

Texte

25
07

ISSN
1862-4804

Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers "Magnesiumammoniumphosphat - MAP" aus Abwasser und Klärschlamm

**Umwelt
Bundes
Amt**



Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 202 33 308
UBA-FB 001009



**Rückgewinnung eines
schadstofffreien, mineralischen
Kombinationsdüngers
„Magnesiumammoniumphosphat
- MAP“ aus Abwasser und
Klärschlamm**

von

**Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp
Dipl.-Ing. David Montag
Dipl.-Ing. Katrin Gethke
Dipl.-Ing. Sandra Goebel
Dipl.-Ing. Heinrich Herbst**

Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.umweltbundesamt.de> verfügbar.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 14 06
06813 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 3.4
Bettina C. Uhlmann

2. erweiterte Auflage
Dessau-Roßlau, September 2007

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und
Reaktorsicherheit
Förderkennzeichen 202 33 308

**Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen
Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat –
MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm**

FKZ 202 33 308

Schwerpunktstudie

TEIL A: Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen

**TEIL B: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser,
Klärschlamm und Klärschlammmasche**

TEIL C: Fällung von Phosphor an Binnengewässern

Praktische Untersuchungen

TEIL D: Versuchsergebnisse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

für das



Aachen, den 14. Februar 2007

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

Projektbearbeitung



Institut für Siedlungswasserwirtschaft der
RWTH Aachen

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp

Mies-van-der-Rohe-Str. 1

52074 Aachen

Tel.: 0241 80 25207

Fax: 0241 80 22285

Email: isa@isa.rwth-aachen.de

www.isa.rwth-aachen.de

Dipl.-Ing. D. Montag

Dipl.-Ing. K. Gethke

Dipl.-Ing. S. Goebel

Dipl.-Ing. H. Herbst

Inhalt

Verzeichnis der Abkürzungen	21
1 Projektstruktur	27
2 Erfordernis zur Phosphorelimination und Rahmenbedingungen zur Phosphorrückgewinnung	29
2.1 Rechtliche Rahmenbedingungen	29
2.2 Phosphorressourcen und -verbrauch	33
2.3 Sekundärphosphat-Potentiale bei der kommunalen Abwasserbehandlung	38
TEIL A: Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen	42
3 Verfahren zur Phosphorelimination	42
3.1 Chemische Phosphorelimination	42
3.2 Vermehrte biologische Phosphorelimination	47
3.2.1 Allgemeines	47
3.2.2 Beschreibung der klassischen Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination	49
3.2.3 Bardenpho-Verfahren	50
3.2.4 Phoredox-Verfahren	51
3.2.5 Johannesburg (JHB)-Verfahren	51
3.2.6 Modifiziertes UCT-Verfahren	52
3.2.7 A/O-Prozess	53
3.2.8 A ² /O-Prozess	53
3.2.9 Biedenipho-Verfahren	54
3.2.10 Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verfahren	55

4	Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen	56
4.1	Vorgehensweise der Datenerhebung	56
4.2	Auswertung der Umfrage	58
4.2.1	Hinweise zur Auswertung	58
4.2.2	Ergebnisse.....	59
TEIL B: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser,		
	Klärschlamm und Klärschlammasche	75
5	Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser,	
	Klärschlamm und Klärschlammasche	75
5.1	Allgemeines.....	75
5.2	Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser	77
5.2.1	Nachfällung/ Flockungsfiltration.....	79
5.2.2	Kristallisationsverfahren.....	79
5.2.3	RIM NUT Ionenaustauscher	82
5.2.4	Adsorptionsverfahren	83
5.2.5	Magnetseparator	84
5.3	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm	84
5.3.1	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Überschussschlamm (PRISA-Verfahren)	84
5.3.2	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm	86
5.3.3	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe	89
5.3.4	Seaborne-Verfahren	91
5.3.5	Phostrip-Verfahren	95
5.3.6	Aqua Reci Prozess	97

5.3.7	Thermische Hydrolyse (KREPRO-Prozess bzw. KEMICOND-Verfahren).....	99
5.4	Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche.....	101
5.4.1	Allgemeines.....	101
5.4.2	BioCon-Verfahren.....	102
5.4.3	SEPHOS-Verfahren.....	103
5.4.4	Verfahren zu thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen im EU-Projekt SUSAN.....	105
5.4.5	Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen der Firma ASH DEC Umwelt AG.....	107
5.5	Düngewirksamkeit der gewonnenen Produkte.....	108
TEIL C: Nachfällung von Phosphor an Binnengewässern.....		111
6	Phosphorelimination an Binnengewässern.....	111
6.1	Gewässerstrukturen.....	112
6.2	Sanierende und restaurierende Maßnahmen zur Seentherapie.....	115
6.2.1	Sanierende Maßnahmen.....	115
6.2.2	Restaurierende Maßnahmen.....	116
6.3	Verfahren zur Phosphornachfällung an Binnengewässern (Chemische restaurierende Maßnahmen).....	119
6.3.1	Externe Phosphorelimination.....	119
6.3.2	Chemische Fällung/ Adsorption im Gewässer.....	121
7	Beispiele zur Phosphorelimination an Binnengewässern.....	123
7.1	Übersicht.....	123
7.2	Beispiel 1: Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel der Berliner Wasserbetriebe.....	125

7.3	Beispiel 2: Kleiner Seddiner See	127
Teil D: Versuchsergebnisse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....		129
8	Untersuchungen	129
8.1	Polyphosphatrücklösung aus Schlamm der vermehrten biologischen Phosphorelimination	129
8.1.1	Versuchsaufbau.....	129
8.1.2	Versuchsdurchführung.....	130
8.1.3	Ergebnisse.....	132
8.1.4	Schlussfolgerungen	143
8.2	Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom	144
8.2.1	Versuchsaufbau.....	144
8.2.2	Versuchsdurchführung.....	147
8.2.3	Ergebnisse.....	155
8.2.4	Zusammensetzung des aus dem Schlammwasser zurückgewonnenen Sekundärphosphates.....	179
8.3	Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom	191
8.3.1	Versuchsaufbau.....	191
8.3.2	Versuchsdurchführung.....	193
8.3.3	Ergebnisse.....	195
8.4	Phosphorrückgewinnung aus Bio-P-Klärschlammmasche.....	205
8.4.1	Versuchsaufbau.....	205
8.4.2	Versuchsdurchführung.....	205
8.4.3	Ergebnisse.....	206

8.5	Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors.....	208
8.5.1	Versuchsaufbau.....	208
8.5.2	Versuchsdurchführung.....	211
8.5.3	Eingesetzte Fällmittel	213
8.5.4	Ergebnisse.....	221
9	Verfahrenstechnisches Konzept und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für eine großtechnische Umsetzung des PRISA-Verfahrens.....	233
9.1	Verfahrenstechnisches Konzept und Hinweise zur Betriebsführung	233
9.1.1	Rücklösung.....	233
9.1.2	Feststoffentnahme aus dem Trübwasser.....	233
9.1.3	Kristallisation und Sedimentation.....	234
9.1.4	MAP-Separation und weitergehende Behandlungsschritte des Sekundärphosphates.....	234
9.1.5	Entwicklung einer PRISA-Anlage für eine kommunale Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E	238
9.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer PRISA-Anlage auf einer kommunalen Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E	239
9.3	Möglichkeiten der Innovationsförderung der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm oder Asche.....	245
10	Zusammenfassung	248
	Literatur.....	255
	Anhang 1	271
11	Versuchsparameter und –ergebnisse der Phosphatfällung.....	271
	Anhang 2.....	272

12	Klärschlammaufbereitung mit Nährstoffrückgewinnung auf der Kläranlage Gifhorn.....	272
12.1	Erfahrungen mit der MAP-Gewinnung aus Klärschlamm nach dem modifizierten Verfahren der Fa. Seaborne auf der Kläranlage Gifhorn .	272

Verzeichnis der Bilder

Bild 2.1:	Unterschied zwischen Phosphat-Ressourcen, -Reserven und -Krusteninhalte (WAGNER, M., 2004)	34
Bild 2.2:	Weltproduktion von Rohphosphat nach Förderländern im Jahr 2002 (WAGNER, M., 2005)	35
Bild 2.3:	Weltweite Verteilung der Phosphatvorräte nach Ländern im Jahr 2002 (WAGNER, M., 2005)	36
Bild 2.4:	Inlandsabsatz von mineralischen Düngemitteln in Deutschland (BMVEL, 2003; STATISTISCHES BUNDESAMT, 2004).....	37
Bild 3.1:	Fällungsverfahren	45
Bild 3.2:	Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (nach FOCON [®] , 1991).....	49
Bild 3.3:	Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahrens (BRETT et al., 1997)	50
Bild 3.4:	Verfahrensschema des Phoredox-Verfahrens (BRETT et al., 1997)	51
Bild 3.5:	Verfahrensschema des JHB-Verfahrens (MATSCHE ^É , 1989).....	52
Bild 3.6:	Verfahrensschema des modifizierten UCT-Verfahrens (MATSCHE ^É , 1989).....	52
Bild 3.7:	Verfahrensschema des A/O-Prozesses (BRETT et al., 1997).....	53
Bild 3.8:	Verfahrensschema des A ² /O-Prozesses (MATSCHE ^É , 1989).....	53
Bild 3.9:	Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahrens (BRETT et al., 1997)	54
Bild 3.10:	Verfahrensschema des EASC-Verfahrens (MATSCHE ^É , 1989)	55
Bild 4.1:	Umfragebogen	57

Bild 4.2:	Anzahl und prozentualer Anteil der Einwohnerwerte geordnet nach Bundesländern.....	61
Bild 4.3:	Anzahl und prozentualer Anteil der erfassten Kläranlagen geordnet nach Bundesländern.....	61
Bild 4.4:	Anzahl und prozentualer Anteil der Kläranlagen für den Überwachungswert für Phosphor	64
Bild 4.5:	Eingesetzte Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen in Deutschland	65
Bild 4.6:	Darstellung der eingesetzten Kombinationen der vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen.....	66
Bild 4.7:	Darstellung der eingesetzten rein chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen	67
Bild 4.8:	Darstellung möglicher Kombinationen der Bio-P im Hauptstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen	69
Bild 4.9:	Darstellung möglicher Kombinationen der Bio-P im Nebenstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen	70
Bild 5.1:	Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP et al., 2005)	75
Bild 5.2:	Prinzip des Crystalactor [®] und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003)	81
Bild 5.3:	Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren).....	85
Bild 5.4:	Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm (HERBST et al., 2005)	87

Bild 5.5:	Verfahrenstechnisches Schema zur gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess (nach HEINZMANN und ENGEL, 2005)	90
Bild 5.6:	Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens (nach SCHULZ und SCHULTZE, 2001).....	92
Bild 5.7:	Verfahrensschema Seaborne-Verfahren in Gifhorn (nach MÜLLER, 2004).....	94
Bild 5.8:	Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (nach BARTL und ELSTER, 1992)	95
Bild 5.9:	Vereinfachtes Prozessschema des Aqua Recí Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)	98
Bild 5.10:	Vereinfachtes Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)	99
Bild 5.11:	Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (nach HULTMAN et al., 2001).....	102
Bild 5.12:	SEPHOS-Verfahren (nach CORNEL und SCHAUM, 2005)	103
Bild 5.13:	Erweitertes SEPHOS-Verfahren (nach CORNEL und SCHAUM, 2005).....	104
Bild 5.14:	Thermochemische Behandlung von Klärschlammasche (nach KLEY et al., 2005b)	106
Bild 6.1:	Phosphoreinträge in Oberflächengewässer nach Eintragspfaden (BEHRENDT et al., 2003).....	112
Bild 6.2:	Lebensräume in einem See (M 606, 2005; verändert)	113
Bild 6.3:	Nahrungskette (RHEINHEIMER, 1991; verändert).....	114
Bild 7.1:	Luftbild des Tegeler Sees (N.N., 2006)	125
Bild 7.2:	Fließschema der Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel (BERLINER WASSERBETRIEBE, 2006)	126

Bild 7.3:	Schematische Darstellung einer externen Phosphoreliminationsanlage Typ PELICON (UIT UMWELT- UND INDUSTRIELLE TECHNIK, 2006)	128
Bild 8.1:	Ansicht der Laborversuche zur Phosphatrücklösung.....	130
Bild 8.2:	PO ₄ -P-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach dem TS-Verhältnis von ÜSS zu PS für die drei Schlammeindickvarianten.....	133
Bild 8.3:	NH ₄ -N-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach dem TS-Verhältnis von ÜSS zu PS für die drei Schlammeindickvarianten.....	136
Bild 8.4:	PO ₄ -P-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten	138
Bild 8.5:	NH ₄ -N-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten	139
Bild 8.6:	PO ₄ -P-Rücklösung getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten.....	142
Bild 8.7:	Belebungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage	144
Bild 8.8:	Versuchsanlage Schlammbehandlung	145
Bild 8.9:	Versuchsanlage MAP-Kristallisation.....	146
Bild 8.10:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 1 - 3...	156
Bild 8.11:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 1.....	157
Bild 8.12:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 2.....	158
Bild 8.13:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 3.....	158
Bild 8.14:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 4, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	160

Bild 8.15:	PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 5, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	160
Bild 8.16:	Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 1	163
Bild 8.17:	Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 2	164
Bild 8.18:	Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 3	165
Bild 8.19:	Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 4	166
Bild 8.20:	Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 5	166
Bild 8.21:	Erhöhung der Rücklösung sowie mittlere Rücklösung in Phase 1 – 5.....	168
Bild 8.22:	Phosphorströme in der Kläranlage	169
Bild 8.23:	Phosphorströme in der Schlammbehandlung des PRISA-Verfahrens.....	170
Bild 8.24:	PO ₄ -P-Kristallisationsgrad der Versuche 1 und 2 im Vergleich...	173
Bild 8.25:	PO ₄ -P-Kristallisationsgrad in Abhängigkeit vom Molverhältnis N:P.....	175
Bild 8.26:	PO ₄ -P-Kristallisationsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	176
Bild 8.27:	PO ₄ -P-Kristallisationsgrad in Versuchsreihe 11 in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	177
Bild 8.28:	PO ₄ -P-Kristallisationsgrad von luftdicht und offen gelagertem Magnesiumoxid	178
Bild 8.29:	Versuchsanlage Bio-P im Nebenstrom	191

Bild 8.30:	Zu- und Ablaufkonzentrationen an Phosphatphosphor der Versuchsanlage in den Versuchsphasen 1-3	196
Bild 8.31:	Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 1	197
Bild 8.32:	Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 2	198
Bild 8.33:	Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 3	199
Bild 8.34:	Einfluss des Mg:P-Verhältnisses auf den Wirkungsgrad der Phosphat-Fällung	202
Bild 8.35:	Einfluss des pH-Wertes auf den Wirkungsgrad der Phosphat-Fällung.....	204
Bild 8.36:	Verfahrensschema der Phosphatnachfällung aus Filtrat eines Membranbioreaktors.....	209
Bild 8.37:	Kassette mit ZeeWeed [®] 500 Membranmodulen der Fa. Zenon Environmental Inc. (ZENON, 2006; verändert).....	210
Bild 8.38:	Mischreaktor mit Rührwerk und Absetzbecken der Nachfällungseinheit	211
Bild 8.39:	Fällmitteldosierung	211
Bild 8.40:	Mischreaktor mit anhaftendem braunen Kalkfällschlamm.....	222
Bild 8.41:	Phosphorgehalte (Median) der Fällschlämme im Vergleich zu Klärschlamm und NPK-Dünger (15/15/15) (BANNICK et al., 2001)	224
Bild 9.1:	Filtersackeinheit der Fa. Tscherwitschke.....	235
Bild 9.2:	Absackvorrichtung der MAP-Pilotanlage Zentratwasserbehandlung der Firma NALVA	235

Bild 9.3: Fließbild eines Verfahrens zum Phosphorreycling aus dem Prozesswasser der Schlammbehandlung mit dem MAP-Verfahren (Technische Komponenten und Auslegungshinweise).....	241
--	-----

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1: Grenzwerte für Phosphor und Stickstoff der EU-Richtlinie RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) und der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) sowie in Deutschland angeschlossene Einwohnerwerte (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003) eingeteilt nach Größenklassen	32
Tabelle 2.2: Phosphorrecyclingpotentiale in Abwasser, Klärschlamm und -asche für Deutschland	39
Tabelle 2.3: Phosphorrecycling- und Substitutionspotentiale verschiedener Stoffströme bei der kommunalen Abwasserbehandlung	41
Tabelle 3.1: Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen (A 202, 2004; verändert)	43
Tabelle 4.1: Bevölkerung und Anschlussgrad an Kläranlagen sowie Ausbaugröße der Kläranlagen der Größenklasse 5 in den einzelnen Bundesländern (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003).....	60
Tabelle 4.2: Anzahl der Kläranlagen mit für eine P-Rückgewinnung günstigen eingesetzten Verfahren zur P-Eliminierung	68
Tabelle 4.3: Anzahl der Kläranlagen, bei denen eine Phosphorrückgewinnung integrierbar wäre	71
Tabelle 4.4: Recycelbare Phosphorfrachten in Abhängigkeit des Stoffstroms und des Rückgewinnungsverfahrens bei den erfassten Kläranlagen > 100.000 E (61,1 Mio. E) sowie Hochrechnung.....	72
Tabelle 4.5: Theoretische und gemäß der Umfrage derzeitige Phosphorrecycling- und Substitutionspotentiale bei der Nachfällung und der Prozesswasserbehandlung	74

Tabelle 5.1: Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen	77
Tabelle 7.1: Auszug von durchgeführten Maßnahmen zur Seentherapie in Deutschland	124
Tabelle 8.1: Volumen- und TS-Verhältnisse der verwendeten Schlämme und Schlammgemische.....	131
Tabelle 8.2: Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage	147
Tabelle 8.3: Versuchsphasen und Betriebseinstellungen der Schlammbehandlung	148
Tabelle 8.4: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1	149
Tabelle 8.5: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 2 Tage Voreindickung	150
Tabelle 8.6: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 3 Tage Voreindickung	151
Tabelle 8.7: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2 in Phase 1 bis 3	152
Tabelle 8.8: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2 in Phase 4 und 5	153
Tabelle 8.9: Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation.....	154
Tabelle 8.10: Ablaufwerte Bio-P-Anlage Versuchstag 1 bis 312.....	155
Tabelle 8.11: PO ₄ -P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2; Messwerte Dienstag bis Freitag	161
Tabelle 8.12: arithmetische Mittelwerte und Mediane der PO ₄ -P-Rüchlösung in Voreindicker 1 und 2.....	167
Tabelle 8.13: Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationsgrade der Versuche 1 bis 12	172

Tabelle 8.14: Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationsgrade der Versuche 13 bis 17	174
Tabelle 8.15: Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger	179
Tabelle 8.16: Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundär- phosphate	179
Tabelle 8.17: Pges-, Nges- und Mg- Konzentrationen der Sekundärphosphate	180
Tabelle 8.18: Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfKlärV, 2003; EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)	182
Tabelle 8.19: Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern – bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger nach (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte (EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)	183
Tabelle 8.20: Spurenstoffgehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG- Klärschlammrichtlinie; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b); nach (KRATZ, 2004) ¹); (EU, 2000)	186
Tabelle 8.21: Versuchsphasen und -einstellungen im Nebenstrom	193
Tabelle 8.22: Zusammenstellung der Probennahme und Analyseparameter	195
Tabelle 8.23: Übersicht über die Versuchsphase 3	198
Tabelle 8.24: Zusammenstellung arithmetischer Mittelwerte, Mediane, Minima, Maxima der Phosphatphosphor-Konzentrationen für die Phasen 1-3 sowie Phosphatphosphorelimination der KA....	200
Tabelle 8.25: Versuchsparameter und -ergebnisse der Phosphatfällung im Ablauf der Phostrip-Anlage	203

Tabelle 8.26: Phosphorrücklösung aus Bio-P-Klärschlammasche	206
Tabelle 8.27: Untersuchungsparameter der Fällschlämme	212
Tabelle 8.28: Zusammensetzung des Fällmittels Magnesiumoxid 95 nach Herstellerangaben (POLL, 2005)	213
Tabelle 8.29: Inhaltsstoffe des Fällmittels Magnesiumchlorid	215
Tabelle 8.30: Schwermetallkonzentrationen im Fällmittel Natral [®] -7 nach Herstellerangaben (POLL, 2004)	216
Tabelle 8.31: Zusammensetzung des Weißkalkhydrats nach Herstellerangaben (RHEINKALK, 2005)	217
Tabelle 8.32: Inhaltsstoffe des Fällmittels Weißkalkhydrat	218
Tabelle 8.33: Inhaltsstoffe des Fällmittels Eisen-(III)-Chlorid	219
Tabelle 8.34: Schwermetallkonzentrationen im Fällmittel Pollfloc [®] -AFS 80 nach Herstellerangaben (POLL, 2004)	220
Tabelle 8.35: Phosphatphosphor-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Nachfällungseinheit und der durch die Fällmittel erreichte Eliminationsgrad	221
Tabelle 8.36: Phosphor- und Stickstoffgehalte der Fällschlämme	223
Tabelle 8.37: Metall- und Erdalkaligehalte (Mittelwerte) der Fällschlämme	225
Tabelle 8.38: Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Mittelwert) sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfKlärV 2003; EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)	226
Tabelle 8.39: Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Mittelwerte) bezogen auf den enthaltenen Phosphor sowie von Klär- schlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat (BANNICK et al., 2001)	227

Tabelle 8.40: AOX-, NPE- und BPA-Gehalte der Fällschlämme (Mittelwert) und von Klärschlamm (MUNLV, 2004b) sowie diskutierte Grenzwerte (EU, 2000)	229
Tabelle 8.41: PAK-Gehalte der Fällschlämme (Mittelwert) sowie von zwei Klärschlämmen (MUNLV, 2004b)	231
Tabelle 9.1: Investitionskostenabschätzung einer Anlagenkonfiguration zur Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser bei einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 100.000 E	243
Tabelle 9.2: Jahreskostenabschätzung einer Anlagenkonfiguration zur Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser bei einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 100.000 E	244

Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$	Polyaluminiumchlorid
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Aluminiumhydroxid
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Aluminiumsulfat
Al_2O_3	alkalische Tonerde
AlCl_3	Aluminiumchlorid
AlPO_4	Aluminiumphosphat
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
B	Berlin
BB	Brandenburg
Bio-P	Vermehrte biologische Phosphorelimination
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMVEL	Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
BPA	Bisphenol A
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf der Bakterien nach 5 Tagen
BW	Baden-Württemberg
BY	Bayern
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Hydroxylapatit
CaCO_3	Calciumcarbonat

CaO	Calciumoxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Tag
DüMV	Düngemittelverordnung
E	Einwohner
EASC	Extended Anaerobic Sludge Contact
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EGW	Einwohnergleichwert
EMSR	Elektro-, Mess-, Steuer- u. Regelungstechnik
EPA	Environmental Protection Agency
EU-RL	EU-Richtlinie
EW	Einwohnerwert
FB	Faulbehälter
Fe(SO ₄) ₃	Eisensulfat
Fe ₂ O ₃	Magnetit
FeCl ₂	Eisen(II)-Chlorid
FeCl ₃	Eisen(III)-Chlorid
FeClSO ₄	Eisenchloridsulfat
FePO ₄	Eisenphosphat
FeSO ₄	Eisensulfat
FF	Flockungsfiltration
filt.	filtriert
FSE	Faulschlammentwässerung
Gew.-%	Gewichtsprozent

GV	Glühverlust
H ₂ CO ₃	Kohlensäure
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
ha	Hektar
HB	Bremen
HE	Hessen
HH	Hamburg
hom.	homogenisiert
HS	Hauptstrom
HtK	Halbtechnische Versuchskläranlage des Landes NRW
ISV	Schlammindex (mL/ g)
JHB	Johannesburg
KVR	Kostenvergleichsrechnung
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
Me	Metall
Me(OH) ₃	Metall-Hydroxid
MePO ₄	Metall-Phosphat
Mg	Megagramm
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
MgO	Magnesiumoxid
MHPO ₄	Metall-Hydrophosphat

Mio.	Millionen
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW
MV	Mecklenburg-Vorpommern
NaOH	Natronlauge
NDS	Niedersachsen
NE	Nacheindicker
NF	Nachfällung
N _{ges}	Gesamtstickstoff
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
NO ₃ -N	Nitratstickstoff
NPE	Nonylphenoethoxylate
NPK	Stickstoff-Phosphor-Kalium
NRS	Nitrogen Recycling System
NRW	Nordrhein-Westfalen
NS	Nebenstrom
NTA	Nitrilotriacetat
OH	Hydroxid
oTS	Organische Trockensubstanz
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PEA	Phosphoreliminationsanlage

P_{ges}	Gesamtphosphor
$\text{PO}_4\text{-P}$	Phosphatphosphor
PS	Primärschlamm
PW-Fi	Prozesswasserfiltration
Q	Volumenstrom
Q_{RS}	Rücklaufschlammvolumenstrom
Q_{RZ}	Interne Rezirkulation
RGU	Regenerative Gas Upgrading
RoHM	Removal of Heavy Metals
RP	Rheinland-Pfalz
ST	Sachsen-Anhalt
SBR	Sequencing-Batch-Reactor
SF	Simultanfällung
SH	Schleswig-Holstein
SL	Saarland
SO_4	Sulfat
β	Molmassenverhältnis
t	Zeit
TH	Thüringen
TS	Trockensubstanz
ÜSS	Überschussschlamm
V	Volumen
VE	Voreindicker
VF	Vorfällung

VK	Vorklärung
V_s	Schlammvolumen (mL/ L)
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
η	Wirkungsgrad

1 Projektstruktur

Das Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen hat mit dem Schreiben vom 07.07.2003 vom Umweltbundesamt den Auftrag erhalten, wissenschaftlich die Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm zu untersuchen.

Literaturrecherche zum Stand der Wissenschaft und der Technik bzgl. Phosphorelimination und -rückgewinnung

Es wurde eine Studie mit drei Schwerpunkten auf Basis von Literaturangaben erstellt.

Teil A: Durch eine bundesweite Umfrage wurde der derzeitige Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen der Größenklasse 5 ermittelt, um das Potential für ein Phosphorrecycling aufzuzeigen.

Teil B: Es wurden die Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche dargestellt.

Teil C: Es fand eine Betrachtung der Nachfällung von Phosphor an Binnengewässern statt. Hier wurden die generellen Techniken beschrieben und anhand von zwei Beispielen weitergehend erläutert.

Praktische Untersuchungen

Teil D: Es wurden Untersuchungen im Labor- und halbtechnischem Maßstab auf der Halbtechnischen Kläranlage (HtK) Neuss des Landesumweltamtes (LUA NRW) durchgeführt. Hierbei wurden fünf Untersuchungspunkte definiert.

1. Polyphosphatrücklösung aus Schlamm der vermehrten biologischen Phosphorelimination: Ziel der Untersuchungen war, eine möglichst hohe Polyphosphatrücklösung zu erreichen. Hierzu wurden im Labormaßstab verschiedene Mischungsverhältnisse von Überschuss-

schlamm und Primärschlamm sowie unterschiedliche Eindick- und Rücklösevarianten untersucht.

2. Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom: Basierend auf den Laborversuchen zur Polyphosphatrücklösung wurden in einer halbttechnischen Versuchsanlage Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom durchgeführt. Ziel der Versuche war, ein möglichst reines Produkt in Form von MAP zu gewinnen.
3. Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom: Analog zu den Rückgewinnungsversuchen in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom wurden Versuche mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom durchgeführt. Die Rückgewinnung des Phosphors erfolgte hier als Magnesiumphosphat.
4. Phosphorrückgewinnung aus Bio-P-Klärschlammmasche: Ziel der Untersuchungen war, aus Bio-P-Klärschlammmaschen ohne Einsatz von Säuren Phosphor rückzulösen. Hierzu wurden Aufschlussversuche im Labormaßstab durchgeführt.
5. Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors: Ziel der Versuche war, im Ablauf eines Membranbioreaktors Phosphor mittels Nachfällung zurückzugewinnen. Hierbei wurden als Referenzfällmittel zwei klassische metallische Fällmittel sowie alternative Mittel zur Phosphorrückgewinnung getestet.

Außerdem wurde eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für ein zu untersuchendes Verfahren durchgeführt sowie Empfehlungen zu dessen großtechnischer Umsetzung formuliert.

2 Erfordernis zur Phosphorelimination und Rahmenbedingungen zur Phosphorrückgewinnung

2.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

Seit Mitte der 70er Jahre des 20. Jh. wird in den Europäischen Gemeinschaften mit der Richtlinie 75/440/EWG (Qualitätsanforderungen an Oberflächengewässer für die Trinkwassergewinnung) aktive Politik für das Umweltmedium Wasser betrieben. Das Wasserrecht ist in der Europäischen Union hierarchisch und subsidiär gestaltet. So steht das EU-Recht über den rechtlichen Regelungen der Mitgliedsstaaten, die für die Umsetzung der EU-Richtlinien in nationales Recht verantwortlich sind. In Deutschland ist das Subsidiaritätsprinzip aufgrund der föderalistischen Struktur ebenfalls umgesetzt, was sich in den unterschiedlichen Zuständigkeiten der Ebenen Bund, Land und Kommune widerspiegelt.

Im Jahr 1997 begann die Europäische Kommission, die „Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik“ (EU-Wasserrahmenrichtlinie) zu erstellen. Diese Richtlinie sollte nicht nur Grundlage für eine moderne Wasserpolitik sein, sondern auch einen Ordnungsrahmen für das Wasserrecht der Mitgliedsstaaten schaffen. Grund hierfür war, dass die vielen bestehenden Gewässerschutzrichtlinien der Mitgliedsstaaten erhebliche Mängel und Lücken aufwiesen. Im Jahr 2000 wurde die EU-Wasserrahmenrichtlinie verabschiedet, deren Hauptziel es ist, einen guten ökologischen und chemischen Zustand der Oberflächengewässer und einen guten chemischen und mengenmäßigen Zustand des Grundwassers zu erreichen (EU-WRRL, 2006).

Für die Behandlung von kommunalem Abwasser ist auf europäischer Ebene die Richtlinie über die Behandlung von kommunalem Abwasser RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) maßgebend. Neben der Errichtung von Kanalisationen schreibt diese den Bau biologischer Kläranlagen zur Behandlung kommunalen Abwassers sowie in empfindlichen Gebieten die Einführung einer dritten Reinigungsstufe zur Stickstoff- bzw. Phosphorelimination vor.

Am 27. Juni 1957 wurde in der Bundesrepublik Deutschland das Wasserhaushaltsgesetz (WHG, 2005) verabschiedet und trat im Februar 1959 in Kraft. Ziel des Gesetzes ist die Gewährleistung eines Mindestschutzes der Gewässer sowie eine sinnvolle Bewirtschaftung zum Wohle der Allgemeinheit. In Deutschland begann in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts die programmatische Umweltpolitik. Die Bundesregierung formulierte Leitziele in ihrem Umweltprogramm vom 21. September 1971 ausgehend vom Verursacher-, Vorsorge- und Kooperationsprinzip (KLOEPFER, 1994). Durch die vierte Novelle des WHG im Jahr 1976 wurden Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer erlassen (KNOPP, 1997). Im Jahr 1979 entstand die „Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Schmutzwasser aus Gemeinden in Gewässer“, die im Jahr 1997 durch die Abwasserverordnung (AbwV, 2004) ersetzt wurde. Zunächst wurden als zu überwachende Größen die Parameter „Absetzbare Stoffe“, CSB und BSB₅ festgelegt.

Ein Robbensterben und ein massives Algenwachstum im Frühjahr 1988 in der Nord- und Ostsee waren der Anlass, bis zum Jahr 1995 eine deutliche Reduzierung der in die Flüsse eingeleiteten Stickstoff- und Phosphorfrachten anzustreben (ATV, 1997). Infolge dessen wurde übereinstimmend zu der europäischen Richtlinie über die Behandlung kommunalen Abwassers RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) auf Bundesebene die Abwasserverwaltungsvorschrift und das Abwasserabgabengesetz durch die Aufnahme der Parameter Stickstoff und Phosphor novelliert (ATV, 1997; IMHOFF, 1990).

Der Hauptgrund für die Elimination von Phosphor aus dem Abwasser ist demzufolge in seiner Eigenschaft als Nährstoff zu finden. Bei zu hohen Phosphorgehalten im Wasser besteht die Gefahr der Eutrophierung. Bei Gesamtposphorkonzentration von 45 µg/ L im Sommer bzw. 58 µg/ L im Frühjahr wird ein Gewässer bereits als schwach eutroph eingestuft. Bei einem oligotrophen Gewässer liegen diese Konzentrationen bei ≤ 8 µg/ L (im Sommer) bzw. ≤ 11 µg/ L (im Frühjahr) (BLONDZIK et al., 2006).

Bereits am 1.1.1987 trat das Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz – WRMG) in Kraft (WRMG, 1975), das in § 4 die Ermächtigungsgrundlage für die Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln (Phosphathöchstmengenverordnung – PHöchstMengV) enthält (PHöchstMengV, 1980). Die PHöchstMengV definiert Höchstmengen für Phosphorverbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln sowohl für die Verwendung im Haushalt als auch in Wäschereien, so dass seit Inkrafttreten bereits die Zulaufkraft zu den Kläranlagen verringert werden konnte. Die EU-Kommission führt derzeit gemäß Artikel 16 der Verordnung über Detergenzien eine Bewertung des Phosphat-einsatzes in Wasch- und Reinigungsmitteln im Hinblick auf eine schrittweise Einstellung ihrer Verwendung oder die Beschränkung auf spezielle Anwendungen durch (VO Nr. 648/2004/EG).

Die heute gültigen Grenzwerte für Phosphor und Stickstoff nach der EU-Richtlinie RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) und nach der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) sowie die in den einzelnen Größenklassen angeschlossenen Einwohnerwerte sind in Tabelle 2.1 dargestellt. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass unter dem Begriff Gesamtstickstoff bei der EU-Richtlinie RL 91/271/EWG anorganischer und organischer und bei der Abwasserverordnung nur der anorganische Stickstoff verstanden wird.

Nr.

Tabelle 2.1: Grenzwerte für Phosphor und Stickstoff der EU-Richtlinie RL 91/271/EWG (EU-RL, 2003) und der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) sowie in Deutschland angeschlossene Einwohnerwerte (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003) eingeteilt nach Größenklassen

Größenklassen	In Deutschland angeschlossene Einwohnerwerte		EU-Richtlinie RL 91/271/EWG		Abwasserverordnung	
	[Mio. E]	[%*]	P _{ges}	N _{ges}	P _{ges}	N _{ges}
			[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]
Größenklasse 1 (< 1.000 E)	1,278	1	-	-	-	-
Größenklasse 2 (1.000–5.000 E)	5,022	4	-	-	-	-
Größenklasse 3 (5.001–10.000 E)	5,123	4	-	-	-	-
Größenklasse 4 (10.001–100.000 E)	46,649	37	2	15	2	18
Größenklasse 5 (> 100.000 E)	68,109	54	1	10	1	13

* bezogen auf in Deutschland insgesamt angeschlossene Einwohnerwerte von 126,181 Mio. E

Anzumerken ist, dass die Anforderung der Abwasserverordnung bzgl. des Parameters Gesamtstickstoff für Anlagen der Größenklasse 5 erst mit ihrer 5. Novelle vom 2. Juli 2002 an geltendes EG-Recht angepasst wurde. In der Größenklasse 4 und 5 kann nach der EU-Richtlinie (EU-RL, 2003) statt der Konzentrationen von Gesamtstickstoff und Gesamtphosphor auch die prozentuale Mindestverringerung bezogen auf die Belastung des Zulaufs herangezogen werden. So muss der Gesamtphosphor in diesen beiden Größenklassen um mindestens 80 % und der Gesamtstickstoff um 70 bis 80 % verringert werden. Laut Abwasserverordnung (AbwV, 2004) kann in der wasserrechtlichen Zulassung für den Parameter Gesamtstickstoff eine höhere

Konzentration bis zu 25 mg/ L zugelassen werden, wenn die Mindestverminderung der Gesamtstickstofffracht bezogen auf den Zulauf 70 % beträgt.

2.2 Phosphorressourcen und -verbrauch

Bereits 1972 veröffentlichten MEADOWS et al. (1972) ihre Studie „Die Grenzen des Wachstums“ zur Zukunft der Weltwirtschaft, die zuletzt im Jahr 2004 als „Grenzen des Wachstums – Das 30-Jahre-Update“ fortgeschrieben wurde (MEADOWS et al., 2006). In dem kontrovers diskutierten Werk konkludieren die Autoren u. a., dass seit 1980 die Rohstoffe der Erde im Übermaß genutzt werden. Die drohenden gravierenden ökologischen Auswirkungen können nur durch eine drastische Reduktion des Ressourcenverbrauches vermindert und so der Kollaps des Ökosystems verhindert werden. Zentrale Bedeutung erlangt daher die Kreislaufschließung von Rohstoffflüssen, um so die weltweiten Reserven zu schonen.

