifikation, erschwert aber die Denitrifikation.

Bei der Simultanfällung (SF) kann das Fällmittel entweder in den Bio-Reaktor selbst, vor dem Nachklärbecken oder in die Rücklaufschlammleitung dosiert werden. Bei der Auswahl des Fällmittels muss beachtet werden, dass der biologische Prozess nicht durch Nebenwirkungen wie z. B. starke pH-Wert-Verschiebungen gestört wird.

In Deutschland wird überwiegend das Verfahren der Simultanfällung genutzt, da es sehr einfach zu integrieren und zu handhaben ist.

Bei der Nachfällung (NF) erfolgen die Fällungsreaktion und die Abtrennung der Fällprodukte in einer separaten nachgeschalteten Stufe. Die Zugabestelle für das Fällmittel befindet sich direkt hinter der Nachklärstufe in einem Koagulationsbecken. Von dort aus gelangt das Abwasser in ein Flockungsbecken. Die Abscheidung der Flocken kann entweder in einem Absetzbecken durch Sedimentation oder durch Flotation erfolgen. Bei besonders niedrigen Überwachungswerten, z. B. für den Parameter Phosphor, kann ein Filter nachgeschaltet werden (FOCON<sup>®</sup>, 1991). Das Verfahren der Nachfällung wird kaum genutzt, da eine zusätzliche Prozesseinheit (Flockungsreaktor und Sedimentationsbecken) benötigt wird.

Die Flockungsfiltration (FF) kann als zweite Stufe zur Phosphorelimination genutzt werden. Im Anschluss an die Nachklärung wird in einem Koagulationsbecken ein Fällmittel in das Abwasser eingemischt. Die eigentliche Flockung und die Abscheidung der Flocken finden auf einem Filter statt. Die Flockenbildung wird durch die Mischvorgänge bei der Durchströmung des Filterbetts gefördert. (FOCON<sup>®</sup>, 1991)

## 2.2 Vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P)

### 2.2.1 Allgemeines

Beim biologischen Verfahren zur Phosphorelimination wird der Phosphor in die Zellen der Mikroorganismen der Belebtschlammflocken aufgenommen. Die Phosphoraufnahme einiger Mikroorganismen kann durch Schaffung einer Stresssituation erheblich gesteigert werden. Eine derart gezielte zusätzliche Phosphorelimination wird daher als "vermehrte biologische Phosphorelimination" bezeichnet. (MUDRACK und KUNST, 1991; RÖSKE und UHLMANN, 2005)



Phosphor wird in den Zellen der Mikroorganismen als Polyphosphat eingelagert, wobei generell zwei Arten unterschieden werden:

- die Polyphosphat-Überkompensation (overplus accumulation) und
- die vermehrte Phosphataufnahme (luxury uptake).

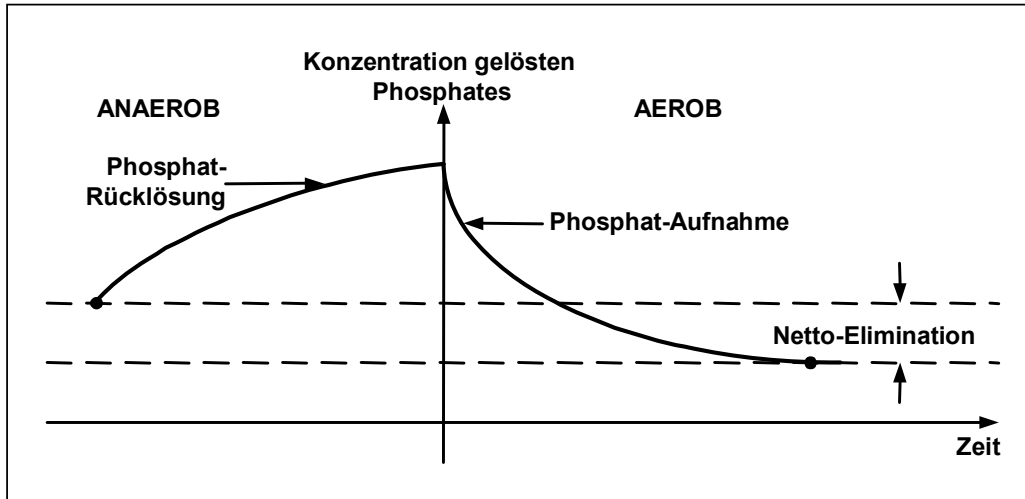
Eine Polyphosphatspeicherung durch die Polyphosphat-Überkompensation lässt sich bei sehr vielen Mikroorganismen beobachten. Sie wird ausgelöst durch einen ständigen Wechsel zwischen phosphatreichem und phosphatarmem Milieu. Nach einer Phosphat-mangelperiode stellt sich bei erneutem Phosphatangebot eine Überkompensation ein. Das so im Überschuss gespeicherte Polyphosphat wird im Laufe des Zellwachstums wieder bis auf Normalniveau abgebaut.

Im Gegensatz dazu nehmen die Mikroorganismen bei der vermehrten Phosphataufnahme – auch ohne vorangegangenen Phosphatmangel – Polyphosphat in erhöhtem Maße auf und geben dieses im Laufe des Zellwachstums nicht wieder ab.

In Kläranlagen lässt sich diese Anreicherung von Phosphor im belebten Schlamm durch eine gezielte Betriebsführung erreichen. In konventionellen Anlagen sind polyphosphatspeichernde Mikroorganismen in relativ geringer Anzahl vorhanden. Auf die Trockenmasse bezogen enthält der belebte Schlamm 1 – 2 % Phosphor (HEINZMANN und ENGEL, 2005). Diese phosphatspeichernden Mikroorganismen lassen sich anreichern, indem der belebte Schlamm abwechselnd anaeroben und aeroben Bedingungen ausgesetzt wird. Beim Eintritt in die anaerobe Zone ist der Phosphatspeicher der Mikroorganismen aus dem Rücklaufschlamm gefüllt. In dieser Zone werden die leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen des Abwassers durch die Anaerobier zu organischen Säuren (Acetat) umgewandelt. Diese Acetate stellen für die phosphatspeichernden Mikroorganismen eine leicht verstoffwechselbare Energiequelle dar. Der Atmungsstoffwechsel funktioniert jedoch unter anaeroben Bedingungen nicht. Zur Aufnahme der Säuren wird daher gespeichertes Phosphat unter Energiegewinn abgegeben. Der Phosphatspeicher der Mikroorganismen wird geleert, während die organischen Säuren in Form von Poly- $\beta$ -Hydroxybuttersäure gespeichert werden. Die Phosphatabgabe korreliert bis zu einem Grenzwert direkt mit der Aufnahme von organischem Substrat. Wichtig ist, dass den Mikroorganismen in der anaeroben Zone kein Nitrat oder Nitrit anstelle von Sauerstoff für eine anaerobe Atmung zur Verfügung steht. Diese Stresssituation ist Voraussetzung für eine erhöhte Phosphataufnahme in der aeroben Zone der Belebungsstufe. Die Verweilzeit in der anaeroben Stufe kann eine oder mehrere Stunden betragen. Während dieser kurzen Aufenthaltszeit des belebten Schlammes in der anaeroben Zone und wegen des sich ständig wiederholenden Wechsels zwischen anaerobem und aerobem Milieu können sich im Schlamm keine obligaten Anaerobier anreichern, so dass die Gefahr einer Methanbildung ausgeschlossen ist. Gelangen die phosphatspeichernden Mikroorganismen in ein aerobes Milieu, können sie nun ihren Stoffwechsel mit dem gespeicherten, organischen Substrat betreiben. Dadurch erreichen diese



Organismen einen Selektionsvorteil und können sich vermehren. Durch die Tochterzellen erfolgt eine Phosphataufnahme, die insgesamt höher als die Rücklösung ist. Diese Differenz wird als Nettoelimination bezeichnet (Bild 2.2). (MUDRACK und KUNST, 1991; RÖSKE und UHLMANN, 2005)



**Bild 2.2: Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (geändert nach SEYFRIED und HARTWIG, 1991)**

Schlämme mit polyphosphatspeichernden Bakterien, die durch die anaerobe Substratzugabe Speicherstoffe gebildet haben, zeigen unter aeroben Bedingungen eine viel höhere Phosphataufnahme als Schlämme, denen anaerob kein Substrat zur Verfügung stand. Der Phosphorgehalt im belebten Schlamm mit vermehrter biologischer Phosphorentfernung liegt bezogen auf die Trockensubstanz zwischen 2,5 und 5 % (HEINZMANN und ENGEL, 2005).

Mit dem Überschussschlamm werden die gespeicherten Phosphate aus dem Abwasserstrom entfernt.

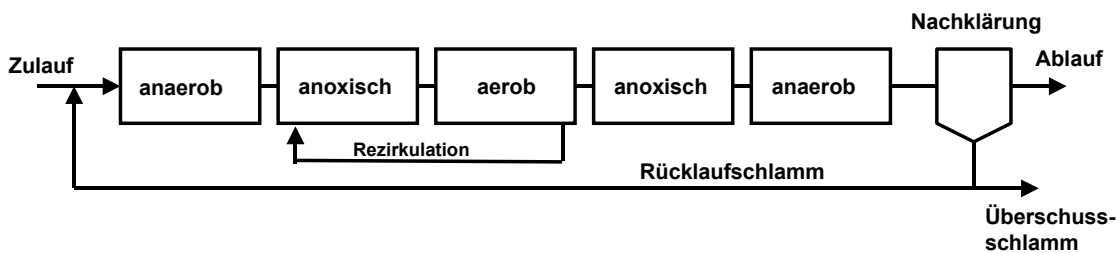
### 2.2.2 Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination

Die Einordnung der Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination geschieht nach Lage des Anaerob-Beckens und der Denitrifikation. Bei den Hauptstromverfahren besteht die biologische Stufe neben der konventionellen Denitrifikations- und Nitrifikationsstufe aus einem vorgeschalteten Anaerobbecken. Bei der vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom wird nur ein Teil des Abwassers in Becken geleitet, in denen die Inkorporation des Phosphats stattfindet. Danach wird es wieder dem Hauptstrom zugeführt. (A 131, 2000) Beim Einordnungsmerkmal Denitrifikation unterscheidet man Verfahren ohne bzw. mit Denitrifikation, mit teilweiser Denitrifikation und mit Rücklaufschlamm-Denitrifikation.

Zu den im Folgenden im Detail beschriebenen Verfahren ist zu bemerken, dass diese in Deutschland häufig in leicht abgewandelten Formen zum Einsatz kommen. Zumeist werden das Bardenpho-Verfahren, das modifizierte UTC-Verfahren und der A2/O-Prozess betrieben.

### 2.2.3 Bardenpho-Verfahren

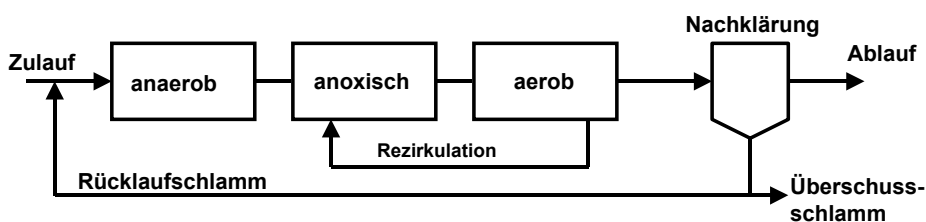
Das Bardenpho-Verfahren zeichnet sich durch die Abfolge von zwei Denitrifikations- und Nitrifikationsstufen aus (Bild 2.3). Im vorgeschalteten anaerob betriebenen Becken werden Zulauf und Rücklaufschlamm gemischt. Ein Nitratreintrag über diesen Schlammstrom in das Anaerobbecken ist bei zuverlässig arbeitender Denitrifikation nicht möglich. Die Aufenthaltszeit im Anaerobbecken liegt zwischen einer halben und zwei Stunden, es wird jedoch in der Literatur bis zu drei Stunden vorgeschlagen. Nach diesem Verfahren arbeiten viele Anlagen in Südafrika, USA und Kanada. (MATSCHE, 1989; FOCON®, 1991)



**Bild 2.3: Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahrens (BRETT et al., 1997)**

### 2.2.4 Phoredox-Verfahren

Das Phoredox-Verfahren besteht aus einer Folge von drei Becken (Bild 2.4). Im Anaerobbecken wird der Zulauf mit dem Rücklaufschlamm gemischt. In das nachfolgende Denitrifikationsbecken gelangen der Ablauf des ersten Beckens und der Rezirkulationsstrom aus der Nitrifikation. In Südafrika und den USA werden einige Anlagen nach diesem Verfahren betrieben. (MATSCHE, 1989; FOCON®, 1991) Das Verfahren hat aufgrund der nicht vollständigen Denitrifikation für Deutschland keine Bedeutung.

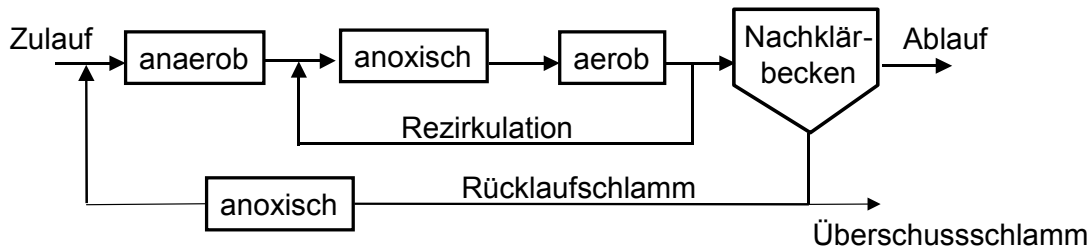


**Bild 2.4: Verfahrensschema des Phoredox-Verfahrens (BRETT et al., 1997)**

### 2.2.5 Johannesburg (JHB)-Verfahren

Das JHB-Verfahren ist eine Erweiterung des Phoredox-Verfahrens um ein Denitrifikationsbecken im Rücklaufschlammstrom zum Anaerobbecken (Bild 2.5). Unter anoxischen Bedingungen wird durch endogene Atmung Nitrat genutzt, so dass in das vorgeschaltete Anaerobbecken nitratfreier Rücklaufschlamm eingeleitet werden kann. Entscheidend für das Volumen des anoxischen Beckens ist die Schlammbelastung sowie der Denitrifikationsgrad der Anlage

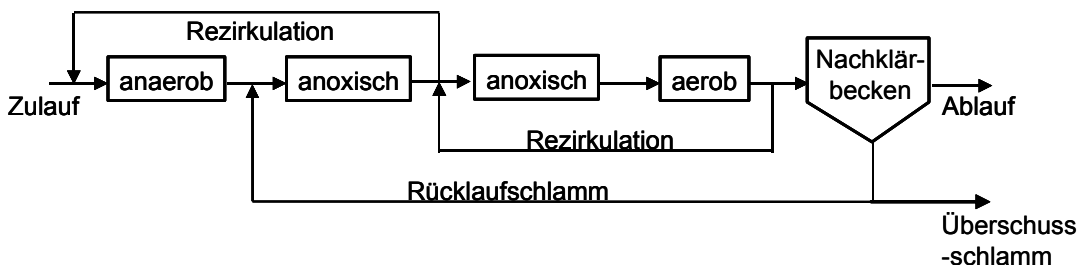
(FOCON<sup>®</sup>, 1991). Mit diesem Verfahren wird die Kläranlage Johannesburg betrieben. (MATSCHE<sup>É</sup>, 1989)



**Bild 2.5: Verfahrensschema des JHB-Verfahrens (MATSCHE<sup>É</sup>, 1989)**

### 2.2.6 Modifiziertes UCT-Verfahren

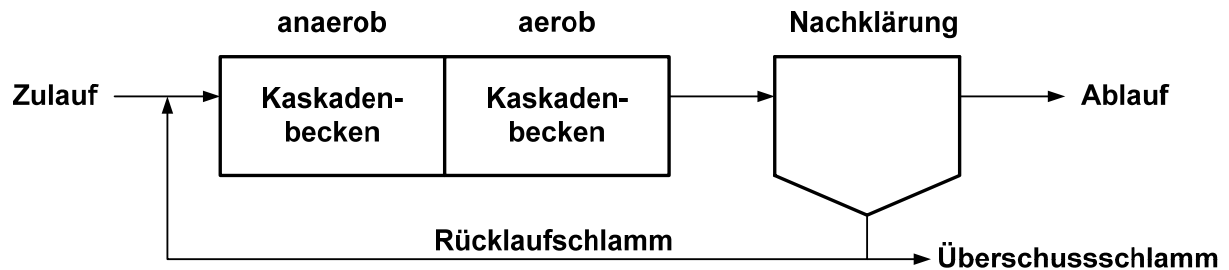
Beim modifizierten UCT-Verfahren wird das anoxisch betriebene Becken in zwei Teilbecken eingeteilt, um eine größere Sicherheit gegen unerwünschten nitrathaltigen Schlammeintrag in das anaerobe Becken zu haben (Bild 2.6). Dem ersten der beiden Denitrifikationsbecken wird der Rücklaufschlamm zugeleitet, der unter diesen Bedingungen seinen Nitratgehalt schneller und vollständig abbaut. Aus diesem Becken erfolgt dann die Rezirkulation von nitratfreiem belebtem Schlamm in das vorgeschaltete Anaerobbecken. Dem zweiten Denitrifikationsbecken wird die Rezirkulation aus der Nitrifikationsstufe zugeführt. Es gibt keine großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens. (MATSCHE<sup>É</sup>, 1989; FOCON<sup>®</sup>, 1991)



**Bild 2.6: Verfahrensschema des modifizierten UCT-Verfahrens (MATSCHE<sup>É</sup>, 1989)**

### 2.2.7 A/O-Prozess

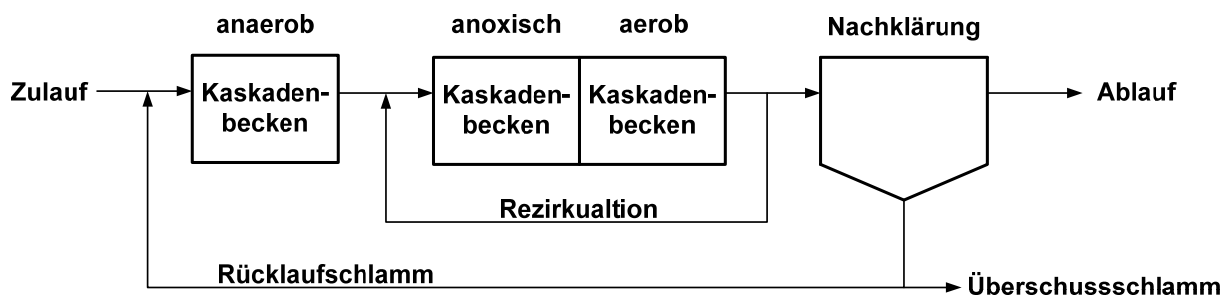
Im A/O-Prozess wird eine biologische Phosphorelimination ohne vollständige Nitrifikation bzw. Denitrifikation angestrebt. Die Beckenfolge besteht aus einem Aerobbecken, lediglich erweitert um ein vorgeschaltetes anaerobes Becken (Bild 2.7). Die Becken sind als Kaskaden gebaut. (MATSCHE<sup>É</sup>, 1989, FOCON<sup>®</sup>, 1991) Diese Bauweise in Verbindung mit der hohen Schlammaktivität ermöglicht eine relativ kurze Aufenthaltszeit im anaeroben Becken. Aufgrund der Forderung nach weitgehender Nitrifikation und Denitrifikation entspricht das Verfahren nicht mehr den allgemein anerkannten Regeln der Technik.