In jüngster Vergangenheit gerieten Phosphorressourcen und -verbrauch zunehmend in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses (u. a. SEYHAN, 2006) da Phosphor mittlerweile als Mangelressource einzustufen ist. Im Jahre 2000 betragen die weltweiten Phosphatreserven 11,5 Mrd. Mg Phosphaterz. Die abbauwürdigen Reserven können mit den Vorräten gleichgesetzt werden. Die Kosten für den Abbau dieser Erze betragen weniger als 40 US-\$/Mg. Neben den Reserven unterscheidet man des Weiteren zwischen der „Reserve base“ und den „Ressourcen“. Die Reserve base sind nachgewiesene Phosphaterzvorkommen, die aber derzeit aus technischen oder aus wirtschaftlichen Gründen nicht abgebaut werden können. Sie betragen 35,67 Mrd. Mg Phosphaterz. Unter Ressourcen versteht man nicht nachgewiesene Phosphaterzvorkommen in der Erdkruste mit ca. 94 Mrd. Mg Phosphaterz und Vorkommen im Boden der Tiefsee mit ca. 900 Mrd. Mg Phosphaterz (WAGNER, M., 2005).

Die Unterschiede zwischen Reserven, Reserve base und Ressourcen und die jeweiligen Phosphaterzmengen sind in Bild 2.1 dargestellt.

Phosphat: Unterschied zwischen Ressourcen, Reserven und Krusteninhalt

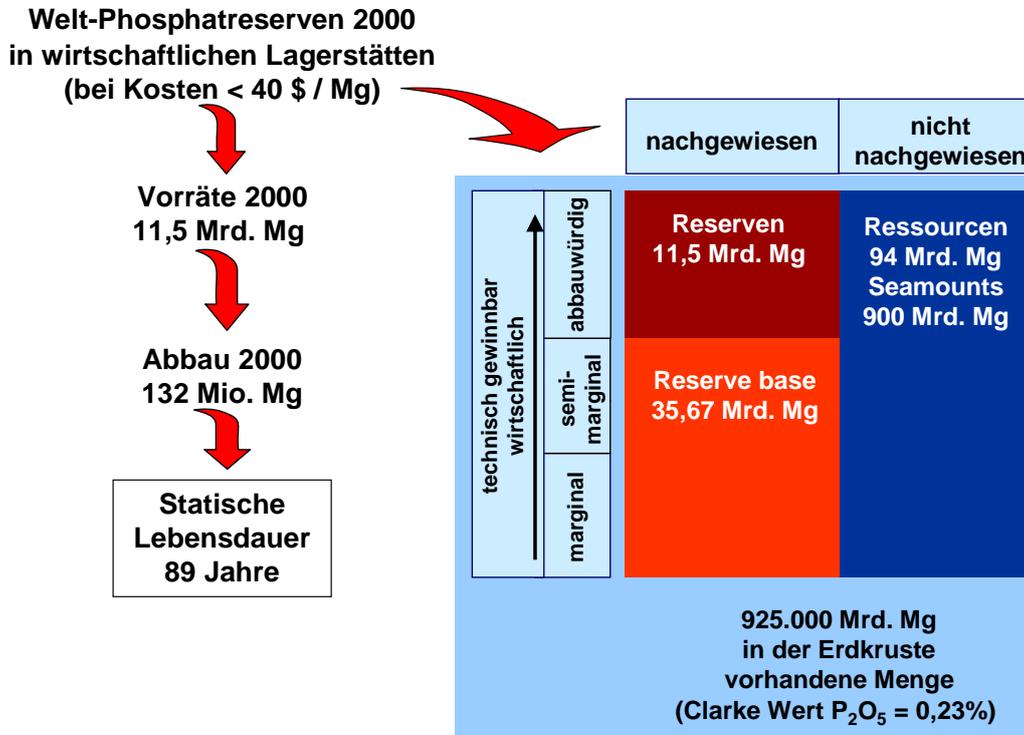


Bild 2.1: Unterschied zwischen Phosphat-Ressourcen, -Reserven und -Krusteninhalt (WAGNER, M., 2004)

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. Um den weltweiten Bedarf an Phosphor zu decken, werden jährlich ca. 130 Mio. Mg Phosphatgestein (40 Mio. Mg P_2O_5 bzw. 17,5 Mio. Mg P) gewonnen (WAGNER, M., 2005). Die Produktion konzentriert sich aufgrund der geologischen Bedingungen nur auf wenige Staaten (Bild 2.2).

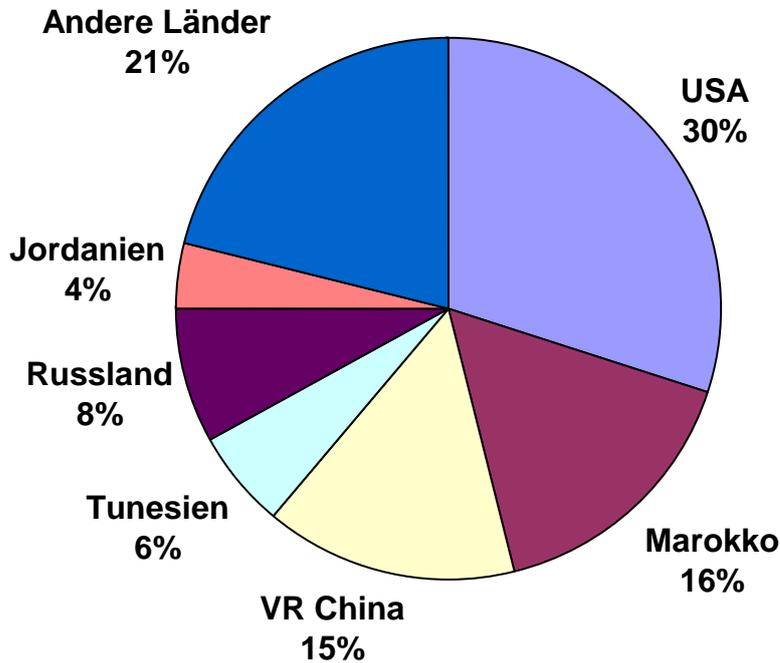


Bild 2.2: Weltproduktion von Rohphosphat nach Förderländern im Jahr 2002 (WAGNER, M., 2005)

75 % des Rohphosphates werden in nur fünf Ländern abgebaut. Der größte Produzent sind die USA mit 30 %, gefolgt von Marokko mit 16 % und der VR China mit 15 % (WAGNER, M., 2005).

Betrachtet man die weltweite Verteilung der Phosphatvorräte nach Ländern im Jahr 2002 (Bild 2.3), so wird deutlich, dass Marokko mit 47 % die größten Phosphatvorräte besitzt, gefolgt von Südafrika (12 %), der VR China und den USA (jeweils 8 %) sowie Jordanien (7 %) (WAGNER, M., 2005).

Deutschland besitzt keine Phosphaterzlagerstätten und ist daher auf den Import von Phosphaten angewiesen.

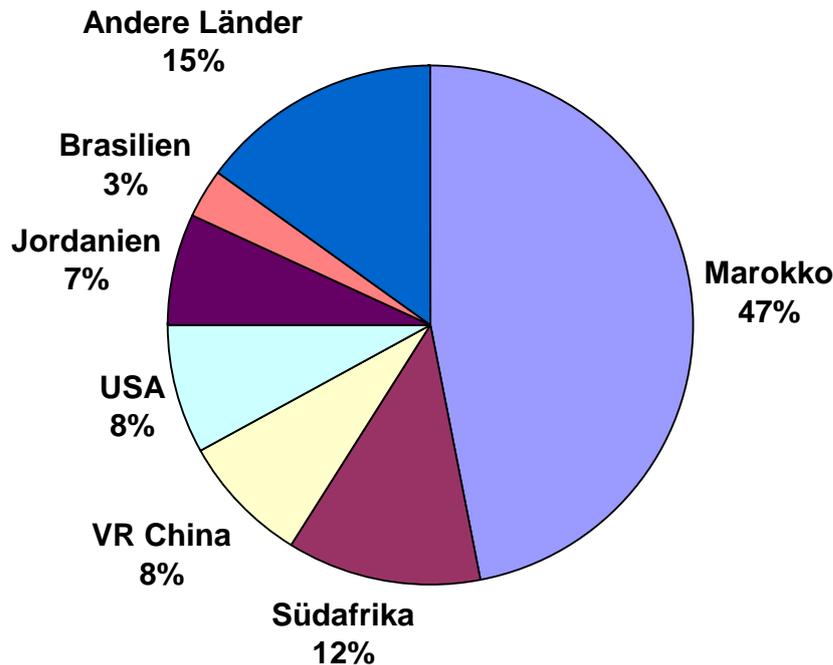


Bild 2.3: Weltweite Verteilung der Phosphatvorräte nach Ländern im Jahr 2002 (WAGNER, M., 2005)

Die statische Lebensdauer oder Reichweite der Rohphosphatvorräte, die sich aus dem Quotienten der derzeitigen Reserven und der aktuellen Jahresförderung ergibt, ist seit einigen Jahren relativ konstant und beträgt derzeit 89 Jahre (Bild 2.1). Dies ist zurückzuführen auf die Durchlässigkeit der Grenzen zwischen Vorräten und Reserven, denn diese unterliegen einer Vielzahl externer Einflüsse wie z. B. der Summe aller Explorationsbemühungen, dem technischen Fortschritt und dem aktuellen Preisniveau (WAGNER, M., 2005).

Für den Bereich der Düngeindustrie, in der weltweit ca. 80 % des produzierten Phosphors benötigt werden, existieren keine Phosphatsubstitute, die einen Einsatz von Rohphosphaten verzichtbar machen würden. Daher kommt einer Kreislaufführung des Phosphors eine wachsende Bedeutung zu.

In Deutschland werden ca. 85 % der Phosphate in der Düngemittelindustrie genutzt. Bei der langzeitlichen Betrachtung des Absatzes von mineralischen

Düngemitteln ergibt sich für die Nährstoffe Phosphat und Kali ein Absatzrückgang, jedoch für Kalk und Stickstoff eine Zunahme (Bild 2.4).

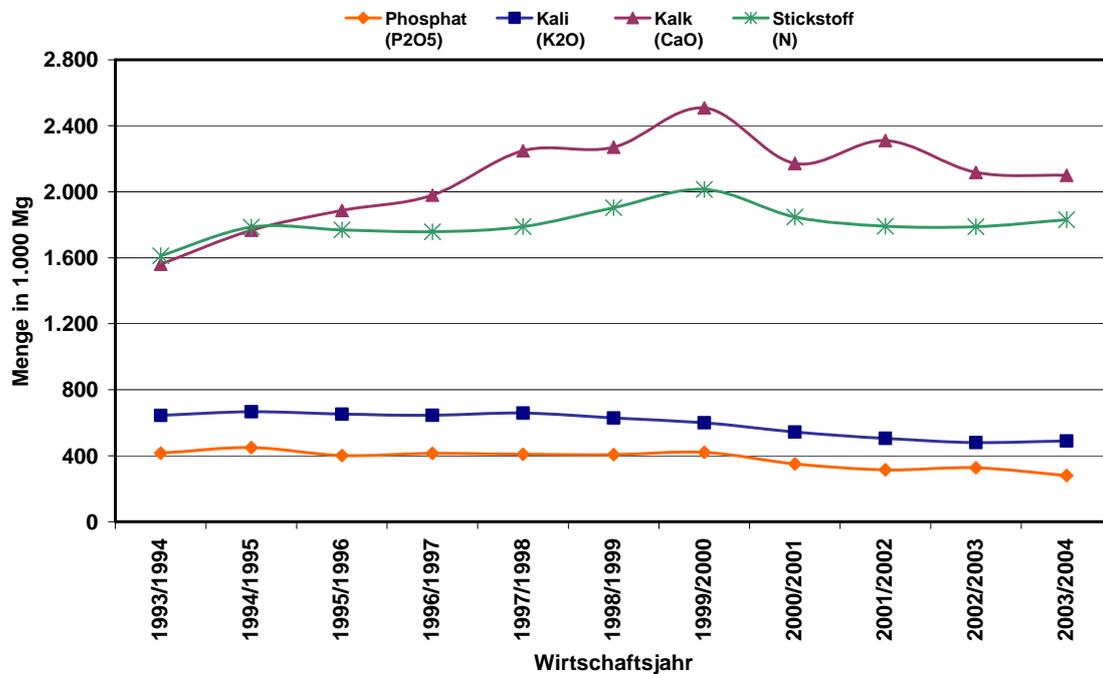


Bild 2.4: Inlandsabsatz von mineralischen Düngemitteln in Deutschland (BMVEL, 2003; STATISTISCHES BUNDESAMT, 2004)

Im Wirtschaftsjahr 1993/ 1994 betrug der Düngemittelabsatz bezüglich des Nährstoffs Phosphat (P₂O₅) 0,42 Mio. Mg (BMVEL, 2003) und reduzierte sich bis zum Wirtschaftsjahr 2003/ 2004 um 33 % auf 0,28 Mio. Mg P₂O₅ (0,122 Mio. Mg P) (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2004).

Zur Gewinnung von Sekundärphosphaten und somit zur Kreislaufführung von Phosphor eignen sich vor allen Dingen folgende Stoffströme:

- Stoffströme bei der kommunalen Abwasserbehandlung (Abwasser, Klärschlamm, Prozesswässer der Klärschlammbehandlung),
- Klärschlammaschen aus Monoverbrennungsanlagen,
- Wirtschaftsdünger, insbesondere Gülle sowie
- tierische Nebenprodukte (Tier- und Fleischknochenmehl).

2.3 Sekundärphosphat-Potentiale bei der kommunalen Abwasserbehandlung

Die Nutzung von Abwasser bzw. Klärschlamm als Phosphorressource wird seit einigen Jahren verstärkt wissenschaftlich untersucht. Für Deutschland errechnet sich eine Gesamtphosphatfracht im kommunalen Abwasser von 54.750 Mg P/a unter Annahme von 75 Mio. angeschlossenen Einwohnern und einer spezifischen Fracht von 2 g P/(E•d). Der Anteil der menschlichen Ausscheidungen an der gesamten Phosphatfracht betrug im Jahr 2000 etwa 75 % (50 – 65 % davon aus Urin, der Rest aus Fäzes) (WAVE, 2003). Durch indirekt-einleitende Industriebetriebe gelangen etwa 18.250 Mg P/a unter der Annahme von 1 g P/(EGW•d) und 50 Mio. EGW in kommunale Kläranlagen, so dass sich die Gesamtphosphorfracht auf 73.000 Mg P/a erhöht (PINNEKAMP, 2003).

Je nach Verfahren der Phosphorelimination stehen im Abwasser ca. 15 bis 50 % der Phosphorzulaufmenge einem Recycling zur Verfügung (PINNEKAMP et al., 2005). Mit dem Verfahren der Nachfällung können maximal 0,8 g P/(E•d) oder 42 % der Phosphor-Zulaufmenge einem Recycling zugeführt werden (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.1, 2003). Dabei ist verfahrenstechnisch zu berücksichtigen, dass auf eine Metallsalzfällung in der Abwasserreinigungsanlage gänzlich verzichtet werden muss. Einsetzbare Fällmittel für die Phosphorrückgewinnungseinheit, die eine landwirtschaftliche Nutzung des Fällproduktes ermöglichen, sind beispielsweise Magnesiumverbindungen (HERBST et al., 2005).

Bezogen auf eine für die Anlagentechnik zur Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser erforderliche Ausbaugröße von > 50.000 E ergibt sich auf Basis der Angaben des statistischen Bundesamtes eine Gesamtanschlussgröße für Deutschland von ca. 85 Mio. E und mit einer spezifischen Phosphorfracht von 1,6 g P/(E•d) die in Tabelle 2.2 angegebene Recyclingmenge von 21.000 Mg P/a (PINNEKAMP et al., 2004a; STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003).

Tabelle 2.2: Phosphorrecyclingpotentiale in Abwasser, Klärschlamm und -asche für Deutschland

Stoffstrom	einzusetzende Verfahren	Recyclingpotential		Bemerkungen
		[% P _{Zu}]	[Mg P/a]	
Abwasser	Nachfällung (NaAl, MgO, MgCl ₂)	42	21.000	erf. Ausbaugröße > 50.000 E; keine P-Elimination im vorgelagerten Prozess
Faulschlamm	Laugung + Fällung	40	24.500	erf. Ausbaugröße > 20.000 E derzeit nur Laborkenntnisse; komplexe Verfahrenstechnik, keine Anforderungen an die vorgelagerte Abwasserreinigung
Prozesswässer der Schlammbehandlung	Rücklösung + Fällung	40	24.500	erf. Ausbaugröße > 20.000 E biologische P-Elimination; Metallsalzfällung nur als Sicherheitsfällung
Klärschlamm- asche	Laugung + Fällung	90	54.000	85 % des Gesamtanfalls in Monoverbrennungsanlagen Anwendung für wenige zentrale große Anlagen; aufwendige Verfahrenstechnik

Wird als Einsatzstelle der Phosphorrückgewinnung der Klärschlamm bzw. die Klärschlamm- asche gewählt, sind in Abhängigkeit vom Rückgewinnungsverfahren zwischen 30 und 90 % der Phosphorzuladung der Kläranlage recycelbar.

Verfahren, die die Rücklösung von Phosphaten aus den Faulschlämmen ermöglichen, weisen einen theoretischen Rücklösegrad von ca. 90 % der Phosphorzuladung zur Kläranlage auf (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.1, 2003). Wie Versuche im Labormaßstab gezeigt haben, können aber tatsächlich nur ca. 30 bis 50 % des im Schlamm enthaltenen Phosphors als Sekundärrohstoff zurückgeführt werden (GETHKE et al., 2005). Zur Abschätzung der

Faulschlammengen und zur Ermittlung des Phosphorrecyclingpotentials aus Faulschlamm in Deutschland (Tabelle 2.2) kann auf Basis der Angaben des statistischen Bundesamtes angenommen werden, dass jede Kläranlage mit einer Anschlussgröße von > 20.000 E eine Faulung besitzt, da die Anzahl der Faulungsanlagen um einen Faktor von > 2 über der Anzahl der Kläranlagen der Größenklasse > 20.000 E liegt ⁽¹⁾(STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003). Darauf basierend kann die rückgewinnbare Phosphormenge aus Faulschlamm mit 24.500 Mg P/a bei einer Gesamtanschlussgröße für Deutschland von ca. 105 Mio. E und einer spezifischen Phosphorfracht von $1,6$ g P/(E·d) abgeschätzt werden (Tabelle 2.2), (PINNEKAMP et al., 2004a; STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003).

Ein am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen entwickeltes Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung – welches Gegenstand dieses Forschungsberichtes ist – eröffnet unter Einsatz sehr geringer technischer Aufwendungen ein Rückgewinnungspotential von ca. 40 % der der Kläranlage zufließenden Phosphorfracht. Unter den zuvor genannten Annahmen zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm ergibt sich das in Tabelle 2.2 dargestellte Potential von 24.500 Mg P/a. Die hierfür erforderliche Verfahrenstechnik ist dezentral auf den Anlagen zu installieren.

Bei der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche sind die größten Potentiale vorhanden, die jedoch mit einem hohen Maß an verfahrenstechnischem Aufwand nur aus Klärschlammaschen von Monoverbrennungsanlagen zurückgewonnen werden können (SCHAUM, 2004; PINNEKAMP et al., 2005).

Im Mittel fallen jährlich ca. $2,2$ Mio. Mg TS Klärschlamm an, von denen im Jahr 2002 ca. 380.000 Mg TS in 17 kommunalen Monoverbrennungsanlagen

¹ Ca. 3.351 Kläranlagen mit Anaerobanlagen in Deutschland (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003); Ca. 1.397 Kläranlagen > 20.000 E mit einer Gesamtanschlussgröße von ca. 105 Mio. Einwohnern (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003)

entsorgt wurden (HANßEN, 2005). Diese Anlagen haben derzeit eine genehmigte Kapazität von ca. 550.000 Mg TS (HANßEN, 2005). Die Anlagenauslastung liegt somit bei ca. 69 %.

Für ein Szenario der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche lassen sich folgende Rahmenbedingungen definieren:

- 85 % des Klärschlammes werden in Monoverbrennungsanlagen behandelt,
- der Glührückstand des stabilisierten Schlammes beträgt 52 % (LOLL und GLASENAPP, 2003),
- der Phosphorgehalt der Asche beträgt 6,2 % (WIEBUSCH und SEYFRIED, 1998) und
- die maximale Recyclingquote beträgt 90 %.

Darauf basierend kann die recycelfähige Phosphormenge aus Klärschlammaschen mit ca. 54.000 Mg P/a abgeschätzt werden (Tabelle 2.2).

Betrachtet man die genannten Stoffströme zur Phosphorrückgewinnung und vergleicht die rückgewinnbaren Mengen mit den im Jahr 2003/ 2004 in Deutschland in der Düngemittelindustrie eingesetzten Rohphosphaten von ca. 122.000 Mg P (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2004), ergeben sich die in Tabelle 2.3 dargestellten quantitativen Recycling- und prozentualen Substitutionspotentiale.

Tabelle 2.3: Phosphorrecycling- und Substitutionspotentiale verschiedener Stoffströme bei der kommunalen Abwasserbehandlung

Stoffstrom	Recyclingpotential [Mg P/a]	Substitutionspotential [%]
Abwasser	21.000	17
Faulschlamm	24.500	20
Prozesswässer der Schlammbehandlung	24.500	20
Klärschlammasche	54.000	44

TEIL A: Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen

3 Verfahren zur Phosphorelimination

3.1 Chemische Phosphorelimination

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

Die chemische Fällung von Phosphor beinhaltet fünf Verfahrensschritte (A 202, 2004):

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

Aus wirtschaftlichen Gründen werden zur Fällung Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} und Ca^{2+} eingesetzt. Der Einsatz von Fe^{2+} ist nur dann erfolgreich, wenn es in stark sauerstoffhaltigem Wasser durch Oxidationsprozesse zu Fe^{3+} umgewandelt wird. In Tabelle 3.1 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 (Cl^- oder SO_4^{2-}) gelangen ins Wasser, die zu einer Aufsalzung im tolerierbaren Bereich führen. 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).

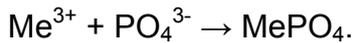
Tabelle 3.1: Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen (A 202, 2004; verändert)

Produktbezeichnung	Chemische Formel	Typische Lieferform	Wirksames Kation	Wirksubstanzgehalt [g/kg]
Aluminiumchlorid	AlCl_3	Lösung	Al^{3+}	58-60
Aluminium-Eisen(III)-Chlorid	$\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$	Lösung	$\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$	19/ 10
Aluminiumsulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Granulat oder Lösung	Al^{3+}	40 oder 24
Aluminium-Eisen(III)-Sulfat	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Granulat	$\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$	82/ 10
Eisen(II)-Chlorid	FeCl_2	Lösung	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	86-90
Eisen(III)-Chlorid	FeCl_3	Lösung	Fe^{3+}	135-138
Eisen(III)-Chloridsulfat	FeClSO_4	Lösung	Fe^{3+}	123
Eisen(II)-Sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Restfeuchtes (Grün-)Salz	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	178-195
Eisen(II)-Sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Granulat	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	195
Eisen(III)-Sulfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Lösung	Fe^{3+}	118
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Pulver	Ca^{2+}	376
Natriumaluminat	$\text{NaAl}(\text{OH})_4$	Lösung	Al^{3+}	62-105
Polyaluminium-(Hydroxid)-Chlorid	$[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n$	Lösung	Al^{3+}	70-90
Polyaluminium-(Hydroxid)-Chlorid-Sulfat	$\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z(\text{SO}_4)_k$	Lösung	Al^{3+}	52-90
Polyaluminium-Eisen(III)-Chlorid	$[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n + \text{FeCl}_3$	Lösung	$\text{Al}^{3+} / \text{Fe}^{3+}$	59/ 6-15

Der Fällmittelbedarf bei Metallsalzen wird beeinflusst durch die Dosierstelle und die Höhe des Überwachungswertes. Weitere Einflussfaktoren sind die Phosphatfracht des Abwassers, wobei die Bindungsform 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 chemische Reaktion der Phosphatentfernung mittels Fällung durch Metallsalze lautet:



Fe^{3+} und Al^{3+} verhalten sich als Fällmittel ähnlich. Unterschiedlich ist der für die Fällung optimale pH-Wert. Beim Einsatz von Aluminium liegt dieser ca. eine Einheit höher als bei Eisen, d. h. die geringste Löslichkeit von AlPO_4 liegt im pH-Bereich von $\text{pH} = 6,0$ bis $\text{pH} = 7,0$ und die von 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. Das Löslichkeitsprodukt der Calciumphosphate ist in der Regel überschritten, die spontane Fällung unterbleibt jedoch aufgrund kinetischer Hemmnisse. 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 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 noch weitere konkurrierende Reaktionen auf. Die Wesentlichen sind:

- 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 Vorfällung, Simultanfällung und Nachfällung unterschieden (Bild 3.1).

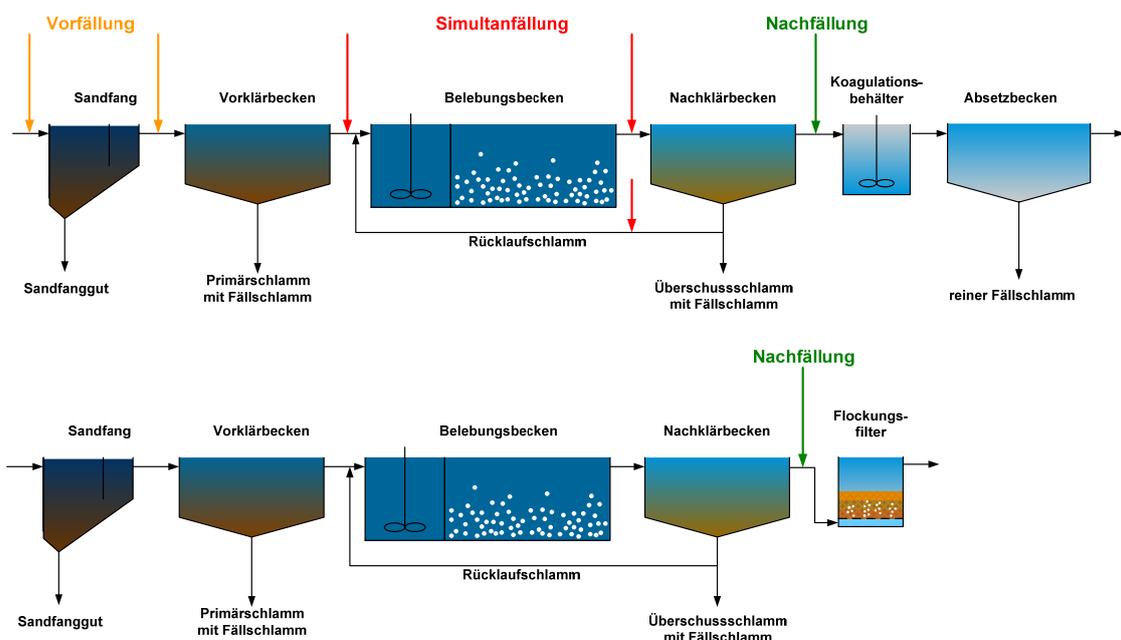


Bild 3.1: Fällungsverfahren

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 abgetrennt. 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[®], 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 im Einlauf der nachgeschalteten Trennstelle. Die Einmischung erfolgt im Gerinne mit entsprechenden Einbauten oder in getrennten Flockungsbecken. Die Flocken werden entweder in einem Absetzbecken durch Sedimentation oder durch Flotation abgeschieden. Bei besonders niedrigen Überwachungswerten, z. B. für den Parameter Phosphor, kann ein Filter nachgeschaltet werden (FOCON[®], 1991; A 202, 2004). Das Verfahren der Nachfällung wird kaum genutzt, da eine zusätzliche Prozesseinheit (Flockungsreaktor und Sedimentationsbecken) benötigt wird.

Die Flockungsfiltration (FF) basiert analog auf dem Prinzip der Reaktion zwischen den Kationen eines Fällmittels und den im Wasser befindlichen Phosphatanionen. Die Flockungsfiltration kann als zweite Stufe zur Phosphorelimination genutzt werden. Im Anschluss an die Nachklärung wird im Zulauf des Flockungsfilters ein Fällmittel in das Abwasser eingemischt. Die eigentliche Flockung und die Abscheidung der Flocken finden auf dem Filter statt. Die Flockenbildung wird durch die Mischvorgänge bei der Durchströmung des Filterbetts gefördert (FOCON[®], 1991, A 202, 2004).

Die Flockungsfiltration arbeitet zuverlässig. Betriebstechnische Probleme können durch die Verstopfung des Filtermediums sowie die unzureichende Reinigung bei großtechnischen Flächenfiltern auftreten. Bei der Raumfiltration

muss darauf geachtet werden, dass das Filtermaterial nicht verklumpt oder verblockt (SANZ CHÁVEZ, 1999).

3.2 Vermehrte biologische Phosphorelimination

3.2.1 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.

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 Phosphatmangelperiode 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. Sie lassen sich anreichern, in dem 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- β -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 3.2).

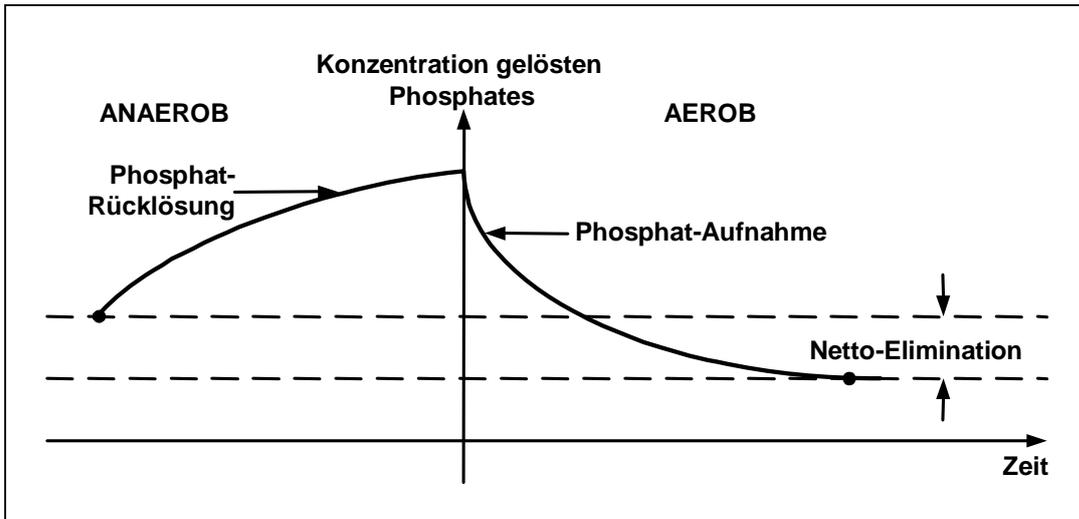


Bild 3.2: Biologische Phosphorelimination aus dem Abwasser (nach FOCON[®], 1991)

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.

Durch die vermehrte biologische Phosphorelimination lassen sich die Phosphate nicht vollständig aus dem Abwasser entfernen. Es ist nur möglich, Phosphat im Schlamm anzureichern und mit dem Überschussschlamm aus dem Abwasserstrom zu entfernen.

3.2.2 Beschreibung der klassischen Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination

Die Einordnung der Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination geschieht nach Lage des Anaerob-Beckens und hinsichtlich der Denitrifikation. Bei Einsatz des Hauptstromverfahrens 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 Denitrifikation, mit Denitrifikation, mit teilweiser Denitrifikation und mit Rücklaufschlamm-Denitrifikation.

Bezüglich der im Folgenden im Detail beschriebenen Verfahren ist zu bemerken, dass diese in Deutschland in leicht abgewandelten Formen zum Einsatz kommen. Einen allgemeinen Überblick über die Einsatzhäufigkeit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination auf Kläranlagen der Größenklasse 5 (> 100.000 E) gibt die in Kapitel 4 ausgewertete Umfrage. Nach Betrachtung der im Ausland eingesetzten Verfahren und Vergleich mit deutschen Anlagen ist festzuhalten, dass die Anlagen zum Teil nach dem Bardenpho-Verfahren, dem modifizierten UTC-Verfahren und dem A²/O-Prozess betrieben werden.

3.2.3 Bardenpho-Verfahren

Das Bardenpho-Verfahren zeichnet sich durch die Abfolge von zwei Denitrifikations- und Nitrifikationsstufen aus (Bild 3.3). Im vorgeschalteten anaerob betriebenen Becken werden Zulauf und Rücklaufschlamm gemischt. Ein Nitrateintrag 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. Das Bardenpho-Verfahren erreicht derzeit die beste Phosphorelimination im Vergleich zu den im Folgenden genannten Verfahren und wird üblicherweise mit einer sehr niedrigen Belastung betrieben (MATSCHÉ, 1989; FOCON[®], 1991).

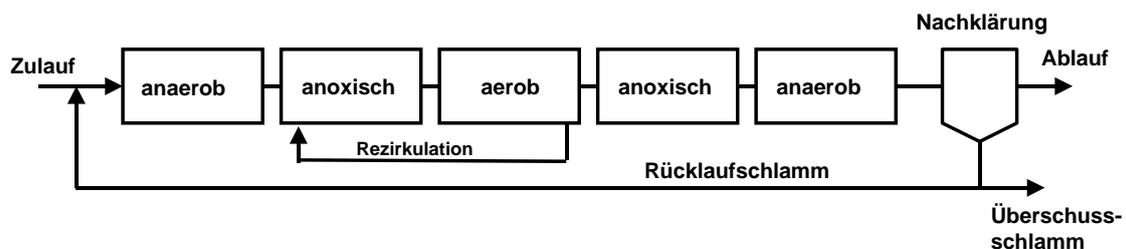


Bild 3.3: Verfahrensschema des Bardenpho-Verfahrens (BRETT et al., 1997)

3.2.4 Phoredox-Verfahren

Das Phoredox-Verfahren beinhaltet eine vollständige Denitrifikation. Es besteht aus einer Folge von drei Becken (Bild 3.4). 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 (MATSCHÉ, 1989; FOCON[®], 1991). Das Verfahren hat aufgrund der nicht immer vollständigen Denitrifikation für Deutschland keine Bedeutung.

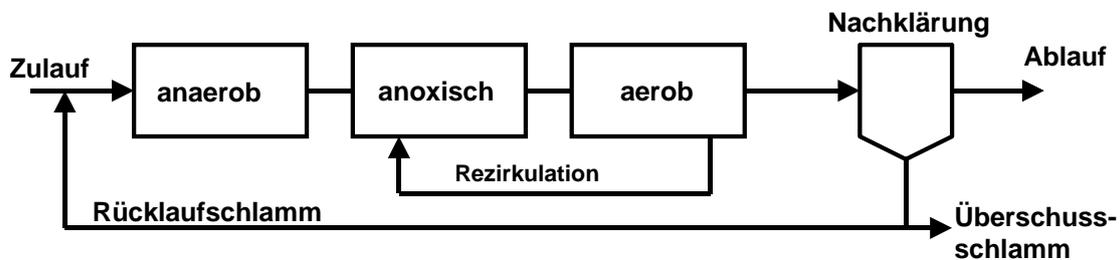


Bild 3.4: Verfahrensschema des Phoredox-Verfahrens (BRETT et al., 1997)

3.2.5 Johannesburg (JHB)-Verfahren

Das JHB-Verfahren ist eine Erweiterung des Phoredox-Verfahrens um ein Denitrifikationsbecken im Rücklaufschlammstrom zum Anaerobbecken (Bild 3.5). 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[®], 1991). Mit diesem Verfahren wird die Kläranlage Johannesburg betrieben (MATSCHÉ, 1989).

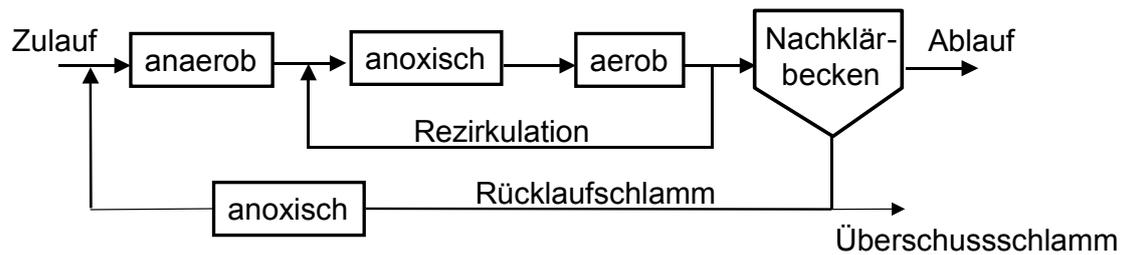


Bild 3.5: Verfahrensschema des JHB-Verfahrens (MATSCHE, 1989)

3.2.6 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 3.6). Dem ersten der beiden Denitrifikationsbecken wird nur 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, 1989; FOCON[®], 1991).

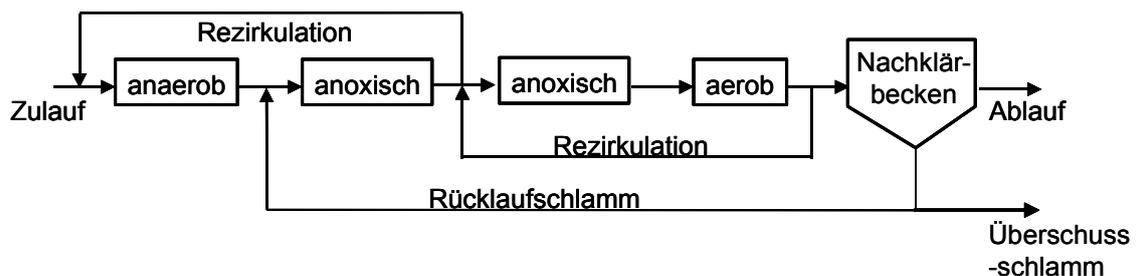


Bild 3.6: Verfahrensschema des modifizierten UCT-Verfahrens (MATSCHE, 1989)

3.2.7 A/O-Prozess

Im A/O-Prozess wird eine biologische Phosphorelimination ohne vollständige Nitrifikation bzw. Denitrifikation angestrebt. Die Beckenfolge besteht lediglich aus einem anaeroben Becken und einem nachgeschalteten Aerobbecken (Bild 3.7). Die Becken sind als Kaskaden gebaut (MATSCHÉ, 1989, FOCON[®], 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 dem Stand der Technik.

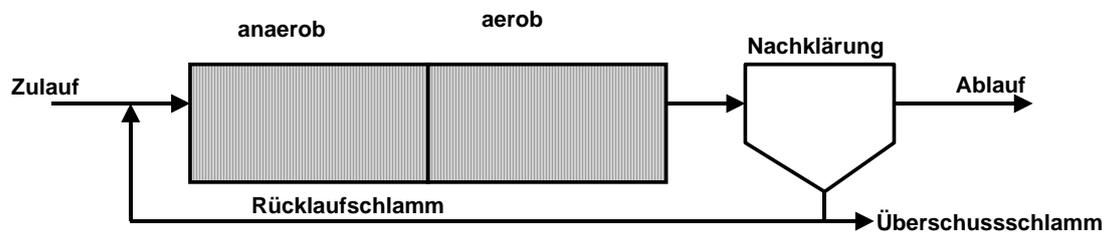


Bild 3.7: Verfahrensschema des A/O-Prozesses (BRETT et al., 1997)

3.2.8 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 beim A²/O-Prozess als Kaskaden ausgeführt sind (Bild 3.8). In den USA und in Brasilien werden einige Anlagen nach diesem Verfahren betrieben (MATSCHÉ, 1989).

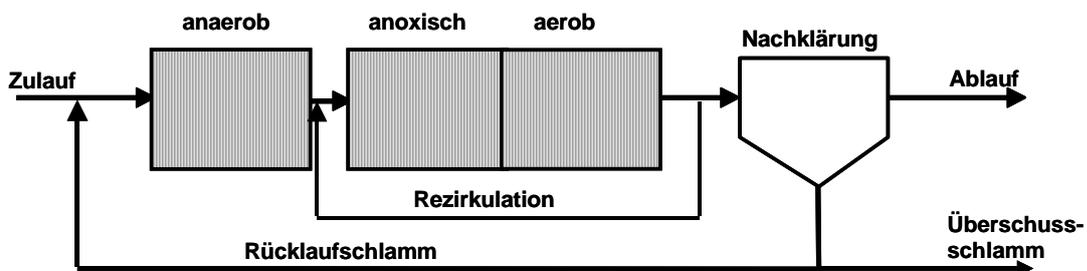


Bild 3.8: Verfahrensschema des A²/O-Prozesses (MATSCHÉ, 1989)

3.2.9 Biotenipho-Verfahren

Beim Biotenipho-Verfahren werden zwei Umlaufbecken wechselweise mit Abwasser beschickt (Bild 3.9). 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).

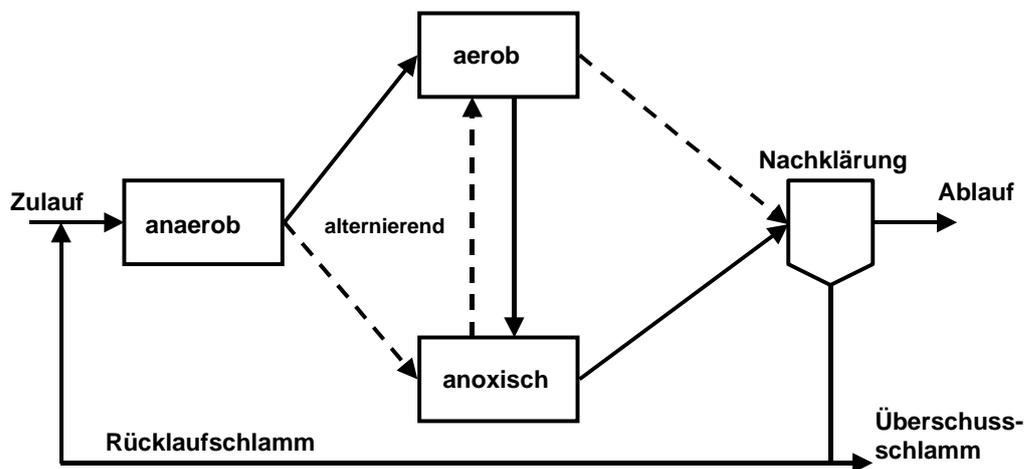


Bild 3.9: Verfahrensschema des Biotenipho-Verfahrens (BRETT et al., 1997)

3.2.10 Extended Anaerobic Sludge Contact (EASC)-Verfahren

Um die anaerobe Umsetzung zu intensivieren, ist das vorgeschaltete Anaerobbecken im EASC-Verfahren als Absetzbecken ausgeführt (Bild 3.10). 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 (MATSCHE, 1989).

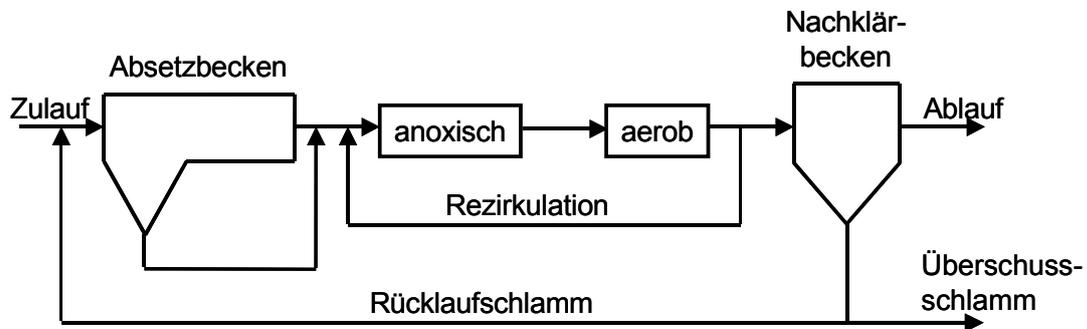


Bild 3.10: Verfahrensschema des EASC-Verfahrens (MATSCHE, 1989)

4 Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen

4.1 Vorgehensweise der Datenerhebung

Die vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen im Jahr 2004 durchgeführte Studie „Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Machbarkeit in NRW und Untersuchungen zu zentralen und dezentralen Verfahren“ kommt zu dem Ergebnis, dass eine Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm derzeit erst ab einer Ausbaugröße der Kläranlage von größer 100.000 E (Größenklasse 5 nach Abwasserverordnung) wirtschaftlich sinnvoll erscheint (PINNEKAMP et al., 2004). Unter diesem Aspekt wurde vom ISA und dem Umweltbundesamt (UBA) eine bundesweite Erhebung bezüglich des derzeitigen Standes der Phosphorelimination bei Kläranlagen der Größenklasse 5 durchgeführt. Neben den eingesetzten Verfahren zur P-Elimination wurde abgefragt, ob die örtlichen und betriebstechnischen Gegebenheiten der Kläranlagen den Einsatz anderer Verfahren ermöglichen. Basierend auf diesen Ergebnissen werden Maßnahmen zur Integration von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ohne aufwändige Umbaumaßnahmen in vorhandene Klärtechniken erarbeitet.

Der Umfragebogen, der in Zusammenarbeit vom ISA und UBA erstellt wurde, ist in Bild 4.1 dargestellt.



**Institut für Siedlungswasserwirtschaft
der RWTH Aachen**

Sachbearbeiter:
Dipl.-Ing. Sandra Goebel
Tel.: 0241 / 80 26160

FAX: 0241 – 80 22 5 22

Auskunft bei Fragen erteilt Frau/ Herr

Telefon:

Informationen zur Kläranlage				Phosphorelimination							
Bundesland	Anlagenkennziffer (Land)	Name der Kläranlage/ Betreiber	Ausbaugröße (EW)	Anschlussgröße (EW)	P _{ges} Überwachungswert (mg/l)	biologisch		chemisch			
						HS	NS	VF	SF	NF	FF
						möglich					
						eingesetzt					
						möglich					
						eingesetzt					
						möglich					
						eingesetzt					
						möglich					
						eingesetzt					

HS = Hauptstrom, NS = Nebenstrom, VF = Vorfällung, SF = Simultanfällung, NF = Nachfällung, FF = Flockungsfiltration

Bild 4.1: Umfragebogen

Neben den allgemeinen Informationen zum Standort der Kläranlage, deren Ausbau- bzw. Anschlussgröße sowie dem Überwachungswert für den Gesamtphosphorgehalt wurde nach den eingesetzten Verfahren zur biologischen und chemischen Phosphorelimination gefragt. Es wurden abgefragt:

- der derzeitige Einsatz einer vermehrten biologischen P-Elimination im Hauptstrom bzw. Nebenstrom (vgl. Kapitel 3.2) sowie
- der Einsatz der chemischen Fällung als Vor-, Simultan und Nachfällung sowie der Einsatz einer Flockungsfiltration (vgl. Kapitel 3.1).

Des Weiteren wurden zusätzliche verfahrenstechnische Möglichkeiten zur biologischen und chemischen P-Elimination abgefragt.

4.2 Auswertung der Umfrage

4.2.1 Hinweise zur Auswertung

In Deutschland werden 268 Kläranlagen der Größenklasse 5 (> 100.000 E) mit einer Gesamtausbaugröße von 83.895.000 E betrieben (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003). Von den angeschriebenen Kläranlagen sendeten 182 einen ausgefüllten Fragebogen zurück. Die Rücklaufquote betrug ca. 68 % und ließ eine repräsentative Ergebnisdarstellung bezüglich der bundesweit eingesetzten und möglichen Verfahren zur Phosphorelimination auf Kläranlagen der Größenklasse 5 zu.

Die erfassten 182 Kläranlagen haben insgesamt eine Ausbaugröße von 61.064.220 E, was einem prozentualen Anteil an der Gesamtausbaugröße der Kläranlagen der Größenklasse 5 von ca. 73 % entspricht. Es lässt sich folglich festhalten, dass durch die Umfrage im Wesentlichen die sehr großen Anlagen erfasst worden sind. Die tatsächliche Anschlussgröße wird bei der Auswertung nicht betrachtet, da mögliche Fehlerquellen bei der messtechnischen Ermittlung der Anschlussgröße auftreten können und diesbezüglich keine gesicherte Ergebnisdarstellung zulassen.

Zur Auswertung der Umfragebögen wurden die Angaben auf ihre Plausibilität hin überprüft. Bei offensichtlichen Fehlern oder Unklarheiten wurden diese durch Rückfragen beseitigt. Die Eingabe der Daten erfolgte in eine Datenbank, wo sie kontrolliert, korrigiert und statistisch ausgewertet wurden. Die Ergebnisse sind in tabellarischer und grafischer Form dargestellt.

4.2.2 Ergebnisse

Aufgrund der Siedlungsstrukturen weisen die einzelnen Bundesländer unterschiedliche Bevölkerungsdichten und als Folge daraus einen unterschiedlichen Bedarf an Kläranlagen auf.

Aus der Tabelle 4.1 geht hervor, dass Nordrhein-Westfalen (NRW) mit 18,05 Mio. E das am stärksten besiedelte Bundesland ist; 97,0 % der Bevölkerung sind an eine öffentliche Abwasserreinigungsanlage angeschlossen. Des Weiteren verfügt NRW über eine Gesamtausbaugröße der Kläranlagen von 40,70 Mio. E und bundesweit befinden sich dort die meisten Kläranlagen der Größenklasse 5 (Bild 4.3). Von den 182 ausgewerteten Kläranlagen liegen 65 in NRW. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von 35,7 %. Bezogen auf die Gesamtausbaugröße der Kläranlagen in NRW von 40,70 Mio. E konnten 53,0 % ausgewertet werden (21,56 Mio. E). Im Vergleich zu der Gesamtausbaugröße der 182 Kläranlagen mit 61,06 Mio. E weist NRW einen prozentualen Anteil von 35,3 % auf (Bild 4.2).

Tabelle 4.1: Bevölkerung und Anschlussgrad an Kläranlagen sowie Ausbaugröße der Kläranlagen der Größenklasse 5 in den einzelnen Bundesländern (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2003)

Bundesland		Bevölkerung insgesamt	Anschluss grad an Kläranlagen	Ausbau- größe insgesamt	Ausbaugröße der erfassten Kläranlagen > 100.000 E (GK 5)	prozentualer Anteil der erfassten Ausbaugröße an der Ausbaugröße insgesamt
		[E]	[%]	[E]	[E]	[%]
Baden- Württemberg	BW	10.600.906	99	21.413.000	7.796.200	36,4
Bayern	BY	12.329.714	94	27.125.000	8.290.000	30,6
Berlin	B	3.388.434	98	2.200.000	1.600.000	72,7
Brandenburg	BB	2.593.040	77	5.544.000	3.160.000	57,0
Bremen	HB	659.651	100	1.707.000	1.160.000	67,8
Hamburg	HH	1.726.363	100	2.500.000	2.500.000	100,0
Hessen	HE	6.077.826	99	10.205.000	3.025.000	29,6
Mecklenburg- Vorpommern	MV	1.759.877	81	3.114.000	540.000	17,3
Niedersachsen	NDS	7.956.416	93	15.542.000	4.016.000	25,8
Nordrhein- Westfalen	NRW	18.052.092	97	40.700.000	21.559.770	53,0
Rheinland- Pfalz	RP	4.049.066	98	7.132.000	820.000	11,5
Saarland	SL	1.066.470	90	1.638.000	335.000	20,5
Sachsen	SN	4.384.192	78	5.448.000	1.183.000	21,7
Sachsen- Anhalt	ST	2.580.626	81	4.036.000	1.748.000	43,3
Schleswig- Holstein	SH	2.804.249	93	5.830.000	2.711.250	46,5
Thüringen	TH	2.411.387	61	3.100.000	620.000	20,0
Summe		82.440.309		157.234.000	61.064.220	38,8

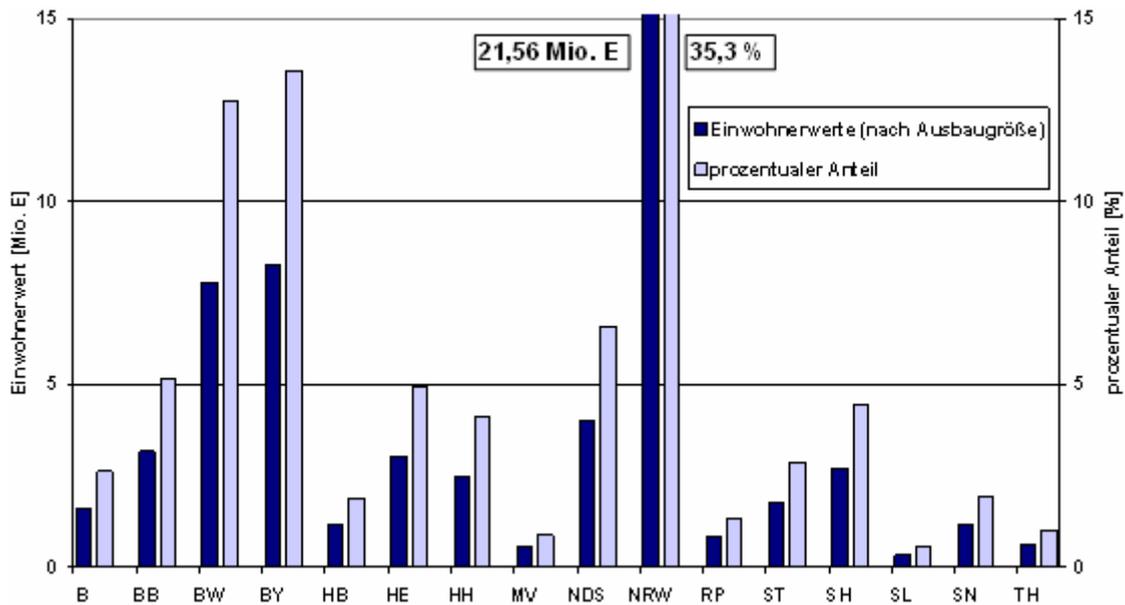


Bild 4.2: Anzahl und prozentualer Anteil der Einwohnerwerte geordnet nach Bundesländern

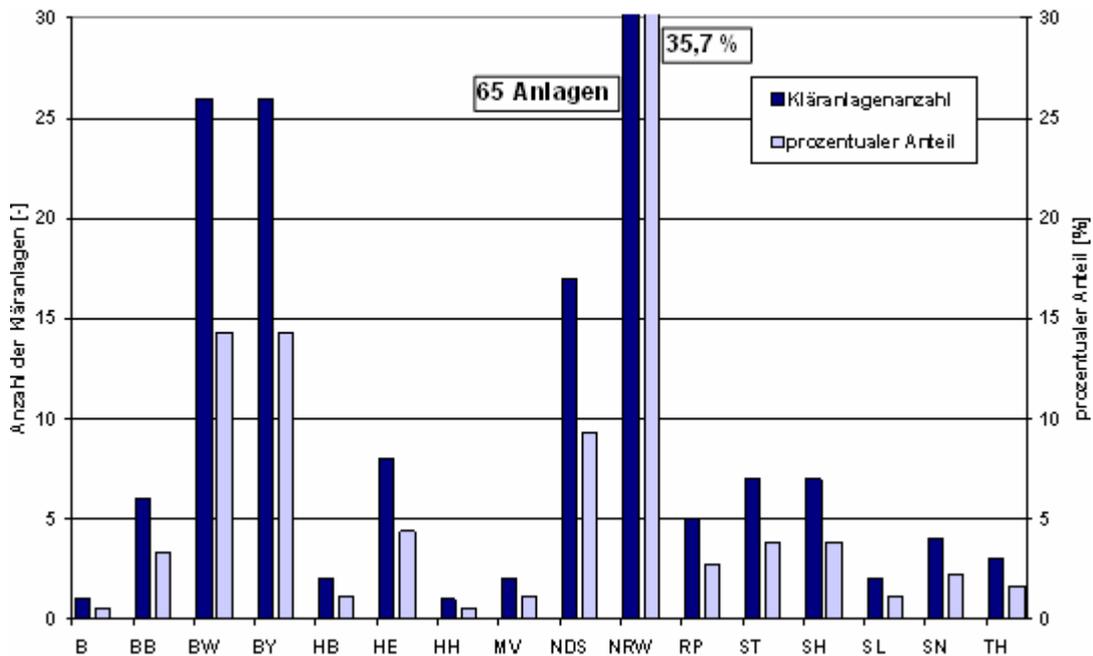


Bild 4.3: Anzahl und prozentualer Anteil der erfassten Kläranlagen geordnet nach Bundesländern

Bayern (BY) ist nach Nordrhein-Westfalen mit 12,33 Mio. Einwohnern das am zweitstärksten besiedelte Bundesland (Tabelle 4.1). In Bayern sind 94 % der Bevölkerung an das öffentliche Kanalnetz angeschlossen. Die Kläranlagen in

Bayern verfügen über eine Gesamtausbaugröße von 27,13 Mio. E, wovon 8,29 Mio. E (30,6 %) in der Umfrage erfasst wurden. Die an eine Kläranlage > 100.000 E angeschlossenen und in der Umfrage erfassten Einwohnerwerte entsprechen bezogen auf die Gesamtausbaugröße der erfassten Kläranlagen (61,06 Mio. E.) einem prozentualen Anteil von 13,6 % (Bild 4.2). Die an eine Kläranlage der Größenklasse 5 angeschlossenen Einwohnerwerte verteilen sich auf 26 Kläranlagen, was bezogen auf die gesamten Einwohnerwerte einen prozentualen Anteil von 14,3 % ergibt (Bild 4.3).

Neben NRW und Bayern zählt Baden-Württemberg (BW) mit 10,60 Mio. E zu den einwohnerreichsten Bundesländern. Das Bundesland weist einen Anschlussgrad an öffentliche Kläranlagen von 99 % auf und betreibt Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von 21,41 Mio. E (Tabelle 4.1). Davon wurden 36,4 % (7,80 Mio. E) mit der Umfrage erfasst. Von den Kläranlagen dieser Größenordnung wurden 26 Anlagen in Baden-Württemberg erfasst, was einem prozentualen Anteil bezogen auf die 182 erfassten Kläranlagen von 14,3 % entspricht (Bild 4.3).

Die drei bevölkerungsreichsten Bundesländer Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen repräsentieren auch den Großteil der in der Umfrage erfassten Kläranlagen (117 bzw. 64,3 %). Der Anteil dieser Länder an der Ausbaugröße insgesamt in der Bundesrepublik beträgt mit 89,24 Mio. E 56,8 %; leicht überrepräsentiert sind sie mit 61,7 % (37,65 Mio. E) in der Umfragenauswertung.

Für das Saarland (SL) mit der kleinsten Bevölkerungszahl eines Flächenstaates (1,07 Mio. E) wurden zwei Kläranlagen der Größenklasse 5 erfasst (1,1 %, Bild 4.3). Diese beiden Kläranlagen besitzen eine Ausbaugröße von 335.000 E (Bild 4.2). Insgesamt weist das Saarland einen Anschlussgrad an das öffentliche Kanalnetz von 90 % und eine Gesamtausbaugröße der Kläranlagen von 1,64 Mio. E auf (Tabelle 4.1). Es lässt sich festhalten, dass 20,5 % der Einwohnerwerte den zwei Kläranlagen der Größenklasse 5 zuzuordnen sind.

Bezogen auf die Gesamtausbaugröße der 182 erfassten Kläranlagen entspricht dies einem prozentualen Anteil von 0,5 % (Bild 4.2).

Die Stadt Bremen (HB) ist bzgl. der Bevölkerung mit 660.000 E das kleinste Bundesland und vollständig an das öffentliche Kanalnetz angeschlossen (Tabelle 4.1). Bremen verfügt über drei Kläranlagen der Größenklasse 5 mit einer Gesamtausbaugröße von 1,71 Mio. E. Durch die Umfrage wurden zwei der drei Anlagen mit einer Ausbaugröße von 1,16 Mio. E (67,8 % der Gesamtausbaugröße) erfasst, was bezogen auf die Gesamtausbaugröße der 182 erfassten Kläranlagen einem prozentualen Anteil von 1,9 % entspricht.

Die Stadt Hamburg mit 1,73 Mio. Einwohnern ist wie die Stadt Bremen vollständig an das öffentliche Kanalnetz angeschlossen (Tabelle 4.1). Die Gesamtausbaugröße der Kläranlagen beträgt 2,50 Mio. E (4,1 % bezogen auf die erfasste Gesamtausbaugröße). Die Stadt Hamburg behandelt das Abwasser der 2,50 Mio. E zu 100 % in einer Kläranlage der Größenklasse 5 (0,5 %, Bild 4.3), was aus der Gesamtausbaugröße und der durch die Umfrage erfassten Ausbaugröße von 2,50 Mio. E resultiert.

Für den Ablauf von Kläranlagen der Größenklasse 5 ist nach Abwasserverordnung für häusliches und kommunales Abwasser ein Grenzwert von 1 mg/ L für den Parameter Phosphor vorgegeben (vgl. Tabelle 2.1). Gemäß der statistischen Datenauswertung der Umfrage muss dieser Grenzwert von 137 Kläranlagen (75,3 %) eingehalten werden. Dem Bild 4.4 kann entnommen werden, dass für 37 Anlagen Ablaufwerte kleiner 1 mg P/ L vorgeschrieben sind. Grund dafür kann z. B. die Lage der Kläranlage an einem sensiblen Gewässer sein.

Bei acht Kläranlagen liegt der vorgeschriebene Überwachungswert über 1 mg P/ L. In fünf dieser acht Kläranlagen wird neben häuslichem und kommunalem Abwasser auch gewerbliches und industrielles Abwasser behandelt. In diesem Fall liegt eine andere Anforderung an den einzuhaltenden Überwachungswert vor. Bei einer Anlage wurden zum Zeitpunkt der Umfrage betriebstechnische Änderungen vorgenommen, die zum Teil durch Umbau-

arbeiten erforderlich wurden. Diese führten zu einer kurzfristigen Erhöhung des Grenzwertes. Weitere Gründe für erhöhte Grenzwerte sind eine Ausbaugenehmigung für die Kläranlage sowie der Betrieb von Rieselfeldern.

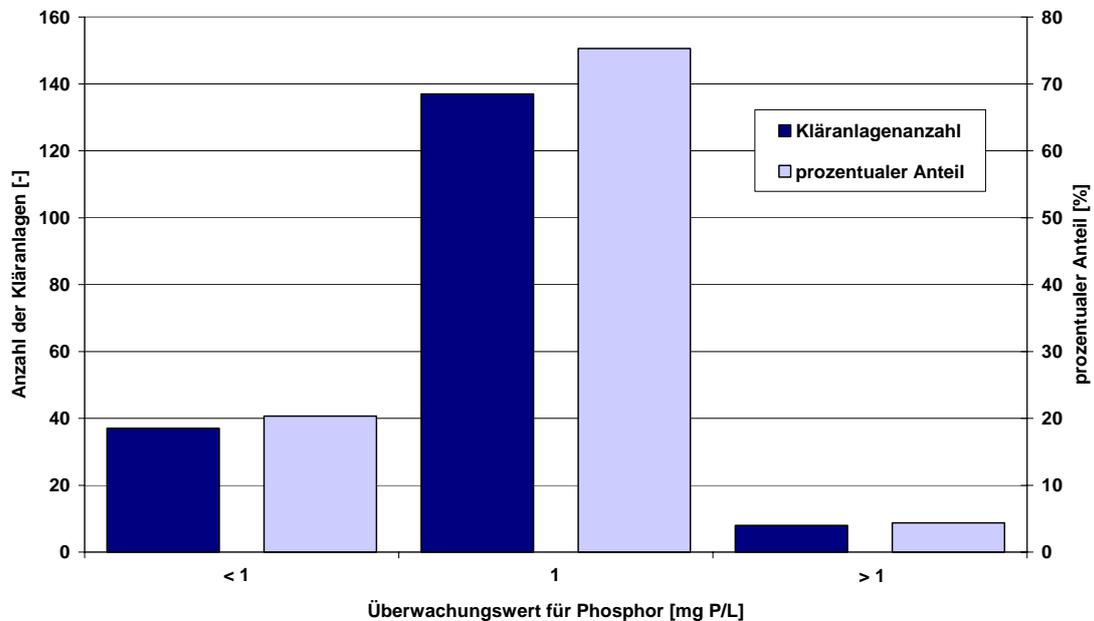


Bild 4.4: Anzahl und prozentualer Anteil der Kläranlagen für den Überwachungswert für Phosphor

Die zur Einhaltung des Grenzwertes von 1 mg P/L notwendige Verfahrenstechnik zur Phosphorelimination kann entweder mit chemischen und/ oder biologischen Verfahren erfolgen. Das Bild 4.5 gibt einen ersten Überblick über die derzeit eingesetzten Verfahren auf den erfassten Kläranlagen der Größenklasse 5.

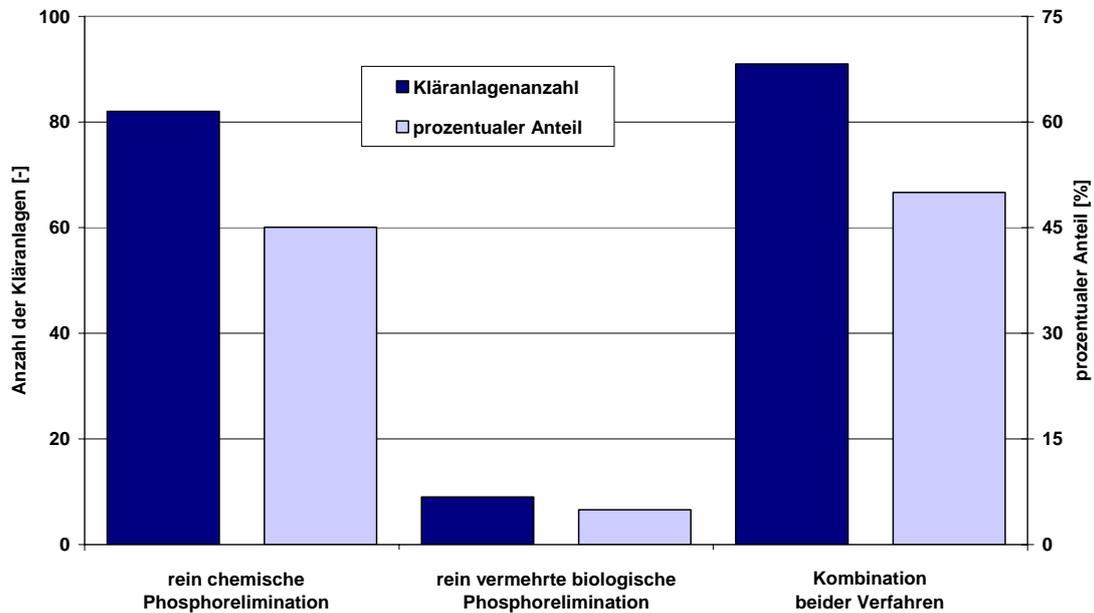


Bild 4.5: Eingesetzte Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen in Deutschland

Die Hälfte der in der Umfrage erfassten Kläranlagen setzt zur Phosphorelimination eine Kombination von chemischen und biologischen Verfahren ein. Auf 82 Anlagen (45,1 %) erfolgt eine rein chemische Phosphorelimination. Die Auswertung macht deutlich, dass eine ausschließlich vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) kaum betrieben wird. Lediglich auf neun Kläranlagen (4,9 % der erfassten 182 Anlagen) wird diese eingesetzt.

In Bild 4.6 sind die unterschiedlichen Kombinationen aus biologischen und chemischen Verfahren dargestellt. Dabei sind hier nur die Verfahrenskombinationen mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom aufgeführt.

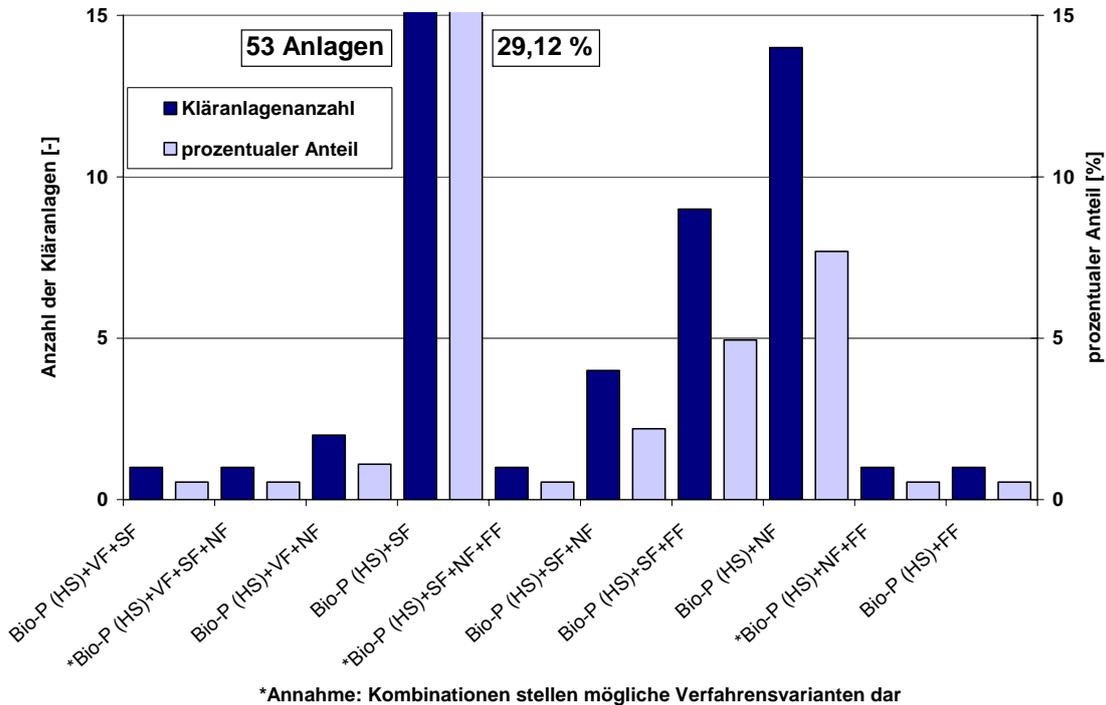


Bild 4.6: Darstellung der eingesetzten Kombinationen der vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen

Die Verfahrenskombination vermehrte Bio-P und zusätzliche Simultanfällung wird auf 53 Anlagen benannt und ist mit 29,1 % damit das am häufigsten eingesetzte Verfahren. Diese Verfahrenstechnik muss jedoch kritisch hinterfragt werden. Die Fällmitteldosierung zur Simultanfällung erfolgt in einem überstöchiometrischen Verhältnis, was dazu führt, dass durch den einsetzenden Fällprozess für eine sich anschließende Bio-P nicht genügend Phosphor zur Verfügung steht. Aufgrund dessen erscheint eine solche Kombination nur unter folgenden Randbedingungen sinnvoll:

- die Bio-P stellt den Regelbetrieb dar und die Simultanfällung wird bei besonderen Belastungssituationen zusätzlich eingesetzt,
- die Bio-P wird während der Wintermonate durch eine Simultanfällung ergänzt, um die Ablaufwerte einzuhalten oder

- die Basiselimination erfolgt durch die Simultanfällung und der Rest durch die Bio-P, um so den Fällmitteleinsatz zu reduzieren.

Neben diesem Verfahren wird auf 14 Kläranlagen eine vermehrte biologische Phosphorelimination mit Nachfällung (NF) und auf neun Anlagen eine vermehrte Bio-P mit Simultanfällung (SF) und anschließender Flockungsfiltration (FF) eingesetzt.

Im Nebenstrom betreiben drei Kläranlagen eine vermehrte biologische Phosphorelimination in Kombination mit einer Simultanfällung, was analog zu der vermehrten Bio-P in Kombination mit einer Simultanfällung im Hauptstrom nur unter den zuvor genannten Rahmenbedingungen sinnvoll erscheint. Andere Verfahrenskombinationen mit einer Nebenstrom Bio-P wurden nicht genannt, so dass auf eine grafische Darstellung verzichtet wird.

Die Auswertung zum Einsatz rein chemischer Verfahren zeigt, dass die Simultanfällung, die auf 42 Kläranlagen (23,1 %) betrieben wird, das am häufigsten eingesetzte Verfahren ist (Bild 4.7).