**Bild 2.7: Verfahrensschema des A/O-Prozesses (BRETT et al., 1997)**

### 2.2.8 A2/O-Prozess

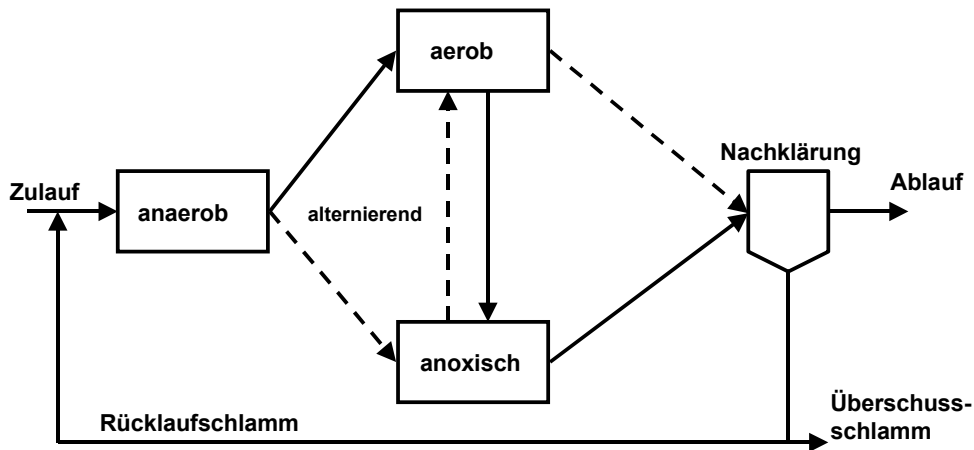
Der A2/O-Prozess ist eine Erweiterung des A/O-Prozesses. Hier wird eine Abwasserreinigung mit Nitrifikation und Denitrifikation angestrebt. Aufgrund seiner Beckenanordnung und Leitungsführung ähnelt es dem Phoredox-Verfahren. Der Unterschied zwischen diesen beiden Verfahren besteht darin, dass die Becken als Kaskaden ausgeführt sind (Bild 2.8). In den USA und in Brasilien werden einige Anlagen nach diesem Verfahren betrieben. (MATSCHE, 1989)



**Bild 2.8: Verfahrensschema des A2/O-Prozesses (MATSCHE, 1989)**

### 2.2.9 Bienenpho-Verfahren

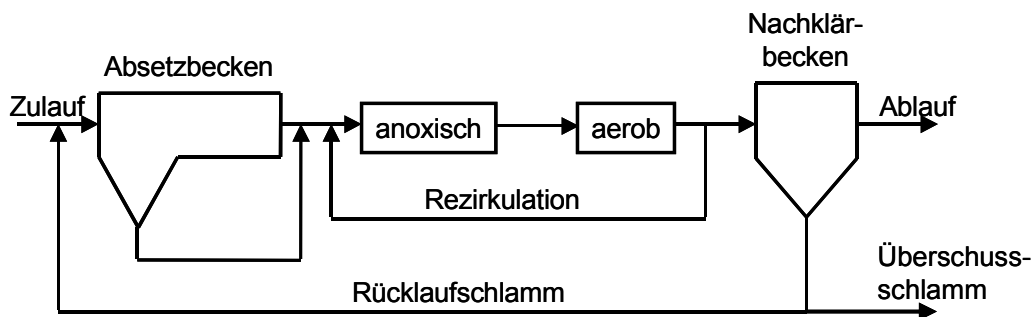
Beim Bienenpho-Verfahren werden zwei Umlaufbecken wechselweise mit Abwasser beschickt (Bild 2.9). Während in dem einen Becken denitrifiziert wird, wird das andere Becken zur Nitrifikation belüftet. Diese Betriebsweise der Becken geschieht alternierend. Die Zyklusdauer liegt typischerweise bei ca. vier, die hydraulische Aufenthaltszeit bei 16 Stunden. Die Aktivierung der biologischen Phosphorelimination erfolgt durch das vorgeschaltete Anaerobbecken. Mit diesem Verfahren werden mehrere Anlagen in Dänemark betrieben. (MATSCHE, 1989; FOCON®, 1991)



**Bild 2.9: Verfahrensschema des Biedenipho-Verfahrens (Brett et al., 1997)**

### 2.2.10 Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verfahren

Um die anaerobe Umsetzung zu intensivieren, ist das vorgeschaltete Anaerobbecken im EASC-Verfahren als Absetzbecken ausgeführt (Bild 2.10). Der Rücklaufschlamm des Nachklärbeckens wird in den Zulauf dieses Absetzbeckens gepumpt. Zweck des Beckens ist, die Verweilzeit des Schlammes im Anaerobbecken gegenüber dem Abwasser zu erhöhen. Der abgesetzte Schlamm und der Ablauf des Beckens werden mit dem Rezirkulationsstrom aus der Nitrifikation dem anoxischen Becken zugeführt. Es wurden mit diesem Verfahren nur technische Versuche durchgeführt. (Matsché, 1989)

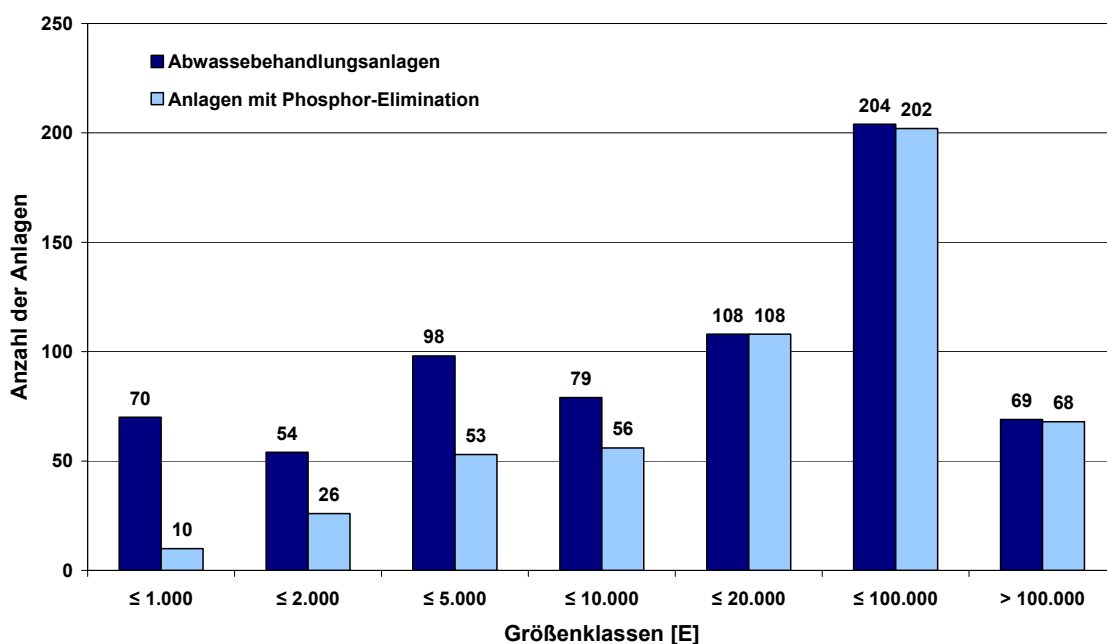


**Bild 2.10: Verfahrensschema des EASC-Verfahrens (Matsché, 1989)**

### 3 Stand der Phosphorelimination in Nordrhein-Westfalen

Deutschland verfügte 2004 über 9.994 Abwasserreinigungsanlagen mit einer Gesamtausbaugröße von 155 Mio. Einwohnerwerten. Davon entsprachen 2.214 Kläranlagen den Größenklassen 4 und 5, für die im Anhang 1 der Abwasserverordnung Grenzwerte für den Parameter Phosphor vorgeschrieben sind. Um diese Anforderungen zu erfüllen oder aber weil der Standort der Kläranlage, z. B. in einem Trinkwasserschutzgebiet, bestimmte Ablaufwerte erfordert, führten 3.326 Kläranlagen mit einer Gesamtausbaugröße von 142 Mio. Einwohnerwerten eine Phosphorelimination durch. (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2006).

Nordrhein-Westfalen ist mit 18,1 Mio. Einwohnern das am stärksten besiedelte Bundesland (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2006). Die Bevölkerung ist zu 97 % an das öffentliche Kanalnetz angeschlossen (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2006). In Nordrhein-Westfalen werden 683 Abwasserreinigungsanlagen mit einer Ausbaugröße von 35,6 Mio. E betrieben (MUNLV, 2006). Von den 683 Kläranlagen sind 381 Kläranlagen der Größenklasse > 10.000 E zuzuordnen (Bild 3.1). Davon wird auf 378 Anlagen eine Phosphorelimination betrieben. Die verbleibenden drei Anlagen dienen lediglich der mechanischen Behandlung von Abwässern bzw. erfüllen die Anforderungen der Abwasserverordnung ohne eine gezielte Phosphorelimination.

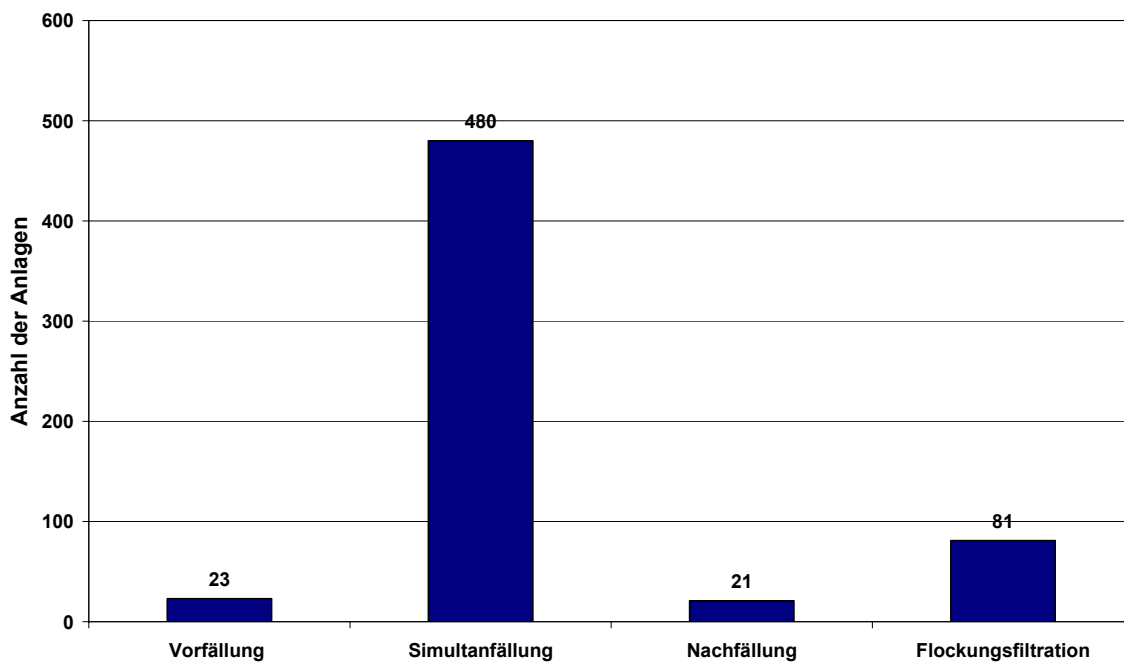


**Bild 3.1: Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit Phosphorelimination in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006)**

Eine Phosphorelimination wird jedoch auch auf kleineren Kläranlagen durchgeführt (Bild 3.1), so dass insgesamt 523 Kläranlagen Phosphor gezielt eliminieren. Gründe hierfür sind weitergehende Anforderungen bezüglich der Einleitung in die Gewässer.

Zur Phosphorelimination können sowohl chemische als auch biologische Verfahren herangezogen werden (Kap. 2). In Nordrhein-Westfalen kommen am häufigsten chemische Verfahren zur Phosphorelimination zum Einsatz (MUNLV, 2006).

Die verschiedenen Verfahrensvarianten werden zum Teil in Kombinationen eingesetzt. Wie in Bild 3.2 dargestellt, wird in NRW überwiegend die Simultanfällung zur Phosphorelimination eingesetzt. Diese wird häufig mit einer Flockungsfiltration kombiniert. Das Verfahren der Vorfällung kommt in NRW nur selten zum Einsatz. Ein Grund hierfür ist die in Kapitel 2.1 beschriebene Problematik bei der Durchführung der Denitrifikation, da mit der Fällung auch organische Stoffe dem System entzogen werden, die für die Denitrifikation benötigt werden. Eine Nachfällung wird auf den wenigsten Kläranlagen in NRW betrieben. Die für die Nachfällung notwendige Prozesseinheit, bestehend aus dem Flockungsreaktor und einem Sedimentationsbecken, und der damit zusätzlich benötigte Platz- und Investitionsbedarf ist die häufigste Ursache für den seltenen Einsatz dieses Verfahrens (Kapitel 2.1).



**Bild 3.2: Kommunale Abwasserbehandlungsanlagen mit chemischer Phosphorelimination in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006)**

Eine gezielte biologische Phosphorelimination, zum Teil in Kombination mit einer chemischen Fällung, wird in NRW auf 165 Anlagen der insgesamt 523 Anlagen (Bild 3.1), die eine Phosphorelimination betreiben, durchgeführt (MUNLV, 2006).

In Tabelle 3.1 sind zusammenfassend nach Größenklassen neben der Anlagenzahl und den dazugehörigen Anschlussgrößen die Frachten im Zulauf und im Ablauf sowie der Eliminationsgrad für den Parameter Phosphor dargestellt.

**Tabelle 3.1 Zu- und Ablauffrachten des Parameters Phosphor in NRW – Stand 2005 (MUNLV, 2006)**

Ausbaugröße [E]	Anzahl der Anlagen [Stück]	Anschlussgröße [E]	Fracht im Zulauf [Mg P <sub>ges</sub> / a]	Fracht im Ablauf [Mg P <sub>ges</sub> / a]	Eliminationsgrad [%]
Keine Angabe zur Ausbaugröße	1	4.038	3	1	75
< 2.000	119	74.667	47	15	69
> 2.000 bis 10.000	182	762.844	487	115	76
> 10.000	381	27.226.263	17.055	1.324	92
Gesamt (alle)	683	28.067.812	17.591	1.454	92

In den Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 10.000 E wird durch eine gezielte Phosphorelimination die Phosphorfracht durchschnittlich um 92 % reduziert. Bei den kleineren Anlagen werden Eliminationsgrade von durchschnittlich 76 % ( $\geq 2.000$  E – 10.000 E) bzw. 69 % (< 2.000 E) erreicht.



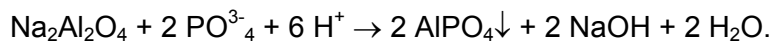
## 4 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung

### 4.1 Allgemeines

Für eine Phosphorrückgewinnung können zur Überführung der Phosphate aus der flüssigen Phase in eine feste Form alternativ zu den in Kap. 2.1 aufgeführten Fällmitteln Aluminaten oder Magnesium-Verbindungen zum Einsatz kommen.

#### Fällung mit Aluminaten

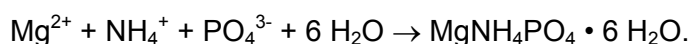
Die alkalische Fällung mit Natriumaluminat (Tonerdenatron) erfolgt gemäß der chemischen Gleichung:



Die Zugabe des Fällmittels erfolgt überstöchiometrisch, da Abwasser ein Vielstoffgemisch darstellt und somit weitere Reaktionen mit anderen Stoffen berücksichtigt werden müssen. Die Eliminationsrate liegt bei 80 bis 90 %. Nach der Fällung ist keine pH-Wert-Anpassung nötig, da beim Einsatz von Natriumaluminat im Gegensatz zur sauren Metallsalzfällung keine pH-Wert-Absenkung des Abwassers eintritt. Das Produkt  $\text{AlPO}_4$  kann direkt als Dünger eingesetzt werden. (FOCON<sup>®</sup>, 1991; BRETT et al., 1997; LEHMKUHL und NIKESCH, 1990)

#### Fällung mit Magnesium als MAP- bzw. Struvitverbindungen

Das MAP- bzw. Struvit-Verfahren kann den Fällungs- sowie den Kristallisationsverfahren zugeordnet werden. Das Kürzel MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat) bezeichnet das Produkt sowie das Verfahren. Die chemische Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



Im MAP-Salz sind die drei Stoffe Magnesium, Ammonium und Phosphat im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1 enthalten. Um dieses molare Gleichgewicht in einem wässrigen Medium zu erhalten, müssen in der Regel Magnesium und Phosphor in unterschiedlicher Konzentration zudosiert werden. Wird lediglich die Phosphorrückgewinnung (in Beisein von Ammonium) angestrebt, wird nur Magnesium bis zum Gleichgewicht mit Phosphat zudosiert.

Das MAP-Salz ist im pH-Bereich zwischen  $\text{pH} = 8$  und  $\text{pH} = 10$  am geringsten löslich. Die Reaktionszeit beträgt einschließlich Sedimentation und Abzug des Salzes maximal eine Stunde. MAP-Kristalle sind leicht zu entwässern und können sofort in der Landwirtschaft als Dünger eingesetzt werden (SCHULZE-RETTMER et al., 1993).

Das MAP-Verfahren ermöglicht es, Phosphor sowohl direkt aus dem Abwasserstrom als auch aus den Prozesswässern der Klärschlammbehandlung zurückzugewinnen.

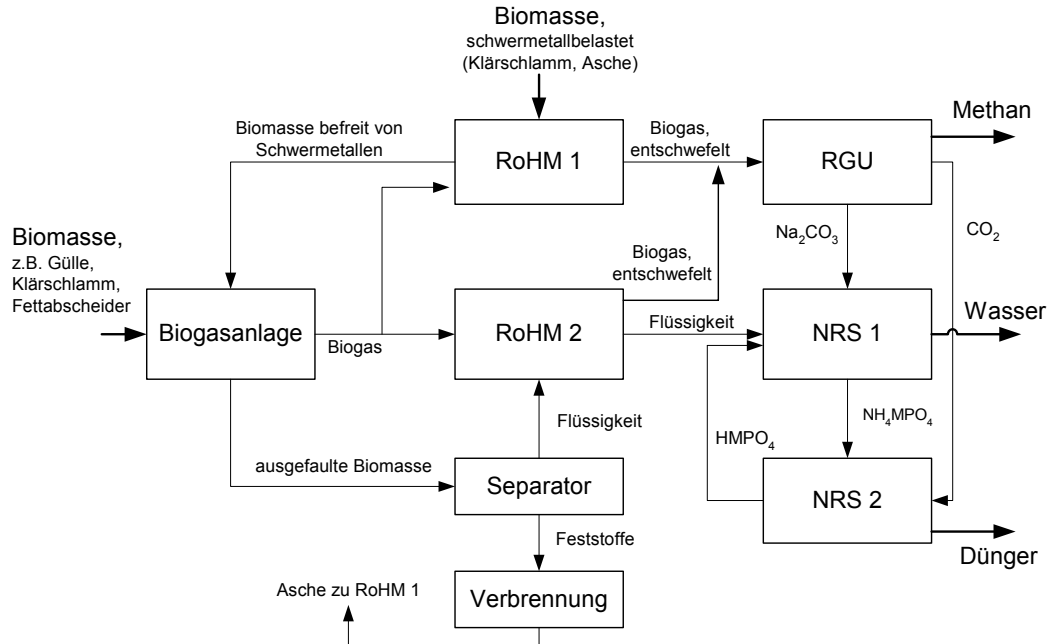
Obwohl das MAP-Verfahren schon seit den 80er Jahren des 20. Jh. bekannt und im Grundsatz erforscht ist, existiert in Deutschland bis heute keine großtechnisch einsetzbare MAP-Anlage zur Nährstoffrückgewinnung auf Abwasserreinigungsanlagen. Dies ist neben ursprünglichen Schwierigkeiten bei der Prozesssteuerung auch auf die bislang hohen Behandlungskosten zurückzuführen (FOCON<sup>®</sup>, 1991).

Die Beschreibungen der Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm beinhalten grundlegende Angaben zu den unterschiedlichen Verfahrenstechniken. Eine detaillierte Darstellung bzw. eine Gegenüberstellung verschiedener Aspekte der Verfahrenstechniken erfolgt in einer Tabelle (Anhang). Hierin enthalten sind z. B. der Entwicklungsstand, die Randbedingungen und Voraussetzungen in der vorangehenden Abwasserreinigungstechnik sowie die Beschaffenheit des Endproduktes und dessen Pflanzenverfügbarkeit. Des Weiteren wird in der Matrix eine Bewertung zur weiteren Verbreitung des Verfahrens gegeben.

## 4.2 Seaborne-Verfahren

Das Seaborne-Verfahren ist ein Verfahren zur Aufbereitung organischer Reststoffe. Es wurde von der Seaborne Environmental Research Laboratory entwickelt. Eine Pilotanlage ist seit Februar 2000 in Owschlag (Schleswig-Holstein) in Betrieb.

Das Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens ist in Bild 4.1 dargestellt.



**Bild 4.1: Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens (SCHULZ und SCHULTZE, 2001)**

Während des Prozesses werden Nährstoffe zurückgewonnen und im Ausgangsstoff enthaltene Schwermetalle aus dem Nährstoffkreislauf entfernt. Als Ausgangsstoff können neben Klärschlamm auch Cofermentate wie Wirtschaftsdünger und Abfälle aus landwirtschaftlichen Produktionsprozessen verwendet werden. Die Stoffe werden vermischt und gemeinsam behandelt.

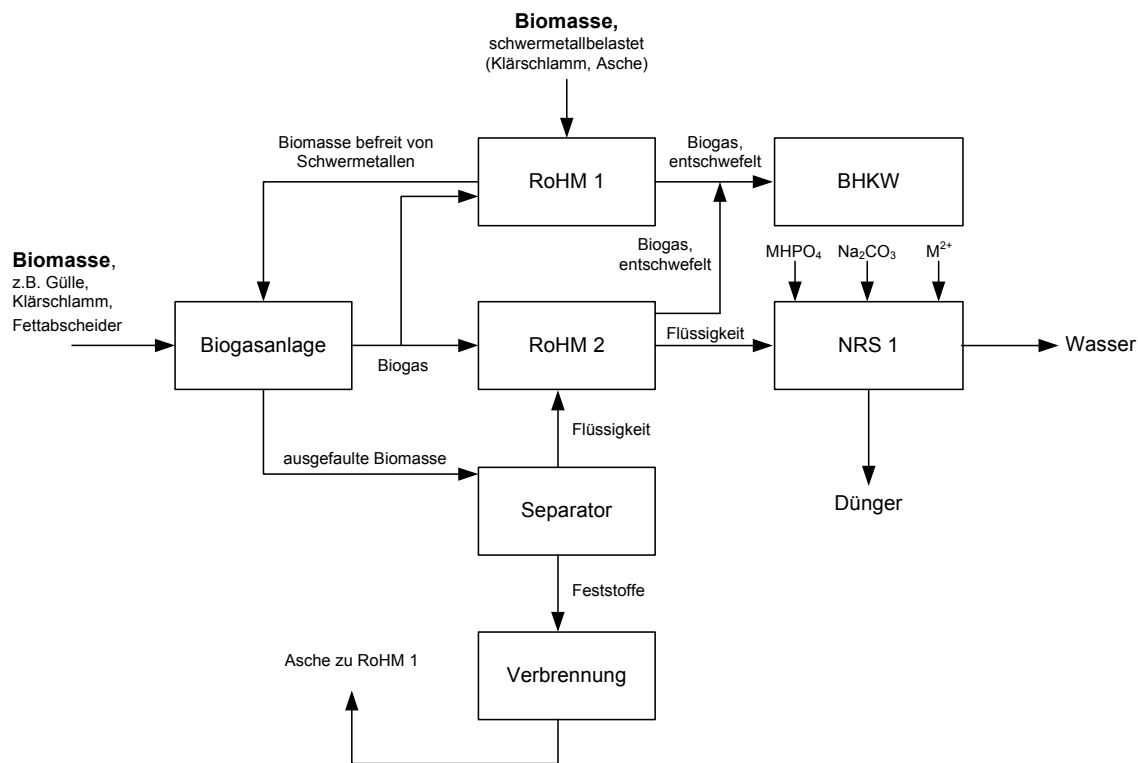
Das Verfahren besteht aus zwei eng miteinander verbundenen Verfahrensblöcken. Der erste beinhaltet einen Vergärungsreaktor, in dem die anaerobe Schlammbehandlung stattfindet. Des Weiteren gehört hierzu ein Blockheizkraftwerk, das der Energiegewinnung und -erzeugung dient und in dem die Verfahrensschritte der Biogasreinigung (RGU) integriert sind. Der zweite Block besteht aus der Nährstoffabtrennung (NRS) und der Schwermetallentfernung (RoHM). Des Weiteren ist eine Verbrennungsanlage integriert, in der die aus dem Gärrückstand abgetrennten Feststoffe entsorgt werden. Die Asche wird wieder in den Aufbereitungsprozess zurückgeführt.

Die Fermentation des Klärschlammes dient dem Abbau der Feststofffracht und der Energiegewinnung. Die Rücklösung und Entfernung der Schwermetalle aus dem ausgefaulten Klärschlamm findet im RoHM-Modul statt. Des Weiteren wird der im ausgefaulten Klärschlamm gebundene Phosphor für eine Rückgewinnung verfügbar gemacht, in dem zunächst der pH-Wert durch Säurezugabe auf ca.  $\text{pH} = 2$  bis 3 abgesenkt wird und dadurch sowohl die Schwermetalle als auch Phosphor in Lösung gebracht werden. Anschließend wird in die flüssige Phase schwefelwasserstoffhaltiges Biogas aus der Fermentation eingedüst und der pH-Wert wieder angehoben, wodurch die Schwermetalle mit dem Schwefelwasserstoff reagieren, als Schwermetallsulfide ausfallen und abgetrennt werden können. Im flüssigen Ablauf des RoHM-Moduls befinden sich noch ca. 90 % des Phosphors aus dem Zulauf des Moduls. Dieser wird der Phosphat-Fällungsstufe zugeführt (NRS). In dieser werden durch Zugabe von Natriumcarbonat die Phosphate gezielt ausgefällt. Natriumcarbonat fällt in dem RGU-Modul bei der Biogasreinigung an. (SEABORNE UMWELTTECHNIK, 2006) Mit dem Seaborne-Verfahren sollen ca. 80 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors zurückgewonnen werden können (VESTERAGER, 2003).

Am Ende des Prozesses verbleiben ein Dünger, Wasser, das die Einleitanforderungen erfüllt, elektrische und thermische Energie sowie abgetrennte Schwermetalle. Die Schwermetalle können nach Aussage der Firma zu über 95 % problemlos in industriellen Prozessen eingesetzt werden.

Eine großtechnische Anlage wird auf der Kläranlage Gifhorn in Niedersachsen errichtet, deren Inbetriebnahme im Jahr 2006 erfolgen soll. Nach einer dezidierten Kostenbetrachtung entfiel bei dieser Umsetzung ein Teil der ursprünglichen Seaborne-Technologie. Dies betrifft zum einen die Anlagentechnik zur Biogasreinigung (Bild 4.2), und zum anderen sind in dieser Anlagenkonzeption durch den Verzicht auf die Kreislaufführung von  $\text{HMPO}_4$  (Bild 4.2) die Produktionsmöglichkeiten von Dünger eingeschränkt. Die wichtigsten Bestandteile des Seaborne-Verfahrens wie die Schwermetallabtrennung und das Nährstoffrecycling bleiben aber erhalten (MÜLLER, 2004).

Da das Seaborne-Verfahren bislang nur in einem Pilotprojekt betrieben wird, liegen noch keine Angaben zur Prozesssicherheit vor.



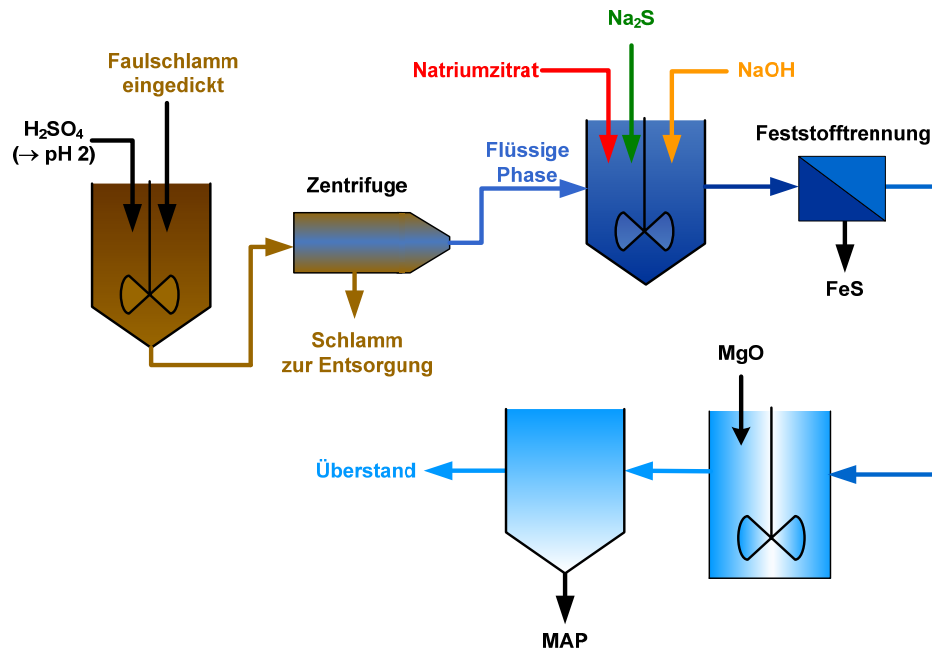
**Bild 4.2: Verfahrensschema Seaborne-Verfahren in Gifhorn (nach MÜLLER, 2004)**

### 4.3 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm

Zur Phosphorrückgewinnung aus ausgefautem Klärschlamm wurden vom Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart Versuche im labortechnischen Maßstab durchgeführt (WEIDELNER et al., 2005). Die Erprobung des Verfahrens im Technikumsmaßstab erfolgte vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind dem Teil C zu entnehmen.

Für das Verfahren ist die Art der im Abwasserreinigungsprozess genutzten Phosphorelimination von untergeordneter Bedeutung. Das Rückgewinnungsverfahren beinhaltet drei verfahrenstechnische Schritte:

1. chemischer Aufschluss des Schlammes,
2. Komplexbildung der in der Aufschlusslösung enthaltenen Kationen sowie
3. MAP-Kristallisation (Bild 4.3).



**Bild 4.3: Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm (HERBST et al., 2005)**

In Laborversuchen wurde die Rücklösung des Phosphors aus dem ausgefaulten Schlamm in die flüssige Phase durch die Zugabe von Säuren bzw. Laugen untersucht. Unter Zugabe von Schwefelsäure (bis zum Erreichen eines pH-Werts von  $\text{pH} = 2$ ) konnte mit 78 bis 92 % des im Schlamm enthaltenen Phosphors eine wesentlich höhere Rücklösung erzielt werden als bei einem basischen Aufschluss mit Natronlauge ( $\text{pH} = 13$ ; 46 bis 56 % Rücklösung). Diese hohen Rücklösungen bei einem sauren Aufschluss werden bei Schlämmen erreicht, die aus Anlagen stammen, bei denen Eisen- oder Aluminiumsalze zur Phosphatfällung eingesetzt werden. Bei Anlagen ohne eine gezielte chemische Phosphorelimination werden lediglich Rücklösungen von 75 % erzielt. Von großer Bedeutung beim Aufschluss mit Natronlauge ist der Einsatz des Fällmittels bei der Phosphorelimination. Der vorherige Einsatz von Al-Salzen zur Phosphorelimination führt hier zu Rücklösungen zwischen 46 bis 56 %, während bei Schlämmen aus Anlagen mit Fe-Salzen nur 13 % rückgelöst werden. Bei Schlämmen aus Anlagen ohne chemische Phosphorelimination werden unter alkalischen Bedingungen Rücklösegrade von 20 % erreicht. (MAIER et al., 2005; WEIDELNER et al., 2005) Durch einen sauren Aufschluss wird hauptsächlich der chemisch gebundene Phosphor gelöst, die Zugabe einer Lauge bewirkt nur eine Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphors.

Neben Phosphor werden bei einem sauren Aufschluss auch alle im Klärschlamm enthaltenen Metall-, Schwermetall- und Erdalkalitionen rückgelöst (WEIDELNER et al., 2005). Die Zugabe von Komplexbildnern verhindert, dass sich die freien Aluminium- und Eisenkationen während der für die anschließende MAP-Kristallisation notwendigen Erhöhung des pH-Wertes an das Phosphat binden. Die Zugabe von tri-Natriumcitrat als Komplexbildner wird gegenüber Ethylen-diamintetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) favorisiert, da es vollständig biologisch abbaubar ist und insgesamt eine bessere Umweltverträglichkeit aufweist (MAIER et al., 2005).

Unter Zugabe von Magnesium wird MAP ausgefällt und kann in einem nächsten Schritt abgetrennt werden.

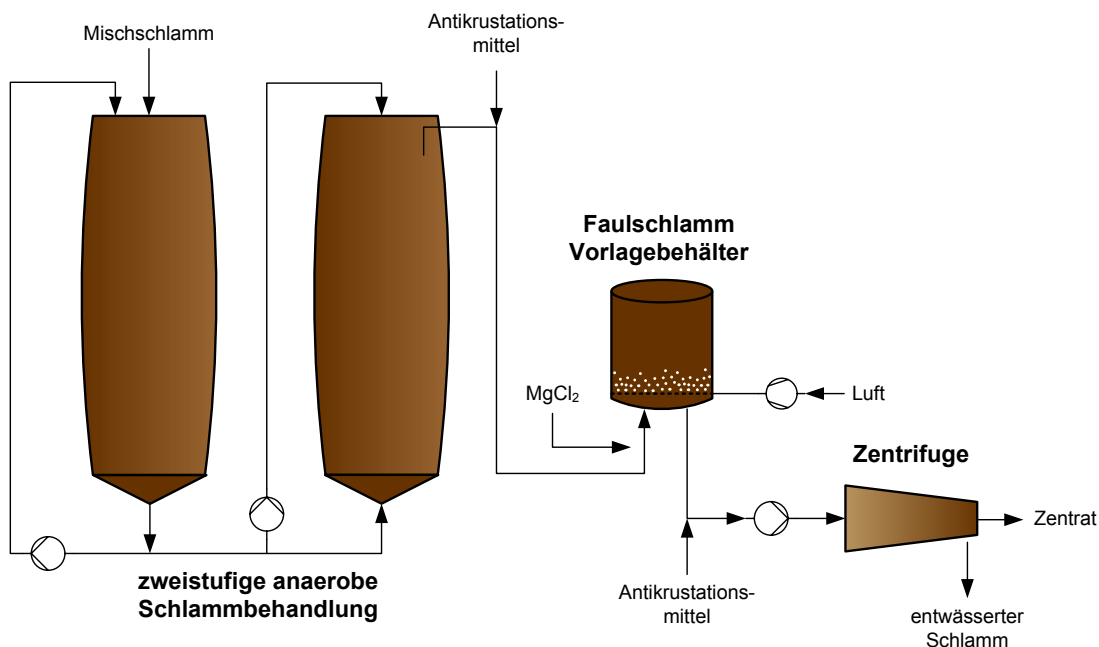
Die Untersuchung des Produkts zeigte, dass die gebildeten Kristalle nur in geringem Maße die typische orthorhombische Form eines MAP-Kristalls aufwiesen. Die chemischen Untersuchungen ergaben eine Zusammensetzung vom Mg: NH<sub>4</sub>: PO<sub>4</sub> von 1: 0,91: 0,94, was eindeutig auf MAP als erzielt Produkt schließen lässt (WEIDELNER und KRAMPE, 2004; MAIER et. al., 2005). Der Schwermetallgehalt des Produktes kann als gering eingestuft werden (PINNEKAMP et al., 2005).

Betriebstechnische Probleme bereitet derzeit die Komplexierung des Aluminiums. Werden zu wenig Komplexbildner dosiert, fällt bei der anschließenden pH-Wert-Anhebung Aluminiumphosphat als Konkurrenzprodukt zum MAP aus. Wird der Komplexbildner überdosiert, wird zwar jegliches Aluminium gebunden, aber auch das anschließend zur Fällung zugegebene Magnesium, so dass eine Phosphatfällung fast gänzlich ausbleibt. Die Phosphorrückgewinnung als MAP ist bei Schlämmen mit hohen Gehalten an Aluminium somit derzeit nicht mit zufriedenstellenden Rückgewinnungsgraden möglich (WEIDELNER et al., 2005).