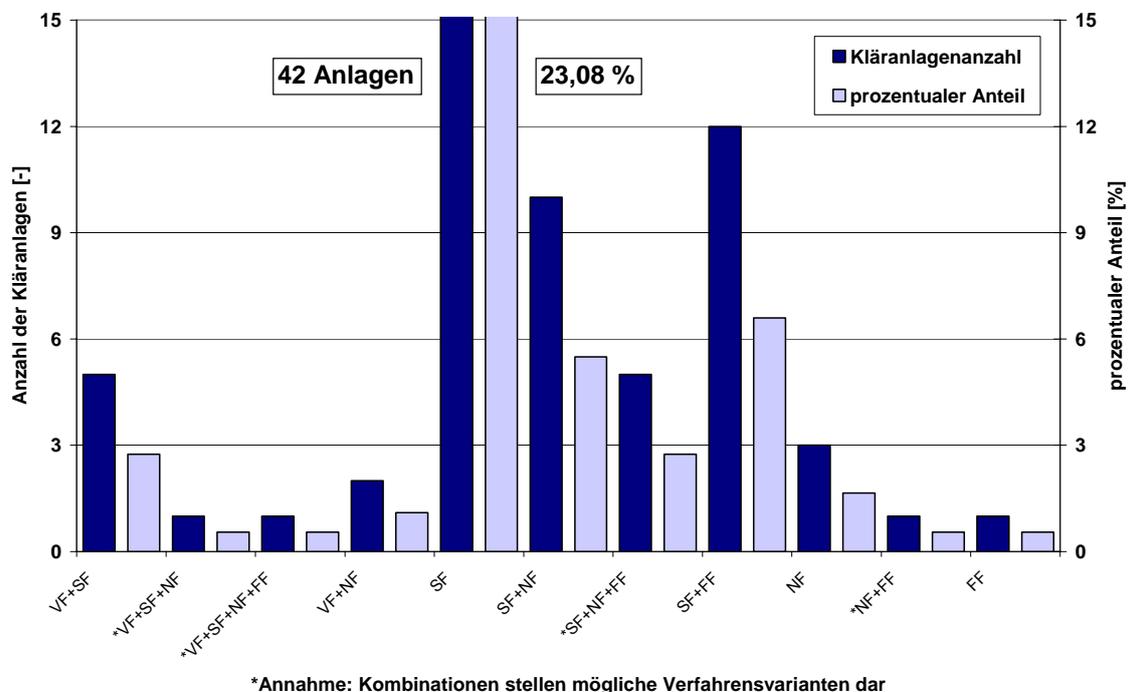


Bild 4.7: Darstellung der eingesetzten rein chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen

Die Kombination Simultanfällung mit Flockungsfiltration wird auf zwölf (6,6 %) und Simultan- und Nachfällung auf zehn (5,5 %) Anlagen eingesetzt.

Der Einsatz einer Phosphorrückgewinnung stellt insbesondere Anforderungen an die eingesetzten Verfahrenstechniken der Phosphorelimination im Abwasserreinigungsprozess. So sind vor allem die Anlagen von Bedeutung, die Bio-P im Haupt- oder Nebenstrom bzw. eine Kombination Bio-P mit Nachfällung oder Bio-P mit Flockungsfiltration betreiben. Diese Möglichkeiten der Phosphorelimination bedeuten eine verfahrenstechnisch einfachere Durchführung der Phosphorrückgewinnung in konsekutiven oder integrierten Einheiten. Die Anzahl der Kläranlagen, die diese Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen einsetzen, sowie die dazugehörigen Einwohnerwerte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Anzahl der Kläranlagen mit für eine P-Rückgewinnung günstigen eingesetzten Verfahren zur P-Eliminierung

Verfahren	Hauptstrom			Nebenstrom		
	Bio-P	Bio-P + NF	Bio-P + FF	Bio-P	Bio-P + NF	Bio-P + FF
Anzahl	9	14	1	-	-	-
EW [E]	3.080.000	3.301.000	400.000			

Derzeit eignen sich 24 (13,2 %) der 182 erfassten Kläranlagen in Deutschland zur Integration von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung. Die 24 Kläranlagen haben eine Ausbaugröße von 6.781.000 E (11,1 %).

Da diese geringe Anzahl an Kläranlagen bzw. Einwohnerwerten für eine Verbreitung der Phosphorrückgewinnung nicht zufrieden stellend erscheint, wurde untersucht, ob die örtlichen und betrieblichen Gegebenheiten der erfassten 182 Kläranlagen andere Verfahren zur Phosphorelimination zulassen. Für diesen Zweck war bereits auf dem Umfragebogen die Rubrik „mögliche Verfahren zur Phosphorelimination“ vorgesehen (Bild 4.1). Die Auswertung hat ergeben, dass auf vielen Kläranlagen die Möglichkeit besteht, gleich mehrere

Alternativen zum bisher eingesetzten Verfahren zur Phosphorelimination zu betreiben. Diese Mehrfachnennungen wurden bei der Auswertung berücksichtigt.

Für die Kombinationen Bio-P im Hauptstrom mit den chemischen Verfahren ergibt sich das folgende Bild (Bild 4.8).

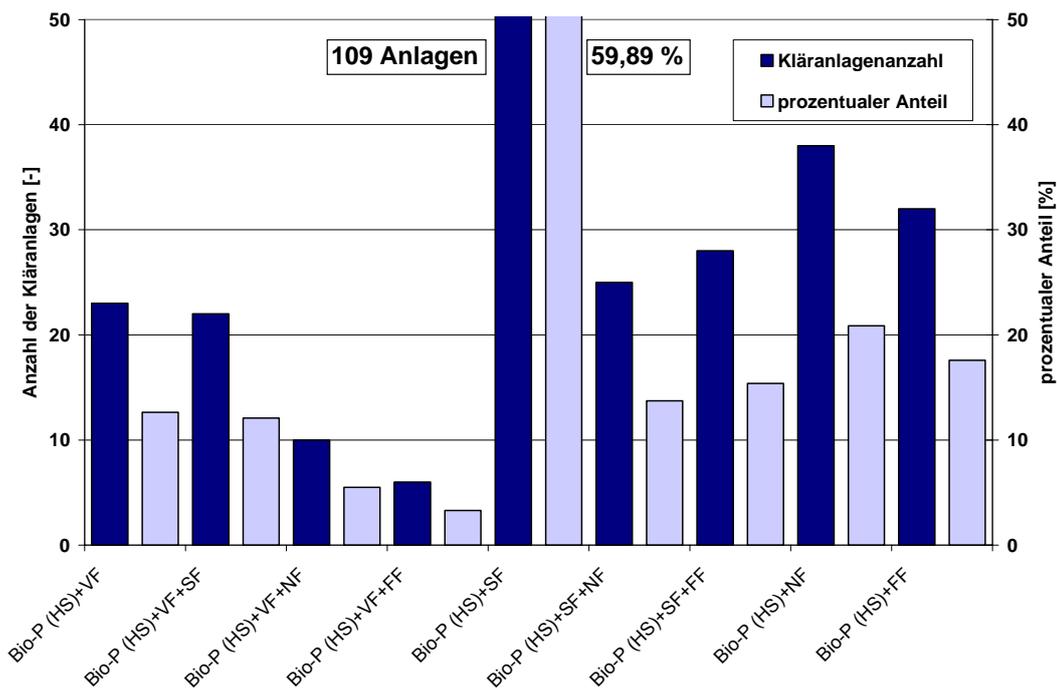


Bild 4.8: Darstellung möglicher Kombinationen der Bio-P im Hauptstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen

Auf 109 (59,9 % der Anlagen) Kläranlagen besteht die Möglichkeit, eine vermehrte biologische Phosphorelimination in Kombination mit einer Simultanfällung zu betreiben. Des Weiteren kann auf 38 Kläranlagen (20,9 %) die Kombination Bio-P mit Nachfällung und auf 32 Kläranlagen (17,6 %) eine Bio-P mit einer Flockungsfiltration eingesetzt werden.

Auf Basis der Angaben der Kläranlagenbetreiber kann auf 124 Kläranlagen (68,1 %) eine ausschließlich vermehrte biologische Phosphorelimination im Hauptstrom betrieben werden.

Für den Einsatz chemischer Verfahren in Kombination mit einer Bio-P im Nebenstrom ergibt sich eine ähnliche Verteilung wie bei den Hauptstromverfahren (Bild 4.9).

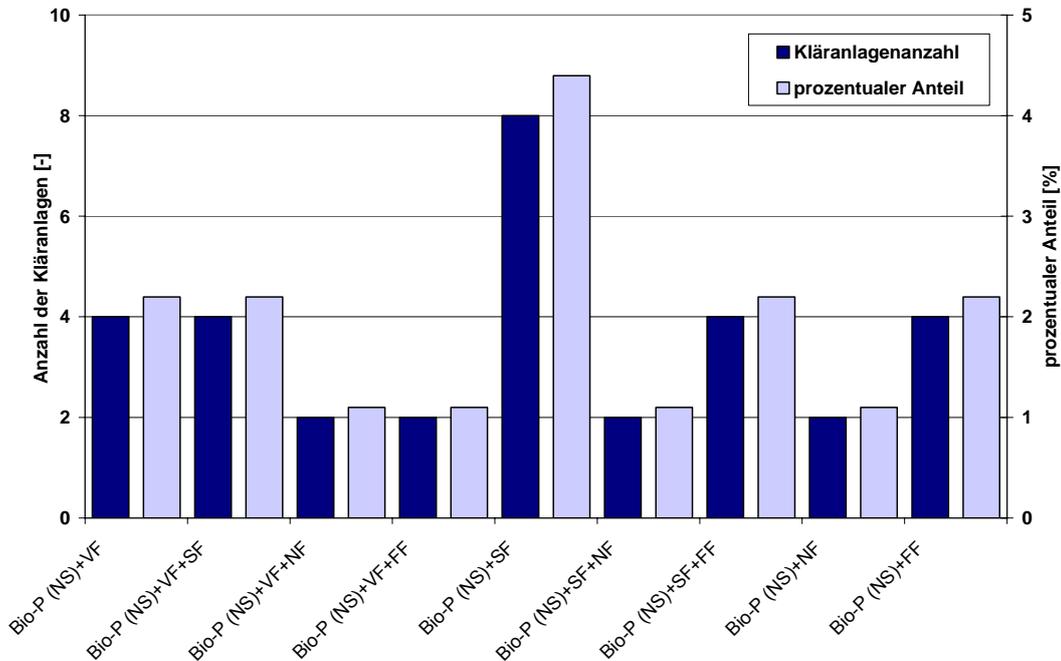


Bild 4.9: Darstellung möglicher Kombinationen der Bio-P im Nebenstrom und chemischen Verfahren zur Phosphorelimination auf den erfassten Kläranlagen

Unter den zuvor getroffenen Annahmen, die eine Bio-P mit einer Simultanfällung sinnvoll erscheinen lassen, lässt sich festhalten, dass diese Verfahrenskombination auf acht Kläranlagen (4,4 %) eingesetzt werden könnte. Es ergeben sich weiterhin Möglichkeiten, auf jeweils 4 Kläranlagen (2,2 %) eine Bio-P mit Vor- und Simultanfällung, mit Simultanfällung und Flockungsfiltration sowie nur mit einer Flockungsfiltration zu betreiben.

Die geringe Anzahl der Anlagen mit Bio-P im Nebenstrom (8 Anlagen, 4,4 %) zeigt, dass hier aufgrund der geringen Einwohnerwerte (527.000 E) keine hohen Rückgewinnungspotentiale zu erwarten sind.

In der Tabelle 4.3 ist die Anzahl der Kläranlagen aufgeführt, die aufgrund ihrer verfahrenstechnischen Möglichkeiten bei der Phosphorelimination ein Verfahren zum Phosphorrecycling integrieren können.

Tabelle 4.3: Anzahl der Kläranlagen, bei denen eine Phosphorrückgewinnung integrierbar wäre

Verfahren	Hauptstrom			Nebenstrom		
	Bio-P	Bio-P + NF	Bio-P + FF	Bio-P	Bio-P + NF	Bio-P + FF
Anzahl	124	38	32	8	2	4
EW [E]	38.053.370	9.658.200	9.613.470	1.497.000	410.000	842.000

Hervorzuheben ist hierbei, dass 124 von 182 Kläranlagen eine rein vermehrte biologische P-Elimination im Hauptstrom betreiben können. Dies entspricht einem Anteil von 68,1 %. Auf diese Weise werden 38,05 Mio. E erfasst (62,3 % der erfassten Einwohnerwerte). Auf acht Kläranlagen besteht die Möglichkeit, eine vermehrte Bio-P im Nebenstrom einzusetzen (4,4 % der Kläranlagen, 1,50 Mio. E). Fünf Kläranlagen gaben an, sowohl eine Bio-P im Haupt- als auch im Nebenstrom betreiben zu können. Bei Berücksichtigung dieser Mehrfachnennungen ist festzuhalten, dass auf 127 Kläranlagen (69,8 %) Verfahren für ein Phosphorrecycling integriert werden können und so 38,84 Mio. E (63,6 % der erfassten Einwohnerwerte) erfasst werden.

Die Auswertung hat ergeben, dass derzeit direkt 24 (13,2 % der erfassten 182 Anlagen) Kläranlagen in Deutschland für die Integration von entsprechenden Verfahrenstechniken zur Phosphorrückgewinnung geeignet sind. Dieser sehr kleine Anteil kann durch eine Umstellung der eingesetzten Verfahren zur Phosphorelimination auf 69,8 % erhöht werden. Im Hinblick auf die in Kapitel 2.3 aufgeführten Rückgewinnungspotentiale ergeben sich bezogen auf die erfassten 61,06 Mio. E (Tabelle 4.1) die in Tabelle 4.4 dargestellten zurückgewinnbaren Phosphorfrachten.

Tabelle 4.4: Recyclbare Phosphorfrachten in Abhängigkeit des Stoffstroms und des Rückgewinnungsverfahrens bei den erfassten Kläranlagen > 100.000 E (61,1 Mio. E) sowie Hochrechnung

	Einwohnerwert [E]	P-Fracht im Zulauf KA [Mg P/a]	Recyclingpotential	
			Nachfällung (MgO, MgCl ₂ , NaAl) (42 % der Zulauffracht) [Mg P/a]	Prozesswässer der Schlammbehandlung (40 % der Zulauffracht) [Mg P/a]
182 Kläranlagen	61.064.220	35.662	14.978	14.265
derzeit: 24 Kläranlagen	6.781.000	3.960	1.663	1.584
möglich: 127 Kläranlagen	38.840.370	22.683	9.527	9.073
Gesamtpotential der 268 KA	83.895.000	49.000	20.580	19.600
Hochrechnung: 63,6% der E der 268 KA	53.357.220	31.160	13.100	12.450

Annahme: 1,6 g P/(E·d)

P-Recycling auf 127 von 182 KA möglich, d.h. bei 38.840.370 von 61.064.220 E (63,6 %)

Im Kapitel 2.3 wird für das Wirtschaftsjahr 2003/ 2004 ein Düngemittelabsatz von 0,28 Mio. Mg P₂O₅ (entspricht 0,122 Mio. Mg P) angegeben. Das Recyclingpotential durch eine Nachfällung mit Magnesiumoxid, Magnesiumchlorid oder Natriumaluminat liegt bei 42 % bezogen auf die Zulauffracht der Kläranlage. Durch die derzeit für ein P-Recycling geeigneten 24 Kläranlagen können 1.663 Mg P/a zurückgewonnen werden. Damit könnten 1,4 % der Düngemittel substituiert werden. Auf den 127 Kläranlagen, die auf die geeigneten Verfahrenstechniken für eine Phosphorrückgewinnung umstellen könnten, können gemäß der theoretischen Betrachtung dieser Umfragenauswertung 9.527 Mg P/a recycelt werden. Auf diese Weise würden 7,8 % des Düngemittels durch Sekundärphosphat ersetzt werden.

Durch ein P-Recycling aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung können auf den 24 Kläranlagen derzeit 1,3 % des Düngemittels durch das Sekundärphosphat substituiert werden (1.584 Mg P/a). Bei Berücksichtigung der möglichen 127 Kläranlagen erhöht sich dieser Wert auf 7,4 % (9.073 Mg P/a).

Da in der Umfrage letztlich nur die Rückmeldungen von 182 der 268 Kläranlagen > 100.000 E ausgewertet werden konnten (61.064.220 der 83.895.000 E), wurde die theoretisch auf den Kläranlagen der Größenklasse 5 substituierbare Phosphormenge abgeschätzt. Die Umfrage hat aufgezeigt, dass die Implementierung eines Phosphorrecyclings bei 127 von 182 Kläranlagen möglich ist. Dies umfasst 38.840.370 von 61.064.220 E bzw. 63,6 %. Bei Multiplikation dieses Faktors mit 83.895.000 E (alle 268 Kläranlagen) ergeben sich 53.357.220 E bzw. eine Zulaufkraft von 31.160 Mg P/a. Hieraus resultiert eine jährlich rückgewinnbare Menge von etwa 13.000 Mg P sowie eine Substitution von 10,7 % (Nachfällung) bzw. 10,2 % (Prozesswässer) der 2003/ 2004 eingesetzten mineralischen Düngemittel.

Verglichen mit den in Kapitel 2.3 berechneten theoretischen Potentialen ergeben sich somit merkliche Abweichungen (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Theoretische und gemäß der Umfrage derzeitige Phosphorrecycling- und Substitutionspotentiale bei der Nachfällung und der Prozesswasserbehandlung

	Einheit	Nachfällung	Prozesswässer der Schlammbehandlung
theoretisches Recyclingpotential	[Mg P/a]	21.000 ¹⁾	24.500 ²⁾
theoretisches Substitutionspotential	[%]	17,2	20
derzeitiges Recyclingpotential	[Mg P/a]	13.100 ³⁾	12.450 ³⁾
derzeitiges Substitutionspotential	[%]	10,7	10,2

1) KA > 50.000 E

2) KA > 20.000 E

3) 63,6% der KA > 100.000 E

Die Unterschiede zwischen den theoretischen und den derzeit tatsächlich realisierbaren Potentialen betragen teilweise etwa 100 %. Die Ursache hierfür ist die Voraussetzung einer vermehrten biologischen Phosphorelimination für eine Rückgewinnung aus dem Prozesswasser. Zahlreiche Kläranlagen besitzen nicht die Option, vollständig auf eine Metallsalzfällung zu verzichten. Dennoch sind bereits auf Basis der derzeit installierten und betriebenen Klärtechnik in Deutschland nennenswerte Phosphor-Recycling- und -Substitutionspotentiale vorhanden.

TEIL B: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche

5 Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche

5.1 Allgemeines

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 5.1):

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

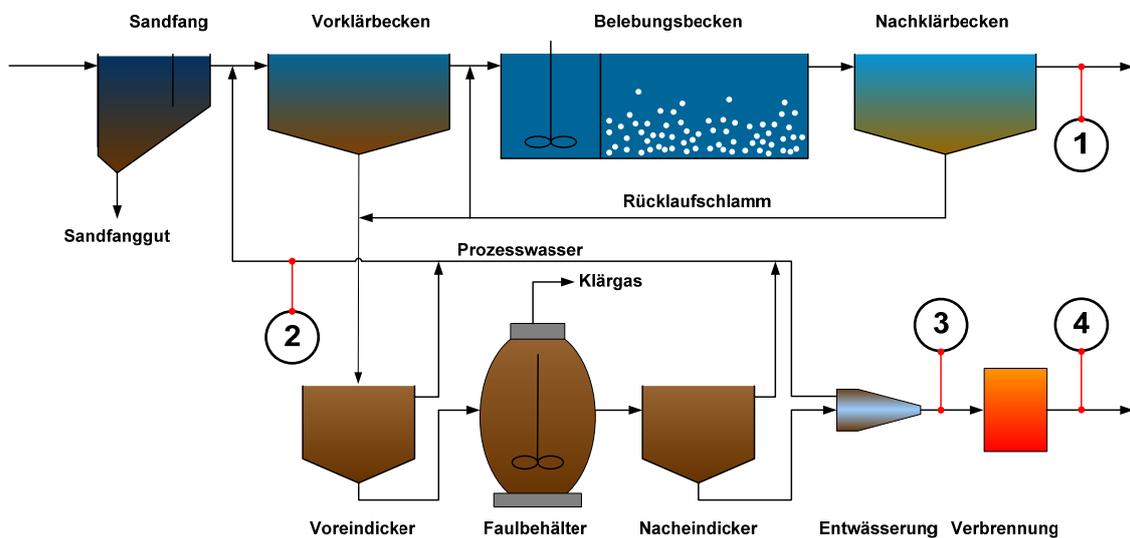


Bild 5.1: Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP et al., 2005)

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

Bei Kläranlagen, die keine Verfahren zur Phosphorelimination einsetzen, beträgt die Phosphorkonzentration im Ablauf zwischen 5 und 8 mg P/L bei einem Volumenstrom von ca. 200 L/(E·d). Phosphor liegt an dieser Einsatzstelle in gelöster Form vor. Das Rückgewinnungspotential beträgt zwischen 15 und 50 % der Zulaufkraft zur Kläranlage (Tabelle 4.1). Im Ablauf von Kläranlagen mit konventionellen Belebungsstufen kann der Phosphor neben dem gelösten Anteil zu einem nicht unerheblichen Anteil in Biomasse partikulär gebunden vorliegen. Eine Rückgewinnung dieses Anteils als mineralischer Dünger ist mit einer Nachfällung allerdings nicht möglich.

Je Einwohner und Tag fallen zwischen 1 und 10 L Schlammwässer mit einer Phosphorkonzentration von 20 bis 100 mg P/L an. Der Phosphor liegt auch hier in gelöster Form vor. Das Rückgewinnungspotential beträgt bei der Rückgewinnung aus Schlammwässern ca. 45 % der Zulaufkraft zur Kläranlage (Tabelle 5.1).

Im entwässerten Schlamm (0,15 L/(E·d)) liegt Phosphor mit einer Konzentration von ca. 10 g P/kg TS biologisch und chemisch gebunden vor. An dieser Einsatzstelle beträgt das Rückgewinnungspotential ca. 85 % der Zulaufkraft zur Kläranlage (Tabelle 5.1).

In der Klärschlammasche liegt der Phosphor in einer chemisch gebundenen Form vor. Hier beträgt der Volumenstrom 0,03 kg/(E·d) mit einer Phosphorkonzentration von 50 g P/kg TS (Tabelle 5.1). Das Potential der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche beträgt wie beim entwässerten Schlamm ca. 85 % der Zulaufkraft (PINNEKAMP et al., 2005).

Tabelle 5.1: Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen

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

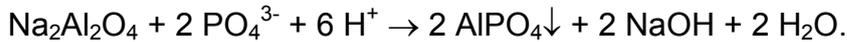
Um bei einigen der im Folgenden dargestellten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung einen hohen Rückgewinnungsgrad zu erreichen, ist es notwendig, im Klärprozess möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden. Üblicherweise geschieht dies durch die chemische Phosphorelimination. Bei einigen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ist aber eine vorangestellte chemische Phosphorelimination dem Rückgewinnungsprozess hinderlich. Um dennoch möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden, können die im Kapitel 3.2 vorgestellten Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination genutzt werden.

5.2 Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser

Für eine Phosphorrückgewinnung können zur Überführung der Phosphate aus der flüssigen Phase in eine feste Form alternative Fällmittel wie Aluminate oder Magnesium-Verbindungen zum Einsatz kommen.

Fällung mit Aluminaten

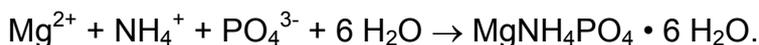
Die alkalische Fällung mit Natriumaluminat, auch bekannt als Tonerdenatron, erfolgt gemäß der chemischen Gleichung:



Die Zugabe des Fällmittels erfolgt überstöchiometrisch, da Abwasser ein Vielstoffgemisch darstellt und weitere Reaktionen mit anderen Stoffen berücksichtigt werden müssen. Die Eliminationsrate liegt bei 80 bis 90 %. Nach der Fällung ist kein pH-Wert Ausgleich nötig, da beim Einsatz von Natriumaluminat im Gegensatz zur sauren Metallsalzfällung keine pH-Wert-Absenkung sondern möglicherweise pH-Wert-Anhebung des Abwassers eintritt (FOCON[®], 1991; BRETT et al., 1997; LEHMKUHL und NIKESCH, 1990).

Fällung mit Magnesium-Verbindungen

Das MAP bzw. Struvit-Verfahren kann den Fällungsverfahren sowie den Kristallisationsverfahren zugeordnet werden. Das Kürzel MAP bedeutet Magnesium-Ammonium-Phosphat und bezeichnet das Kristallisationsprodukt des Verfahrens. Die Fällung erfolgt nach der Reaktionsgleichung:



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. Bei hochbelasteten Abwässern hat sich ein Molverhältnis von Mg:P = 1,5 als Optimum herausgestellt.

Das MAP-Salz ist im pH-Bereich zwischen 8 und 10 am geringsten löslich. Die Reaktionszeit beträgt einschließlich Sedimentation und Abzug des Salzes maximal eine Stunde. MAP-Kristalle sind leicht zu entwässern und können

hinsichtlich ihrer Nährstoffverfügbarkeit sofort dezentral 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 Prozesswässern der Klärschlammbehandlung zurückzugewinnen. Ein Verfahren, das zur Nährstoffseparation aus dem Abwasserstrom die MAP-Kristallisation einsetzt, ist der Unitika-Prozess (Kapitel 5.2.2).

Obwohl das MAP-Verfahren schon seit den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts 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[®], 1991).

5.2.1 Nachfällung/ Flockungsfiltration

Die Phosphorrückgewinnung mittels chemischer Fällung läuft nach denselben Verfahrensschritten ab wie die zur Phosphorelimination eingesetzten Fällungsverfahren. Allerdings ist die Rückgewinnung des Phosphors lediglich bei Einsatz einer Nachfällung möglich, da nur an dieser Stelle Phosphat-Fällschlamm separat vom biologischen Schlamm gewonnen werden kann. Als Fällmittel ist nur die Verwendung von alkalischer Tonerde (FOCON[®], 1991) oder Magnesium-Verbindungen sinnvoll. Bei Verwendung von Aluminium- oder Eisensalzen ist die Aufbereitung des Fällproduktes zu einem nutzbaren Phosphorprodukt aufwändig und kostenintensiv.

5.2.2 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 leicht durch-

zuföhren. 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 (Ca(OH)_2) in einer Kristallisationseinheit, die hinter der biologischen Stufe angeordnet ist. Durch dieses Verfahren können maximal 42 % der Phosphorzulaufracht der 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 direkt dem örtlichen Vorfluter übergeben werden soll.

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 Hydroxylapatit gewinnbaren Nährstoffe können zum Teil direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel genutzt werden.

Ein bedeutender Nachteil der Kristallisationsverfahren 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. der Betrieb ggf. zum Erliegen kommen.

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

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

In Bild 5.2 sind das Prinzip des Crystalactor[®] der Firma DHV Water BV und eine Ansicht der Anlage zur Nebenstromrückgewinnung von Phosphor in Geestmerambacht dargestellt.



Bild 5.2: Prinzip des Crystalactor[®] und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003)

Der Crystalactor[®] ist ein zylinderförmiger Wirbelschichtreaktor, der im unteren Teil mit einem Mineralstoffgemisch (z. B. Sand) 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 ca. 1 mm und zeichnen sich nach

einer Lufttrocknung durch einen sehr geringen Wasseranteil von 1 bis 5 % aus (GIESEN, 2005). Das Klarwasser wird im oberen Bereich des Reaktors abgezogen (Bild 5.2, links).

5.2.3 RIM NUT Ionenaustauscher

Das RIM NUT Ionenaustauschverfahren wurde Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts in Italien entwickelt. Das zu behandelnde Abwasser aus dem Ablauf der biologischen Stufe wird jeweils durch einen Kationen- und Anionentauscher geleitet. Im Kationentauscher werden die Ammoniumionen mit Hilfe von natürlichen Zeolithen zurückgehalten. Im Anionentauscher geschieht der Rückhalt der Phosphorionen durch stark basisches Material.

Die Regenerierung der Ionentauscher erfolgt mit einer Natriumchlorid-Lösung. Das Wasser, das bei der Regenerierung der Ionentauscher anfällt und in dem die Phosphate in einer gelösten Form vorliegen, wird anschließend einer MAP-Kristallisation zugeführt. Die Ströme aus den einzelnen Ionentauschern werden vermischt und, um ein optimales stöchiometrisches Verhältnis für die MAP-Fällung zu gewährleisten, mit Magnesium und evtl. auch Phosphor versetzt. Des Weiteren wird durch Zugabe von Natronlauge der zur Bildung von MAP-Kristallen optimale pH-Wert eingestellt.

Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass in den einzelnen Prozessstufen neben Ammonium und Phosphor auch organische Reststoffe zurückgehalten werden. Dies ruft Fäulnisprozesse in den Aggregaten hervor, was zu einem kompletten Austausch des Trägermaterials führen kann. Der Einsatz von Kupfer zur Vermeidung von biologischen Prozessen in den Trägermaterialien ist als problematisch zu betrachten. Kupfer hemmt zwar die biologische Aktivität und damit Fäulnisprozesse, es wird aber mit dem abfließenden Wasser ausgewaschen und kann sich über das Regenerat in dem zu recycelnden Material anreichern.

Bislang wurde nur eine Pilotanlage in Bari (Italien) betrieben. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, ist diese Anlage zweistraßig ausgebaut. Es konnten gute Wirkungsgrade mit Restgehalten an Phosphor von etwa

0,5 mg P/ L erzielt werden. Auf der Basis der Pilotuntersuchungen scheint auch der großtechnische Einsatz möglich (BRETT et al., 1997).

5.2.4 Adsorptionsverfahren

Adsorption beschreibt die Anlagerung von Gasen oder gelösten Stoffen an die Oberfläche von festen Körpern. Als Adsorbens können Stoffe wie Flugasche, Schlacken, Manganoxid, Eisenoxidhydrat, Bimsstein und Aktivtonerde eingesetzt werden.

Das Aktivtonerdeverfahren wird in einigen industriellen Kläranlagen genutzt. Es wurde vom Kernforschungszentrum in Karlsruhe entwickelt und auf der Kläranlage Berlin-Ruhleben im halbtechnischen Maßstab erprobt. Das Verfahren kann in drei Verfahrensschritte eingeteilt werden (DONNERT, 2001):

1. Adsorption von Phosphor an körnige Aktivtonerde (Al_2O_3) in einem Filter,
2. Regeneration der beladenen Aktivtonerde mittels Desorption des Phosphats durch Natronlauge (NaOH) und anschließende Neutralisation mit Kohlensäure (H_2CO_3),
3. Wiedergewinnung des Phosphats durch Fällung aus der Natronlauge (NaOH) mit Kalk.

Aktivtonerde und Natronlauge werden hierbei im Kreislauf geführt, während Kalk und Kohlensäure Verbrauchsreagenzien darstellen.

Als Reaktionsprodukt entsteht Calciumphosphat, das als Rohstoff wieder verwendet werden kann. Die Angaben über den Anteil des Phosphats im Fällprodukt sind sehr unterschiedlich und reichen von 6 bis 15 %.

Ein Nachteil des Verfahrens ist die schwierige Regeneration der Absorber, die sehr aufwändige Apparaturen, Mess- und Steuerungstechnik erforderlich machen.

5.2.5 Magnetseparator

Bei der Magnetseparation wird dem biologisch gereinigten Abwasser vor der eigentlichen Phosphorrückgewinnung in einem Flockulationsrohr ein Fällmittel zugegeben, um die gelösten Phosphate in die feste Phase zu überführen. Dabei werden die in der Abwasserreinigung üblichen Fällmittel wie Eisen- oder Aluminiumsalze genutzt. Als magnetisches Trägermaterial wird feinkörniges Magnetit (Fe_2O_3) in das Abwasser gegeben. Um eine optimale Durchmischung zu gewährleisten, befinden sich statische Mischer im Flockulationsrohr. Durch Zugabe eines Flockungshilfsmittels entstehen innerhalb kurzer Zeit Makroflocken durch Verbindung des Magnetits mit den Eisen- oder Aluminiumphosphaten.

Das vorbehandelte Abwasser durchströmt den zyklisch arbeitenden Magneten von unten nach oben. Dabei werden die Makroflocken im Magnetfeld festgehalten. Bei einem Fällungsgrad von 70 bis 80 % wird der Magnet ausgeschaltet und Spülflüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit eingeleitet, um die abgeschiedenen Feststoffe gezielt auszutragen. Danach beginnt ein neuer Zyklus. Durch die hohe Geschwindigkeit der Spülflüssigkeit und der dadurch entstehenden Scherkräfte werden der Phosphatschlamm und das Magnetit getrennt, so dass letzteres wieder verwendet werden kann (KRUMM, 1991).

Das Verfahren wurde im kleintechnischen Maßstab umgesetzt. Einen großtechnischen Einsatz gibt es derzeit noch nicht, da übermäßig hohe Energiekosten erwartet werden.

5.3 Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm

5.3.1 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Überschussschlamm (PRISA-Verfahren)

Das Verfahren (Bild 5.3) 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.

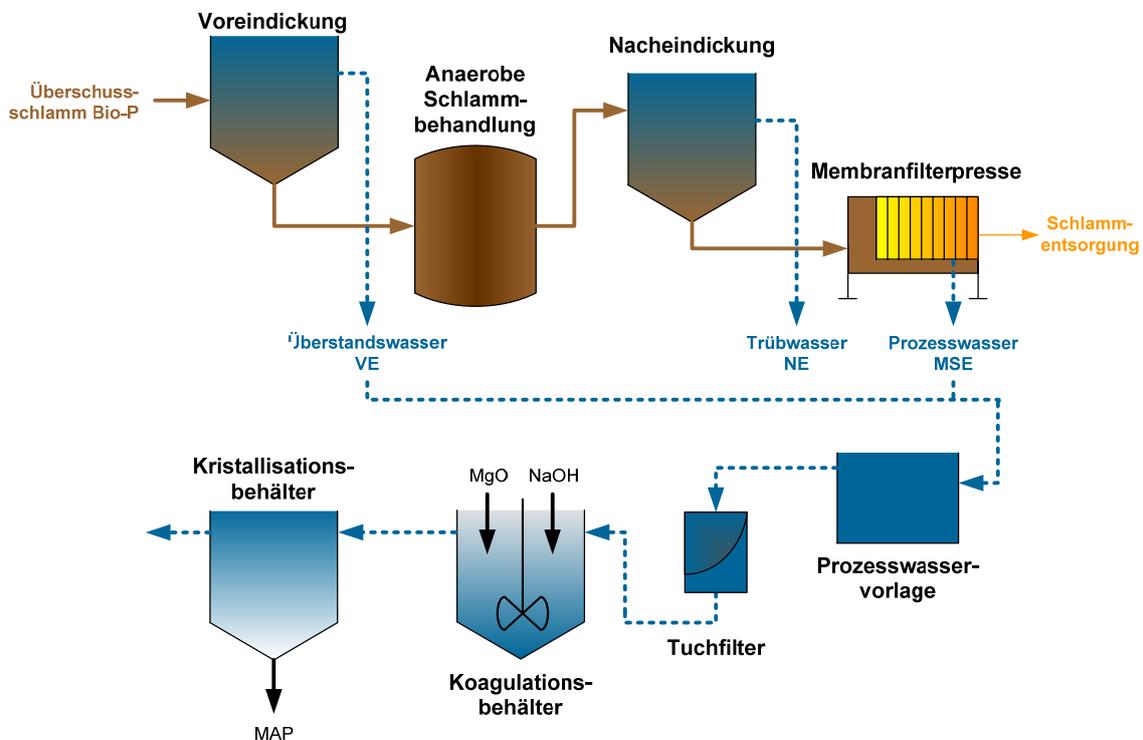


Bild 5.3: Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung (PRISA-Verfahren)

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. Dies wird mit dem hoch ammoniumhaltigen Überstandswasser des Nacheindickers und mit dem Prozesswasser aus der maschinellen Entwässerung zusammengeführt und von Feststoffen (Schlamm- partikeln) befreit.

Die nährstoffreichen und feststofffreien 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 ca. 40 % des Phosphors zurückgewonnen werden. Der MAP-Schlamm ist leicht zu entwässern und kann sofort dezentral in der Landwirtschaft als Dünger eingesetzt werden (SCHULZE-RETTMER et al., 1993). Die auf Phosphor bezogenen spezifischen Schwermetallgehalte des MAP-Produktes sind deutlich niedriger als die Werte von Klärschlamm und entsprechen etwa denen von handelsüblichem NPK-Mineraldünger (vgl. die Ausführungen im Abschlussbericht, Kapitel 8.2.4).