#### 4.4 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe

Das von den Berliner Wasserbetrieben betriebene Klärwerk Waßmannsdorf behandelt ca. 230.000 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tag und ist mit einer vermehrten biologischen Phosphat-Elimination in Kombination mit Nitrifikation und Denitrifikation ausgerüstet. Die Ausfäulung des Klärschlammes erfolgt in sechs Faulbehältern mit einem Volumen von je 8.000 m<sup>3</sup>.

Betriebstechnische Probleme im Bereich der Schlammbehandlung führten zu starken Inkrustationen mit MAP, das in Rohrleitungen und Pumpwerken kristallisierte und in kürzester Zeit zu Verstopfungen führte. Durch eine gezielte MAP-Ausfällung wurde dieses Problem behoben. In Bild 4.4 ist das Schema der gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess der Kläranlage Waßmannsdorf dargestellt. (HEINZMANN und ENGEL, 2005)



**Bild 4.4: Verfahrenstechnisches Schema zur gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess (nach HEINZMANN und ENGEL, 2005)**

Durch eine betrieboptimierte Faulung mit höherem Mineralisationsgrad steht für eine MAP-Fällung in der nachgeschalteten Faulschlammvorlage mehr gelöstes Phosphat zur Verfügung. In die Faulschlammvorlage wird Magnesiumchlorid ( $MgCl_2$ ) als Fällmittel zugesetzt. Über eine Flächenbelüftung im Boden der Vorlage erfolgt durch Ausstrippen des mit  $CO_2$  übersättigten Faulschlammes ein pH-Wert-Anstieg auf  $pH = 8$ . Unter diesen Bedingungen fällt MAP und in kleinen Teilen Calciumphosphat aus. (HEINZMANN und ENGEL, 2005)

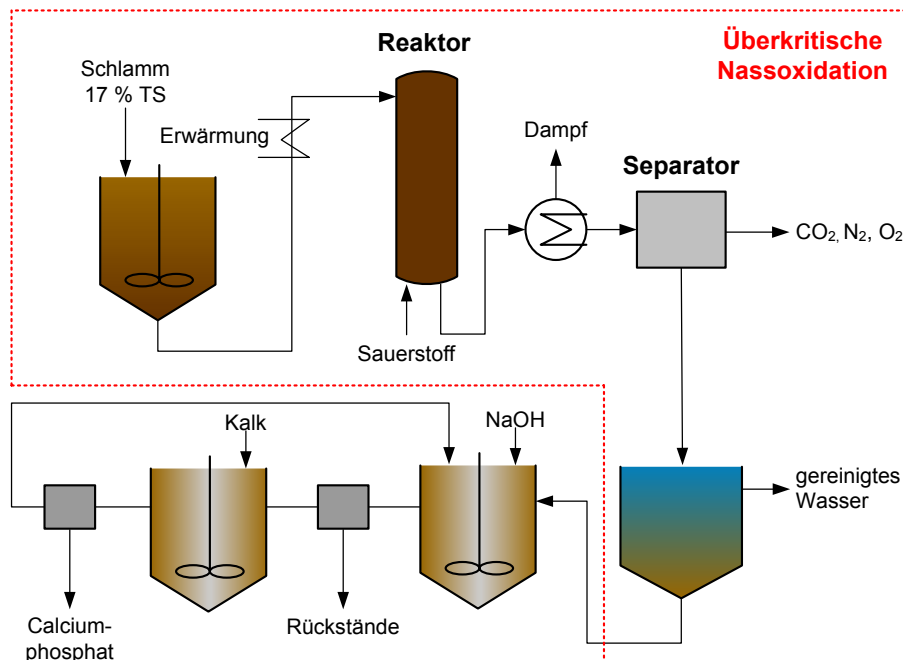
Der Faulschlamm und das ausgefällte MAP werden zur Abtrennung in einem nächsten Schritt einer Zentrifuge zugeführt. Die Zentrifuge ist als ein speziell ausgelegter Hydrozyklon ausgeführt. Im Unterlauf des Hydrozyklons reichern sich die MAP-Kristalle an. Derzeit erfolgt die Reinigung des MAP noch im Labor, da ein entsprechendes Reinigungsverfahren noch konzi-

piert werden muss. Die Nährstoffgehalte und die Verunreinigungen des Fällprodukts liegen im Bereich von anderen gesetzlich zugelassenen Düngern. Die Schwermetallgehalte unterschreiten sogar deutlich die in der Klärschlammverordnung vorgeschriebenen Grenzwerte. Des Weiteren weist das gewonnene Produkt eine gute Löslichkeit und Pflanzenverfügbarkeit auf und kann so als Langzeitdünger genutzt werden. (HEINZMANN und ENGEL, 2005)

Bevor dieses Verfahren auf dem Klärwerk Waßmannsdorf kontinuierlich großtechnisch umgesetzt werden kann, bedarf es noch Prozessoptimierungen, unter anderem bezüglich der Auslegung des Stripp- und Vorlagebehälters bzw. der Feststoffabscheidung für eine möglichst vollständige Abtrennung des MAP. (HEINZMANN und ENGEL, 2005)

## 4.5 Aqua Reci Prozess

Beim Aqua Reci Prozess (Firma Feralco AB, Helsingborg, Schweden) bildet eine überkritische Wasseroxidation des Klärschlammes das Kernstück des Verfahrens. Hierbei findet innerhalb von 60 Sekunden unter Zugabe von Reinsauerstoff eine vollständige Oxidation aller Schlamminhaltsstoffe statt (STENDAHL und JÄFVERSTRÖM, 2002). Dieser Vorgang geschieht bei einer Temperatur von über 375°C und einem Druck von über 220 bar. Durch die bei der Oxidation entstehende Wärme wird eine autotherme Betriebsweise möglich. Lediglich zum Anfahren des Prozesses muss Fremdenergie zugeführt werden. In Bild 4.5 ist das vereinfachte Prozessschema dargestellt.



**Bild 4.5: Vereinfachtes Prozessschema des Aqua Reci Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)**

Nach der Oxidation bleibt ein anorganischer Rückstand, aus dem sich sowohl Metalloxide als auch Phosphor leicht aufschließen lassen. In Laborversuchen der Feralco AB wurde ermittelt, dass bei einem basischen Aufschluss mit Natronlauge (NaOH) und bei Einstellung einer



Temperatur von ca. 90°C mehr als 90 % des Phosphors in Lösung gehen. Da Metalloxide im basischen Milieu nicht löslich sind, kann somit der Phosphor selektiv von den Metalloxiden getrennt werden. Durch die Zugabe von Kalk erfolgt im Anschluss die Ausfällung von Calciumphosphat (CORNEL und SCHAUM, 2003).

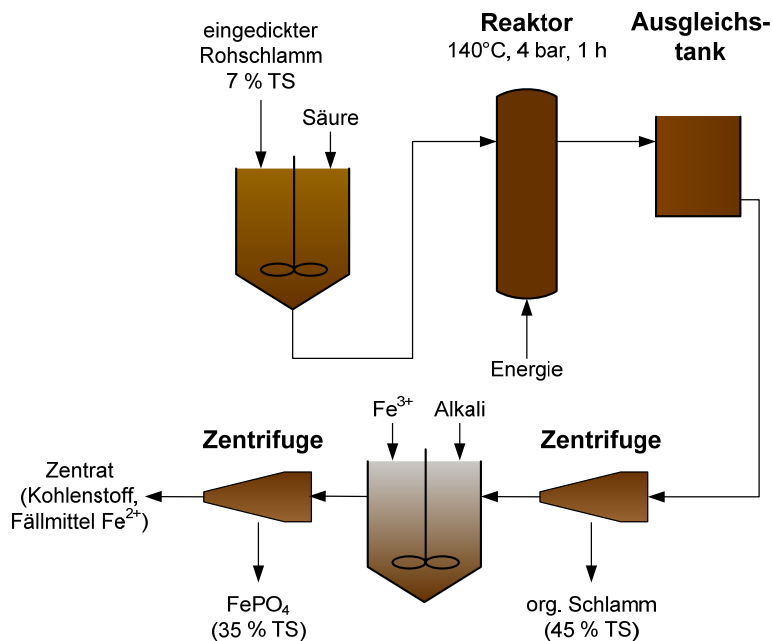
Bei der überkritischen Wasseroxidation sind anlagentechnische Probleme insbesondere im Bereich der Wärmetauscher durch Ablagerungen aufgetreten, die zu einer erhöhten Korrosionsgefahr führen. (CORNEL und SCHAUM, 2003)

## 4.6 Thermische Hydrolyse von Klärschlamm

Zur thermischen Hydrolyse von Klärschlamm sind verschiedene Verfahren bekannt, von denen stellvertretend der KREPRO-Prozess, das Kemicond-Verfahren mit Phosphorrückgewinnung und der CAMBI-Prozess mit basischer Phosphorrückgewinnung vorgestellt werden.

### 4.6.1 KREPRO-Prozess

Der KREPRO-Prozess wird in Helsingborg (Schweden) im Probetrieb erfolgreich eingesetzt. Die geplante Realisierung einer großtechnischen Anlage in Malmö ist bis heute nicht erfolgt.



**Bild 4.6: Vereinfachtes Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)**

Im ersten Schritt werden die Schlamminhaltsstoffe in einer Zentrifuge durch Entwässerung aufkonzentriert. Das abgeschiedene Trübwasser wird zur Kläranlage zurückgeleitet.

Im zweiten Schritt wird Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert bis sich im Schlamm ein pH-Wert von pH = 1,5 einstellt. Hierdurch werden die im Schlamm enthaltenen Feststoffe aufgeschlossen und der weiteren Behandlung zugänglich gemacht. Anschließend wird der Schlamm über eine

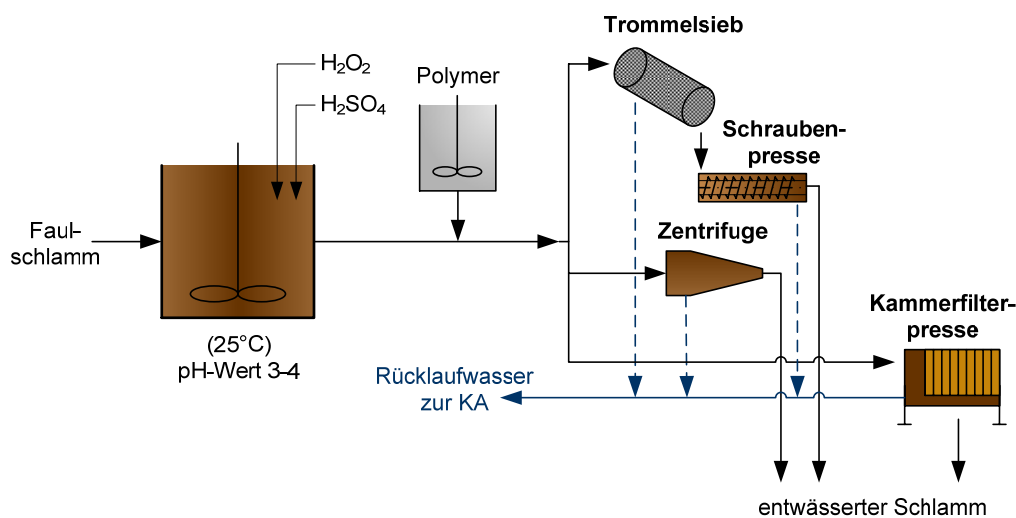
Zeitspanne von 45 bis 60 Minuten bei ca. 140°C und 4 bar thermisch behandelt. (KREPRO, 2002)

Der dritte Schritt ist eine weitere Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugen. In der flüssigen Phase befinden sich die Phosphate und Metalle. Die feste Phase enthält organischen Feststoffe und nur wenige ungelöste anorganische Feinststoffe. Im vierten Schritt wird der Wertstoff Phosphor aus der flüssigen Phase zurückgewonnen. Zur Rückgewinnung wird in einem Mischbehälter Eisen als Fällmittel und zur pH-Wert-Anhebung Alkali eingesetzt. Anschließend gelangt das Gemisch in eine Zentrifuge. Als feste Phase wird Eisenphosphat als Konzentrat gewonnen, das wegen des hohen Eisengehalts allerdings keine Verwendung in der phosphorverarbeitenden Industrie finden kann. Etwa 75 % des Phosphors aus dem Klärschlamm können auf diese Weise zurück gewonnen werden. Die flüssige Phase enthält gelösten organischen Kohlenstoff und gelöste Fällungsmittel, die wieder verwendet werden können. Auf Grund des hohen Kohlenstoffgehalts ist die flüssige Phase als Kohlenstoffquelle im Belebungsbecken von Kläranlagen einsetzbar. (HAHN, 1997; KREPRO, 2002)

Nach RECKTENWALD (2002) kann das Eisenphosphat zu Düngezwecken verwendet werden. Untersuchungen zur Düngewirkung von Eisenphosphat aus Klärschlämmen belegen jedoch eine schlechte Pflanzenverfügbarkeit des Eisenphosphates (RÖMER und SAMIE, 2002; RÖMER, 2003).

#### 4.6.2 Kemicond-Verfahren

Das nassoxidative Kemicond-Verfahren (Kemira Sludge Conditioning Process) ist eine Weiterentwicklung des KREPRO-Prozesses zur Schlammbehandlung in der Regel ohne Phosphorrückgewinnung, bei der eine thermische Hydrolyse nicht durchgeführt wird. In Bild 4.7 ist das Fließschema dargestellt.



**Bild 4.7:** Fließschema des Kemicond-Verfahrens (nach SCHAUM und CORNEL, 2005)

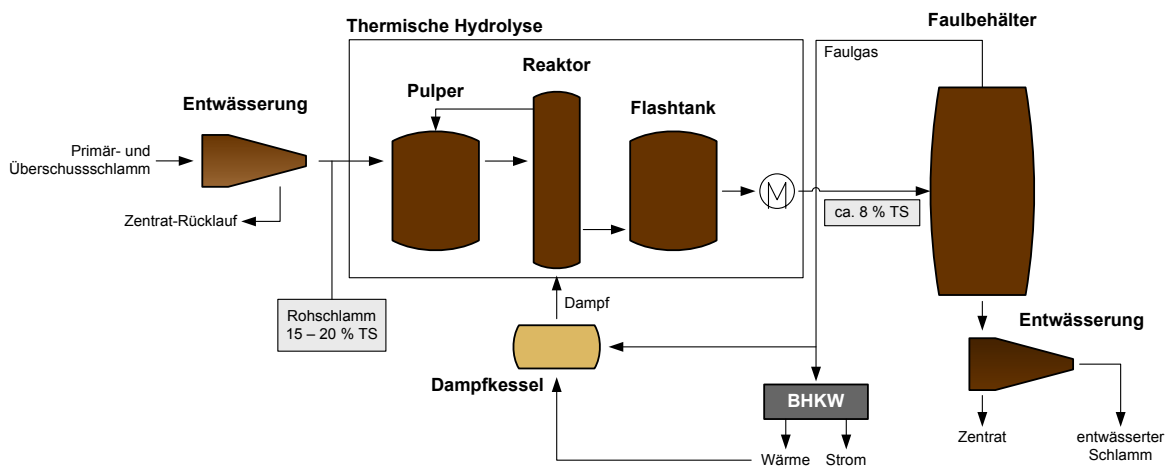
Der gefaulte Klärschlamm wird durch Säurezugabe (Schwefelsäure) auf einen pH-Wert zwischen  $\text{pH} = 3$  und  $\text{pH} = 4$  eingestellt. Dies führt zu einem Aufschluss der Eisenphosphate und Metallhydroxide. Anschließend erfolgen durch Zudosierung eines Oxidationsmittels (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) die Oxidations- und Fällungsreaktionen, bei denen zweiwertiges Eisen gebunden wird. Weiterhin werden organische Gelstrukturen aufgelöst und gebundenes Wasser freigesetzt.

Die Konditionierung mit organischen Flockungsmitteln stellt den letzten Verfahrensschritt dar. Die Zugabe von organischen Polymeren ermöglicht eine Entwässerung bis zu sehr hohen Trockensubstanzgehalten (KEMICONDTM, 2005). Die Entwässerung kann durch eine Kombination aus Siebtrommel und Schneckenpresse oder aber auch mit konventionellen Entwässerungsaggregaten wie Zentrifugen und Kammerfilterpressen erfolgen (SCHAUM und CORNEL, 2005). Das Kemicond-Verfahren wird im halbtechnischen Maßstab an unterschiedlichen Standorten in Deutschland und Skandinavien erprobt. Auf der Kläranlage Käppala (Schweden) wird das Verfahren großtechnisch umgesetzt, nachdem erste Pilotversuche zufrieden stellend verlaufen sind (BENDLER, 2004). Die Inbetriebnahme ist für das Jahr 2006 vorgesehen (SCHAUM und CORNEL, 2005).

Die Möglichkeit der Integration einer Wertstoffrückgewinnung in dieses Verfahren wurde im Labormaßstab erforscht. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Abtrennung von Phosphor aus dem Rücklaufwasser als MAP oder Calciumphosphat möglich ist. Bezüglich der verfahrenstechnischen Umsetzbarkeit und der ökonomischen Machbarkeit bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen. (SCHAUM und CORNEL, 2005)

#### 4.6.3 Cambi-Verfahren mit basischer Phosphorextraktion

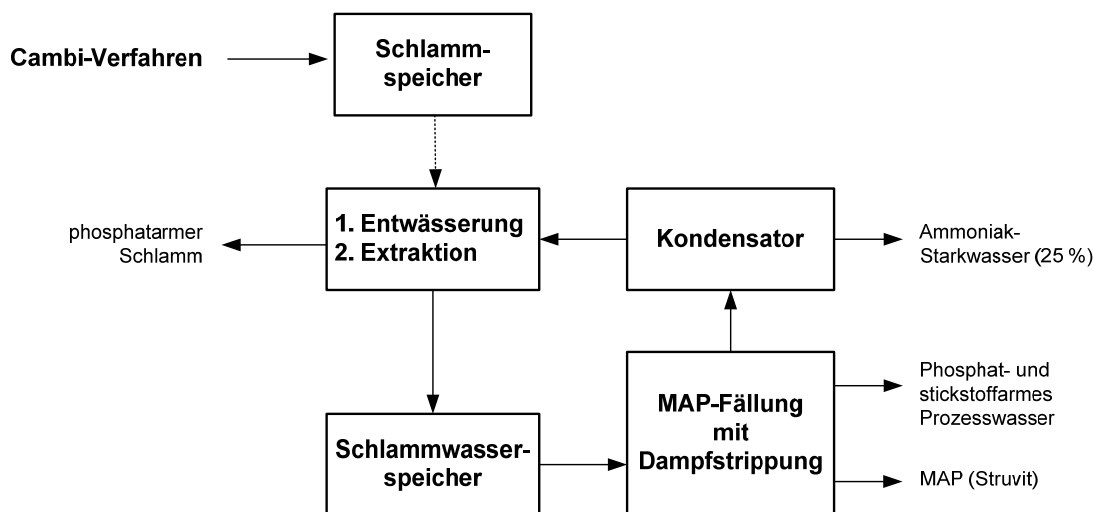
Das verfahrenstechnisch komplexe Cambi-Verfahren wird derzeit auf zehn Referenzanlagen in Europa und Japan erprobt. Drei weitere Anlagen sollen im Jahr 2006 in Australien, Belgien und Norwegen folgen. In Bild 4.8 ist das Schema der thermischen Hydrolyse nach Cambi dargestellt.



**Bild 4.8: Fließschema der thermischen Hydrolyse nach Cambi (nach SIEVERS et al., 2005)**

Der Rohschlamm wird, bevor er der Hydrolyse zugeführt wird, auf ca. 15 - 20 % Trockensubstanz eingedickt. Auf diese Weise erfolgt eine Reduzierung des Stoffstroms um ca. 50 – 70 % im Vergleich zu einer konventionellen Betriebsweise. Die thermische Hydrolyse erfolgt in drei Reaktoren. In einem ersten Schritt wird der Schlamm in einem Pulper erwärmt und das entstehende Inertgas abgezogen. Im zweiten Reaktor wird Sattedampf mit einer Temperatur von 165°C und einem Druck von 12 bar eingeblasen. Der Dampf wird im oberen Bereich des Behälters abgezogen und dem Pulper zur Erwärmung zugefügt. Der homogenisierte und hydrolysierte Schlamm erfährt im dritten Reaktor, dem Flashtank, eine Druckentspannung. Der Dampf wird abgezogen und ebenfalls dem Pulper zugeführt. Abschließend wird der hydrolysierte Schlamm auf die erforderliche Faulturmtemperatur abgekühlt. Der Rohschlamm verfügt nach der Hydrolyse über eine sehr gute Pump- und Rührfähigkeit und ist biologisch sehr gut abbaubar (oTR-Abbaugrad im anschließenden Faulbehälter in 10 Tagen 55 – 65 %). Der ausgefaulte Schlamm kann auf bis zu 35 % Trockenrückstand entwässert werden und weist somit sehr gute Entwässerungseigenschaften auf. (SIEVERS et al., 2005; POLLUTION CONTROL SERVICE, 2005)

Die Prozessführung kann um eine Stufe zur kombinierten Gewinnung von Stickstoff und Phosphor erweitert werden (Bild 4.9).



**Bild 4.9: Prozessführung zur kombinierten Gewinnung von Stickstoff und Phosphor (nach SIEVERS et al., 2005)**

Zur Phosphorrückgewinnung wird der ausgefaulte Schlamm in einem Schlamm-speicher gesammelt. Nach einer Entwässerung erfolgt die Extraktion des Phosphors aus dem teilentwässerten Schlamm. Als Extraktionsmittel dient Ammoniak-Starkwasser. Das mit Phosphor angereicherte Schlammwasser wird abgezogen und zwischengespeichert. In der nachfolgenden Stufe erfolgen eine MAP-Fällung sowie die Dampfstrippung, bei der Ammoniak-Starkwasser erzeugt wird. Das Schlammwasser besitzt in dieser Stufe einen pH-Wert von pH = 8,3. Durch die Ausstrippung von Kohlendioxid kommt es zu einer zusätzlichen pH-Wert-Anhebung, so dass der Fällungsprozess ohne Zugabe von basischen Chemikalien erfolgen

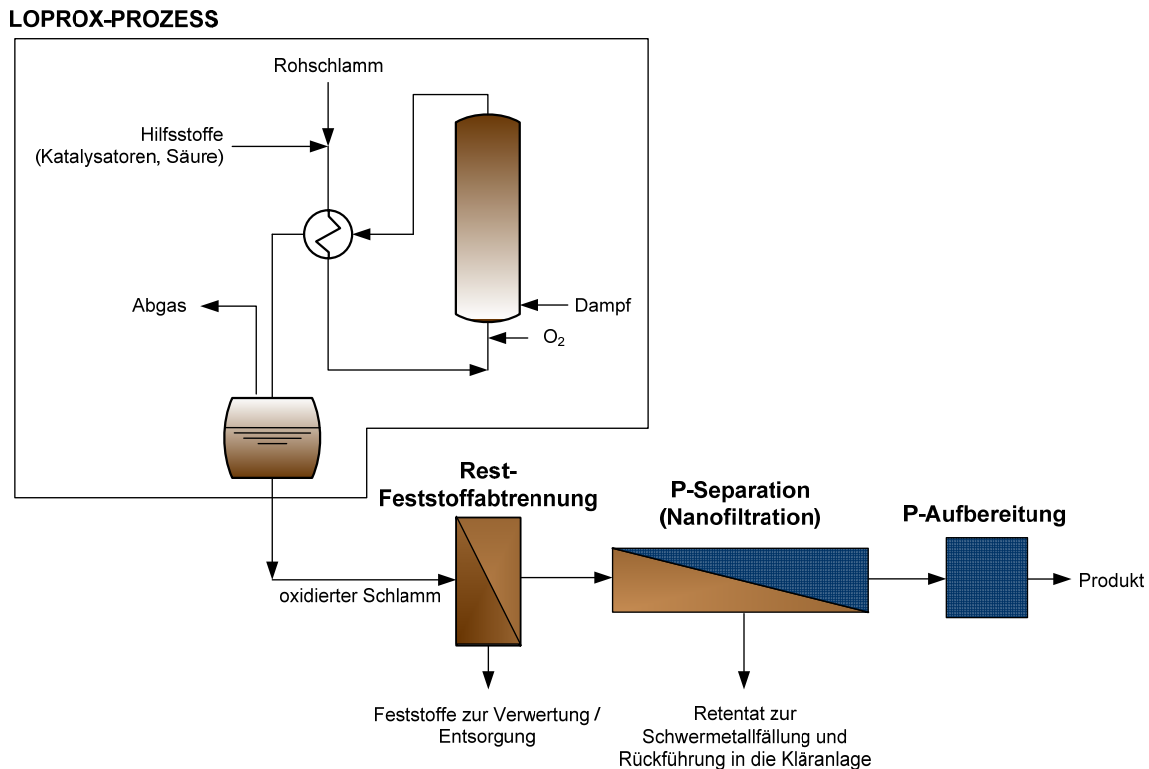
kann. Untersuchungen haben ergeben, dass in diesem Fall ein Molverhältnis Mg:P = 1,0 ausreicht, um 97 % des Phosphors zu fällen. Das für die Extraktion des Phosphors aus dem Schlamm benötigte Ammoniakwasser kann aus dem Kondensator abgezweigt und der ersten Stufe zugeführt werden. (SIEVERS et al., 2005)

Das gewonnene MAP-Produkt weist die typischen Kristallstrukturen auf. Über die genaue chemische Zusammensetzung und über die Pflanzenverfügbarkeit des Produktes liegen derzeit noch keine Ergebnisse vor. Mit dem Cambi-Prozess ist es möglich, über 45 % des im Zulauf vorhandenen Phosphors zurückzugewinnen (SIEVERS et al., 2005).

#### 4.7 LOPROX-Prozess mit Phosphorrückgewinnung durch Nanofiltration

In den 60er Jahren des 20. Jh. wurde der ZIMPRO-Prozess (Zimmermann-Prozess), eine Hochdrucknassoxidation, entwickelt, bei der bei Temperaturen von ca. 300°C und Drücken bis 200 bar eine Volumenreduktion des Klärschlammes herbeigeführt wurde. Das Verfahren fand aufgrund hoher Kosten und Korrosionsproblemen keine weitere Verbreitung (BLÖCHER, 2005). Aus einer Weiterentwicklung dieser Nassoxidation entstand in den 70er und 80er Jahren des 20. Jh. der LOPROX-Prozess (low pressure wet oxidation). Dieses Verfahren basiert auf einer katalytischen Niederdruck-Nass-Oxidation und trägt zur Elimination von persistenten organischen Substanzen (z. B. Pharmazeutika) zur Hygienisierung und Stabilisierung des Klärschlammes sowie zur Volumenreduzierung dieses Stoffstroms bei (BLÖCHER, 2005).

Das LOPROX-Verfahren kann um eine Phosphorrückgewinnungsstufe mittels einer Nanofiltration ergänzt werden. Durch die Niederdruck-Nassoxidation wird der im Schlamm gebundene Phosphor in die flüssige Phase überführt. Dabei hängt die Löslichkeit des Phosphors von dem auf der Kläranlage betriebenen Eliminationsverfahren ab (vgl. Kapitel 2). Das Verfahren ist in Bild 4.10 dargestellt.



**Bild 4.10: Fließschema des Verfahrens (nach BLÖCHER et al., 2005)**

Der zu behandelnde Klärschlamm wird über Wärmeaustauscher vorgewärmt und dem Reaktor zugeführt. Über Düsen am Boden des Reaktors wird Sauerstoff in den Schlamm eingebracht und es kommt zur Oxidation der organischen Klärschlamminhaltsstoffe. Im Gegensatz zur konventionellen Nassoxidation werden die organischen Substanzen bei Temperaturen zwischen 120 und 220°C und Drücken von 10 bis 25 bar unter Zugabe von reinem Sauerstoff teiloxidiert (BLÖCHER et al., 2005). Durch den Vorgang der Oxidation steigt die Temperatur im Reaktor an. Um eine Temperaturüberschreitung zu vermeiden, kann der Wärmetauscher umfahren oder aber Dampf im unteren Bereich des Reaktors zudosiert werden. Die Aufenthaltszeit des Schlammes im Reaktor beträgt ein bis drei Stunden.

Für eine Nährstoffrückgewinnung wird der oxidierte Schlamm von der entstandenen Gasphase getrennt und der Nanofiltration zugeführt (BERTRAMS CHEMIEANLAGEN, 2006). Zuvor erfolgt eine Abtrennung der restlichen Feststoffe durch einen Dekanter oder eine Mikro- oder Ultrafiltration. Die Reinigung der Phosphorsäure durch die Nanofiltration erfolgt bei einem pH-Wert von  $\text{pH} < 2$ . Dabei wird die Phosphorsäure nahezu vollständig aus der flüssigen Phase abgetrennt. Einwertige Ammonium-Ionen passieren die Membran ebenfalls. Durch die Zugabe von MgO fällt MAP aus bzw. bei der Zugabe von Ca-Ionen Calciumphosphat. (BLÖCHER et al., 2005)

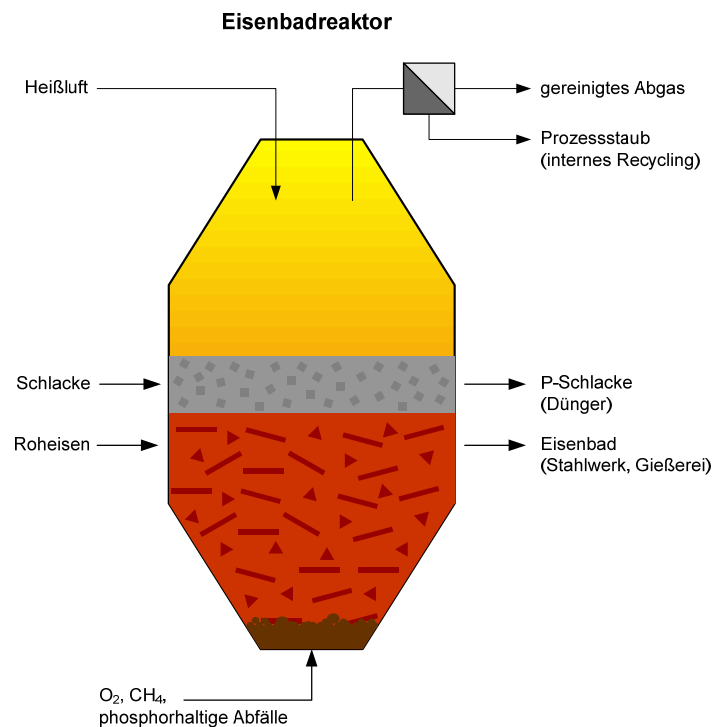
Die Entwicklung dieses Prozesses steht noch am Anfang, so dass genaue Ergebnisse derzeit noch nicht vorliegen. Beide Teilprozesse sind für sich in der Praxis bereits erfolgreich eingesetzt worden.

## 4.8 Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphorrückgewinnung

Die Herstellung von Roheisen erfolgt bei der herkömmlichen Betriebsweise in Hochöfen unter Zugabe von Koks. Koks behält bei hohen Temperaturen seine feste Struktur und gewährleistet die Durchgasung, die für die Reduktion der Eisenerze erforderlich ist (N.N., 2006a). Ein anderes Verfahren, das die Reduktion der Erze ohne Zugabe von Koks ermöglicht, ist die Schmelzreduktion, welcher das Verfahren im Eisenbad-Reaktor zugeordnet werden kann. Bei diesem Verfahren werden die Erze in einem vorhergehenden Schritt zu Eisenschwamm<sup>1</sup> reduziert, um dann im Eisenbad-Reaktor unter Einsatz von Kohle und Sauerstoff zu einem hochofenähnlichen Roheisen umgewandelt zu werden. (N.N., 2006a) Das Verfahren im Eisenbad-Reaktor befindet sich derzeit noch im Pilot- bzw. Demonstrationsstadium (N.N., 2006b).

Die Behandlung von Klärschlamm in einem Eisenbadreaktor macht sich die Eigenschaft des Eisenbades zu nutze, dass Phosphor aus seinen Verbindungen zu elementarem Phosphor reduziert wird und dieser als Folge im Eisenbad in gelöster Form vorliegt oder aber dass dieser fast vollständig oxidiert wird und sich an die oben aufschwimmende Schlacke bindet. (MOCKER und FAULSTICH, 2005)

Die Phosphorrückgewinnung (Bild 4.11) erfolgt bei diesem Verfahren in zwei Prozessschritten.



**Bild 4.11: Stoffflussschema der Behandlung von Klärschlamm in einem Eisenbadreaktor (nach MOCKER und FAULSTICH, 2005)**

<sup>1</sup> Eisenschwamm entsteht bei der Reduktion von Erz und ist ein schwammartiges Produkt mit großem Porenvolumen, das noch geringe Anteile von Sauerstoff und Schlacke enthält (N.N., 2006b).



In einem ersten Schritt wird der phosphorhaltige Klärschlamm dem Eisenbadreaktor zugeführt und in das 1.500°C heiße, kohlenstoffhaltige und flüssige Eisenbad eingebracht. Auf diese Weise erfolgt die Reduzierung der Phosphorverbindungen. Im zweiten Schritt wird durch den Eintrag von Sauerstoff der gelöste Phosphor an der Schlacke gebunden. Schwermetalle lassen sich durch den Einsatz von Ferrosilizium und/ oder Aluminium in einem Feinungsschritt aus der Schlacke entfernen. Anschließend wird die Schlacke, in der der gebundene Phosphor als Kalksilikophosphat und damit in einer pflanzenverfügbaren Form vorliegt, abgezogen. Das Eisenbad wird zur Behandlung weiterer Reststoffmengen wieder aufgekohlt. (MOCKER und FAULSTICH, 2005)

Dieses schmelzmetallurgische Verfahren wurde vom ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg halbertechnisch untersucht. Hinsichtlich einer gezielten Phosphorrückgewinnung bedarf es noch weitergehender experimenteller Versuche (MOCKER und FAULSTICH, 2005).

#### 4.9 Kristallisationsverfahren

Kristallisationsverfahren können sowohl zur Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser (im Hauptstrom) als auch aus dem Klärschlamm bzw. Schlammwasser (im Nebenstrom) eingesetzt werden. Die Integration des Verfahrens in die Prozesse der kommunalen Abwasserreinigung ist grundsätzlich gut möglich. In den Reaktoren kristallisieren Phosphate durch Chemikalieneinsatz aus und werden anschließend abgetrennt.

Insbesondere die Hauptstrom-Kristallisation lässt sich als nachgeschaltete Stufe in bestehende kommunale Kläranlagen integrieren. Die Phosphatrückgewinnung erfolgt in der Regel unter Zugabe von Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) in einer Kristallisationseinheit, die hinter der biologischen Stufe angeordnet ist. Durch dieses Verfahren können maximal 42 % der Phosphorzulaufricht in die Kläranlage zurückgewonnen werden (JARDIN, 2003). Im Anschluss an die Kristallisation im Hauptstrom muss der pH-Wert des gereinigten Abwassers auf Einleitbedingungen eingestellt werden, da der Ablauf der Kristallisation stark alkalisch ist und nicht direkt dem örtlichen Vorfluter übergeben werden kann.

Der Einsatz der Nebenstrom-Kristallisation ist im Verbund mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination möglich. Ein Teil des phosphorreichen, belebten Schlammes aus der biologischen Reinigungsstufe (Überschussschlamm) wird in einem Absetzbecken und einem nachgeschalteten Kristallisator behandelt. Das Rückgewinnungspotential beträgt in diesem Fall ca. 37 % des Phosphorzulaufs zur Kläranlage (JARDIN, 2003).

Die in den Kristallisatoren als Calciumphosphat, Magnesium-Ammonium-Phosphat, Magnesiumphosphat oder Hydroxyapatit gewinnbaren Nährstoffe können zum Teil direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel genutzt werden.

Ein bedeutender Nachteil des Kristallisationsverfahrens ist die Gefahr der Krustenbildung in Rohren und Aggregaten, die bis zu deren vollständiger Verblockung führen kann. Hierdurch



kann der Betriebsablauf der gesamten Kläranlage nachhaltig gestört werden bzw. dieser sogar zum Erliegen kommen.

Es gibt bereits verschiedene verfahrenstechnische Umsetzungen von Kristallisationsverfahren. Dies sind z. B. (FOCON<sup>®</sup>, 1991; BRETT et al., 1997):

- DHV Kristallisator
- Unitika Phosnix
- Kurita Festbett
- CSIR Wirbelschichtreaktor
- Sydney Water Board Reaktor.

In Bild 4.12 sind das Prinzip des Crystalactor<sup>®</sup> der Firma DHV Water BV und eine Ansicht der Anlage zur Nebenstromrückgewinnung von Phosphor in Geestmerambacht dargestellt.