5.3.2 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm

Zur Phosphorrückgewinnung aus ausgefaultem Klärschlamm wurden vom Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart Versuche im labortechnischen Maßstab durchgeführt. Die Erprobung des Verfahrens im Technikumsmaßstab erfolgte vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen.

In dem entwickelten Verfahren ist die Art der im Abwasserreinigungsprozess genutzten Phosphorelimination von untergeordneter Bedeutung. Das Rückgewinnungsverfahren beinhaltet drei Verfahrensschritte (Bild 5.4):

1. chemischer Aufschluss,
2. Komplexbildung der in der Aufschlusslösung enthaltenen Kationen sowie Eisensulfidfällung,
3. MAP-Kristallisation.

Für den Einsatz in der Praxis erscheint das Verfahren aufgrund der Komplexität der vielen Verfahrensschritte zu kompliziert.

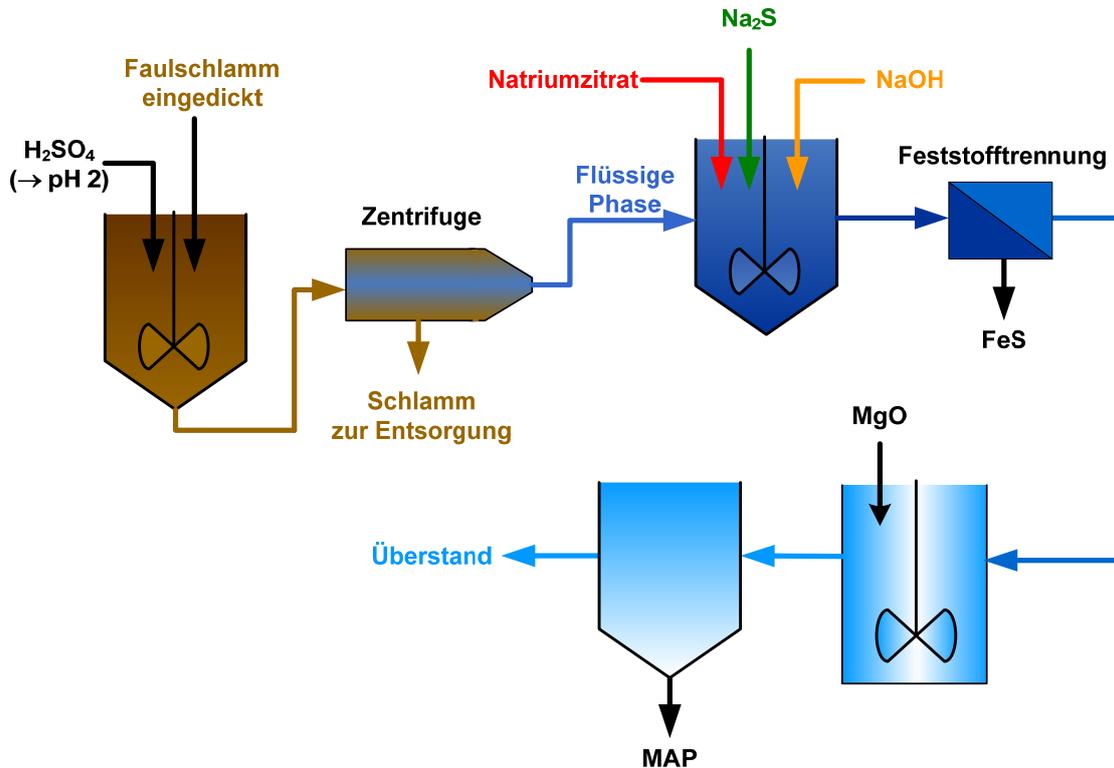


Bild 5.4: Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm (HERBST et al., 2005)

In den 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 $pH = 2$) konnte mit 78 bis 92 % des im Schlamm enthaltenen Phosphors eine wesentlich höhere Rücklösung erzielt werden als bei einem basischen Aufschluss mit Natronlauge ($pH = 13$; 50 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 Phosphorelimination werden lediglich Rücklösungen von 75 % erzielt. Von großer Bedeutung beim Aufschluss mit Natronlauge ist der Einsatz des Fällmittels bei der P-Elimination. 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 Phosphorelimination werden unter alkalischen Bedingungen Rücklösegrade von 20 % erreicht (MAIER et al., 2005; WEIDELNER et al., 2005).

Die hohen Rücklösungen bei einem sauren Aufschluss liegen darin begründet, dass hauptsächlich der durch die Metallsalzfällung chemisch gebundene Phosphor, der den größten Anteil darstellt, gelöst wird. Die Zugabe einer Lauge bewirkt nur eine Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphors, der in der Biomasse inkorporiert ist bzw. eine Rücklösung der gespeicherten Polyphosphate. Neben Phosphor werden bei einem sauren Aufschluss auch alle im Klärschlamm enthaltenen Metall-, Schwermetall- und Erdalkaliumionen 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 Verwendung von tri-Natriumcitrat als Komplexbildner wird gegenüber Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Nitrilotriacetat (NTA) favorisiert, da es vollständig biologisch abbaubar ist und insgesamt eine bessere Umweltverträglichkeit aufweist (MAIER et al., 2005). Durch die Zugabe von Natriumsulfid (Na_2S) wird Eisen als Eisensulfid (FeS) ausgefällt und mittels einer Zentrifuge als Feststoff aus der Aufschlusslösung abgetrennt. Nach der Beimischung von Magnesium wird MAP ausgefällt und durch Sedimentation zurück gewonnen 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 $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ von 1,0 : 0,91 : 0,94, was eindeutig auf MAP als erzieltes 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 die Komplexierung des Aluminiums. Werden zu wenig Komplexbildner dosiert, fällt bei der anschließenden pH-Wert-

Anhebung unerwünschtes 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 zufrieden stellenden Rückgewinnungsgraden möglich (WEIDELNER et al., 2005).

5.3.3 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe

Das von den Berliner Wasserbetrieben betriebene Klärwerk Waßmannsdorf behandelt ca. 230.000 m³ Abwasser pro Tag und ist mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination in Kombination mit Nitrifikation und Denitrifikation ausgerüstet. Die Ausfällung des Klärschlamm erfolgt in sechs Faulbehältern mit einem Volumen von je 8.000 m³.

Betriebstechnische Probleme im Bereich der Schlammbehandlung führten zu starken Inkrustationen mit MAP, das in Rohrleitungen und Pumpwerke kristallisierte und in kürzester Zeit zu Verstopfungen führte. Durch eine gezielte MAP-Ausfällung wurde dieses Problem behoben. In Bild 5.5 ist das Schema der gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess der Kläranlage Waßmannsdorf dargestellt (HEINZMANN und ENGEL, 2005).

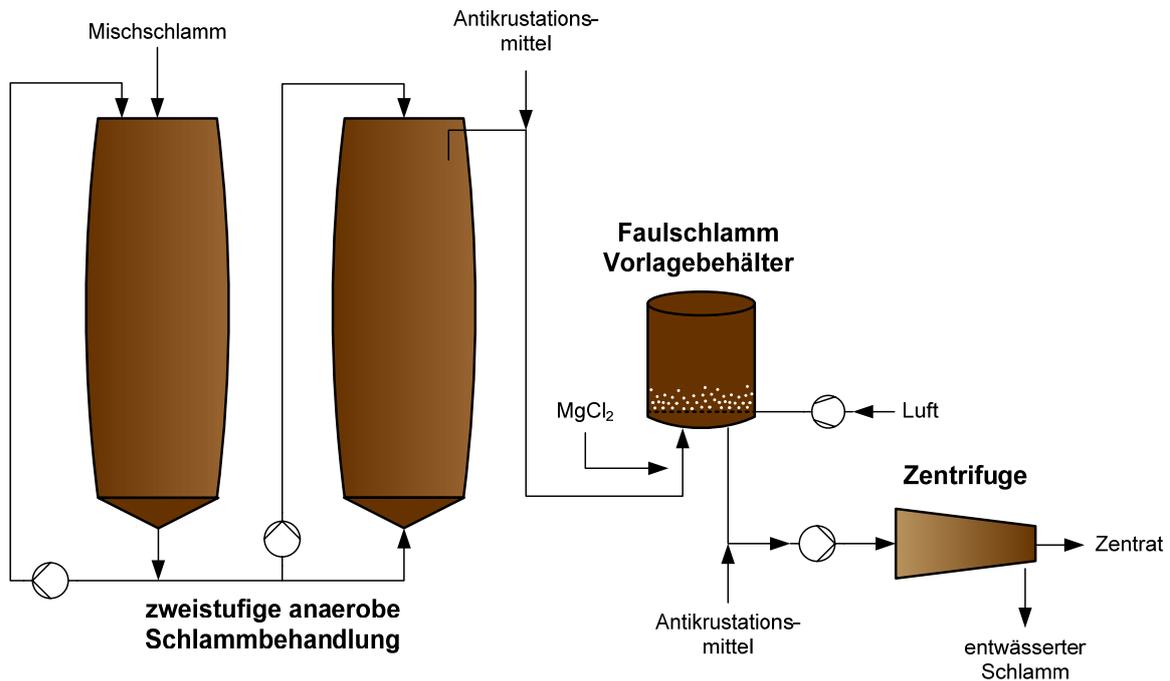


Bild 5.5: Verfahrenstechnisches Schema zur gezielten MAP-Ausfällung im Schlammbehandlungsprozess (nach HEINZMANN und ENGEL, 2005)

Durch eine betriebsoptimierte 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 zudosiert. Über eine Flächenbelüftung im Boden der Vorlage erfolgt durch Ausstrippen des mit CO_2 übersättigten Faulschlammes ein pH-Wert-Anstieg auf $\text{pH} = 8$. Unter diesen Bedingungen fällt MAP und in kleinen Teilen Calciumphosphat aus (HEINZMANN und ENGEL, 2005).

Der Faulschlamm und das ausgefällte MAP sollen mittels eines speziell ausgelegten Hydrozyklons voneinander getrennt werden. Im Unterlauf des Hydrozyklons reichern sich die MAP-Kristalle an, die allerdings noch nicht vollständig ohne organische Bestandteile gewonnen werden konnten. Die notwendige Reinigung erfolgte bislang ausschließlich im Labor. Ein entsprechendes technisches Reinigungsverfahren wird derzeit konzipiert. Die Nährstoffgehalte und die Verunreinigungen des Fällprodukts nach der Waschung liegen im Bereich von anderen gesetzlich zugelassenen Düngern. Die Schwermetallgehalte

unterschreiten 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 einiger Prozessoptimierungen, unter anderem bezüglich der Auslegung des Stripp- und Vorlagebehälters bzw. der möglichst vollständigen Abtrennung des MAP aus dem Faulschlamm (HEINZMANN und ENGEL, 2005).

5.3.4 Seaborne-Verfahren

Das Seaborne-Verfahren ist ein Verfahren zur Aufbereitung verschiedener 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 5.6 dargestellt.

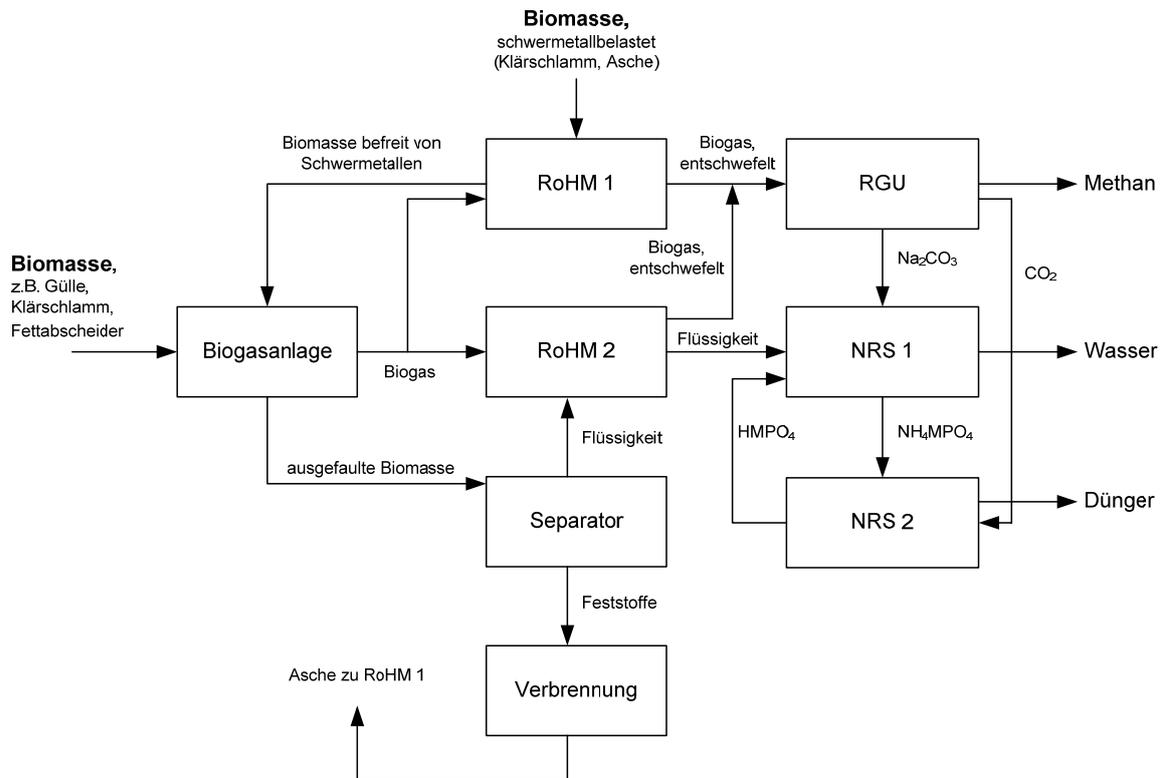


Bild 5.6: Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens (nach SCHULZ und SCHULTZE, 2001)

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 Verfahrensböcken. 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 = Regenerative Gas Upgrading) integriert sind. Der zweite Block besteht aus der Nährstoffabtrennung (NRS = Nitrogen Recycling System) und der Schwermetallentfernung (RoHM = Removal of Heavy Metals). Weiter 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. $\text{pH} = 2 - 3$ 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 eines zweiwertigen Metalls die Phosphate gezielt ausgefällt. Als Metalle kommen Calcium, Magnesium, Mangan oder Eisen in Frage. Sinnvoll ist der Einsatz von Magnesium, da das so entstehende Produkt pflanzenverfügbar ist. 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 Einleit-anforderungen erfüllt, elektrische und thermische Energie sowie abgetrennte Schwermetalle. Die Schwermetalle können nach Aussage der Firma problemlos in industriellen Prozessen zu über 95 % eingesetzt werden. Da das Seaborne-Verfahren bis jetzt nur in einem Pilotprojekt betrieben wird, liegen noch keine Angaben über Kosten und Prozesssicherheit vor. Nach Aussagen des Seaborne-Geschäftsführers und Verfahrensentwicklers können die Kosten durch Erlöse für angenommene Substrate und den Einnahmen aus Verkäufen der Nährstoffe und der erzeugten überschüssigen Energie gedeckt werden (SIMON, 2001).

Eine großtechnische Anlage wurde auf der Kläranlage Gifhorn in Niedersachsen errichtet (GÜNTHER, 2006). Nach einer detaillierten Kostenbetrachtung entfiel bei dieser Umsetzung ein Teil der ursprünglichen Seaborne-Technologie. Dies betrifft zum einen die Anlagentechnik zur Biogasreinigung (Bild 5.7), zum anderen sind in dieser Anlagenkonzeption durch den Verzicht auf die Kreislaufführung von MHPO_4 (Bild 5.7) die Produktionsmöglichkeiten von Dünger eingeschränkt. Die wichtigsten Bestandteile des Seaborne-Verfahrens wie die Schwermetallabtrennung und das Nährstoffrecycling bleiben aber erhalten (MÜLLER, 2004). Auch nach der Beschränkung auf die entscheidenden Verfahrensstufen ist das Verfahren mit seinen zahlreichen Prozessschritten möglicherweise zu kompliziert für einen Praxisbetrieb mit Klärwerkspersonal.

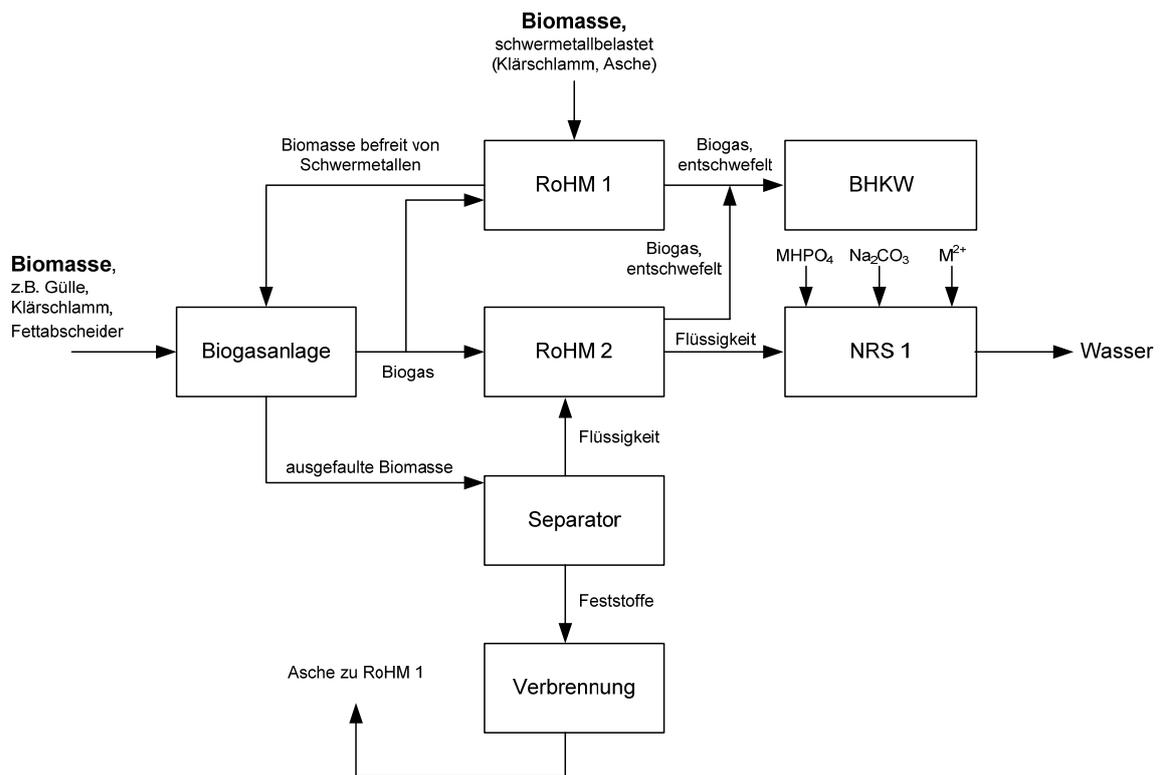


Bild 5.7. Verfahrensschema Seaborne-Verfahren in Gifhorn (nach MÜLLER, 2004)

Im Anhang 2 ist das modifizierte aktuelle Seaborne-Verfahren des Abwasser- und Straßenreinigungsbetriebes der Stadt Gifhorn (ASG) beschrieben.

5.3.5 Phostrip-Verfahren

Das Phostrip-Verfahren ist eine Variante der biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom mit integrierter Phosphorrückgewinnung durch chemische Fällung. In Bild 5.8 ist das Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens dargestellt.

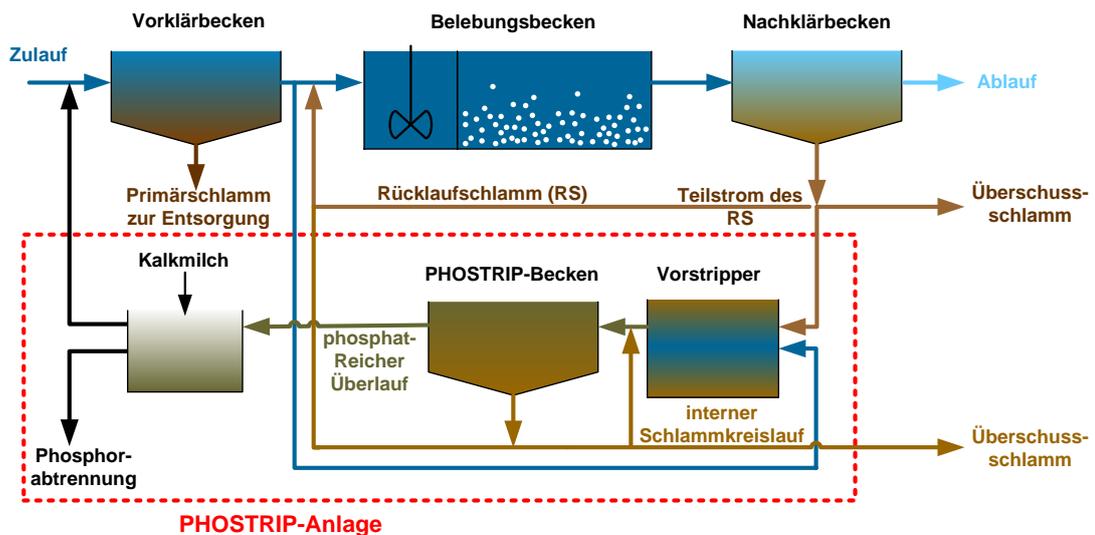


Bild 5.8: Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (nach BARTL und ELSTER, 1992)

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[®], 1991). Das Fällprodukt enthält ca. 14 bis 18 % P_{ges} in der Trockenmasse und ist nur gering mit Stör- und Fremdstoffen belastet (BARTL und ELSTER, 1992). Das Rückgewinnungspotential wird mit ca. 30 % der im Abwasser enthaltenen Phosphate angegeben (KASCHKA, 2003). Der Klarwasserüberstand der Fällung wird in den Zulauf der Kläranlage zurückgeleitet.

Wird der phosphatreiche Überlauf eines solchen Rücklösevorganges in einem Crystalactor[®] 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 (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).

5.3.6 Aqua Recı Prozess

Beim Aqua Recı Prozess (Firma Feralco AB in Helsingborg, Schweden) bildet eine überkritische Wasseroxidation des Klärschlammes das Kernstück des Verfahrens. Erprobt wurde dieses Verfahren bislang in einer Pilotanlage in Schweden. 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 5.9 ist das vereinfachte Prozessschema dargestellt.

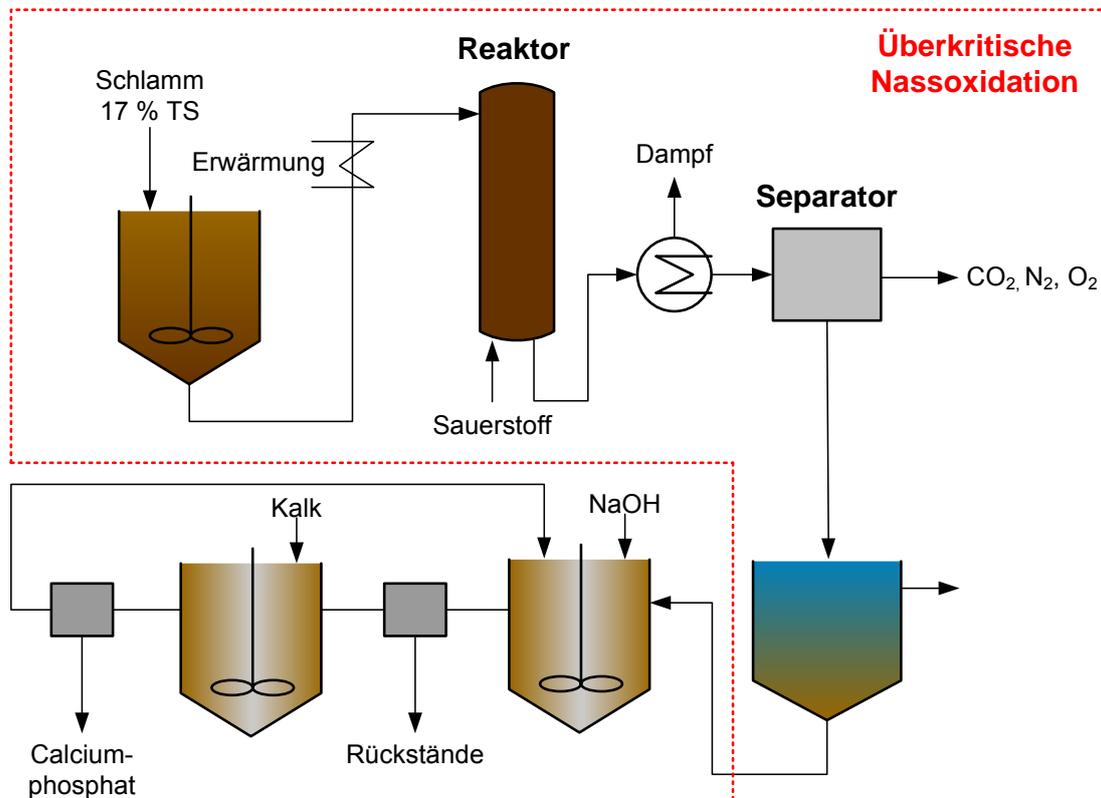


Bild 5.9: Vereinfachtes Prozessschema des Aqua Reci Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)

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 Metallen getrennt werden. Durch die Zugabe von Kalk erfolgt im Anschluss die Ausfällung von Calciumphosphat (CORNEL und SCHAUM, 2003).

Bei der überkritischen Wasseroxidation sind einige anlagentechnische Probleme offenkundig. Insbesondere im Bereich der Wärmetauscher bilden sich Ablagerungen, und es besteht eine erhöhte Korrosionsgefahr. Für den Aqua Reci Prozess ist bislang keine Kostenanalyse bzw. -abschätzung verfügbar (CORNEL und SCHAUM, 2003).

5.3.7 Thermische Hydrolyse (KREPRO-Prozess bzw. KEMICOND-Verfahren)

Zur thermischen Hydrolyse von Klärschlamm sind verschiedene Verfahren bekannt. An dieser Stelle wird stellvertretend der **KREPRO-Prozess** (Bild 5.10) vorgestellt, da dieser auf einigen Anlagen in Europa, z. B. in Helsingborg (Schweden), im Probetrieb erfolgreich eingesetzt wird. Die geplante Realisierung einer großtechnischen Anlage in Malmö ist bis heute nicht erfolgt.

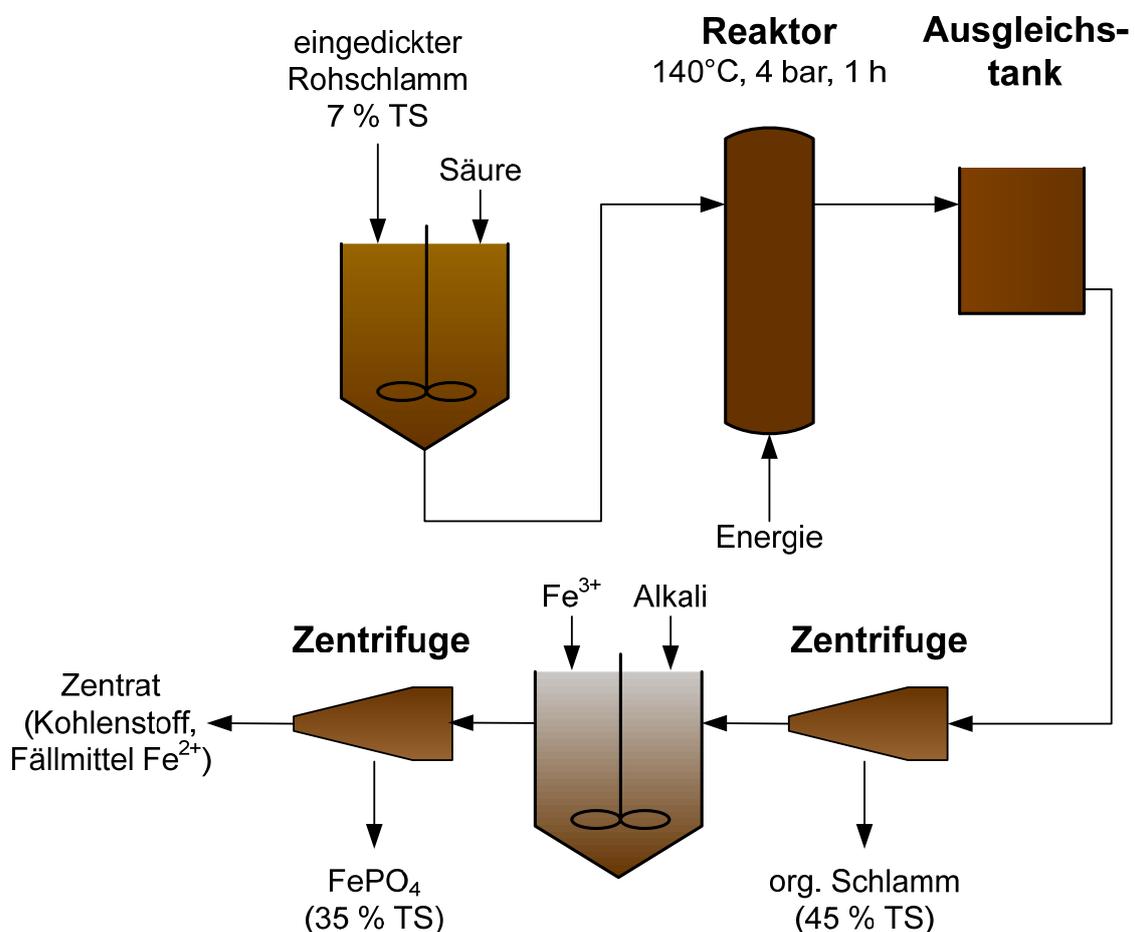


Bild 5.10: Vereinfachtes Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (nach CORNEL und SCHAUM, 2003)

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

Im zweiten Schritt wird Schwefelsäure (H_2SO_4) bis auf einen pH-Wert von $pH = 1,5$ zugegeben. Hierdurch werden die im Schlamm enthaltenen Feststoffe aufgeschlossen und der weiteren Behandlung zugänglich gemacht. Anschließend wird der Schlamm über eine Zeitspanne von 45 Minuten bei ca. $140^\circ C$ und 4 bar thermisch behandelt (KREPRO, 2002).

Der dritte verfahrenstechnische Schritt ist eine weitere Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugen. In der flüssigen Phase befinden sich alle weiterbehandelbaren Stoffe. Die hauptsächlich organischen Feststoffe enthalten nur wenige ungelöste anorganische Feinststoffe und können problemlos kompostiert werden.

Im vierten und letzten Schritt werden die Wertstoffe aus der flüssigen Phase zurückgewonnen. Zunächst wird in einem Mischbehälter ein Fällungsmittel hinzugegeben. Zur Rückgewinnung des Phosphors wird Eisen als Fällmittel und zur pH-Wert-Anpassung Alkali eingesetzt. Anschließend gelangt das Gemisch in eine Zentrifuge. Als feste Phase wird Eisenphosphat gewonnen, das wegen des hohen Eisengehalts allerdings keine Verwendung bei Thermphos International 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 ebenfalls wieder verwendet werden können. Aufgrund 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 Dünge Zwecken verwendet werden. Untersuchungen zur Düngewirkung von Eisenphosphat aus Klärschlämmen belegen jedoch eine schlechte Pflanzenverfügbarkeit des Eisenphosphates (RÖMER und SAMIE, 2002; RÖMER, 2003). Unklar ist der quantitative Verbleib der Schwermetalle. Sofern diese nicht in das Produkt eingebunden werden, verbleiben sie in der flüssigen Phase, die als Kohlenstoffkonzentrat bzw. Eisenfällmittel verwendet werden soll.

Das nassoxidative **KEMICOND-Verfahren** ist eine Weiterentwicklung des KREPRO-Prozesses zur Schlammbehandlung, bei der die thermische Hydrolyse entfallen ist. Zunächst wird der gefaulte Klärschlamm durch Säurezugabe (Schwefelsäure) auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 4$ eingestellt. Dies führt zu einem Aufschluss der Eisenphosphate und Metallhydroxide. Anschließend erfolgt durch Zudosierung eines Oxidationsmittels (z. B. H_2O_2) die Einleitung der Oxidations- und Fällungsreaktionen. Hierbei wird zweiwertiges Eisen oxidiert und gefällt, weiterhin werden organische Gelstrukturen aufgelöst und gebundenes Wasser freigesetzt.

Die Konditionierung mit organischen Flockungsmitteln stellt den letzten Verfahrensschritt dar und ermöglicht eine Entwässerung bis zu sehr hohen Trockensubstanzgehalten (KEMICONDTM, 2005). Das Kemicond-Verfahren wird auf der Kläranlage Käppala (Schweden) seit Herbst 2005 großtechnisch getestet, nachdem erste Pilotversuche zufrieden stellend verlaufen sind (BENDLER, 2004). Die Möglichkeit der Integration einer Wertstoffrückgewinnung in dieses Verfahren wird noch erforscht.

5.4 Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche

5.4.1 Allgemeines

Durch den Verbrennungsprozess werden organische Schadstoffe und endokrine Substanzen in den Klärschlammaschen weitestgehend zerstört. Phosphor verbleibt vollständig als Rückstand in der Asche. Der Phosphoranteil in der Asche liegt zwischen 1,5 und 10 % Phosphor, der Mittelwert untersuchter Klärschlammaschen beträgt 6,2 % Phosphor (WIEBUSCH und SEYFRIED, 1998). Die Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn und Hg liegen in der Regel nur als Neben- oder Spurenkomponenten vor. Dennoch kann es zu Überschreitungen dieser Elemente bezüglich der in der Düngemittelverordnung festgelegten Grenzwerte kommen, so dass eine direkte Verwendung der Klärschlammmasche als Landwirtschaftsdünger problematisch und eine weitere Behandlung erforderlich wird (KLEY et al., 2005b).

Klärschlammaschen müssen zur Rücklösung von Phosphorverbindungen mit Säure behandelt werden. Dieser Prozess ist verfahrenstechnisch sehr aufwändig.

Zu beachten ist, dass unter dem Aspekt einer späteren Phosphorrückgewinnung aus der Asche nur die Mono-Verbrennung von Klärschlamm eine sinnvolle Entsorgungsoption ist. Wird der Klärschlamm in bestehenden Müllverbrennungsanlagen oder Kohlekraftwerken mitverbrannt, ist der P-Gehalt in der Asche so niedrig, dass eine Rückgewinnung nicht durchgeführt werden kann (BUER und MONTAG, 2001).

5.4.2 BioCon-Verfahren

Im BioCon-Verfahren (Bild 5.11) werden Klärschlammaschen behandelt, die von Kläranlagen mit Eisen- oder Aluminiumsalzfällung stammen.

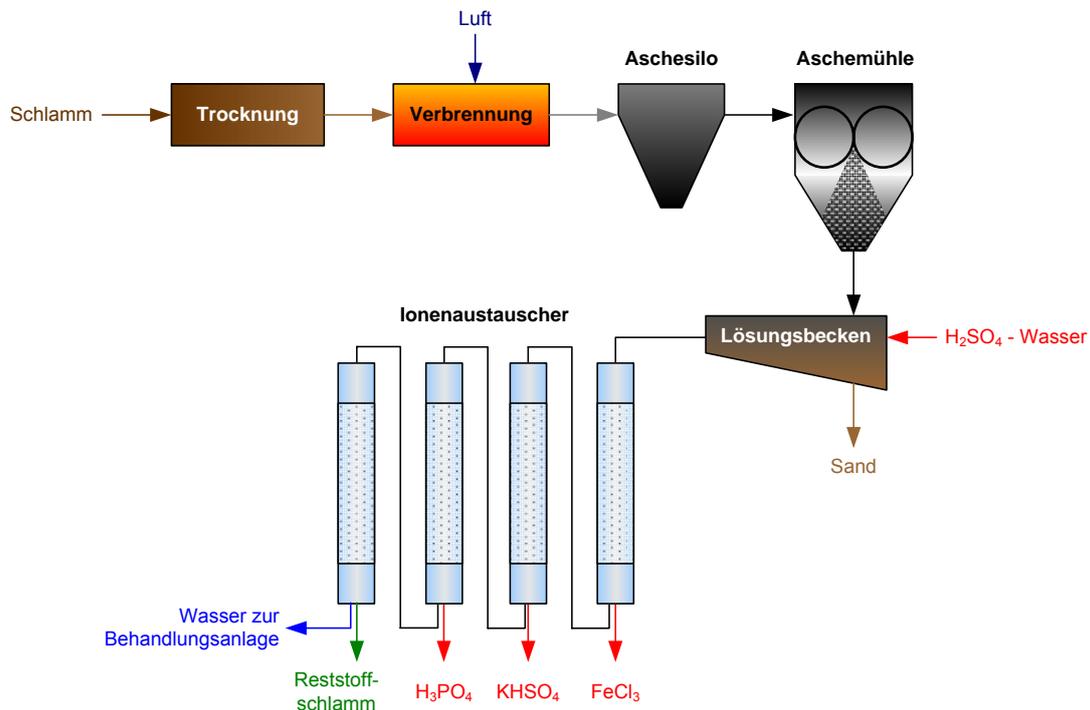


Bild 5.11: Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (nach HULTMAN et al., 2001)

Nach der Klärschlamm-trocknung und -verbrennung wird die aufgeschlossene Asche einem Schwefelsäurebad zugeführt. Phosphate und die meisten Metalle

gehen in Lösung. Nachfolgend wird die Lösung durch mehrere Ionenaustauscher geleitet. Es wird zuerst Eisenchlorid, dann Kaliumhydrogensulfat und schließlich Phosphorsäure gewonnen. In der Lösung verbleiben die nichtflüchtigen Schwermetalle.