**Bild 4.12: Prinzip des Crystalactor<sup>®</sup> und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003)**

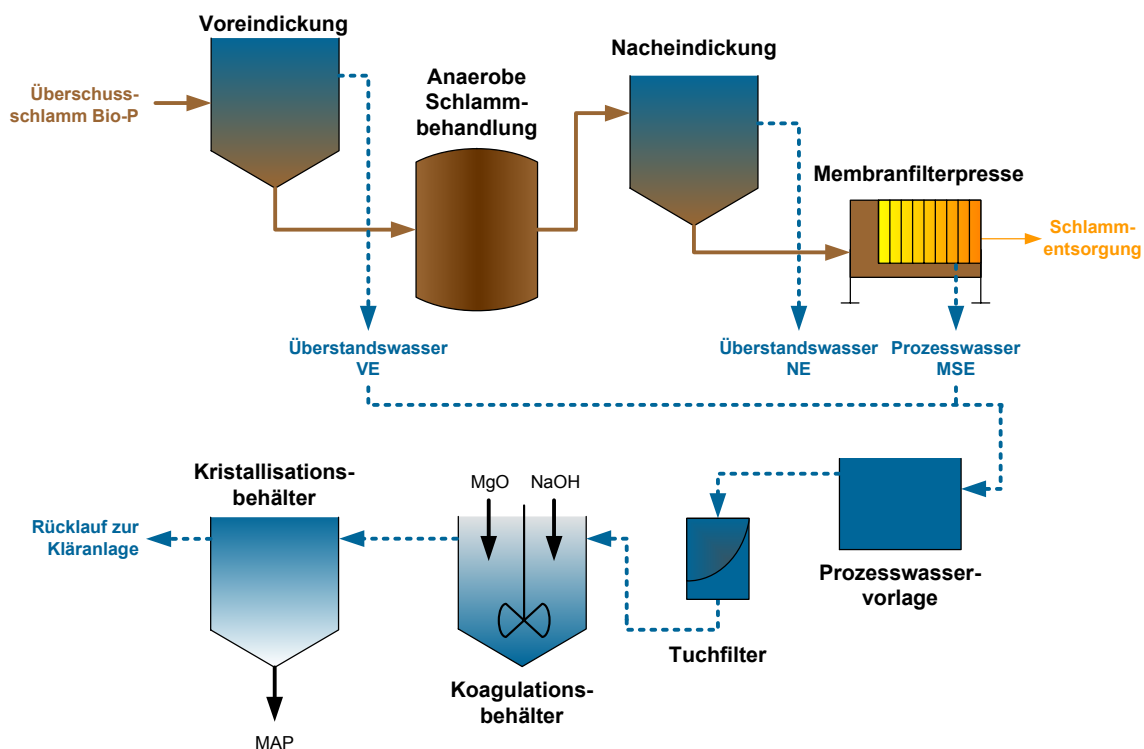
Der Crystalactor<sup>®</sup> ist ein zylinderförmiger Wirbelschichtreaktor, der im unteren Teil mit einem Mineralstoffgemisch als Aufwuchsmaterial für die Kristalle gefüllt ist. Das phosphorhaltige Medium, dem zuvor als Fällmittel Calcium oder Magnesium zugesetzt wurde, durchströmt den Reaktor von unten nach oben, wobei sich auf dem Aufwuchsmaterial die Kristalle bilden. Mit zunehmender Größe werden diese schwerer und sinken entgegen dem Aufstrom auf den Boden des Reaktors, wo sie abgezogen werden. Die so entstehenden Pellets haben eine Größe von 0,8 - 1 mm und zeichnen sich nach einer Lufttrocknung durch einen sehr geringen Wasseranteil von 1 bis 5 % aus. Die Pellets bestehen je nach eingesetztem Fällmittel zu 90 – 98 % aus Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Magnesium-Ammonium-Phosphat oder Kalium-Magnesium-Phosphat (GIESEN, 2005; GIESEN et al., 2005). Das Klarwasser wird im oberen Bereich des Reaktors abgezogen (Bild 4.12, links). Mit diesem Verfahren können

sowohl kleine Ströme von  $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$  als auch Ströme  $> 10.000 \text{ m}^3/\text{h}$  behandelt werden (DE BOER, 2005).

Neben einer Phosphorrückgewinnung kann mit diesem Verfahren auch eine Wasserenthärtung und die Entfernung von Fluoridverbindungen und Schwermetallen erzielt werden. Derzeit ist der Crystalactor® weltweit in 30 Anlagen integriert. Die größte Anlage mit  $450.000 \text{ m}^3/\text{d}$  wird momentan in Chen Chin Lake (Taiwan) zur Wasserenthärtung betrieben.

#### 4.10 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren)

Das Verfahren (Bild 4.13) ermöglicht die Rückgewinnung von Phosphat aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung und wurde am Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen entwickelt. Das PRISA-Verfahren wurde bislang im Technikumsmaßstab erprobt. Für den Prozess ist eine vermehrte biologische Phosphorelimination im Hauptstrom Voraussetzung.



**Bild 4.13: Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren)**

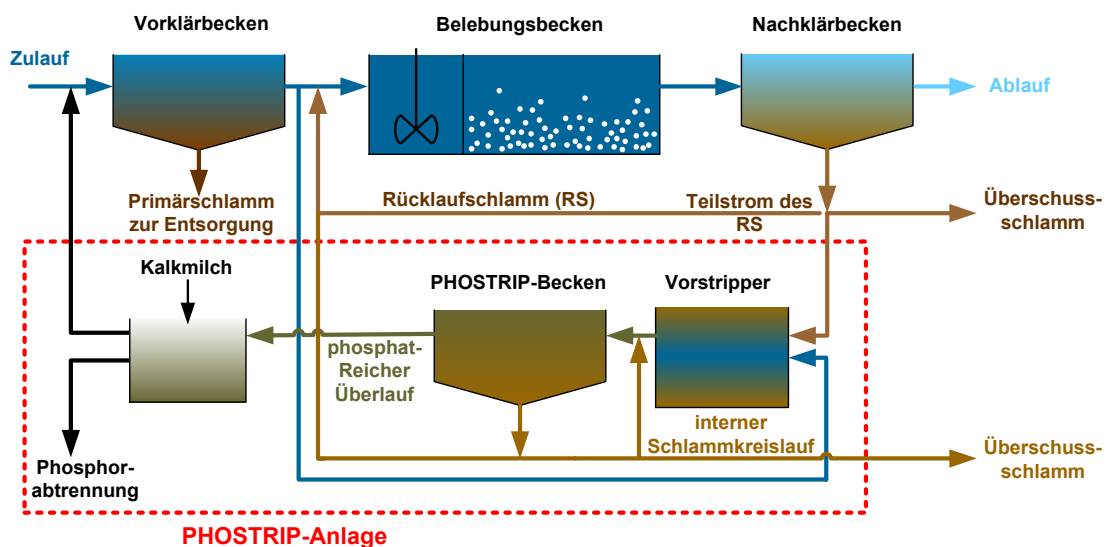
Für das Verfahren wird das Überstandswasser aus dem Vor- und Nacheindicker sowie das Prozesswasser aus der maschinellen Schlamm-entwässerung genutzt. Durch eine geänderte Betriebsweise des Voreindickers, die eine Verlängerung der Eindickzeit und ein periodisches Durchmischen des bereits sedimentierten Schlammes mittels eines Rührwerks oder einer Umwälzleitung beinhaltet, wird eine erhöhte Rücklösung von Phosphatphosphor ins Überstandswasser erzeugt. Die im unteren Bereich des Eindickers ins Schlammwasser rückgelösten Phosphate werden durch das Durchmischen in das Überstandswasser überführt.

Dies wird mit dem hoch ammoniumhaltigen Überstandswasser des Nacheindickers und mit dem Prozesswasser aus der maschinellen Entwässerung zusammengeführt und von Feststoffen (Schlammpartikeln) befreit. Die nährstoffreichen filtrierten Wässer werden in einem nächsten Schritt einer Magnesium-Ammonium-Phosphat-(MAP-)-Kristallisation zugeführt.

Durch dieses Verfahren können über 90 % des in die Prozesswässer überführten Phosphatphosphors als MAP gebunden werden und damit bezogen auf den Kläranlagenzulauf bis zu 40 % des Phosphors zurückgewonnen werden. MAP-Kristalle sind leicht zu entwässern und können sofort dezentral in der Landwirtschaft als Dünger eingesetzt werden (SCHULZE-RETTMER et al., 1993). Die Schwermetallgehalte des MAP-Produktes sind deutlich niedriger als die Werte von Klärschlamm bzw. entsprechen etwa denen von handelsüblichem NPK-Mineraldünger.

#### 4.11 Phostrip-Verfahren

Das Phostrip-Verfahren ist eine Variante der biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom mit integrierter Phosphorrückgewinnung durch chemische Fällung. In Bild 4.14 ist das Verfahrensschema des Phostrip-Prozesses dargestellt.



**Bild 4.14: Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (nach BARTL und ELSTER, 1992)**

Die Phostrip-Verfahrenstechnik besteht im Wesentlichen aus einem Vorstripper, dem Phostrip-Becken und einem Fällungsreaktor. In den Vorstripper wird ein Teilstrom des Rücklaufschlammes zusammen mit vorgeklärtem Abwasser geleitet. Das noch im Schlammwasser enthaltene Nitrat wird denitrifiziert und es entstehen organische Säuren, die im nachfolgenden Phostrip-Becken die Rücklösung des Phosphats beschleunigen. Im Phostrip-Becken geben die Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen über ihren Zellstoffwechsel die gespeicherten Phosphatreserven wieder ab und der an Phosphat verarmte Schlamm sedimentiert. Ein Teil des Schlammes wird zurück ins Belebungsbecken geleitet, wo er wiederum Phosphat aufnehmen kann (Nebenstrom Bio-P). Der phosphatreiche Überlauf des Phostrip-Beckens wird dem

Fällungsreaktor zugeführt. Die in die Wasserphase des abgesetzten Schlammes rückgelösten Phosphate gelangen durch den internen Schlammkreislauf in den Klarwasserteil des Phostrip-Beckens. Dadurch wird eine zu hohe Rückführung der gelösten Phosphate in die biologische Stufe der Kläranlage vermieden. Im Fällungsreaktor wird Phosphat bei pH-Werten zwischen  $\text{pH} = 8,8$  und  $\text{pH} = 9,2$  mit Kalkmilch als Calciumphosphat gefällt und anschließend abgeschieden (BARTL und ELSTER, 1992; FOCON<sup>®</sup>, 1991). Das Fällprodukt enthält ca. 14 bis 18 %  $\text{P}_{\text{ges}}$  in der Trockenmasse und ist frei von Stör- und Fremdstoffen (BARTL und ELSTER, 1992). Das Rückgewinnungspotential wird angegeben mit ca. 30 % der im Abwasser enthaltenen Phosphate (KASCHKA, 2003). Der Klarwasserüberstand der Fällung wird in den Zulauf der Kläranlage zurückgeleitet.

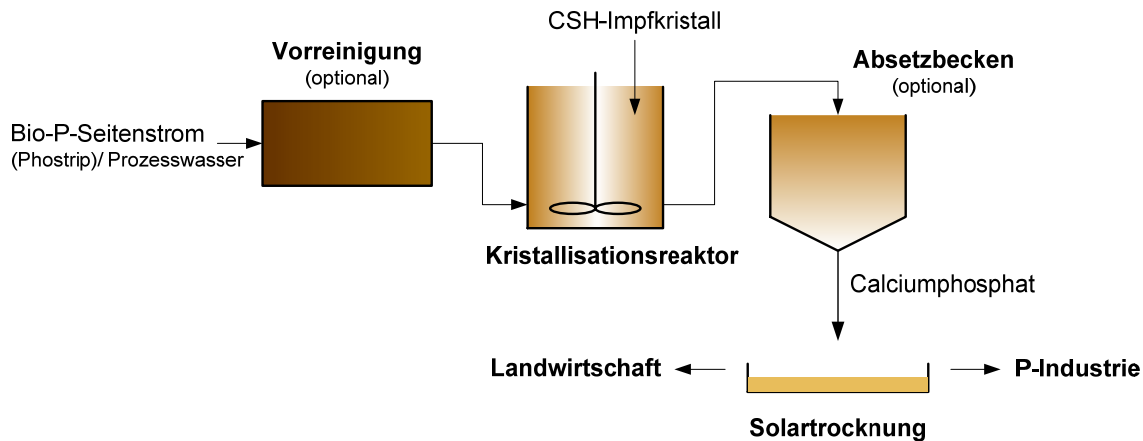
Wird der phosphatreiche Überlauf eines solchen Rücklösevorganges in einem Crystalactor<sup>®</sup> behandelt, so erfüllen die Maximalgehalte an Kupfer, Eisen und Zink sowie der Mindestgehalt an Phosphat die Prozess-Anforderungen der zur Phosphorindustrie gehörenden Firma Thermphos International, Vlissingen (KLAPWIJK und RULKENS, 2001).

Aufgrund der Absatzschwierigkeiten für geringe Recyclingphosphat-Mengen ist das Phostrip-Verfahren nur für große Kläranlagen interessant, in denen größere Phosphatschlamm-Mengen anfallen. In Kombination mit einer Aktivfiltration bietet sich das Konzept aber auch für kleinere und Kläranlagen mittlerer Größe an (KASCHKA, 2003). Der Stripperüberlauf wird bei dieser Modifikation über einen Aktivfilter geleitet, der mit Calcit oder Tobermorit als Filtermaterial gefüllt ist. An der Oberfläche des Filtermaterials kristallisiert das Phosphat aus. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine weiteren Fällungschemikalien nötig sind (KASCHKA, 2003). Der Stripperüberlauf muss allerdings einer mechanischen Vorreinigung unterzogen werden, damit auf die Rückspülung des Filters verzichtet werden kann. Das Filtermaterial ist nach einer Standzeit von 6 bis 12 Monaten vollständig mit Phosphat beladen ( $\text{P-Gehalt} \geq 15\%$ ) und steht als Rohstoff für die phosphatverarbeitende Industrie zur Verfügung. Seitens der Industrie besteht Interesse am Endprodukt, da dieses den Rohphosphaten sehr ähnlich ist (KASCHKA, 2003).

Verschiedene betriebstechnische Schwierigkeiten führten dazu, dass die beiden Darmstädter Phostrip-Anlagen stillgelegt wurden und in Deutschland keine Phostrip-Anlage mehr in Betrieb ist (CORNEL, 2001). Weltweit befanden sich mehr als 20 Phostrip-Anlagen in Betrieb (DONNERT et al., 1998). Von den 14 in den USA installierten Anlagen wurden im Jahr 2002 noch fünf genutzt (KASCHKA, 2003).

## 4.12 P-RoC-Verfahren

Das P-RoC-Verfahren (phosphorus recovery from wastewater by crystallisation) wird zur direkten Phosphorrückgewinnung aus Ab- und Prozesswässern eingesetzt, wobei der Schwerpunkt aufgrund der höheren P-Konzentrationen auf der Anwendung im Nebenstrom liegt. Das Verfahren ist vom Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH bisher im halbertechnischen Maßstab erprobt worden. Die wesentlichen Bestandteile des P-RoC-Verfahrens sind in Bild 4.15 dargestellt.



**Bild 4.15: Fließschema des P-RoC-Verfahrens (nach BERG, 2005)**

Abhängig vom Gehalt der abfiltrierbaren Stoffe in dem zu behandelnden Stoffstrom kann optional eine Vorreinigung dem eigentlichen Verfahren vorgeschaltet werden. Untersuchungen haben hier gezeigt, dass sich hierzu die Flotation sowohl unter technischen als auch wirtschaftlichen Aspekten bewährt hat. (BERG, 2005)

Der Stoffstrom wird in einem nächsten Schritt einem Kristallisationsreaktor zugeführt. Dieser kann sowohl als Festbettfilter, als Rührreaktor oder als Schwebebett ausgeführt werden. Für das P-RoC-Verfahren wird tobermorit-reiches Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) als Kristallisationsmaterial verwendet. Dieses Material fällt als Abfallprodukt in der Bauindustrie an und zeichnet sich durch eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber dem Einfluss organischer Substanz im Abwasser aus. (BERG, 2005)

Bei der Ausführung des Kristallisationsreaktors als Rührreaktor oder Schwebebett ist diesem ein Absetzbecken nachgeschaltet. Das gewonnene Calciumphosphat wird abgezogen, einer solaren Trocknung zugeführt und kann so der phosphorverarbeitenden Industrie angedient bzw. in der Landwirtschaft direkt verwertet werden. (BERG, 2005)

Die Untersuchungen des ITC-WGT (BERG, 2005) haben ergeben, dass hinsichtlich der eingesetzten Verfahrenstechnik im Kristallisationsreaktor und abhängig vom zu behandelnden Stoffstrom (Abwässer oder Prozesswässer) unterschiedliche Phosphoreliminationsgrade und damit auch unterschiedliche Calciumphosphatmengen erzielt werden konnten.

### Festbett

Unter Einsatz eines Festbetts im Kristallisationsreaktor konnten sowohl im labor- als auch im halbtechnischen Maßstab für kommunales Abwasser Phosphoreliminationsgrade von 80 bis 100 % erzielt werden. Dabei beeinflusst die Phosphorkonzentration im Abwasser maßgeblich die Filterstandzeit. Das Filtermaterial war bei Abwasser mit einer Phosphorkonzentration von 10 mg P/L nach einem Wasserdurchsatz von ca. 2.600 Bettvolumina<sup>2</sup> (BV) und bei einer Phosphorkonzentration von 25 mg P/L nach 800 BV beladen. Als Folge sank die Eliminationsleistung auf unter 80 % und nahm kontinuierlich ab. Eine regelmäßige Rückspülung des Filterbetts ist daher unvermeidlich. Die gewonnenen Kristallisationsprodukte wiesen einen Phosphorgehalt von 10 bis 11 % auf. (BERG, 2005)

Die Filterstandzeit bei organikreichen Prozesswässern mit Konzentrationen von bis zu 400 mg P/L fällt bedeutend geringer aus. Die Abnahme der Phosphorelimination auf unter 80 % erfolgte bereits nach 60 BV. Das Kristallisationsprodukt wies einen Phosphorgehalt von 11 % auf. (BERG, 2005)

Als nachteilig beim Festbettverfahren haben sich die Verstopfungen des Filters erwiesen. Selbst regelmäßiges Rückspülen des Filterbettes konnte die Phosphorelimination ab einem Wasserdurchsatz von mehr als 1.000 bis 1.500 BV nicht mehr verbessern (BERG et al., 2005)

### Rührreaktor

Die Ausführung des Kristallisationsreaktors mit einem Rührwerk verzögert durch die permanente Bewegung des Kristallisationsmaterials im Gegensatz zum Festbettverfahren die Biofilmbildung. Im labortechnischen Maßstab wurden mit diesem Verfahren Eliminationsgrade von 85 bis 95 % erzielt. Im kontinuierlichen Betrieb im halbtechnischen Maßstab führten die Ausschwemmung von Kristallisationsmaterial sowie die durch mechanische und chemische Prozesse verursachte Kornzerkleinerung zu Reduzierungen der Eliminationsleistungen von 70 bis < 50 %. Durch eine Umstellung auf einen diskontinuierlichen Betrieb mit teilweiser Rückführung des ausgeschwemmten Materials konnte eine 80 %ige Phosphorelimination über einen Zeitraum von ca. 600 h aufrechterhalten werden. Das Kristallisationsprodukt wies mit 2,6 bis 4,8 % einen eher geringen Anteil an Phosphor auf, was aber in den relativ kurzen Betriebszeiten begründet liegt. (BERG, 2005)

Der Einsatz eines Rührreaktors erfordert keine zusätzliche Vorreinigungsstufe. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei dieser Reaktortechnik die abfiltrierbaren Stoffe keinen Einfluss auf die Eliminationsleistung haben. (BERG, 2005)

---

<sup>2</sup> Bettvolumen (BV): Wasserdurchsatz bezogen auf das Filterbettvolumen



### Schwebebettverfahren

Das Schwebebettverfahren zeichnet sich durch einen hohen Wasserdurchsatz und durch einen relativ wartungsarmen Betrieb aus. Im diskontinuierlichen Batchbetrieb konnten hier über einen Zeitraum von 700 Stunden (30 Tage) eine Phosphorelimination von 60 bis 80 % erzielt werden. Im Vergleich zum Betrieb mit einem Rührreaktor wies das Kristallisationsprodukt mit ca. 13 % einen hohen Phosphoranteil auf (BERG, 2005). Nachteilig weist sich beim Schwebebettverfahren wie beim Rührreaktor der Materialaustrag und der erhöhte energetische Aufwand aus (BERG et al., 2004).