Der Einsatz des Eisen- bzw. Aluminiumfällmittels zur Phosphorelimination in der Kläranlage sollte auf das erforderliche Minimum reduziert werden, da der Chemikalienbedarf für das BioCon-Verfahren linear mit dem Fällmittelgehalt des Schlammes bzw. der Asche steigt.

Die Fällmittel können zurückgewonnen und dann wieder in der Abwasserreinigung eingesetzt und so im Kreislauf geführt werden (CORNEL, 2002).

Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab in Aalborg (Dänemark) erprobt (DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.1, 2003).

5.4.3 SEPHOS-Verfahren

Mit dem SEPHOS (Sequential Precipitation of Phosphorus)-Verfahren (Bild 5.12) erfolgt die Phosphorrückgewinnung als Aluminiumphosphat. Das Verfahren ist noch im Entwicklungsstadium und wird derzeit im Labormaßstab betrieben.

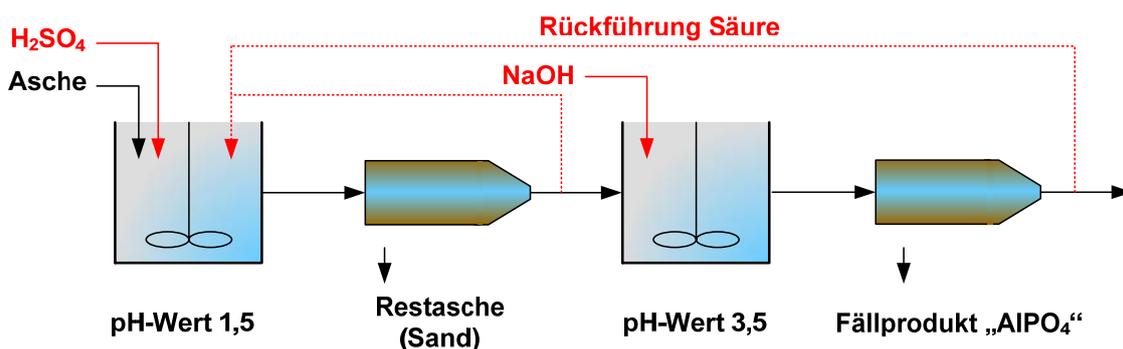


Bild 5.12: SEPHOS-Verfahren (nach CORNEL und SCHAUM, 2005)

Dabei wird die aluminium- oder eisenhaltige Asche mit Schwefelsäure versetzt und auf einen pH-Wert von $pH < 1,5$ gebracht. Der Phosphor wird so nahezu vollständig rückgelöst. Der Einsatz von Salzsäure oder Salpetersäure als

Elutionsmittel erzielt hier geringere Rücklösegrade. Auch die in der Asche gebundenen (Schwer-) Metalle gehen zu einem großen Teil in Lösung.

In einem nächsten Schritt erfolgt die Abtrennung der flüssigen Phase. Das Filtrat wird stufenweise mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 3 bis 4 angehoben und Aluminiumphosphat ausgefällt. Dieses wird mittels Zentrifuge von der flüssigen Phase getrennt und abgezogen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass das Fällprodukt Bestandteile von Schwefel und Natrium aufweist. Dies ist auf die Verwendung der Schwefelsäure zur Eluierung sowie der Natronlauge zur pH-Wert-Anhebung zurückzuführen und kann bei einer Verfahrensoptimierung reduziert werden. Des Weiteren ist die Schwermetallbelastung des Fällprodukts um 70 bis 90 % geringer als die der Klärschlammasche. Das Aluminiumphosphat kann als Rohstoff der phosphorverarbeitenden Industrie angedient werden.

Eine Weiterentwicklung des Verfahrens ermöglicht die Gewinnung von Calciumphosphat (Bild 5.13).

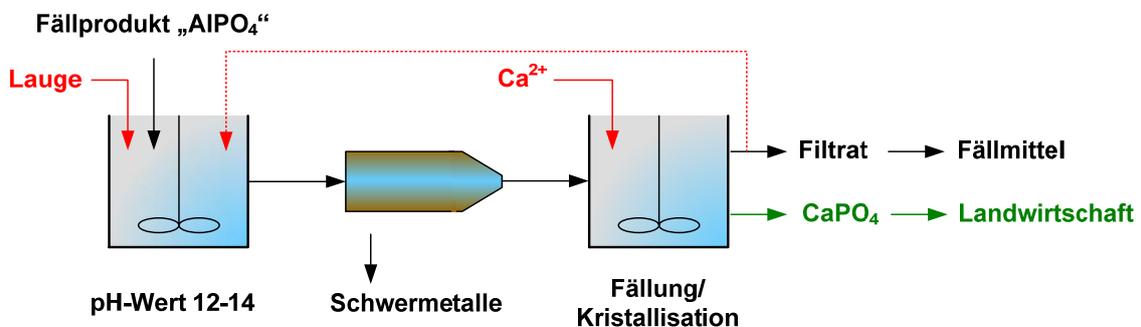


Bild 5.13: Erweitertes SEPHOS-Verfahren (nach CORNEL und SCHAUM, 2005)

Das Fällprodukt (AlPO₄) wird mit einem alkalischen Elutionsmittel auf einen pH-Wert von pH = 12 bis 14 angehoben, so dass Aluminium und Phosphor in Lösung gehen. Die Schwermetallverunreinigungen des Aluminiumphosphates werden unter diesen Bedingungen nicht rückgelöst und verbleiben im Fällschlammrest. Das Schlammwassergemisch wird zentrifugiert und die Schwermetalle somit abgetrennt. Dem Filtrat wird Calcium zugesetzt, so dass

Calciumphosphat ausfällt. Das Aluminium verbleibt in der Lösung, die als Fällmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann (CORNEL und SCHAUM, 2005).

Ob das erzeugte Calciumphosphat direkt landwirtschaftlich verwertet werden kann, ist umstritten. Gefällte Calciumphosphate ähneln in ihrer ackerbaulichen Effizienz den nicht sonderlich gut pflanzenverfügbaren Rohphosphaten und nicht dem wasserlöslichen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (RÖMER, 2005).

5.4.4 Verfahren zu thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen im EU-Projekt SUSAN

Das Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern befindet sich derzeit noch im Entwicklungsstadium. Erste erfolgreiche Untersuchungen wurden dazu von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen eines UFOPLAN-Projektes durchgeführt (UBA-Vorhabensnummer 203 33 396). Die Weiterentwicklung des Verfahrens erfolgt im Rahmen des EU-Projektes SUSAN (KLEY et al., 2005a; KLEY et al., 2005b).

Die thermische Behandlung von Klärschlammaschen zielt darauf ab, die Schwermetalle durch Verdampfung aus der Asche zu entfernen, da erhöhte Schwermetallgehalte eine direkte Verwendung der Aschen in der Landwirtschaft verhindern sowie die Phosphate in eine pflanzenverfügbare Form zu überführen. In Bild 5.14 ist das Prinzip der thermochemischen Behandlung dargestellt (KLEY et al., 2005b).

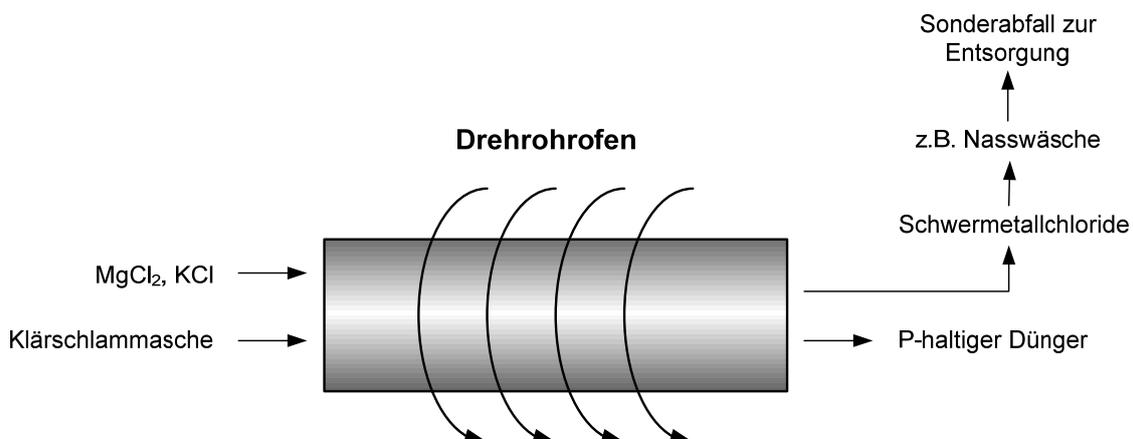


Bild 5.14: Thermochemische Behandlung von Klärschlammasche (nach KLEY et al., 2005b)

In einem ersten Schritt wird die phosphathaltige Klärschlammasche mit chloridhaltigen Stoffen versetzt. Als Chloride können Kaliumchlorid (KCl) und/ oder Magnesiumchlorid (MgCl_2) verwendet werden. Diese werden hinsichtlich der vorhandenen Schwermetalle überstöchiometrisch in Form einer 20 – 40 %igen wässrigen Lösung zu den in der Asche vorhandenen Schwermetallen zudosiert. Die nach der Behandlung verbleibenden Anteile beeinträchtigen die Düngewirksamkeit des Produktes nicht, da sowohl KCl als auch MgCl_2 Bestandteile von Düngemitteln darstellen. Das Gemisch wird anschließend der thermischen Behandlung zugeführt. In geschlossenen Systemen wie z. B. Drehrohrföfen werden bei Temperaturen $> 850\text{ }^\circ\text{C}$ die Schwermetalle in die entsprechenden Chloride überführt und verdampft. Dieses mit Schwermetallen und Chloriden angereicherte Gemisch wird über den Gaspfad ausgeschleust, über einen Nasswäscher abgeschieden und muss als Sonderabfall entsorgt werden (KLEY et al., 2005b).

Die weitestgehende Entfrachtung der Asche von den Schwermetallen Cadmium, Kupfer, Blei, Zinn und Zink wurde zunächst bei Zudosierung von MgCl_2 -Edelsole erreicht. Allerdings muss für eine quantitative Entfernung von Arsen, Chrom und Nickel zunächst durch Chlorgasdosierung (statt der Zugabe von Magnesiumchloridsole) eine Cl_2 -haltige Atmosphäre erzeugt werden, in der auch das Eisenoxid weitgehend in Eisenchlorid umgeformt werden kann. In

Gegenwart von Eisenoxiden sind As-, Cr - und Ni -Chloride nur eingeschränkt beständig und lassen sich somit nicht in nennenswerten Größenordnungen durch $MgCl_2$ - oder KCl-Donatoren entfernen (KLEY et al., 2005b).

Durch diesen Prozess werden die in der Klärschlammasche vorliegenden Phosphate in pflanzenverfügbare Kalium- bzw. Magnesiumphosphate überführt (KLEY et al., 2005b).

Detailfragen dieser Verfahrenstechnik sind nach wie vor zu beantworten, beispielsweise hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der Anlagenteile und zu den ökonomischen und ökologischen Auswirkungen der Reaktionsgase bzw. der entstehenden schadstoffhaltigen Waschwässer. Die Weiterentwicklung und genauere Untersuchung der ablaufenden Prozesse und der Pflanzenverfügbarkeit sowie die Entwicklung eines Verfahrens zur Düngemittelkonditionierung erfolgt derzeit im Rahmen des EU Projektes SUSAN (KLEY et al., 2005a; KLEY et al., 2005b).

5.4.5 Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen der Firma ASH DEC Umwelt AG

Die Firma ASH DEC Umwelt AG hat ein Verfahren entwickelt, das aus Klärschlammasche ein Düngemittel produziert, das die Schadstoffgrenzwerte sowohl der deutschen als auch der österreichischen Düngemittelverordnung einhält und sich durch eine gute Pflanzenverfügbarkeit auszeichnet. Das Produkt PHOSKRAFT[®] wurde im März 2006 als Düngemittel zugelassen. Das Verfahren ist bereits großtechnisch auf einer Verbrennungsanlage in Wien erprobt worden. Eine weitere Pilotanlage in Eferding (Oberösterreich) soll ab der 2. Jahreshälfte 2007 18.000 Mg/ a Mehrnährstoffdünger produzieren. Europaweit befinden sich weitere Projekte in Planung (ASH DEC, 2006).

Bei diesem Verfahren wird die Asche zunächst mit Säure und Chloriden intensiv durchmischt. Dabei eintretende Reaktionen führen dazu, dass vorhandene chemische Verbindungen aufgebrochen werden, so dass Schwermetalle aus

ihrer fixen Struktur gelöst werden und Nährstoffe aktiviert werden. Der Mischvorgang dauert wenige Minuten. Das entstandene feuchte Rohgranulat wird einem Trockner zugeführt und auf 2 - 4 % Restfeuchte getrocknet. Anschließend gelangt die vorgetrocknete Mischung in einen Thermoreaktor und wird dort bei Temperaturen von bis zu 950 °C gebrannt. Die Schwermetalle verdampfen und werden in der Rauchgasreinigung abgeschieden. Die vorhandenen Phosphate und andere Nährstoffe werden in Verbindungen überführt, die zu über 90 % pflanzenverfügbar sind. Durch die Zugabe von Phosphor, Kalium und Stickstoff kann ein auf den Abnehmer ausgerichtetes Endprodukt generiert werden. Ein abschließendes Pelletieren gewährleistet ein stabiles, staubfreies Düngekorn und ermöglicht dem Landwirt die Nutzung des Produktes analog zu herkömmlichen Mineraldüngern (PRINZHORN, 2005; ASH DEC, 2006).

Die Verfahrenskosten betragen 100 bis 130 €/ Mg Asche und können durch die Annahmeerlöse, die für Klärschlammasche zu erzielen sind sowie durch die Produkterlöse getragen werden (PRINZHORN, 2005).

5.5 Düngewirksamkeit der gewonnenen Produkte

Je nach eingesetztem Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung fallen in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Endprodukte an. Im Wesentlichen sind dies Calcium-, Aluminium-, Magnesium-, Kalium- und Eisenphosphate bzw. Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit) oder Mischungen aus mehreren vorgenannten Verbindungen. Die Düngewirksamkeit der einzelnen Produkte befindet sich derzeit in der Diskussion. Mit keinem Verfahren konnte bisher ein wasserlösliches primäres Calciumphosphat bzw. Diammoniumhydrogenphosphat gewonnen werden, die einen wesentlichen Bestandteil der heute eingesetzten P-Mineraldünger darstellen (RÖMER, 2006).

Von den Sekundärphosphaten wird dem Struvit aufgrund seiner Zusammensetzung aus den drei Makronährelementen Phosphor, Magnesium und Stickstoff ein besonderer Stellenwert eingeräumt. RÖMER (2006) führt Ergebnisse

einzelner Gefäßversuche auf, die zeigen, dass die Düngewirkung von Struvit bei Weidelgras sehr ähnlich der von Monocalciumphosphat, also einer wasserlöslichen Phosphorverbindung, ist. Gleiches bestätigen auch SIMONS und CLEMENS (2006), die über 170 Tage Pflanzenversuche mit Welschem Weidelgras und Rotklee durchgeführt haben. Die guten Ergebnisse bezüglich der Düngewirkung von Struvit korrelieren jedoch nicht mit der geringen Löslichkeit des Produktes. Als Grund für den guten Phosphorentzug werden Unreinheiten des Struvits wie Magnesium-Phosphat-Hydrat oder Ammonium-Citrat, die eine hohe Löslichkeit aufweisen, aufgeführt (SIMONS und CLEMENS, 2006; RÖMER, 2006).

Das Recyclingprodukt, das im Seaborne-Verfahren (Kapitel 5.3.4) durch Zugabe von Magnesium in der Phosphat-Fällungsstufe gewonnen wird, erzielt eine mit herkömmlichen $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Düngern vergleichbare Düngewirkung. Dies ergaben orientierende Versuche, die über einen Zeitraum von 21 Tagen mit Roggenpflanzen durchgeführt wurden (RÖMER, 2006).

Düngemittel, die aus Fällprozessen mit Metallsalzen entstanden sind, weisen eine unterschiedliche Pflanzenverfügbarkeit auf. Die Versuche mit Roggenpflanzen haben ergeben, dass Eisenphosphat nur eine unzureichende Düngewirksamkeit erzielt. Aus diesem Grund wird von der Fällung von Eisenphosphat zur Gewinnung eines Sekundärrohstoffes abgeraten. Eine Düngung der Pflanzen mit Aluminiumphosphat hingegen erzielte im Versuch vergleichbare Ergebnisse wie die Düngung mit herkömmlichem Thomasphosphat. Thomasphosphat fällt als Nebenprodukt bei der Stahlerzeugung an und ist im Boden mäßig verfügbar. Da es jedoch durch Aluminium je nach Bodentyp zu Wurzelschädigungen kommen kann, wird auch hier von einer Fällung mit Aluminaten abgeraten (RÖMER, 2006; CORNEL und SCHAUM, 2005).

Die Calciumgehalte in den gewonnenen Calciumphosphaten haben einen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit des Produktes und damit auf die Pflanzenverfügbarkeit. Bei der Phosphatfällung mit CaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Ca-Salzen sollte nur primäres und/ oder sekundäres Calciumphosphat ausgefällt werden, da dieses

durch seinen geringen Ca-Gehalt eine hohe Wasserlöslichkeit gewährleistet. Ab einem Ca-Gehalt von > 29,4 % sinkt diese ab, so dass entsprechende Calciumphosphate als Düngemittel auf nicht sauren Böden ineffektiv sind (RÖMER, 2006).

Die bisher durchgeführten laborchemischen Untersuchungen beispielsweise zur Löslichkeit oder zur kristallographischen Struktur sowie die wenigen Gefäß- und Feldversuche reichen nicht aus, um eine umfassende Bewertung der gewonnenen Phosphorprodukte hinsichtlich ihrer Eignung als Düngemittel abgeben zu können. Es bedarf der Durchführung von Langzeitversuchen mit wichtigen Kulturpflanzen von der Keimphase bis zur Ernte sowie von Gefäß- und Feldversuchen mit Böden unterschiedlicher Textur, Bodenreaktion und Phosphorversorgungsgraden (RÖMER, 2006). Des Weiteren besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf bei der Produktion von pflanzenverfügbaren Düngemitteln mit gleich bleibender hohen Phosphor-Verfügbarkeit (SIMONS und CLEMENS, 2006).

TEIL C: Nachfällung von Phosphor an Binnengewässern

6 Phosphorelimination an Binnengewässern

Neben wirtschaftlichen Aspekten wie Fischerei oder Entnahme von Rohwasser zur Trinkwasseraufbereitung nimmt die Bedeutung der Binnengewässer als Naherholungsgebiet (Baden, Wassersport) zu. Hinsichtlich einer verstärkten Nutzung und der in der Wasserrahmenrichtlinie gestellten Anforderungen bezüglich der Gewässerqualität von Binnengewässern, nach denen diese bis 2015 einen guten ökologischen und einen guten chemischen Zustand (EU-WRRL, 2006) aufweisen müssen, muss der anthropogen bedingten Eutrophierung der Gewässer verstärkt Beachtung geschenkt werden. Verkrautungen und faulende Algenmassen können den Erholungswert des Gewässers nachteilig beeinflussen; eine verstärkte Algenbildung kann Verstopfungen in den Filtern von Trinkwasseraufbereitungsanlagen hervorrufen. Obwohl hauptsächlich Phosphor der limitierende Nährstoff für das Wachstum des Phytoplanktons in den meisten Seen ist, wirkt häufig auch Stickstoff wachstumsbegrenzend (MABERLY et al., 2004).

Die unterschiedlichen Eintragspfade von Phosphor in deutsche Oberflächengewässer und die dazugehörigen Mengen sind in Bild 6.1 dargestellt.

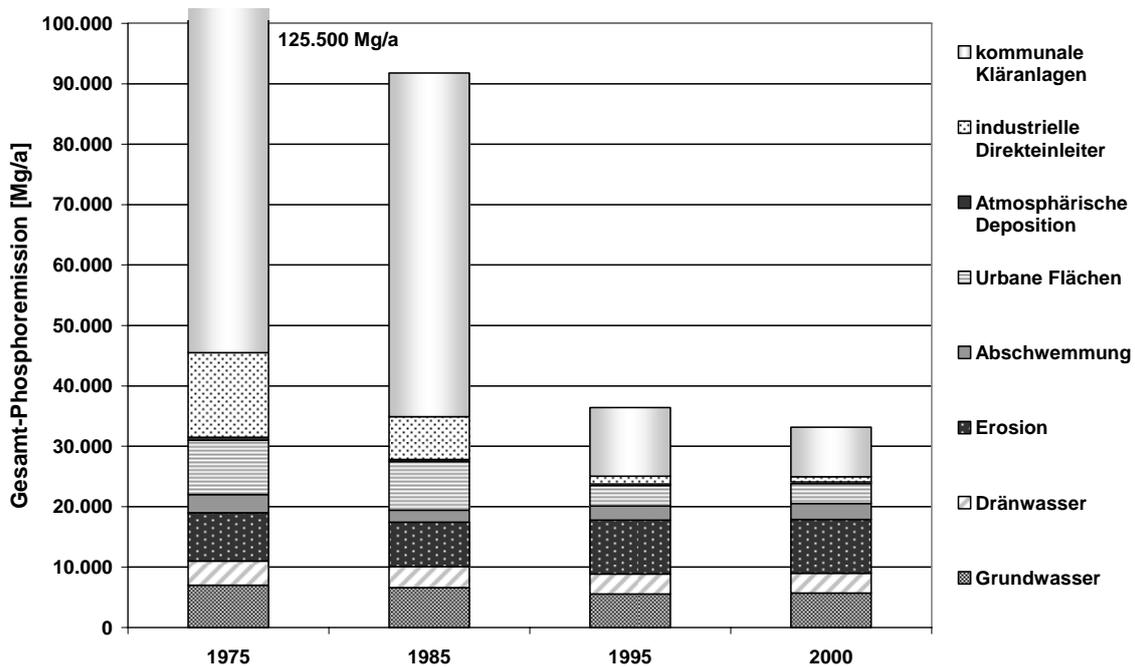


Bild 6.1: Phosphoreinträge in Oberflächengewässer nach Eintragspfaden (BEHRENDT et al., 2003)

Phosphor gelangt in Deutschland überwiegend durch abgeschwemmte Düngemittel von landwirtschaftlich genutzten Flächen aber auch aus Kläranlagenabläufen, behandeltem Niederschlagswasser von versiegelten Flächen und gewerblichen Direkteinleitern (M 606, 2005) in die Oberflächengewässer. Zur Reduzierung der Phosphorkonzentration und zur Überführung des Gewässers in seinen ursprünglichen „potentiell natürlichen Zustand“ können unterschiedliche Maßnahmen ergriffen werden, die die physikalische, chemische und biologische Struktur des Gewässers berücksichtigen.

6.1 Gewässerstrukturen

Binnengewässer bieten für zahlreiche Tier- und Pflanzenarten einen Lebensraum. Ihre Ansiedlung ist abhängig von der Wassertiefe und der Entfernung vom Ufer (Bild 6.2).

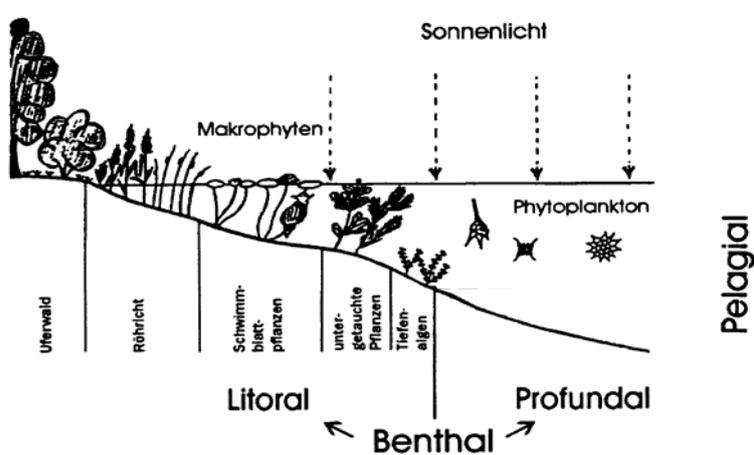


Bild 6.2: Lebensräume in einem See (M 606, 2005; verändert)

In der flachen, gut durchlichteten Uferzone, dem Litoral, leben bewurzelte und schwimmende Wasserpflanzen (Makrophyten). Die gut durchlichtete, obere Wasserschicht weiter vom Ufer entfernt wird Pelagial genannt und wird vom Phytoplankton (pflanzliches Plankton, z. B. kleine Algen) besiedelt. Im Profundal, dem lichtlosen, freien Tiefwasser, leben Bakterien und Tiere, die sich von der organischen Substanz (z. B. abgestorbene Pflanzen und Tiere) ernähren, die aus der durchlichteten Zone des Sees herabsinkt. Die Bodenzone eines Sees wird Benthos genannt.

Das im Pelagial lebende Phytoplankton bildet die Nahrungsquelle für das pflanzenfressende (herbivore) Zooplankton, welches vom räuberischen (carnivoren) Zooplankton gefressen wird. Beide Zooplanktongruppen bilden die Nahrungsquelle der Friedfische. Endkonsument in der Nahrungskette sind die Raubfische (Bild 6.3). Es wird deutlich, dass der Fischbesatz in einem Binnengewässer maßgeblich die Qualität und die Struktur des Gewässers beeinflusst.

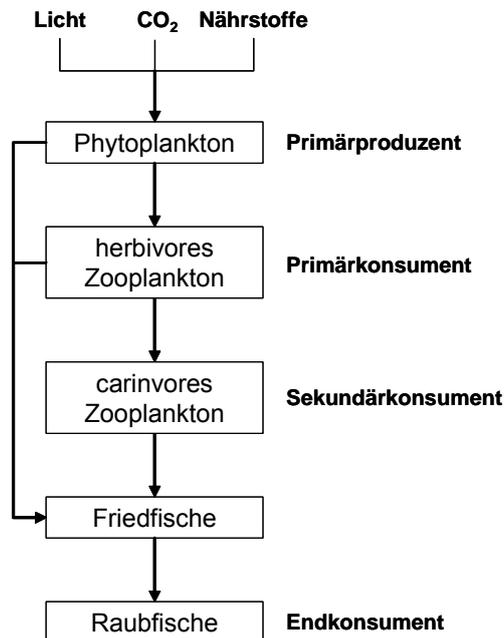


Bild 6.3: Nahrungskette (RHEINHEIMER, 1991; verändert)

Die Struktur eines Gewässers wird neben biologischen auch von physikalischen und chemischen Parametern bestimmt. Die unterschiedlichen Lichteinwirkungen auf ein Gewässer führen zu Temperaturunterschieden in diesem. In der gut durchlichteten Schicht wird das Oberflächenwasser durch die Sonne erwärmt. Diese Schicht wird Epilimnion genannt. Zwischen dem Epilimnion und dem lichtlosen und damit kalten Tiefenwasser, dem Hypolimnion, kommt es zu einem Temperatursprung. Die Wasserschicht, in der der Temperaturwechsel stattfindet, heißt Metalimnion. Das Metalimnion hindert den Nährstofftransport aus dem Hypolimnion in das Epilimnion. Die Folge ist dort ein begrenztes Algenwachstum und ein zunehmendes Sauerstoffdefizit im Tiefenwasser. Die Schichtung tritt vor allem im Sommer in tiefen Seen auf.

Flache Seen zeichnen sich dadurch aus, dass sie über einen längeren Zeitraum keine stabile Schichtung aufweisen. Durch die nahezu gleichmäßige Temperaturverteilung im Wasserkörper während des Sommers kann es durch Windeinwirkungen zu Umwälzungen kommen. In diesen Seen laufen die mikrobiellen Abbauvorgänge schneller ab als in tiefen Gewässern. Grund hierfür sind die höheren Wassertemperaturen und die gute Sauerstoff-

versorgung. Die Folge ist eine beschleunigte Freisetzung von Abbauprodukten der am Gewässerboden gelagerten organischen Substanzen. Dieser Vorgang führt zu vermehrtem Biomassewachstum wie z. B. einer massiven Phytoplanktonentwicklung. Im Winter erfolgt durch jahreszeitlich bedingte Windereignisse eine Durchmischung des Wasserkörpers, sofern dieser nicht zugefroren ist, so dass nahezu im ganzen Wasserkörper auch bei tiefen Gewässern die gleiche Temperatur vorherrscht (M 606, 2005; SPIEKER, 2002; CAMPBELL, 1997).

6.2 Sanierende und restaurierende Maßnahmen zur Seentherapie

Nach einer genauen Analyse der limnologischen Zusammenhänge und einer exakten Bestandsaufnahme können Maßnahmen zur Verbesserung des Zustandes eines Sees ergriffen werden. Diese werden unter dem Begriff „Seentherapie“ zusammengefasst. Dabei wird zwischen sanierenden und restaurierenden Maßnahmen unterschieden.

6.2.1 Sanierende Maßnahmen

Die Sanierung eines Sees zielt darauf ab, den Eintrag von Nährstoffen, z. B. durch Zuläufe, aus dem Seeinzugsgebiet zu reduzieren. Sanierende Maßnahmen sind beispielsweise (M 606, 2005):

- Abwasserumleitung (Ringkanalisation),
- Phosphorrückhalt in Kläranlagen,
- Einrichtung von Puffer-/ Gewässerrandstreifen zum Schutz des Gewässers vor Nährstoffeinträgen durch Abschwemmungen von landwirtschaftlich genutzten Flächen,
- Pflanzenkläranlagen und Bodenfilter und
- technische Phosphoreliminationsanlagen als stationäre Anlagen, in denen das Wasser aus Zuläufen zu Seen und Talsperren behandelt wird.

Neben den genannten Maßnahmen trägt selbstredend auch die Nitrifikation/Denitrifikation, die in Deutschland auf Kläranlagen standardmäßig eingesetzt wird, zur Reduzierung des Nährstoffeintrags in die Gewässer bei.

6.2.2 Restaurierende Maßnahmen

Häufig sind die sanierenden Maßnahmen jedoch nicht ausreichend, um die Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie zu erfüllen. Der Direkteintrag von Phosphor in ein Gewässer z. B. durch die Nutzung als Badegewässer kann erheblich sein (93-100 mg P/(Badegast*d) (M 606, 2005)). In diesen Fällen kann auf Maßnahmen zurückgegriffen werden, die in seeinterne Prozesse eingreifen und restaurierend wirken. Nach SPIEKER (2002) können restaurierende Maßnahmen in mechanische, biologische und chemische Maßnahmen unterteilt werden.

Mechanische Maßnahmen

Mechanische Maßnahmen werden am Sediment durchgeführt. Durch teilweise oder vollständige Entschlammungen wird dem Gewässer das nährstoffreiche und sauerstoffzehrende Sediment entnommen. Mit Schadstoffen belastete Sedimente werden gesondert behandelt, während unbelastete Sedimente in der Landwirtschaft verwertet werden können. Eine weitere mechanische Maßnahme stellt der Eintrag von sauerstoffhaltigen Mitteln in das Sediment dar, um die Rücklösung von Phosphor aus dem Sediment in das Gewässer zu verhindern und den Abbau von organischen Substanzen zu fördern. Die Einbringung von Kalk in das Sediment trägt zur Verrottung von organischem Material wie z. B. Falllaub bei und führt zu einer Seegrundverfestigung. (SPIEKER, 2002)

Biologische Maßnahmen

Biologische Maßnahmen, deren Erfolg keineswegs im Voraus absehbar ist, beeinflussen die Biozöosen eines Gewässers mit dem Ziel, in einem eutrophierten Gewässer die Kontrolle über das Wachstum des Phytoplanktons zu erlangen. Dieses wird vom Zooplankton kontrolliert, in dem es das Phyto-

plankton als Nahrungsquelle nutzt (siehe Bild 6.3). In einem eutrophierten Gewässer nimmt jedoch die Anzahl der Friedfische zu, so dass es zu einem starken Wachstum des Phytoplanktons (Algenblüte) kommt. Durch eine Dezimierung der Friedfische durch Netzfischerei oder durch Erhöhung des Raubfischbestandes kann dieses Gleichgewicht wieder hergestellt werden (M 606, 2005).

Makrophyten wie Seerosen oder Armluchteralgen können das Erscheinungsbild eines Badegewässers bzw. eines Gewässers, das für den Angelbetrieb oder Wassersport genutzt wird, stören. In solchen Fällen kann eine mechanische Entkrautung Abhilfe leisten. Nach SPIEKER (2002) sollte sich diese Maßnahme nur auf die genutzten Gewässerbereiche beschränken, da eine großflächige Entkrautung zu einem Anstieg des Phytoplanktonwachstums und der Anzahl der Friedfische und damit zu einer Dezimierung des Zooplanktons führt. Als Alternative zur mechanischen Entkrautung können Pflanzenfressende Fische wie der Silber- oder Graskarpfen eingesetzt werden. Der Einsatz dieser ursprünglich in China beheimateten Fische ist jedoch in Bayern und Nordrhein-Westfalen aufgrund der Faunaverfälschung verboten und ansonsten nur mit einer fischerei- und naturschutzrechtlichen Genehmigung erlaubt. Wissenschaftliche Belege für einen Erfolg dieser Maßnahme sind derzeit nicht vorhanden (M 606, 2005). Solche „Biomaniipulation“ wird zwiespältig beurteilt, da sie auch erhöhtes Pflanzenwachstum nicht gefressener, giftiger Cyanobakterien (Blualgen) zur Folge hätte. Diese sind z. B. für Badende und für die Trinkwasserentnahme besonders unerwünschte Mikroorganismen.

Chemische Maßnahmen

Die chemischen Maßnahmen zur Sanierung eines Sees können nach SPIEKER (2002) wie folgt zusammengefasst werden:

1. Erhöhung des Nährstoffexportes: Entnahme des nährstoffreichen hypolimnischen Wassers durch eine Tiefenwasserableitung (Grundablass, Pumpen etc.) z. B. zur landwirtschaftlichen Verwertung,

2. Tiefenwasserbelüftung (hypolimnische Belüftung): Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Hypolimnion, um dort die Anreicherung von Eisen, Mangan, Ammonium, Schwefelwasserstoff und freier Kohlensäure zu begrenzen (M 606, 2005),
3. Belüftung: Erhöhung des Sauerstoffgehaltes des Seewassers,
4. Zwangszirkulation/ künstliche Destratifikation: permanenter oder intermittierender Lufteintrag in das Gewässer zur Stabilisierung des Sauerstoffeintrags und zur Verminderung des Phytoplanktonwachstums durch Reduzierung der anaeroben Zonen im Tiefenwasser,
5. Erhöhung der Pufferkapazität: durch Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts durch CO₂-Verbrauch sind pH-Werte bis 11 möglich, daher Zugabe von Carbonaten und Hydrogencarbonaten zum Herabsetzen des pH-Wertes, wenn dieser nicht den Anforderungen der EU-Badegewässerrichtlinie entspricht (pH-Wert zwischen 6 und 9 (BADEGEWÄSSERRICHTLINIE, 2003)),
6. Adsorption an Trägermaterialien im Gewässer: Einsatz von Trägermaterialien (Granulate aus Eisenhydroxiden, aktive Tonerden, PU-Schäume mit phosphatadsorbierenden Materialien) zur Entfernung von Phosphorverbindungen aus dem Gewässer.

SPIEKER (2002) führt neben den oben genannten chemischen Maßnahmen der Seenrestaurierung zwei weitere Verfahren auf, die eine Reduzierung der Phosphorkonzentration im Seewasser ermöglichen:

- Externe Phosphorelimination und
- Chemische Fällung/ Adsorption im Gewässer.

Diese stellen im Rahmen der Studie einen Schwerpunkt dar und werden im Folgenden detaillierter betrachtet.

6.3 Verfahren zur Phosphornachfällung an Binnengewässern (Chemische restaurierende Maßnahmen)

6.3.1 Externe Phosphorelimination

Die Einrichtung von externen Phosphoreliminationsanlagen kann den Trophiegrad eines Gewässers durch Reduzierung der P-Konzentration senken. Diese Anlagen können sowohl als dauerhaft ortsfeste Anlagen oder aber als mobile Anlagen am Ufer des Gewässers errichtet werden und sind in der Regel so konzipiert, dass sie Eliminationsleistungen von 80 bis 90 % bezogen auf die Zulauffracht erzielen. Aus dem See wird Wasser entnommen und in eine Anlage geführt, die das Phosphat mittels Fällung, Flockung, Flotation, Adsorption und/ oder Filtration aus dem zu behandelnden Seewasser entfernt. Eine weitere Technik zur externen Phosphorelimination ist das Verfahren der Bodenfiltration.

6.3.1.1 Fällung, Flockung, Flotation

Das mit Nährstoffen angereicherte Tiefenwasser des Hypolimnions wird dem See entnommen und in externen Phosphoreliminationsanlagen behandelt. Die Phosphorelimination erfolgt durch eine chemische Fällung (vgl. Kapitel 3.1). Als Fällmittel können Eisen- oder Aluminiumsalze eingesetzt werden. Durch Analyse des Wassers kann eine genaue Zudosierung der Fällmittel erfolgen. Nach der Fällung mit anschließender Abtrennung der Flocken z. B. durch Sedimentation oder Flotation kann das gereinigte Wasser in das Meta- oder Hypolimnion zurückgeleitet werden. (M 606, 2005; SPIEKER, 2002)

Durch diese Verfahrensweise werden neben dem Phosphat auch die überschüssigen Fällmittel nahezu vollständig zurückgehalten und das Gewässer, je nach Fällmitteleinsatz, somit nicht zusätzlich mit einer Aufsalzung belastet.

6.3.1.2 Filterung und Adsorption

In flachen Gewässern kann es während der Sommermonate zu einer verstärkten Algenblüte kommen (vgl. Kapitel 6.1). In der Algenbiomasse liegt Phosphor zum größten Teil als partikulärer Phosphor vor. Aus diesem Grund kann bei

flachen Seen eine gezielte Behandlung der oberen Wasserschicht erfolgen. Durch ein externes Filtrationsverfahren, z. B. durch eine Membran (Mikrofiltration), werden die Algen und andere Trübstoffe aus dem Seewasser entfernt. Die Bindung des gelösten Phosphates aus dem Filtrat erfolgt durch Adsorption an Aktivtonerde oder an Eisenoxidhydrat. Dieses Verfahren eignet sich auch, wenn das Wasser des gesamten Wasserkörpers behandelt werden soll (M 606, 2005; SPIEKER, 2002).

6.3.1.3 Bodenfilter

Bodenfilter, die zur externen Phosphorelimination eingesetzt werden, erzielen Eliminationsraten von ca. 50 % bezogen auf die Zulauffracht (M 606, 2005). Sie werden zur Abtrennung partikulärer und zur Entfernung gelöster Phosphate eingesetzt und ein- oder zweistufig ausgebildet. Die zweistufigen Bodenfilter haben einen Grobfilter vorgeschaltet, der einer Verstopfung der Filtersysteme vorbeugen soll. Wird der Filter mit algenreichem Wasser des Epilimnions gespeist, sterben die Algen, in denen partikulärer Phosphor enthalten ist, auf dem Grobfilter ab. Auf diese Weise kann auch einer Anreicherung der Biomasse im nachgeschalteten Bodenfilter entgegengewirkt werden. Das Wasser wird über eine Drainageleitung einem Sammelschacht zugeführt, von dem aus die zweite Stufe, der bewachsene Bodenfilter, gespeist wird. Wegen der klimatischen Bedingungen in Deutschland hat sich Schilf zur Bepflanzung von Bodenfiltern durchgesetzt. Nach SPIEKER (2002) sorgt dieser neben der notwendigen Durchlüftung des Bodens auch dafür, dass in das System eingebrachte Nährstoffe über die Wurzeln aufgenommen werden und so dem Wachstum der Pflanze dienen. Das verbleibende gelöste Phosphat wird an kalk- und eisenreichen Substraten adsorbiert. Da die Sorptionsfähigkeit der Substrate begrenzt ist, muss bei deren Erschöpfung das mineralische Filtermaterial ausgebaut und ersetzt werden.

6.3.2 Chemische Fällung/ Adsorption im Gewässer

Die chemische Fällung im Gewässer zielt darauf ab, den gelösten algenverfügbaren Phosphor in der oberen, durchleuchteten Wasserschicht (euphotische Zone) zu reduzieren. Dies hat zur Folge, dass die Primärproduktion im Pelagial vermindert und so der Trophiegrad des Gewässers gesenkt wird. Das im Wasserkörper gelöste Phosphat wird je nach Fällmitteleinsatz als schwerlösliches Phosphat an kolloidale Flocken sorbiert, oder der partikuläre Phosphor (z. B. in der Algenbiomasse) wird durch Koagulation gebunden und im Sediment deponiert. Für die Fällung können wie zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen Aluminium- und Eisensalze sowie Calciumverbindungen eingesetzt werden (siehe Tabelle 3.1).

Der Einsatz von Calciumverbindungen erfordert im Vergleich zu den Aluminium- und Eisensalzen eine mehrfache Wiederholung der Behandlung, da sich die Fällprodukte als instabil erwiesen haben (M 606, 2005; SPIEKER, 2002).

Der Einsatz von Naturstoffen wie aktivierte Tonerde (Al_2O_3) bildet eine Alternative zu den oben aufgeführten Fällmitteln. Tonerde ist in der Lage, Phosphate zu sorbieren und kann bei niedrigen pH-Werten eingesetzt werden. Ein weiterer Adsorber stellt Bentonit dar.

Die Einbringung des Fällmittels erfolgt in Abhängigkeit der Gewässergröße und der Form, in der das Fällmittel vorliegt (granuliert oder als konzentrierte Lösung). Die Verteilung kann über Rohrleitungen im See oder vom Schiff bzw. Flugzeug erfolgen.

Der Zeitpunkt der Aufbringung sollte so gewählt werden, dass der größte Teil des Phosphors im Wasserkörper als gelöster Phosphor vorliegt. Aus diesem Grund ist die Aufbringung des Fällmittels sinnvoll, wenn die Eisdecke auf dem Gewässer zu schmelzen beginnt. Als nachteilig wird die Wetterlage im Frühjahr aufgeführt. Windereignisse erzeugen Umwälzungen im Gewässer und können damit den Fällungsprozess negativ beeinflussen. Eine Alternative stellt die

Einbringung des Fällmittels in das nährstoffreiche Hypolimnion durch Rohrleitungen im See während des Sommers dar (M 606, 2005).

Häufig wird die chemische Fällung im Gewässer in Kombination mit anderen Verfahren wie der Tiefenwasserbelüftung oder der Destratifikation eingesetzt.

Die Einbringung von Fällmitteln wird kontrovers diskutiert, da Aluminiumverbindungen bei pH-Werten < 4 eine toxische Wirkung haben. Der Eintrag von Eisensalzen führt zu einer Aufsalzung und Calciumverbindungen zu einer Aufhärtung des Gewässers. Eine Alternative stellt hier der Einsatz von Trägermaterialien dar, an denen Phosphat sorbiert wird. Verwendet werden können Granulate aus Eisenhydroxiden und/oder aktivierte Tonerden oder PU-Schäume, auf denen phosphoradsorbierende Materialien aufgebracht sind (SPIEKER, 2002).

7 Beispiele zur Phosphorelimination an Binnengewässern

7.1 Übersicht

In Deutschland werden zur Seentherapie unterschiedliche Technologien herangezogen. Ein Auszug der eingesetzten Techniken ist der Tabelle 7.1 zu entnehmen. Die P_{ges} -Konzentrationen beziehen sich dabei auf die vorhandenen Konzentrationen im Gewässer.

Tabelle 7.1: Auszug von durchgeführten Maßnahmen zur Seentherapie in Deutschland

Gewässer	P _{ges} vor Behandlung	Eingesetzte Technik	P _{ges} nach Behandlung	Quelle
Tegeler See (25 Mio. m ³)	500-1.000 µg/L	Externe Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Oberflächenwasseraufbereitungsanlage • chemische Phosphatelimination nach Verfahrenskombination Flockung-Sedimentation-Filtration 	20 µg/ L	(BERLINER WASSERBETRIEBE, 2006; HEINZMANN et al., 1991)
Kleiner Seddiner See (0,1 Mio. m ³)	70-95 µg/ L	Externe Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Seewasser wird Hypolimnion entnommen • chemische Phosphatelimination in mobiler Phosphateliminationsanlage PELICON 	< 25 µg/ L	(DAMANN, 2006; FITSCHEN, 2002)
Chiemsee (2.048 Mio m ³)	20 µg/ L	Externe Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Bau einer Ringkanalisation 	< 10 µg/ L	(BUCKSTEEG und ORLAMÜNDE, 2000)
Großer Weißer See (27 ha, mittlere Tiefe 5,7m)		Interne Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Ausbringung von Aluminiumsulfat mit dem Flugzeug auf die Eisdecke im Winter 	PO ₄ -P nicht nachweisbar	(STAATLICHES AMT F. UMWELT U. NATUR NEUBRANDENBURG, 2006)
Eichbaumsee (1,54 Mio. m ³)	220 µg/ L	Interne Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Ausbringung von 120 Mg Aluminiumsulfat durch ein Boot • Dosierung erfolgt in Abhängigkeit der Gewässertiefe unterhalb des Bootes 	25 µg/ L	(POLYPLAN, 2006)
Wesslinger See (1,05 Mio. m ³)	200 µg/ L	Interne Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Tiefenwasserbelüftungsanlage • einmalige chemische Fällung 	40 µg/ L	(WASSERWIRTSCHAFTSAMT MÜNCHEN, 2006)
Fischkaltersee (0,19 Mio. m ³)	265 µg/ L	Interne Phosphorelimination: <ul style="list-style-type: none"> • Aufbringung von Aluminiumchlorid auf die Seeoberfläche und kontinuierliche P-Fällung im Quellzulauf • intermittierende Zwangszirkulation 	24 µg/ L	(M 606, 2005)

Im Folgenden werden zwei Beispiele zur Nachfällung von Phosphor an Binnengewässern ausführlicher dargestellt.

7.2 Beispiel 1: Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel der Berliner Wasserbetriebe

Als erstes Beispiel zur Phosphorelimination an Binnengewässern wird die Oberflächenwasseraufbereitung Tegel am Tegeler See der Berliner Wasserbetriebe dargestellt.

Der Tegeler See liegt im Berliner Bezirk Reinickendorf (Berlin-Tegel). Nach dem Wannensee ist er mit einem Wasservolumen von 25 Mio. m³ die zweitgrößte Ausbuchtung der Berliner Havel.

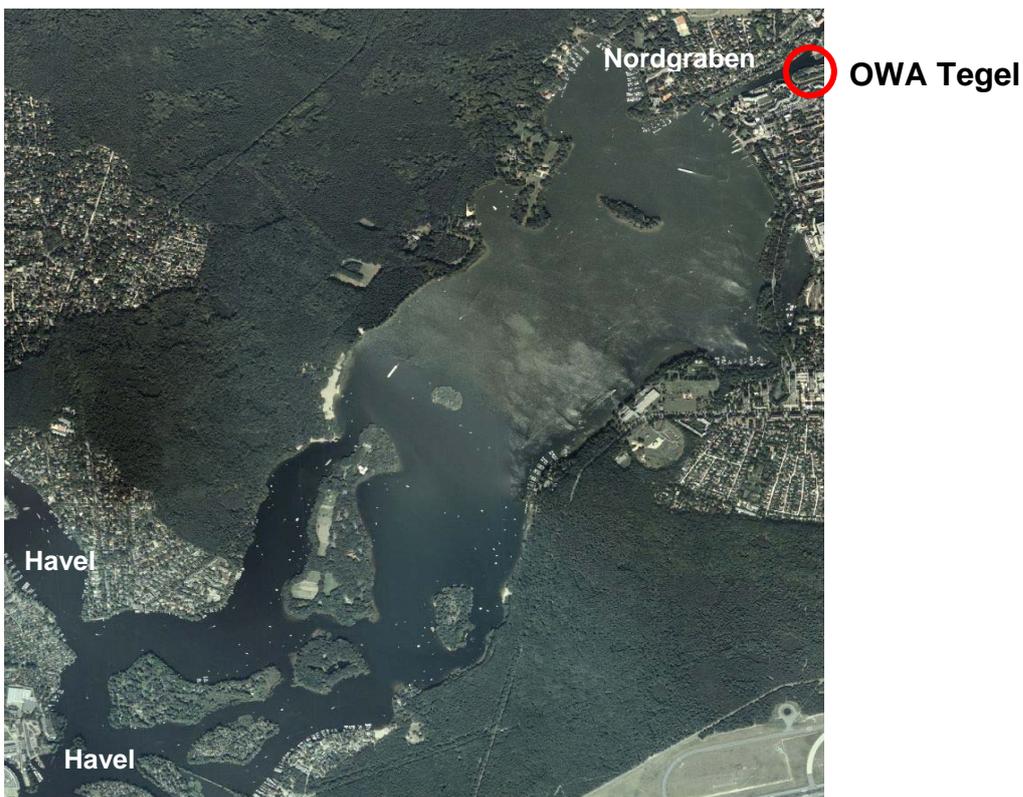


Bild 7.1: Luftbild des Tegeler Sees (N.N., 2006)

Der See weist eine durchschnittliche Tiefe von 7,90 m auf (max. Tiefe 16 m) und ist durch insgesamt sieben Inseln stark zergliedert. Während der Sommermonate bildet sich im See in der Regel eine stabile Schichtung aus.

Die Anlage soll den Phosphatzufluss aus dem Nordgraben und dem Tegeler Fließ in den Tegeler See weitgehend einschränken, um eine Eutrophierung zu verhindern. In den Jahren 1980 bis 1985 wurde die Phosphateliminationsanlage (PEA) Tegel durch die Senatsverwaltung für Bau- und Wohnungswesen Berlin mit Unterstützung der Berliner Wasserbetriebe errichtet und 1985 in Betrieb genommen.

Das Fließschema der Anlage wird in Bild 7.2 dargestellt.

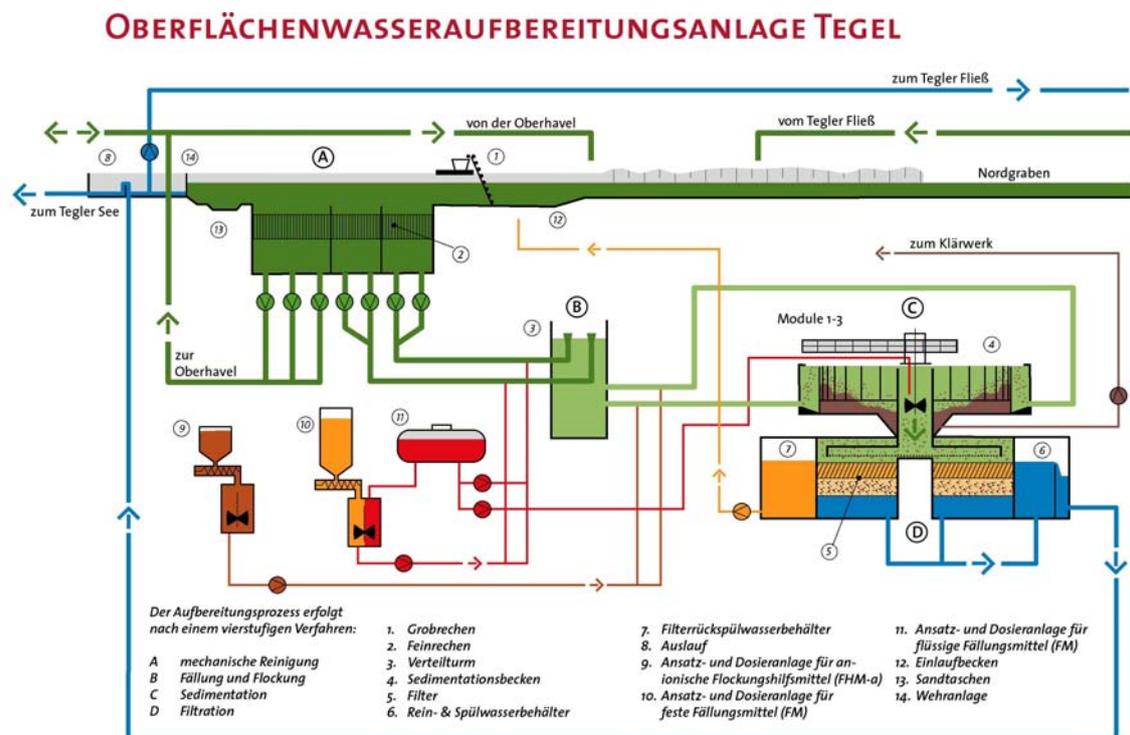


Bild 7.2: Fließschema der Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel (BERLINER WASSERBETRIEBE, 2006)

Das Oberflächenwasser aus dem Nordgraben und dem Tegeler Fließ wird vor der Einmündung in den Tegeler See zuerst mechanisch gereinigt. Die mechanische Reinigung besteht aus drei Grobrechen (35 mm), einem Einlaufbecken mit Sandberäumung und drei Feinrechen (8 mm) (HEINZMAN et al., 1991). Im Anschluss an die mechanische Reinigung erfolgt eine chemische Phosphatelimination. Diese besteht aus der Verfahrenskombination Flockung, Sedimentation und Filtration.

Dem Oberflächenwasser wird Flockungs- und Flockungshilfsmittel zugegeben und in drei Sedimentationsbecken mit einem Nutzvolumen von 9.975 m³ geleitet. Im Anschluss daran fließt das Wasser durch je sechs nachgeschaltete Zweischichtfilter mit einer Gesamtfläche von ca. 1.800 m² (Gesamtnutzvolumen 12.600 m³) in einen Reinwasserbehälter. Von dort wird es über eine Kaskade zur Anreicherung mit Luftsauerstoff zurück in den Nordgraben geleitet. Die maximale Durchsatzleistung der Anlage beträgt 5 m³/s und die jährliche Durchsatzmenge ca. 80 Mio. m³.

Der in den Sedimentationsbecken abgesetzte Schlamm wird über eine Abwasserdruckleitung in das Klärwerk Ruhleben gepumpt und dort behandelt.

Zusätzlich kann von einem Pumpwerk an der Oberhavel über eine Druckleitung durch den Tegeler See Havelwasser zur Behandlung in die Anlage gepumpt werden, um die Durchströmung des Tegeler Sees mit phosphatreduziertem Wasser zu erhöhen. (BERLINER WASSERBETRIEBE, 2006; HEINZ-MANN et al., 1991)

7.3 Beispiel 2: Kleiner Seddiner See

Der Kleine Seddiner See liegt im Landkreis Potsdam-Mittelmark in Brandenburg. Er wird vorwiegend für die Fischerei genutzt, bietet sich aber aufgrund seiner Stadtnähe auch als Erholungsgebiet an. Das 4,4 ha große Gewässer mit einer maximalen Tiefe von 4,2 m weist im Sommer keine stabile Schichtung auf. Die Phosphorkonzentrationen lagen vor der Restaurierung mit 70 – 95 µg/L im Vergleich zu den in Tabelle 7.1 aufgeführten Konzentrationen eutrophierter Gewässer zwar im unteren Bereich, doch beeinflussten diese Konzentrationen bereits die Sichttiefe des Kleinen Seddiner Sees. Aufgrund seines Erholungswertes sollte der optische Eindruck des Gewässers verbessert werden (DAMANN, 2006).

Zur Phosphorelimination und damit zur Reduzierung der Konzentration im Wasserkörper wurde am Ufer eine mobile Pelicon-Anlage der UIT Umwelt- und Industrielle Technik, Hamburg errichtet. Die Anlage ist für einen Wasser-

durchsatz von $35 \text{ m}^3/\text{h}$ ausgelegt, wurde aber mit $40 \text{ m}^3/\text{h}$ betrieben (FITSCHEN, 2002). In Bild 7.3 ist dieser Anlagentyp dargestellt.

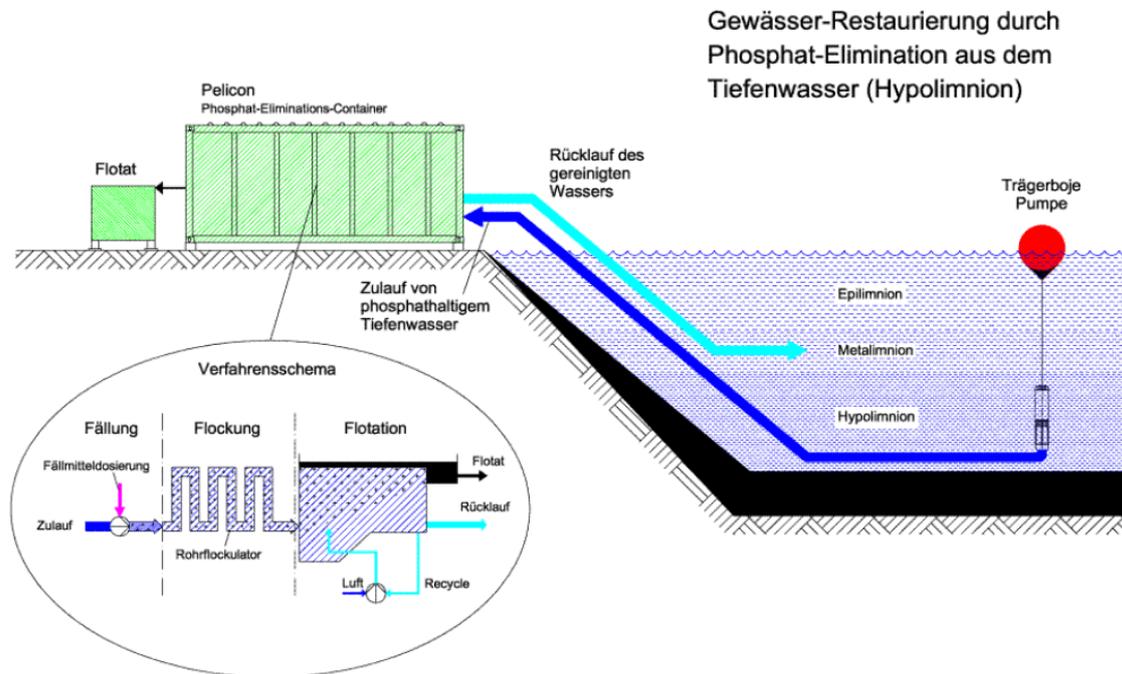


Bild 7.3: Schematische Darstellung einer externen Phosphoreliminationsanlage Typ PELICON (UIT UMWELT- UND INDUSTRIELLE TECHNIK, 2006)

Das Seewasser wird mit einer Tauchpumpe in die Pelicon-Anlage befördert. In einem ersten Schritt wird das Fällmittel zudosiert. Untersuchungen haben ergeben, dass mit dem Einsatz von Polyaluminiumchlorid Ablaufkonzentrationen von kleiner $10 \mu\text{g P/L}$ erzielt werden können, was einer Eliminationsleistung von ca. 87 % entspricht. Die danach einsetzende Flockung der gefällten bzw. der im Wasser bereits enthaltenden Partikel erfolgt in einem Rohrflockulator, der den Fällmitteleinsatz minimiert. Die entstandenen Flocken werden mittels Mikroflotation vom Wasser abgetrennt. Dabei wird ein Druckluft-Wassergemisch in das Wasser geblasen. Durch die Entspannung auf Atmosphärendruck entstehen feindisperse Luftblasen, die die Flocken an die Oberfläche befördern, wo sie abgezogen werden können. Der Vorteil der Mikroflotation liegt in der sehr guten Abscheideleistung (DAMANN, 2006, FITSCHEN, 2002). Das gereinigte Seewasser wird dem See wieder zugeführt.

Teil D: Versuchsergebnisse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

8 Untersuchungen

8.1 Polyphosphatrücklösung aus Schlamm der vermehrten biologischen Phosphorelimination

8.1.1 Versuchsaufbau

Die Laborversuche zur Phosphatrücklösung wurden im Labormaßstab mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Überschuss- (ÜSS) und Primärschlamm (PS) durchgeführt. Der Überschussschlamm stammte aus der in Kapitel 8.2.1.1 beschriebenen halbtechnischen Versuchsanlage, in der Phosphor ausschließlich biologisch aus dem Abwasserstrom entfernt wurde. Der verwendete Primärschlamm wurde aus dem Eindicktrichter des Vorklärbeckens der Kläranlage Neuss-Süd abgezogen. Da der Überschussschlamm auf dieser Kläranlage separat maschinell eingedickt wird sowie Primär- und Überschussschlamm erst im Faulbehälter vermischt werden, konnte im Vorklärbecken reiner Primärschlamm abgezogen werden, bei dem der Phosphor vorwiegend in partikulärer Form vorliegt. Der Mischschlamm wurde drei unterschiedlichen, parallel verlaufenden Eindick- bzw. Rücklöseverfahren unterzogen, die sich jeweils über fünf Tage erstreckten:

1. Statische Eindickung
2. Permanentes Mischen
3. Tägliches kurzes Durchmischen.

Zur Simulation einer statischen Schlammeindickung wurde der Schlamm in fünf 1-Liter-Gefäße gleicher Form gefüllt (Bild 8.1) und sedimentierte fünf Tage. Für die Varianten 2 und 3 mit Durchmischung wurde der Schlamm in zwei Gefäße mit einem Mindestfassungsvermögen von jeweils 5 Liter gefüllt. Im ersten Gefäß (tägliches Durchmischen) wurde der Schlamm einmal täglich zur gleichen Tageszeit kurz manuell aufgerührt, im zweiten sorgte eine Mischvor-

richtung mit einem vertikal rotierenden Ruder im Gefäß für permanentes Rühren (permanentes Mischen). Der Mischer lief über den gesamten Versuchszeitraum von fünf Tagen mit ca. 18 Umdrehungen pro Minute.

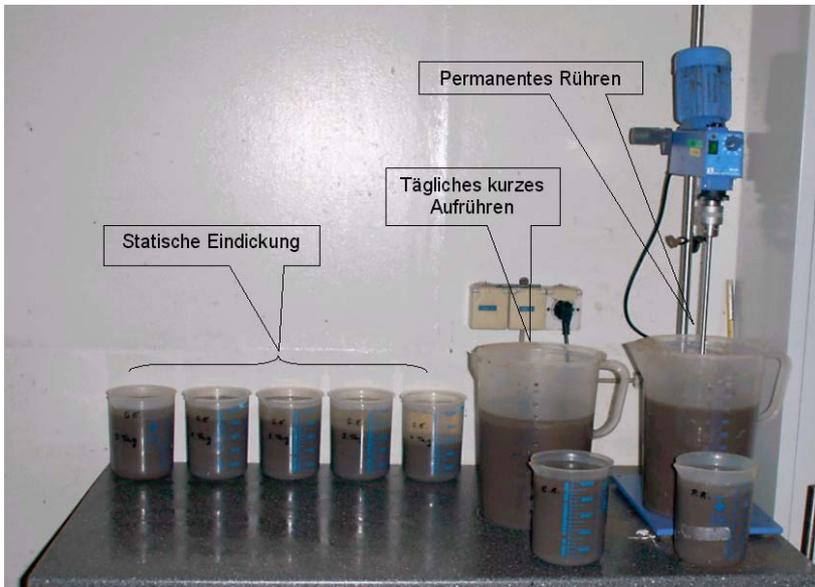


Bild 8.1: Ansicht der Laborversuche zur Phosphatrücklösung

8.1.2 Versuchsdurchführung

Es wurden drei verschiedene Mischungsverhältnisse (ÜSS : PS) von Überschussschlamm zu Primärschlamm eingestellt (1:1; 2:1; 1:2) sowie jeweils ein Rücklöseversuch mit reinem Überschussschlamm und reinem Primärschlamm durchgeführt. In Tabelle 8.1 sind die Volumenverhältnisse der Mischungsversuche sowie die resultierenden TS-Verhältnisse zusammengestellt. Aufgrund von Unsicherheiten bezüglich der Richtigkeit einiger Analyseergebnisse bei der separaten Primärschlammeindickung (Volumenverhältnis ÜSS : PS = 0:1) wurde diese Versuchsreihe erneut durchgeführt, allerdings im zweiten Ansatz mit einem etwas geringeren TS-Gehalt (Versuch f).

Tabelle 8.1: Volumen- und TS-Verhältnisse der verwendeten Schlämme und Schlammgemische

Versuchsnummer	Volumenverhältnis		TS-Verhältnis	
	ÜSS	PS	ÜSS [g/ L]	PS [g/ L]
a	1	0	5,0	0
b	2	1	20,4	1,0
c	1	2	10,2	2,0
d	1	1	4,0	9,8
e	0	1	0	19,7
f	0	1	0	15,9

Die Messreihen begannen jeweils montags und wurden freitags abgeschlossen. Der hohe TS-Gehalt des Überschussschlammes bei den Volumenverhältnissen 2:1 bzw. 1:2 (Versuche b und c) kam dadurch zustande, dass am vorausgegangenen Wochenende die Rücklaufschlammpumpe der Versuchsanlage ausgefallen war, die den belebten Schlamm zurück ins anaerobe Becken der Bio-P-Anlage fördert. Daher wurde dieser im Nachklärbecken gestapelt, so dass sich ein TS-Gehalt von über 20 g/L einstellen konnte. Die stark schwankenden TS-Gehalte des Primärschlammes lassen sich darauf zurückführen, dass dieser im Trichter des Vorklärbeckens der Kläranlage Neuss-Süd unterschiedlich lang eingedickt hat. Abgezogen wird der Primärschlamm jeweils morgens um 6 Uhr und mittags um 12 Uhr. Wurde der Schlamm morgens aus dem überwiegend leeren Trichter entnommen, war dieser weniger eingedickt als gegen Mittag in einem fast vollen Trichter.

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde der Schlamm nach einer getrennten Ermittlung des TS-Gehalts von Primär- bzw. Überschussschlamm im gewünschten Volumenverhältnis gemischt und in die Versuchsgefäße gefüllt. Eine Probe des Gemisches wurde mit Hilfe von Schnelltests der Firma Dr. Lange hinsichtlich P_{ges} und N_{ges} analysiert. Ein Teil des Schlammgemisches wurde filtriert und die Anfangskonzentrationen an PO_4 -P und NH_4 -N im Filtrat bestimmt.

Bei den Versuchen der statischen Eindickung mit fünf Einzelgefäßen konnte täglich ein Gefäß zur Ermittlung des Überstandswasseranteils und für die Analytik der PO_4 -P- und NH_4 -N-Konzentrationen mittels Schnelltest der Firma

Dr. Lange verwendet werden. Täglich wurde den zwei 5-Liter-Gefäßen (Bild 8.1) nach kurzem Aufrühren eine Schlammprobe von einem Liter entnommen. Diese sedimentierte drei Stunden. Anschließend erfolgte die Entnahme des Überstandswassers, dessen Menge erfasst wurde und in dem die jeweiligen Konzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ ermittelt wurden. Schwebstoffe im Überstandswasser wurden jeweils vor der Durchführung der Analytik abfiltriert. Danach wurde die fehlende Flüssigkeitsmenge durch Wasser ersetzt und Untersuchungen zum TS-Gehalt und dem Schlammvolumen für die Mischschlämme durchgeführt.

8.1.3 Ergebnisse

8.1.3.1 Einfluss der Schlammeindickung auf die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration

Die in Bild 8.2 dargestellten Diagramme veranschaulichen den Einfluss der Art der Schlammeindickung (statische Eindickung, permanentes Mischen, tägliches kurzes Durchmischen) auf die Phosphatphosphor-Rücklösung. Die anfänglichen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen für den 0. Tag entsprechen den Analysewerten nach Filtration des Schlammgemisches. Die Konzentrationen für den 1. bis 4. Tag wurden jeweils 24 h nach dem vorangegangenen Analysewert ermittelt.

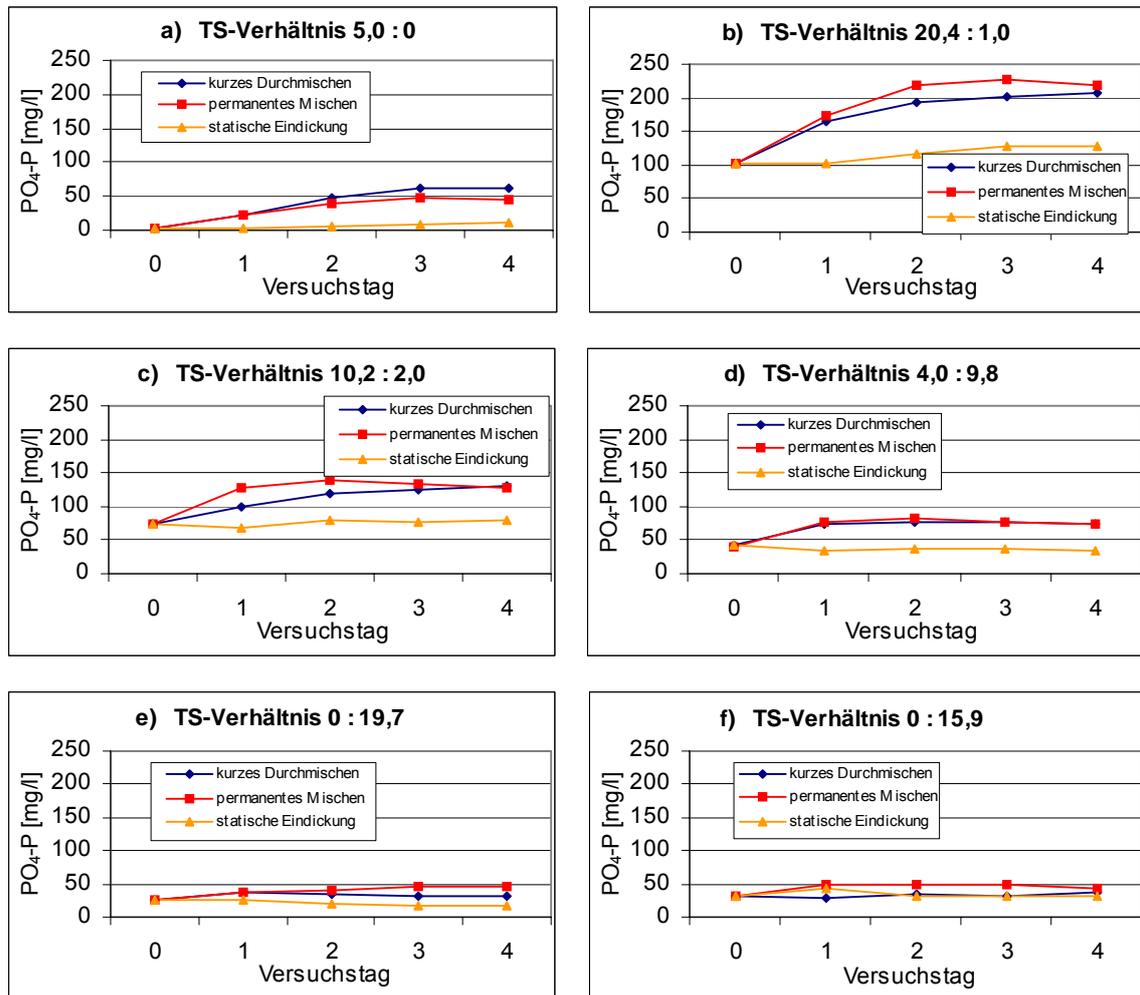


Bild 8.2: PO₄-P-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach dem TS-Verhältnis von ÜSS zu PS für die drei Schlammeindickvarianten

Wenn der Schlamm lediglich einer statischen Eindickung unterzogen wird, werden erwartungsgemäß die niedrigsten PO₄-P-Konzentrationen im Überstandswasser festgestellt. Dies gilt, wie aus den Diagrammen in Bild 8.2 ersichtlich ist, für alle sechs TS-Verhältnisse. Die Ursache für diese geringen PO₄-P Konzentrationen im Überstandswasser liegt in der schlechten Durchmischung von fester und flüssiger Phase. Zwar sorgt das anaerobe Milieu bei den Mikroorganismen für den Abbau von gespeichertem Polyphosphat und eine Rücklösung dessen in ihre nächste Umgebung, allerdings gelangt dieses nun stark mit PO₄-P angereicherte Kontaktwasser aufgrund ausbleibender Turbulenzen

nicht in die oberen Schichten des Überstandswassers, sondern verbleibt zwischen den Flocken des belebten Schlammes. Werden diese allerdings aufgewirbelt, so kann das hochkonzentrierte Kontaktwasser freigesetzt werden, und ein Transport des Phosphats ins Überstandswasser ist möglich. Daher ergeben sich weit höhere Konzentrationen, wenn der Schlamm permanent gerührt bzw. vor Abzug und Analyse des Überstandswassers aufgerührt wird.