Die Kristallisationsprodukte der Verfahren „Festbett“ und „Schwebebett“ können aufgrund ihrer hohen Gehalte an  $P_2O_5$  als Rohphosphatersatzstoff der Phosphorindustrie angedient werden. Ein Einsatz als Düngemittel scheint aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nur auf schwach sauren Böden möglich. (BERG, 2005)

## 4.13 Übersicht über die vorgestellten Verfahren

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Verfahren werden in Tabelle 4.1 hinsichtlich ihres Wirkungsgrades und des gewinnbaren Produktes zusammengefasst. Des Weiteren erfolgt eine Bewertung der Verfahren bzgl. ihres Aufwands und des Handlings. Eine detaillierte Darstellung bzw. eine Gegenüberstellung verschiedener Aspekte der Verfahrenstechniken befindet sich im Anhang.

**Tabelle 4.1: Übersicht über die vorgestellten Verfahren**

Verfahren	Wirkungsgrad bez. auf Zulauf	Produkt	Aufwand	Handling
Seaborne-Verfahren	ca. 70 %	MAP, CaPO <sub>4</sub> , Mineraldünger	-	-
Verfahren zur Phosphorrück- gewinnung aus Faulschlamm	max. 50 %	MAP	-	-
Verfahren zur Phosphorrück- gewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe	keine Angaben	MAP, in kleinen Teilen CaPO <sub>4</sub> im Schlamm	o	o
Aqua Reci Prozess	ca. 70 %	CaPO <sub>4</sub>	-	-
KREPRO-Prozess	max. 65 – 70 %	FePO <sub>4</sub> - Schlamm	-	o
Kemicond-Verfahren mit Phosphorrückgewinnung	keine Angabe möglich	MAP, CaPO <sub>4</sub>	o	o
Klärschlammhydrolyse nach dem Cambi-Prozess mit basischer Phosphorextraktion	ca. 45 %	MAP	-	-
LOPROX-Prozess mit Phosphor-Rückgewinnung durch Nanofiltration	keine Angaben	MAP, CaPO <sub>4</sub>	-	o
Verfahren zur Klärschlammbe- handlung im Eisenbad mit Phosphorrückgewinnung	keine Angaben	Kalksiliko- phosphat	+	+
Phostrip-Verfahren	ca. 30 %	MAP, CaPO <sub>4</sub>	+	o
Verfahren zur Nebenstrom- Kristallisation (DHV- Crystallactor®)	max. 37 %	MAP, CaPO <sub>4</sub> , MgPO <sub>4</sub>	o	+
Verfahren zur Phosphorrück- gewinnung aus Überschussschlamm (PRISA)	ca. 35 – 45 %	MAP	+	+
P-RoC-Verfahren	ca. 40 %	CaPO <sub>4</sub>	+	+

+ gering/ einfach      o neutral      - hoch/ schwierig

Das P-RoC-Verfahren und das Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Überschussschlamm (PRISA) zeichnen sich bezüglich des einfachen Betriebs und der Integrierbarkeit in den vorhandenen Abwasserreinigungsprozess durch einen sehr geringen Aufwand aus. Das Seaborne-Verfahren und der KREPRO-Prozess zeigen hier Defizite. Durch die komplexen



Verfahrenstechniken stellen sie hohe Anforderungen an das Betriebspersonal. Diese Verfahren lassen sich nur unter großem Aufwand in den Abwasserreinigungsprozess integrieren.

Das Verfahren zur Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphorrückgewinnung wird mit einem geringen Aufwand und einer einfachen Betriebsweise bewertet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass dieses Verfahren nicht in einen Abwasserreinigungsprozess, sondern in einen Prozess der Eisen erzeugenden Industrie integriert wird.

Die Erlöse der zurückgewonnenen Sekundärphosphate liegen bei ca. 100 €/ Mg MAP bzw. 100 €/ Mg CaPO<sub>4</sub> (SIMBACH, 2005). Damit erweisen sich die Kosten im Vergleich zu den Kosten herkömmlicher Düngemittel derzeit als noch nicht konkurrenzfähig.

## 5 Literatur

- A 202 (ATV-DVWK Arbeitsblatt-A-202) (2004): *Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser*. Hrsg.: ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef
- A 131 (ATV-DVWK Arbeitsblatt-A-131), 2000: *Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*. Mai 2000.
- ATV (1997): *ATV-Handbuch: Mechanische Abwasserreinigung*. 4. Auflage. Berlin: Verlag Ernst und Sohn
- BARTL, J., ELSTER, B. (1992): *Phostrip-Verfahren zur Phosphatelimination in Darmstadt-Eberstadt*. awt – Abwassertechnik, Heft 1/ 1992.
- BENDLER, D. (2004): *Kläranlage Stockholm – Käppala investiert in Kemira's Kemicond-Verfahren*. In: Der Kemwaterspiegel 2004, S. 8 und 9.
- BERG, U. (2005): *P-ROC – Ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Calciumphosphat-Mineralphasen an Tobermorit*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- BERG, U.; DONNERT, D. (2005): *Phosphorrückgewinnung durch Kristallisation im Nebenstrom*. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184. 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium 13.10.2005. München: Oldenbough Industrieverlag GmbH
- BERG, U.; DONNERT, D.; WEIDLER P.G.; KASCHKA, E.; KNOLL G. (2004): *Phosphat-rückgewinnung aus Abwässern mittels tobermorit-induzierter Abscheidung von Calciumphosphat*. ATV-Workshop 28. Oktober in Weimar. Unveröffentlicht
- BERTRAMS CHEMIEANLAGEN(2006): *Wirtschaftlich. Nassoxidation zur Verbesserung der Abwasserqualität. Firmenprospekt*. URL: [www.bertrams.ch/pdf/D\\_103100\\_210x297\\_Nass.PDF](http://www.bertrams.ch/pdf/D_103100_210x297_Nass.PDF) (Zugriff 19.05.2006).

- BLÖCHER, C.; CHEN NING KOH, MEIER, J.; MELIN, T. (2005): Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxydation und Nanofiltration. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- BLÖCHER, C. (2005): *Niederdruck-Nassoxydation zur Klärschlammbehandlung*. URL: [http://www.wasser.nrw.de/fileadmin/Dateien/Veranstaltungen/Rueckblick/2005/20050315/4-KF\\_Blcher\\_BTS\\_Vortrag\\_150305.pdf](http://www.wasser.nrw.de/fileadmin/Dateien/Veranstaltungen/Rueckblick/2005/20050315/4-KF_Blcher_BTS_Vortrag_150305.pdf) (Zugriff 22.05.2006)
- BRETT, S.; GUY, J.; MORSE, G.K.; LESTER, J.N. (1997): *Phosphorus removal and recovery technologies*. London.
- BUER, T.; MONTAG, D. (2001): *Gewinnung von Phosphat und anderen Nährstoffen aus Klärschlamm: Techniken und Wirtschaftlichkeit*. In: Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes. KTBL-Schrift 404. Darmstadt 2002.
- BUER, T.; MONTAG, D. (2003): Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung im Abwasserbereich. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- CORNEL, P. (2001): *Wiedergewinnung von Stoffen aus Klärschlamm*. Schriftenreihe WAR 132. Darmstadt.
- CORNEL, P. (2002): *Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen*. In: WIEMER, K.; KERN, M. (Hrsg.): Bio- und Restabfallbehandlung VI. Eigenverlag Witzenhausen-Institut.
- CORNEL, P.; SCHAUM, C. (2003): *Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammmasche*. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- DE BOER, R. (2005): eMail vom 11.05.2005
- DONNERT, D., GENSICKE, R., MERKEL, K., SALECKER, M., EBERLE, S. (1998): *Elimination von Phosphat aus industriellem Mischabwasser durch impfkristallinduzierte Abscheidung*. In: Korrespondenz Abwasser 45 (1998) Nr. 11, S. 2128-2132.
- DONNERT, D.; KASCHKA, E. (2005): *Das Phostripverfahren in Kombination mit „Aktivfiltration“ – ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung?* URL: [www.nhm.ac.uk](http://www.nhm.ac.uk) (Zugriff 05.08.05).

EU-RL (2003): *Richtlinie des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser* (zuletzt geändert am 29. September 2003).

FOCON® -Ingenieurgesellschaft für Umwelttechnologie- und Forschungskonsulting mbH, (1991): *Neue Technologien der Phosphatentfernung aus Abwässern*. Aachen

GIESEN, A. (2005): *Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs*. URL: [www.nhm.ac.uk](http://www.nhm.ac.uk) (Zugriff 28.7.05).

GIESEN, A.; DE BOER, R. (2003): *Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments*. DHV Water BV, Amersfoort, Niederlande. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.

GIESEN, A.; DE BOER, R.; GAILLARD, A. (2005): *Practical experience with recovery of phosphates from wastewater using crystallisation technology*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.

HAHN, H. H. (1997): *Klärschlammverwertung - Gestern, Heute und Morgen*. In: Neue Trends bei der Behandlung und Entsorgung kommunaler und industrieller Klärschlämme, Schriftenreihe WAR Bd. 101, S. 31-54, ISBN 3 - 923419 - 96 – 1. Darmstadt.

HEINZMANN, B.; ENGEL, G. (2005): *Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetriebe*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.

HERBST, H.; MONTAG, D.; PINNEKAMP, J. (2005): Möglichkeiten der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm; veröffentlicht in 17. Fortbildungskurs Abwasserwirtschaft, 8.9.2005, Hamburg 2005.

HULTMAN, B; LEVLIN, E.; MOSSAKOWSKA, A.; STARK, K. (2001): Effects of wastewater treatment technology on phosphorous recovery from sludges and ashes. Second international conference "Recovery of Phosphates" from sewage and animal wastes. Noordwijkhout, 12.-13. März 2001.

- IMHOFF, K. R. (1990): *Entwicklung der gesetzlichen Anforderungen an kommunale Anlagen und Auswirkungen bei der Abwasserabgabe*. Aus: Abwasserbehandlung in den letzten 20 Jahren – Entwicklung und Zukunftsperspektiven. Berichte aus Wasserwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen TU München, Nr.99
- JARDIN, N. (2003): *Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung*. Ruhrverband Essen; veröffentlicht: In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- KASCHKA, E. (2003): *Phosphorrecycling mit dem Phostrip Verfahren*. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- KEMICOND™ (2005): *Kemria Kemicond™ – Klärschlammtechnologie für Volumenreduktion, Desinfektion, Geruchsbekämpfung*. Firmenprospekt.
- KLAPWIJK, B.; RULKENS, W. (2001): *Recovery of phosphorus from sewage*. Second international conference on Recovery of Phosphates from sewage and animal waste. Noordwijkerhout.
- KREPRO (2002): *KEMIRA KEMWATER „KREPRO Kemwater recycling process“*. Firmenprospekt.
- LEHMKUHL, J.; NIKESCH, U. (1990): *Phosphoreliminierung durch alkalische Tonerde-Lösung – Theorien, Erkenntnisse, Betriebsergebnisse*. In: Korrespondenz Abwasser 37 (1990) Nr. 1, Seite 45 – 53
- MAIER, W.; WEIDELNER, A.; KRAMPE, J.; ROTT, U. (2005): *Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)*. Schlussbericht: Teil1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse.
- MATSCHÉ, N. (1989): *Phosphorentfernung*. In: Wiener Mitteilungen Wasser Abwasser Gewässer; Band 81. Wien.

- MOCKER, M.; FAULSTICH, M. (2005): *P-Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl durch Behandlung im Eisenbad*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- MUDRACK, K., KUNST, S. (1991): *Biologie der Abwasserreinigung*. 3. überarbeitete Auflage. Stuttgart, Jena, New York: G. Fischer, ISBN: 3-437-30667-7
- MÜLLER, J. (2004): *Anpassung der Seaborne Verfahrenstechnik an die Bedingungen einer kommunalen Kläranlage*. Workshop im Rahmen des DWA AK 1.1 „Phosphor-Rückgewinnung“. Weimar, 28. Oktober 2004.
- MUNLV (2006): *Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen*. 12. Auflage. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Rastatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG
- N.N. (2005): *Sidestream Phosphate Removal using the Crystalactor Process*. URL: [www.stowa-selectedtechnologies.nl](http://www.stowa-selectedtechnologies.nl) (Zugriff 28.07.05)
- N.N. (2006a): *Roheisen- und Stahlerzeugung*. URL: [www.stahl-online.de](http://www.stahl-online.de) (Zugriff 30.05.06)
- N.N. (2006b): *Glossar*. URL: [www.stahl-online.de](http://www.stahl-online.de) (Zugriff 30.05.06)
- PINNEKAMP, J.; GETHKE, K.; MONTAG, D. (2005): *Stand der Phosphorrückgewinnung*. In: Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 9.3.-11.3.2005 in Aachen.
- PINNEKAMP, J.; HERBST, H.; GEHTKE, K.; MONTAG, D. (2004): *Potentiale zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm in NRW*. Studie zum Abschlussbericht „Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Machbarkeit in NRW und Untersuchungen zu zentralen und dezentralen Verfahren“ für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- POLLUTION CONTROL SERVICE (2005): *Hydrolyse von organischen Schlämmen – Technologie zur Umsetzung der anaeroben Umsetzung nach dem CAMBI-Verfahren*. Firmenprospekt.



- RECKTENWALD, M. (2002): *KREPRO – Ein Verfahren zur Reduktion des Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 66. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Schriftenreihe WAR 147. Darmstadt.
- RICHARD, I. R.; JOHNSTON, A. E. (2001): *The effectiveness of different precipitated phosphates sources of phosphorus for plants*. Report on work undertaken for CEEP, EFMA (European Fertiliser Manufacturers Association), Anglian Water UK, Thames Water UK and Berlin Wasser Betriebe.
- RÖMER, R.; SAMIE, I.F. (2002): *Eisenreiche Klärschlämme sind für das P-Recycling im Ackerbau ungeeignet*. In: Wasser & Boden 54/6 S. 28-32.
- RÖMER, W. (2003): *Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor bei verschiedenen Düngematerialien – insbesondere bei Klärschlamm*. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- RÖSKE, I., UHLMANN, D. (2005): *Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung*. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart
- SCHAUM, C.; CORNEL, P. (2005): *Einfluss einer chemisch-oxidativen Klärschlammbehandlung auf die Entwässerbarkeit sowie die Rücklösung von Phosphor*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- SCHULZ, M.; SCHULTZE, N. (2001): *Die Seaborne-Anlagentechnik zur Aufbereitung organischer Reststoffe - Wohin mit dem Klärschlamm – Wege aus der Landwirtschaft*. U.A.N. Hannover.
- SCHULZE-RETTMER, R.; SCHÜLINGKAMP, E.; BLANK, R. (1993): *Mit dem MAP-Verfahren zur kompletten Aufarbeitung von Gülle*. 1. BMFT-Statusseminar „Umweltverträgliche Gülleaufbereitung und -verwertung“ – 13. bis 15. Juni 1993, Surwold-Börgermoor.
- SEABORNE UMWELTECHNIK (2006): *Aufbereitung von Biomasse umweltfreundlich und wirtschaftlich*. Firmenprospekt
- SEYFRIED, C. F., HARTWIG, P. (1991): *Möglichkeiten und Grenzen der biologischen Phosphorelimination bei gleichzeitiger Nitrifikation und Denitrifikation*. In: BÖHNKE, B. (Hrsg.): Weitergehende Abwasserreinigung in ein- und zweistufigen biologischen Kläranlagen – Stickstoff- und Phosphorelimination – Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 126, Symposium am 12. und 13. März 1991 in Aachen

- SIEVERS, M.; BORMANN, H.; EWERT, W. (2005): *Klärschlammhydrolyse (CAMBI) mit anschließender Stickstoffstrippung und basischer Phosphorextraktion*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- SIMBACH, B. (2005): mündliche Auskunft Herr Dipl.-Ing. B. Simbach, Poll Umwelt und Verfahrenstechnik GmbH
- SIMON, H. (2001): *Erfahrungen mit der Aufbereitung von organischen Reststoffen mit dem Seaborne-Verfahren*. Bio- und Restabfallbehandlung. V. Witzenhausen.
- STATISTISCHE BUNDESAMT (2006): *Bevölkerungsentwicklung 2004 - Bevölkerung nach Bundesländern*. URL: <http://www.destatis.de> (07.02.2006)
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2003): *Umwelt, Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung (Stand 2001)*. Fachserie 19 Reihe 2.1. Wiesbaden.
- STENDAHL, K.; JÄFVERSTRÖM, S. (2002): *Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation proceedings*. International conference „From Nutrient removal to recovery“. Amsterdam, 2.-4. Oktober 2002.
- VESTERAGER, N. O. (2003): *Erfahrungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem Seaborne-Verfahren*. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.
- WEIDELNER, A.; BRECHTEL, K.; MAIER, W.; KRAMPE, J.; ROTT, U. (2005): *Phosphor-Rückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm*. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184. 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium 13.10.2005. München: Oldenbrough Industrieverlag GmbH
- WEIDELNER, A.; KRAMPE, J. (2004): *Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP*. Kleiner Phosphorworkshop in Weimar 05.-06.07.2004



# Anhang

Verfahren	Seaborne-Verfahren	P-Rückgewinnung aus Faulschlamm	Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe	Aqua Recl Prozess (überkritische Nassoxydation)	KREPRO-Prozess	Kemicond-Verfahren mit Phosphor-Rückgewinnung	CAMBI-Prozess mit basischer Phosphorextraktion	LOPROX-Prozess mit Phosphor-Rückgewinnung durch Nanofiltration	Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphor-Rückgewinnung	Nebenstrom-Kristallisation (DHV Crystalactor®)	P-Rückgewinnung aus Überschussschlamm (PRISA-Verfahren)	Phostrip-Verfahren	P-RoC
<b>Phosphorrückgewinnungspotential bezogen auf P im Zulauf der KA</b>	ca. 70 %	max. 50 %	keine Angaben	ca. 70 %	max. 65 - 70 %	keine Angaben	ca. 45 %	keine Angaben	keine Angaben	max. 37 %	35 - 45%	ca. 30 %	ca. 40 %
<b>technischer Stand des Verfahrens (Labor, Technikum, Pilot, erprobtes Verfahren)</b>	Pilotanlage seit 02/2000 in Betrieb; Inbetriebnahme der großtechnischen Anlage in 2006	Labor und Technikum	großtechnisch KA Waßmannsdorf	Pilotanlage (Schweden)	Pilotanlage	Labor	Hydrolyse großtechnisch erprobt P-Rückgewinnung im Labormaßstab	Hydrolyse großtechnisch erprobt P-Rückgewinnung im Labormaßstab	Technikum	großtechnisch erprobtes Verfahren	Technikum	erprobt u.a. in Deutschland (KA Darmstadt), Österreich, USA und Italien	Labor und Technikum
<b>Bau- und Verfahrenstechnik des Verfahrens</b>	Integrierbarkeit vollständig neu zu errichten nach der Faulung / Integration in die Faulung	vollständig neu zu errichten als zusätzliche Verfahrensstufe der Schlammbehandlung	integrierbar in den Schlammbehandlungsprozess	vollständig neu zu errichten nach der Faulung	vollständig neu zu errichten als Variante der Schlammbehandlung	neu zu errichten	vollständig neu zu errichten als zusätzliche Verfahrensstufe der Schlammbehandlung	vollständig neu zu errichten als zusätzliche Verfahrensstufe der Schlammbehandlung	neu zu errichtende Anlage Anlage, Angliederung an Stahlwerk	integrierbar in den Schlammbehandlungsprozess	gut integrierbar in den Schlammbehandlungsprozess	gut integrierbar in den Schlammbehandlungsprozess	vollständig neu zu errichten als zusätzliche Verfahrensstufe der Schlammbehandlung
<b>technischer Aufwand, Geräteinsatz</b>	- Rohschlammspeicher - Faulbehälter - Faulschlammspeicher - Gasspeicher - Annahmespeicher - Co-Substrate - BHKW - Siebtrommelanlage zur USS-Eindickung - RoHM-Modul - RGU-Modul - NRS-Modul	- Aufschluss - Rührreaktor - Filtrationseinheiten - Komplexierungseinheit - Fällungseinheit - Dosiereinrichtungen	- Vorlage Faulschlamm - Fällmitteldosierung - Zentrifuge - Dosiereinrichtung	- HD-Reaktor (220 bar, 375 °C) und Phasenseparator - Sauerstofftank - Wärmetauscher - Absetzbecken - Rücklösebecken - Dosiereinrichtungen - Fällungsbecken	- Rohschlammspeicher - Hydrolyse-Reaktor - Wärmetauscher - Eindicker - Vorlagebehälter für eingedickten Schlamm - Zentrifugen - Fällungsreaktor - Fällungseinrichtungen - Abluftbehandlung (Gaswäscher)	- Faulschlammbehälter - Behälter für Flockungsmittel - Trommelsieb mit Schraubenpresse oder Zentrifuge oder Kammerfilterpresse - Dosiereinrichtung - Fällungsbecken	<b>CAMBI:</b> - Pulper - Reaktor - Flasketank - Wärmetauscher - Dampfkessel <b>P-Rückgewinnung:</b> - Schlammspeicher - Extraktionsbehälter - Dosieranlage - Fällungsanlage - Kondensator - Stripper	<b>LOPROX:</b> - Wärmetauscher - Reaktor - Reaktor zur Gas-/ Feststoffabtrennung <b>P-Rückgewinnung:</b> - Filter zur Feststoffabtrennung - Nanofiltration - Fällungsanlage - Kompressor (Dampf, Sauerstoff) - Dosiereinrichtung	- Eisenbadreaktor - Dosiereinrichtungen - Gebläse - Auffangwannen für die Schlacke	- Absetzbecken - Kristallisationsreaktor - Dosiereinrichtung	- Erweiterung des Eindickvolumens auf 2-3 Tage - Prozesswasservorlage als Tagesspeicher (Rührwerk) - Sieb zur Abscheidung der Feststoffe - MAP-Fällungsanlage - Absetzbecken - Dosiereinrichtungen	- Vorstripper - Stripper - Siloanlage und Ansetzstation - Aktivkohlefiltration (optional)	- Vorreinigung (optional) - Kristallisationsreaktor - Absetzbecken (optional) - Dosiereinrichtungen
<b>verfahrenstechnische Schwierigkeiten</b>	keine Angaben	- schwierige Dosierung der Komplexbildner - nur Batchbetrieb	keine Angaben	Ablagerungen und Korrosion im Bereich der Wärmetauscher	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	Verkrustungen bzw. vollständige Verblockung von Rohren etc.	keine	Gefahr von Verkrustungen in Rohren und Behältern	keine Angaben
<b>Chemikalienbedarf</b>	hoch	hoch	- Antikrustationsmittel - Fällmittel	gering	hoch	hoch	- Ammoniakstarkwasser - Fällmittel	kein Bedarf	kein Bedarf	gering	- 2 kg MgO/kg P (β=1,5) - NaOH	- Kalk: 100-250 g Kalk/m³ (β=1,5) - Mg: 2 kg MgO/kg P (β=1,5)	kein Bedarf
<b>Anforderung an das Betriebspersonal</b>	- Umgang mit Säuren, Laugen - sehr komplexe Verfahrenstechnik - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Säuren, Laugen, Komplexbildnern - komplizierte Fällung - Mehraufwendungen in der Analytik	- Mehraufwendung in der Analytik	- Umgang mit Laugen, Sauerstoff und Kalk - Betrieb des HD-Reaktors - komplexe Technik - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Säuren, Laugen - komplexe Verfahrenstechnik - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Säuren, Laugen - komplexe Verfahrenstechnik - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Säuren, Laugen - komplexe Verfahrenstechnik - Mehraufwendungen in der Analytik - Betrieb des Reaktors	- Umgang mit Säuren und Katalysatoren - komplexe Verfahrenstechnik - Mehraufwendungen in der Analytik - Betrieb des Reaktors	keine	- Umgang mit Laugen - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Magnesium - einfache Fällung - Mehraufwendungen in der Analytik	- Umgang mit Kalk - Mehraufwendungen in der Analytik	- Mehraufwendungen in der Analytik
<b>Kosten</b>	<b>Investitionen</b> - Bauwerke - Elektrotechnik - Maschinenteknik	keine Erkenntnisse	keine Angaben	keine Angaben	- Investitionen 2.200.000 €	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	33,16 €/E	- Bauwerk (175 €/m³), 2,9 €/E - M+E-Technik 2,9 €/E <b>gesamt:</b> - 5,87 - 10,94 €/E - mit Aktivkohlefiltration: 8,64 - 16,11 €/E	<b>Gesamtverfahrenskosten:</b> 2,14 - 2,90 €/E*a
<b>Betriebskosten</b> - Energie - Personal - Sonstiges	- Personal 1,5 - 3,5 €/E*a - Chemikalien und andere Betriebsstoffe - >20 kWh/EW*a; 75 - 90% davon für Seaborne (ohne Berücksichtigung von Einspeisung)	keine Erkenntnisse	keine Angaben	keine Angaben	- Fixkosten 330.000 €/a - Betriebskosten 400.000 €/a - Entsorgungskosten 21.000 €/a	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	4,65 €/E*a	- Energie 2,4 kWh/EW*a - Personal 2 h/AT - Sonstiges Fällmittel 0,5-0,7 €/EW*a <b>gesamt:</b> - 0,34 - 0,26 €/EW*a - mit Aktivfiltration: 0,14 - 0,84 €/EW*a	
<b>Endprodukt</b>	Art (Reinprodukt/ Mischprodukt) je nach Fällmittel: - MAP - Calciumphosphat - ggf. Mineraldünger	MAP	MAP, in kleinen Teilen Calciumphosphat mit hohem Organikanteil	Calciumphosphat	Eisenphosphat-Schlamm (10 % P)	je nach Fällmittel: - MAP - Calciumphosphat	MAP	je nach Fällmittel: - MAP - Calciumphosphat	Kalksilikophosphat	je nach Fällmittel: - Magnesiumphosphat - Calciumphosphate - MAP - KMP	MAP und geringer Anteil an organischer Masse bzw. Frisch- und Faulschlamm	je nach Fällmittel: - Magnesiumphosphat - Calciumphosphate	Calciumphosphat
<b>Beschaffenheit</b>	keine Angaben	breilig	breilig	schlammig	nach Entwässerung 35 % TS	breilig	schlammig	breilig	breilig (Schlacke)	breilig	breilig	schlammig	schlammig
<b>Schadstoffbelastung</b>	gering	gering	gering	gering	Salze, geringe Konzentrationen an Schwermetallen	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	gering	gering	gering
<b>Weiterbehandlung</b>	Trocknung	Trocknung < 50°C	Waschung und Trocknung	Trocknung	Trocknung	Trocknung	Trocknung	Trocknung	keine Angaben	Trocknung	Trocknung < 50°C	Waschung und Trocknung	Trocknung
<b>Pflanzenverfügbarkeit</b>	je nach generiertem Dünger	ja, Langzeitdünger	ja	weniger gut	ja, aber nur auf sauren Böden	ja	ja, Langzeitdünger	bei Calcium weniger gut, bei Magnesium gut	ja (je nach Schlackenzusammensetzung)	bei Kalk weniger gut, bei Magnesium gut	ja, Langzeitdünger	bei Kalk weniger gut, bei Magnesium gut	ja, aber nur auf schwach säuerlichen Böden
<b>Rohstoff für P-Industrie</b>	ja	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	nein	ja	ja	ja	ja

Verfahren	Seaborn-Verfahren	P-Rückgewinnung aus Faulschlamm	Verfahren zur Phosphor-Rückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe	Aqua Recl Prozess (überkritische Nassoxidation)	KREPRO-Prozess	Kemicond-Verfahren mit Phosphor-Rückgewinnung	CAMBI-Prozess mit basischer Phosphorextraktion	LOPROX-Prozess mit Phosphor-Rückgewinnung durch Nanofiltration	Klärschlammbehandlung im Eisenbad mit Phosphor-Rückgewinnung	Nebenstrom-Kristallisation (DHV Crystalactor®)	P-Rückgewinnung aus Überschussschlamm (PRISA-Verfahren)	Phostrip-Verfahren	P-RoC		
Existierende und geplante großtechnische Anlagen bzw. großtechnische Anlagen im Bau	Anzahl	Pilotanlage in Betrieb <sup>1)</sup> großtechnische Anlage in Bau <sup>2)</sup>	nicht vorhanden	Pilotanlage	nicht vorhanden	Pilotanlage	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	nicht vorhanden	2 in Deutschland (nicht in Betrieb) 3 in Österreich 14 in USA (davon 5 in Betrieb) 9 in Italien	nicht vorhanden		
	Ort	<sup>1)</sup> Owschlag <sup>2)</sup> Githorn	—	Berlin, Kläranlage Waßmannsdorf	—	Helsingborg	—	—	—	—	—	Österreich: z.B. Wallern	—		
	Größe	<sup>1)</sup> 2.900 m³/a <sup>2)</sup> 50.000 E	—	1,3 Mio. E	—	3.000 Mg TS/ a	—	—	—	—	—	Geestmerambacht: 230.000 E Chen Chin Lake: 450.000 m³/d	Wallern: 65.000 E	—	
	Betriebszeit	<sup>1)</sup> seit 02/2000 <sup>2)</sup> Inbetriebnahme 2006	—	—	—	1996-1999	—	—	—	—	—	1. Anlage zur Phosphor-rückgewinnung 1988 bis Anfang der 90er; Hemstede und Geestmerambacht seit 1993	Wallern: seit 2000	—	
Einfluss des Rückgewinnungsverfahrens auf die Abwasserbehandlung	Beeinflussung des Reinigungsverfahrens	keine	keine	- verminderte N-Rückbelastung - verminderte Fällschlammmenge - leichte Anhebung des pH-Wertes in der Biologie möglich - Vermeidung spontaner MAP-Bildung in der Schlammbehandlung	keine	- Bereitstellung einer C-Quelle für DENI bzw. Fe <sup>2+</sup> zur Fällung	- verminderte Schlammmenge - verminderte N-Rückbelastung	- verminderte N-Rückbelastung - verminderte Fällschlammmenge	keine	—	- verminderte N-Rückbelastung - verminderte Fällschlammmenge - leichte Anhebung des pH-Wertes in der Biologie möglich - Vermeidung spontaner MAP-Bildung in der Schlammbehandlung	- verminderte N-Rückbelastung - verminderte Fällschlammmenge - leichte Anhebung des pH-Wertes in der Biologie möglich - Vermeidung spontaner MAP-Bildung in der Schlammbehandlung	- Rückbelastung durch Kalk (Verkrustungen)	keine	
	Rückbelastung der Kläranlage	gering (keine weiteren Angaben)	keine	- wird deutlich reduziert bzgl. P und N - Prozesswasser mit höherem pH-Wert	keine	CSB- u. Fe-reiches Zentrat (CSB/ N>10)	wird deutlich reduziert bzgl. P und N	wird deutlich reduziert bzgl. P und N	Prozesswasser sind schadstoffbelastet	—	- Prozesswasser mit höherem pH-Wert - deutlich P-reduziert	- wird deutlich reduziert bzgl. P und N - Prozesswasser mit höherem pH-Wert	höhere pH-Werte in der biologischen Stufe durch Prozesswasser	keine	
	durch den Recyclingprozess zusätzlich anfallende Schadstoffe	- Schwermetalle - Sulfide	- FeS-Schlamm - Prozesswasser zur chemisch-physikalischen Behandlung	keine	schwermetall- und metallreicher Schlamm	"Organschlamm"	keine Angaben	keine Angaben	keine Angaben	Abgas, Staub	keine	keine	keine	keine	keine
	Einfluss auf Klärschlamm-entsorgung (Schlammfall, Entsorgungsweg)	Verbrennung des phosphorarmen Klärschlammes	Restschlamm muss verbrannt werden	Schlammfall wird reduziert (kein Fällschlamm)	Schlammmenge wird reduziert und Reststoffe müssen verbrannt werden	"Organschlamm" 50 % TS (inkl. Schwermetalle) zur Verbrennung	Klärschlamm ist phosphorarm, daher keine Verwendung in der Landwirtschaft	- Steigerung des techn. Ausfallgrades - Verbesserung der Entwässerung - vollständige Hygienisierung - Klärschlamm ist phosphorarm, daher keine Verwendung in der Landwirtschaft	Hygienisierung, Stabilisierung und Reduzierung	—	Klärschlamm ist phosphorarm, daher keine Verwendung in der Landwirtschaft	Schlammfall wird reduziert (kein Fällschlamm)	Schlammfall wird reduziert	Klärschlamm ist phosphorarm, daher keine Verwendung in der Landwirtschaft	keine
Anforderung an die Kläranlage	erforderliche Anschlussgröße	> 100.000 EW zur Schlammbehandlung	> 100.000 EW zur Schlammbehandlung	> 20.000 E	> 100.000 E zur Schlammbehandlung	> 100.000 E zur Schlammbehandlung	> 100.000 E zur Schlammbehandlung	> 100.000 E zur Schlammbehandlung	> 100.000 E zur Schlammbehandlung	> 35.000 E	> 20.000 E	> 50.000 E	> 20.000 E		
	geeignetes Verfahren	- Faulungsanlage - Bio-P von Vorteil (geringerer Chemikalienaufwand, FeS Fällung mit Faulgas möglich)	keine	- Faulungsanlage - Bio-P Voraussetzung - keine Metallsalzfällung	keine	Eisensalzfällung	Faulungsanlage	- Faulungsanlage - Bio-P von Vorteil	keine	—	- Faulungsanlage - Bio-P Voraussetzung - keine Metallsalzfällung	- Faulungsanlage - Bio-P Voraussetzung - keine Metallsalzfällung	- Bio-P Voraussetzung - keine Metallsalzfällung	Phostrip-Prozess	
Erlös je kg Phosphorprodukt	100 €/Mg MAP	100 €/Mg MAP	100 €/Mg MAP	100 €/Mg CaPO <sub>4</sub>	50 €/Mg Eisenphosphat	- 100 €/Mg CaPO <sub>4</sub> - 100 €/Mg MAP	100 €/Mg MAP	- 100 €/Mg CaPO <sub>4</sub> - 100 €/Mg MAP	keine Angaben	100 €/Mg CaPO <sub>4</sub>	100 €/Mg MAP	- 100 €/Mg CaPO <sub>4</sub> - 100 €/Mg MAP	110 €/Mg CaPO <sub>4</sub>		
Eignung des Verfahrens zur weiteren Verbreitung	nur angepasste Verfahrenskonzepte	zu aufwendig	ja, wenn Abtrennung des MAP gelingt	eher gering	eher gering	zu aufwendig	zu aufwendig	zu aufwendig	nur in Verbindung mit der eisenverarbeitenden Industrie möglich	ja	ja	unter bestimmten Rahmenbedingungen	ja		
Quellen	- VESTERAGER (2003) - BUER und MONTAG (2001) - SIMON (2001) - MÜLLER (2004) - PINNEKAMP et al. (2004)	- MAIER et al. (2005) - PINNEKAMP et al. (2005) - WEIDELNER und KRAMPE (2004)	- HEINZMANN und ENGEL (2005)	- PINNEKAMP et al. (2004) - STENDAHL und JÄFVERSTRÖM (2002) - CORNEL und SCHAUM (2003)	- N. N. (2005) - KREPRO (2002) - PINNEKAMP et al. (2004) - RECKTENWALD (2002) - HULTMANN et al. (2001) - HAHN (1997)	- KEMICOND™ (2005) - SCHAUM und CORNEL (2005) - BENDLER (2004)	- SIEVERS et al. (2005) - POLLUTION CONTROL SERVICE (2005)	- BLOCHER (2005) - BLOCHER et al. (2005)	- MOCKER und FAULSTICH (2005)	- JARDIN (2003) - GIESEN (2005) - PINNEKAMP et al. (2004) - GIESEN et al. (2005)	- PINNEKAMP et al. (2004) - PINNEKAMP et al. (2005) - BUER und MONTAG (2003)	- PINNEKAMP et al. (2004) - FOCONE® (1991) - BUER und MONTAG (2001) - BARTL und ELSTER (1992) - CORNEL (2002) - KLAPWIJK und RULKENS (2001) - KASCHKA (2003) - DONNERT et al. (1998) - DONNERT und KASCHKA (2005)	- BERG (2005) - BERG et al. (2004)		