Weiterhin auffällig bei einem Vergleich der Kurvenverläufe in den Diagrammen von Bild 8.2 ist, dass mit abnehmendem TS-Verhältnis die Kurvenverläufe für alle drei Eindickvarianten flacher werden, d. h. dass die rückgelöste Phosphatphosphor-Konzentration weniger stark ansteigt. Für die beiden Messreihen, bei denen ausschließlich Primärschlamm untersucht wurde (Diagramme e und f), verläuft die Kurve der Konzentrationssteigerung nahezu horizontal. Dies lässt sich auf das Fehlen der Mikroorganismen zurückführen, die naturgemäß nur im belebten Schlamm zu finden sind. Folglich ist der Schlamm keinen biologischen Änderungsprozessen ausgesetzt. Zu beachten sind die unterschiedlich stark ausgeprägten Anfangskonzentrationen zu Beginn (0. Tag) der Untersuchungsreihe. Während diese für die ausschließliche Primärschlammeindickung (also Diagramme e und f mit den TS-Verhältnissen 0 : 19,7 und 0 : 15,9) mit 26 und 32 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ relativ eng beieinander liegen, wachsen die Konzentrationen mit steigendem TS-Gehalt des Überschussschlammes auf über 100 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ an (Diagramm b und c). Lediglich auf das TS-Verhältnis von Diagramm a mit 5,0 : 0 trifft dies nicht zu; hier liegen die Anfangskonzentrationen unter 4 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$. Die teils hohen Konzentrationen können damit erklärt werden, dass eine gewisse Konzentration im Abwasser gelösten Phosphats über die flüssige Phase des Primärschlammwassers in den Versuch eingetragen wurde. Für die Messreihen mit den TS-Verhältnissen von 20,4 : 1,0 (Diagramm b) und 10,2 : 2,0 (Diagramm c), ist jedoch die Hauptursache, dass der Überschussschlamm bereits im Nacheindicker der Bio-P-Anlage aufgrund des Ausfalls der Rücklaufschlammpumpe bis zu zweieinhalb Tage einem nahezu anaeroben Milieu ausgesetzt war und somit der Prozess der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung bereits dort eingesetzt hatte. Folglich ergeben sich die Anfangs-

konzentrationen für diese beiden TS-Verhältnisse aus dem über das Primärschlammwasser eingetragene gelöste Phosphat und dem aus dem Überschussschlamm rückgelösten Phosphat. Da der Volumenanteil an Überschussschlamm mit 1:2 (ÜSS : PS) für das TS-Verhältnis von 10,2 : 2,0 (Diagramm c) kleiner ist als für das TS-Verhältnis 20,4 : 1,0 (Diagramm b) mit dem Volumenverhältnis 2:1 (ÜSS : PS), aber das Überschussschlammwasser die höhere $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration beisteuert, ergeben sich für den Versuch dargestellt in Diagramm c die im Vergleich niedrigeren $\text{PO}_4\text{-P}$ -Anfangskonzentrationen im Überstandswasser von 74,2 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ gegenüber 103,6 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ (Diagramm b).

8.1.3.2 Einfluss der Schlammeindickung auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration

Die Kurvenverläufe der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen der verschiedenen TS-Verhältnisse sind in Bild 8.3 dargestellt. Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen des 0. Tages entsprechen den Analysewerten nach Filtration des Schlammgemisches. Die Konzentrationen für den 1. bis 4. Tag wurden jeweils 24 Stunden nach dem vorangegangenen Analysewert ermittelt.

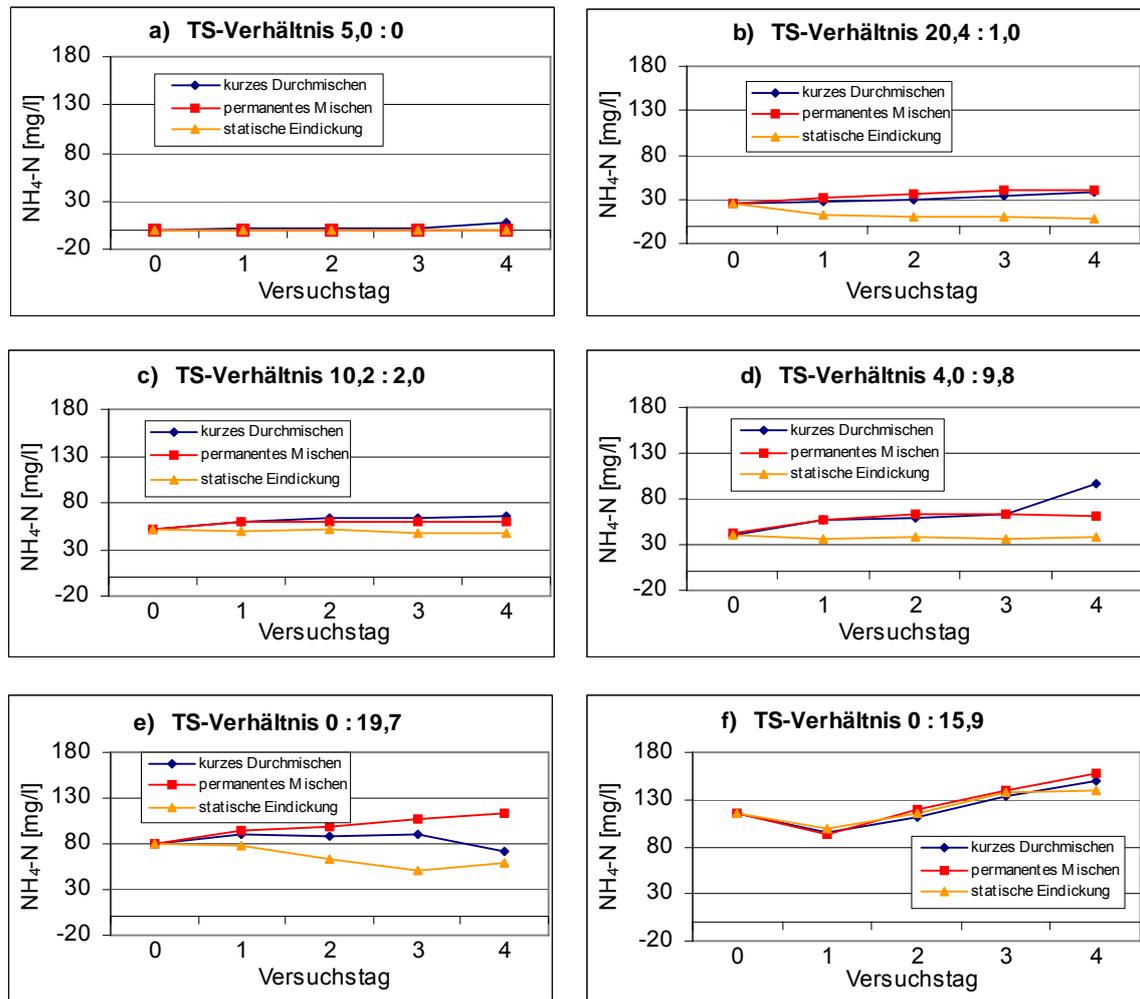


Bild 8.3: NH₄-N-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach dem TS-Verhältnis von ÜSS zu PS für die drei Schlammeindickvarianten

Im Gegensatz zu den Phosphatkonzentrationen sind beim Ammoniumstickstoff keine eindeutigen Gesetzmäßigkeiten bezüglich der drei Varianten der Schlammeindickung feststellbar. Zwar liegen die NH₄-N-Konzentrationen des statisch eingedickten Schlammes in vier von sechs Fällen unter denen der anderweitig eingedickten Schlämme, allerdings ist der Kurvenverlauf für alle drei Varianten ähnlich. Ein tendenziell horizontaler Verlauf ist feststellbar und lässt darauf schließen, dass die Art der Schlammeindickung keinen spürbaren Einfluss auf die NH₄-N-Konzentration im Überstandswasser hat.

Bei einem Vergleich der Schlamm-mischungsverhältnisse werden die unterschiedlich hoch ausgeprägten Anfangskonzentrationen an Ammoniumstickstoff deutlich. Während bei der reinen Überschussschlamm-eindickung (Diagramm a) kaum Ammoniumstickstoff im Überstandswasser ermittelbar ist, steigt die anfängliche $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration mit zunehmendem Volumenanteil des Primärschlammes auf über 80 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$ bei reiner Primärschlamm-eindickung an (Diagramm e und f). Daraus kann gefolgert werden, dass der in den Versuchen festgestellte Ammoniumstickstoff über den flüssigen Anteil des Primärschlammes eingetragen wurde. Ammoniumstickstoff ist keinen Rücklösungsprozessen aus der festen Phase unterworfen, wie dies beim Phosphatphosphor der Fall ist.

8.1.3.3 Einfluss des TS-Verhältnisses auf die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration

Die Diagramme in Bild 8.4 veranschaulichen den Einfluss des Mischungsverhältnisses von Überschussschlamm zu Primärschlamm auf die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration. Es werden ausschließlich die aus Rücklösungsprozessen resultierenden $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen dargestellt, indem die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Versuchsstarts abgezogen wurden. Folglich beginnen alle Kurven bei 0 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$.

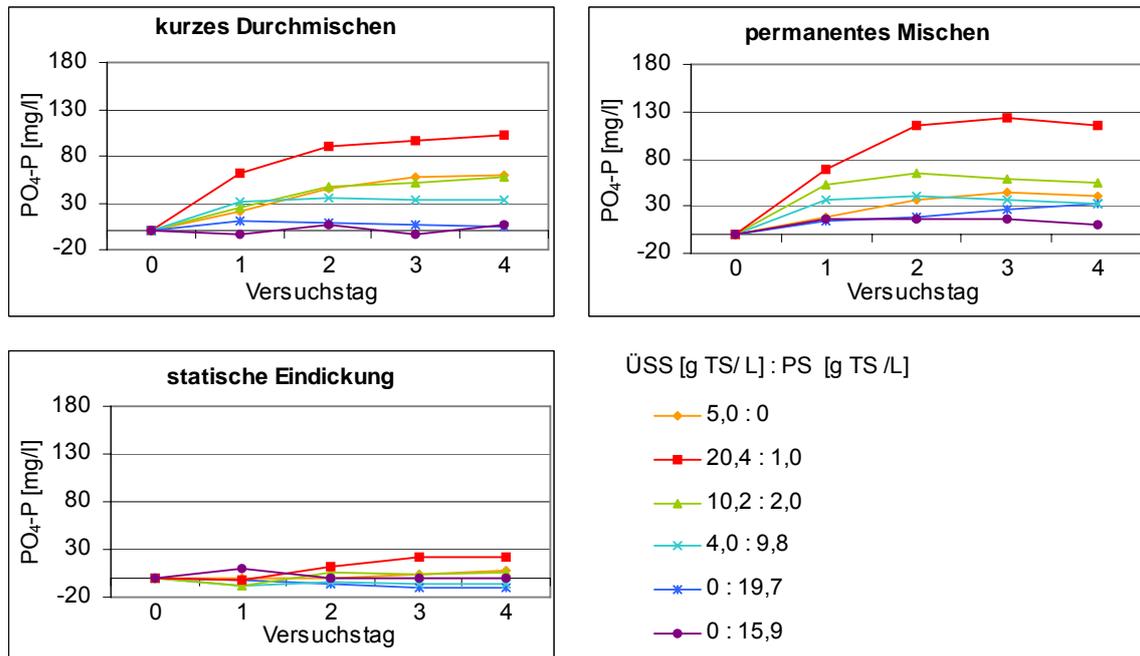


Bild 8.4: PO₄-P-Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten

Die weitaus höchsten PO₄-P-Konzentrationen werden bei allen drei Eindickvarianten mit einem TS-Verhältnis (ÜSS : PS) von 20,4 : 1,0 erzielt (Volumenverhältnis ÜSS : PS = 2:1). Der hohe TS-Gehalt des Überschussschlammes von 20,4 g/L ist auf die in Kapitel 8.1.2 erläuterten langen Eindickzeiten zurückzuführen. Für die Variante „kurzes Durchmischen“ ergeben sich mit diesem Mischungsverhältnis PO₄-P-Konzentrationen von über 100 mg/L; beim permanent gerührten Schlamm liegt der Maximalwert bei 123 mg PO₄-P/L. Die zweithöchsten Konzentrationen werden mit dem TS-Verhältnis von 10,2 : 2,0 für den kurz aufgerührten Schlamm erzielt, nur wenig geringer sind die PO₄-P-Konzentrationen beim TS-Verhältnis 5,0 : 0. Die PO₄-P-Konzentrationen im Überstandswasser bei den Versuchen des TS-Verhältnisses 4,0 : 9,8 sind deutlich geringer als bei den vorgenannten TS-Verhältnissen, allerdings mit ca. 30 mg PO₄-P/L noch signifikant größer als bei den Versuchen mit reinem Primärschlamm, bei denen jeweils ein nahezu horizontaler Kurvenverlauf auffällt.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen lässt sich feststellen, dass lediglich der TS-Gehalt des Überschussschlammes einen Einfluss auf die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration des Überstandswassers hat, nicht aber der TS-Gehalt des Primärschlammes. Je höher der TS-Gehalt des Überschussschlammes ist, desto höher sind auch die rückgelösten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen.

8.1.3.4 Einfluss des TS-Verhältnisses auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration

Bild 8.5 zeigt analog zu Bild 8.4 die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen, die sich für die drei unterschiedlichen Eindickvarianten einstellen.

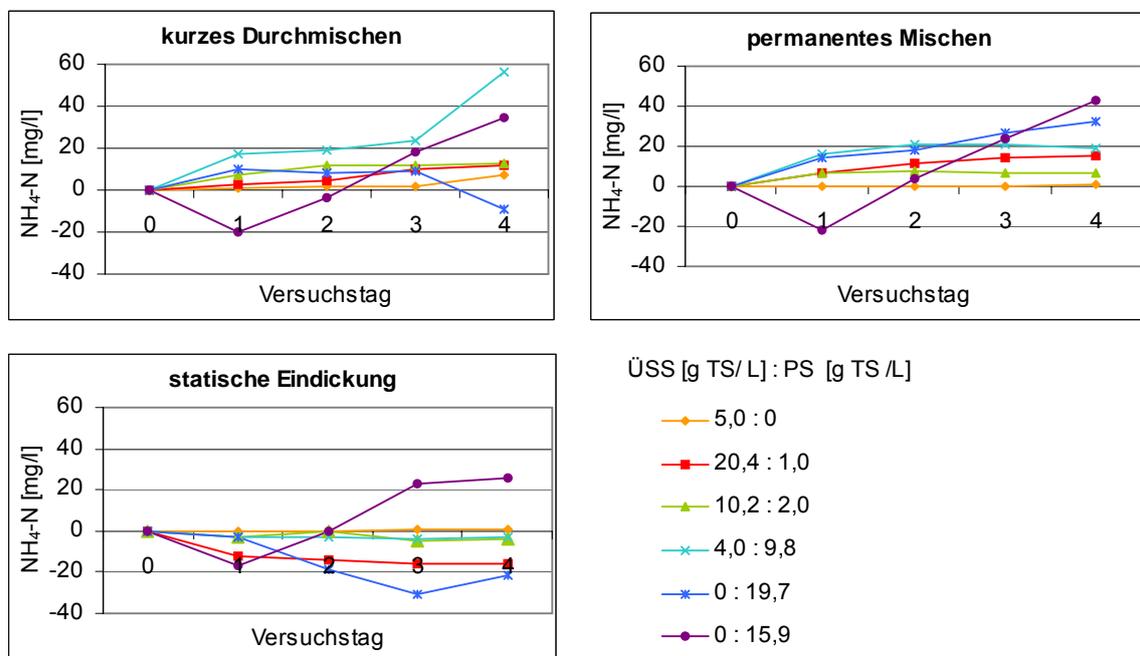


Bild 8.5: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Überstandswasser, getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten

Tendenzen oder Gesetzmäßigkeiten sind nicht zu erkennen. Die Schwankungen innerhalb der Messreihe sind desto ausgeprägter, je höher der TS-Gehalt des Primärschlammes ist.

8.1.3.5 PO₄-P-Rücklösung

JARDIN (1995) definiert die Rücklösung als „das Verhältnis der aus der Schlammbehandlung in den Abwasserreinigungsteil zurückgeführten Fracht bezogen auf die Fracht im Zulauf“ der Kläranlage. Im Folgenden wird als Bezugsgröße der zurückgelösten Phosphatfracht die am 0. Tag ermittelte P_{ges}-Fracht des Schlammgemisches verwendet.

Zur Ermittlung der PO₄-P-Fracht im Überstandswasser wurden neben den Phosphatphosphor-Konzentrationen auch die Mengen des Überstandswassers erfasst. Für die permanent durchmischten bzw. die täglich einmal gemischten Schlämme wurde nach einer Absetzzeit von drei Stunden – nach der sich eine Trennlinie zwischen fester Phase und Überstandswasser gebildet hatte – die Menge des Überstandswassers anhand der Skalierung am Messgefäß ermittelt. Für die statisch eindickenden Schlämme wurde nach der Absetzzeit von ein bis vier Tagen – also entsprechend der Probenahme zur Untersuchung der Schlammwasserbeschaffenheit – die Prozesswassermenge an der Skalierung des Absetzgefäßes abgelesen.

Bei der Betrachtung der rückgelösten Phosphatfracht wird ausschließlich die durch Rücklösungsprozesse gewonnene PO₄-P-Belastung im Schlammwasser berücksichtigt. Analog zu den Kapiteln 8.1.3.3 und 8.1.3.4 wird deshalb von den im Verlauf der Eindickung bzw. Rücklösung ermittelten PO₄-P-Konzentrationen die PO₄-P-Konzentration im Schlammwasser zu Beginn des Rücklöseversuches in Abzug gebracht. Die PO₄-P-Rücklösung wird nach Gleichung 8.1 ermittelt.

Gleichung 8.1:

$$B_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück}}} = \frac{Q_{\text{PW}} \cdot (C_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW}}} - C_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW0}}})}{B_{\text{P}_{\text{ges}}}} \quad [\%]$$

$B_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{rück}}}$ PO₄-P-Rückbelastung [%]

Q_{PW} Menge des Prozesswassers [mL]

$C_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW}}}$ PO₄-P-Konzentration des Prozesswassers [mg/ L]

$C_{\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW0}}}$ PO₄-P-Konzentration des Prozesswassers am Versuchsstart [mg/ L]

$B_{\text{P}_{\text{ges}}}$ P_{ges}-Fracht des Schlammgemisches am Versuchsstart [mg]

In die Berechnung der prozentualen Rücklösung geht neben der im Überstandswasser gemessenen PO₄-P-Konzentration ebenfalls die Menge des durch Sedimentation des Schlammes entstandenen Überstandswassers ein. Eine Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung würde daher zur Berechnung einer höheren Rücklösung führen. Allerdings wurde bewusst die Berechnung der Rücklösung auf diese Weise durchgeführt, um eine weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Betrieb kommunaler Kläranlagen zu gewährleisten, in denen eine kostengünstige statische Voreindickung betrieben wird.

In Bild 8.6 ist die Phosphatphosphor-Rücklösung jeweils für die verschiedenen Mischungsverhältnisse der drei Eindickvarianten dargestellt. Beim TS-Verhältnis 20,4 : 1,0 (Volumenverhältnis 2:1) wurden die höchsten Phosphatphosphor-Konzentrationen festgestellt (siehe Kapitel 8.1.3.3). Die PO₄-P-Rücklösung dieses Ansatzes fällt jedoch sehr gering aus. Ursächlich hierfür ist die geringe Menge an Überstandswasser, die umso kleiner ausfällt, je höher der TS-Gehalt der Schlammprobe ist. Nach vier Tagen statischer Eindickung waren lediglich 120 mL Überstandswasser abzuziehen.

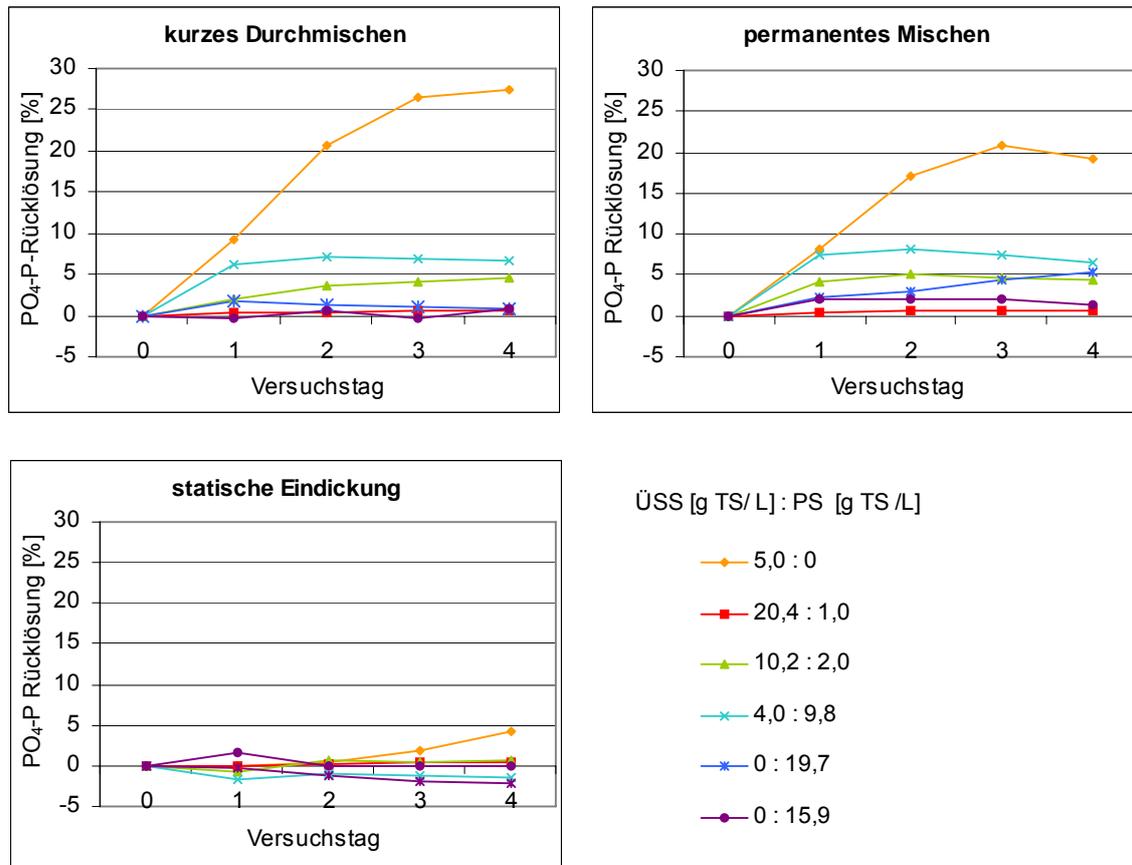


Bild 8.6: PO₄-P-Rücklösung getrennt nach den drei Schlammeindickvarianten

Bei der Überschussschlammeindickung ohne Primärschlamm (TS-Verhältnis 5,0 : 0) werden für die Varianten kurzes Durchmischen und permanentes Mischen jeweils die weitaus höchste PO₄-P-Rücklösung mit ca. 25 bzw. 20 % erreicht. Die PO₄-P-Konzentrationen dieser Versuche betragen dagegen nur 40 bis 60 mg PO₄-P/ L und lagen damit deutlich unter den Maximalwerten von > 100 mg PO₄-P/ L (siehe Bild 8.4). Die Rücklösegrade der Versuche mit Schlammgemischen und reinem Primärschlamm lagen für die Varianten „kurzes Durchmischen“ und „ständiges Mischen“ < 6 %, bei der statischen Eindickung konnten keine nennenswerten Rücklösungen erreicht werden, unabhängig von den Mischungsverhältnissen und TS-Gehalten der Schlämme.

8.1.4 Schlussfolgerungen

Folgende Aussagen lassen sich aus den durchgeführten Laborversuchen ableiten:

- Eine Rücklösung von $\text{NH}_4\text{-N}$ kann nicht beobachtet werden. Die Anfangskonzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$ blieben über den gesamten Messzeitraum relativ konstant und fielen absolut mit wachsendem Primärschlammvolumen höher aus. Auch die Art der Schlammeindickung hat keinen signifikanten Einfluss auf die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Überstandswasser.
- Die statische Eindickung erzielt für alle TS-Verhältnisse bzw. Schlamm-mischverhältnisse die mit Abstand geringsten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser. Die nach permanentem Mischen bzw. kurzem Durchmischen erzielten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser fallen im Vergleich zur statischen Eindickung mindestens um den Faktor 5 höher aus.
- Je höher der TS-Gehalt des Überschussschlammes ist, desto höher ist die erreichbare $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Überstandswasser.
- Durch eine gemeinsame Eindickung von Primär- und Überschussschlamm konnten keine erhöhten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser erzielt werden. Entscheidend für hohe $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser ist ein hoher TS-Gehalt des Überschussschlammes.
- Die mit Abstand höchsten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösungen werden in täglich kurz durchmischtem reinem Überschussschlamm erzielt. Der TS-Gehalt liegt hier bei rund 0,5 % TS. Das entspricht etwa dem durchschnittlichen TS-Gehalt von aus dem Nachklärbecken abgezogenem Überschussschlamm (LOLL und GLASENAPP, 2003).

8.2 Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom

8.2.1 Versuchsaufbau

8.2.1.1 Vermehrte biologische Phosphorelimination

Das hier untersuchte Verfahrenskonzept zur Phosphorrückgewinnung setzt eine vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) im Hauptstrom voraus. Dazu wurde auf dem Gelände der Halbtechnischen Versuchskläranlage (HtK) des Landes Nordrhein-Westfalen eine Versuchskläranlage mit Stickstoffelimination und ausschließlich biologischer Phosphorelimination betrieben, um Überschussschlamm erhalten zu können, der keine Metallsalze aus der chemischen Phosphorelimination beinhaltet. Das Verfahrensfliessbild der halbtechnischen Belebungsstufe, die sich in ihrem Aufbau an dem Phoredox-Verfahren orientiert, sowie die zugehörigen Beckenvolumina sind in Bild 8.7 dargestellt.

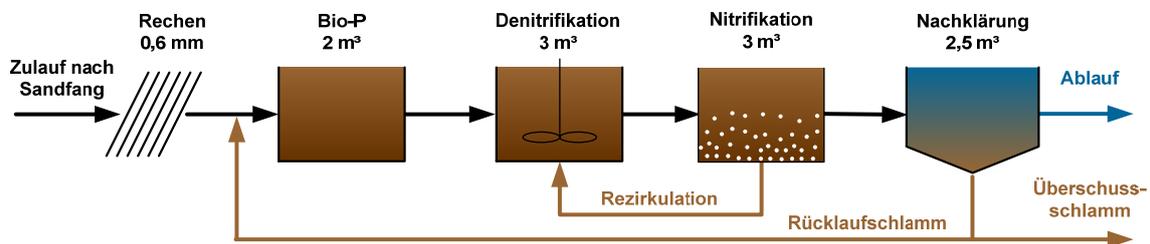


Bild 8.7: Belebungsstufe der halbtechnischen Versuchsanlage

8.2.1.2 Schlammbehandlung

Das verfahrenstechnische Konzept der 2-straßigen Schlammbehandlungsanlage sowie die Volumina der Eindicker und der Faulbehälter sind in Bild 8.8 dargestellt.

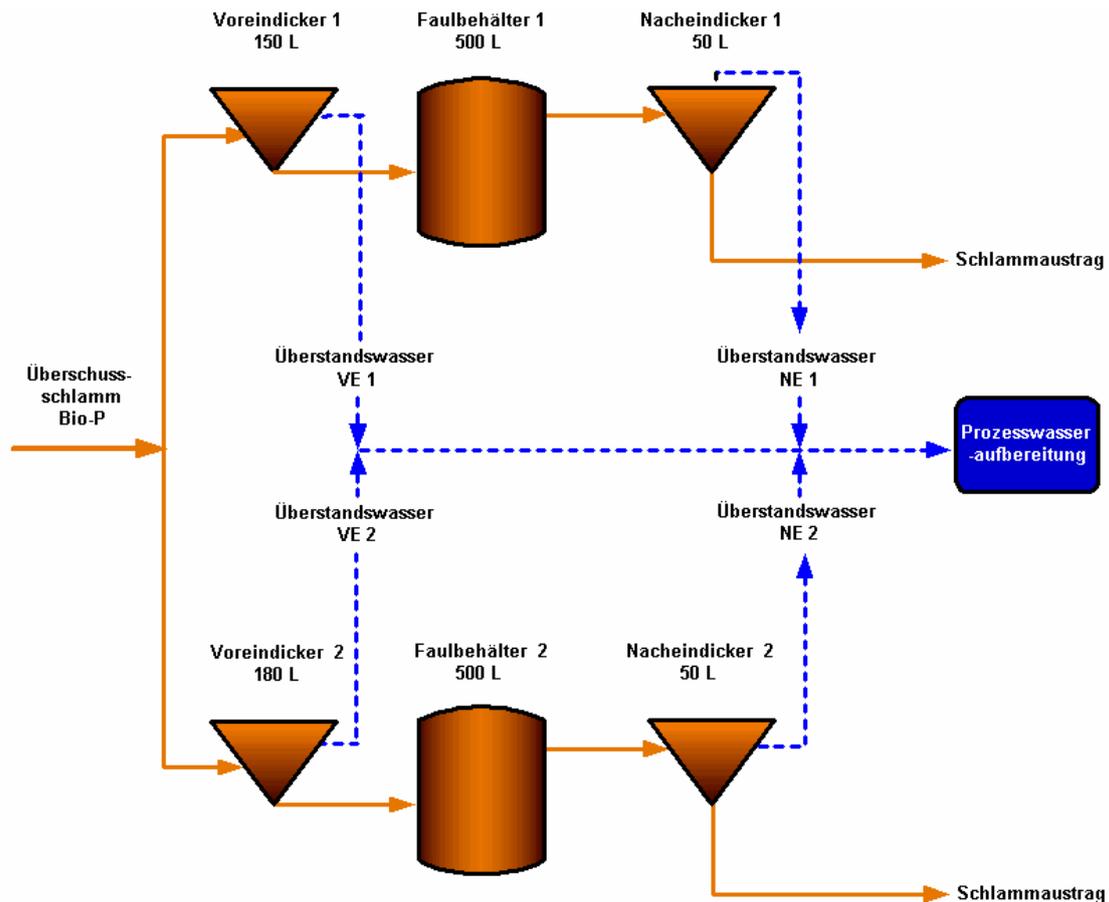


Bild 8.8: Versuchsanlage Schlammbehandlung

Die Versuchsanlage war durchgängig 2-straßig aufgebaut, um über den gesamten Versuchszeitraum eine Referenzstraße zur Verfügung zu haben. In Straße 2 wurden die Maßnahmen zur gezielten Rücklösung von Phosphatphosphor durchgeführt. Die Prozesswässer dieser Straße wurden für eine spätere Phosphorrückgewinnung gesammelt. Die Referenzstraße wurde gemäß den heute gültigen anerkannten Regeln der Technik betrieben.

8.2.1.3 MAP-Kristallisationsanlage

In Bild 8.9 ist der Versuchsaufbau der Anlage zur MAP-Kristallisation dargestellt. Der Ansatzbehälter, der aus der Prozesswasservorlage beschickt wurde, hatte ein Füllvolumen von 50,4 Litern. Zur Vermischung von Prozesswasser und Fällmittel war ein Rührwerk eingebaut. Im Ansatzbehälter war eine pH-Messsonde der Fa. WTW installiert. Die Beschickungspumpe schaltete sich bei Erreichen des maximalen Füllstands über die Höhenstandsmessung im Ansatzbehälter ab. Der Kristallisationsbehälter diente gleichzeitig als Eindicker. Über einen am Boden liegenden Abzug konnte das eingedickte MAP in einen MAP-Sammelbehälter abgelassen werden.

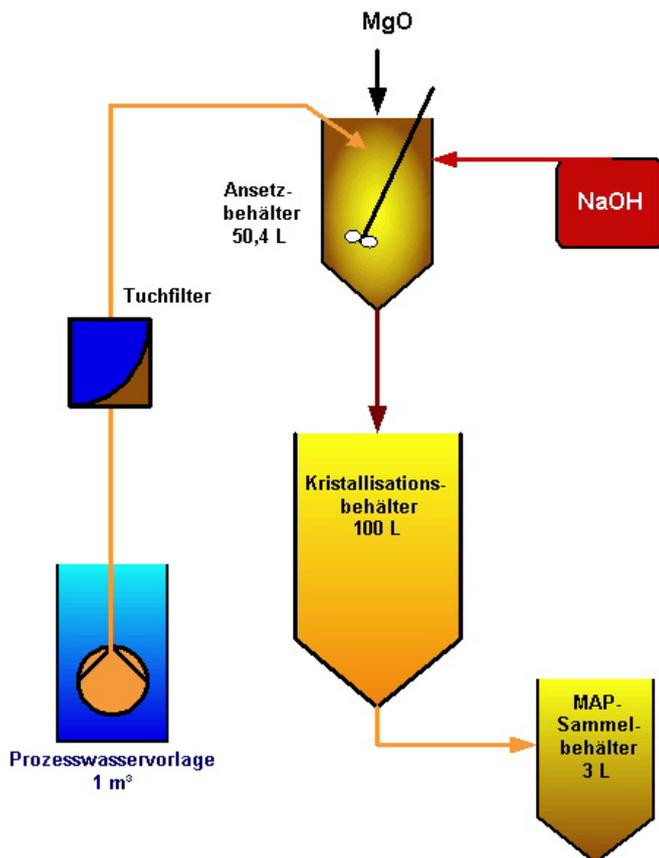


Bild 8.9: Versuchsanlage MAP-Kristallisation

8.2.2 Versuchsdurchführung

8.2.2.1 Betrieb der Anlage zur vermehrten biologischen Phosphorelimination

Der Ablauf des Sandfanges der Kläranlage Neuss-Süd wurde über einen als Vorklärung eingesetzten Siebrechen der Spaltweite 0,6 mm der Versuchskläranlage ($Q = 350 \text{ L/h}$) zugeführt.

Der Zu- und Ablauf der Bio-P-Versuchsanlage sowie der abgezogene Überschussschlamm wurden durch werktägliche Routineanalytik über einen Zeitraum von 312 Versuchstagen mittels Dr. Lange Küvettentests überwacht (Tabelle 8.2).

Tabelle 8.2: Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage

Parameter	Zulauf	Ablauf
CSB	täglich	einmal wöchentlich
P_{ges}	täglich	täglich
$\text{PO}_4\text{-P}$	phasenweise täglich	phasenweise täglich
N_{ges}	täglich	täglich
$\text{NH}_4\text{-N}$	einmal wöchentlich	täglich
$\text{NO}_3\text{-N}$	-	sporadisch

Von Montag bis Freitag wurden täglich 350 Liter Überschussschlamm (ÜSS) aus der Versuchskläranlage abgezogen, so dass 1.750 Liter ÜSS pro Woche (durchschnittlich 250 L/d) aus dem System entfernt wurden. Der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken betrug ca. 3,5 g/ L. Der Rücklaufschlammvolumenstrom Q_{RS} betrug 350 L/h, die interne Rezirkulation Q_{RZ} 700 L/d.

8.2.2.2 Betrieb der Anlagen der Schlammbehandlung

Der Versuchszeitraum gliederte sich in fünf Phasen. Die Untersuchungsdauer sowie die zugehörigen Verfahrenseinstellungen und Betriebsweisen sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Versuchsphasen und Betriebseinstellungen der Schlammbehandlung

	Straße 1			Straße 2		
	VE 1	FB 1	NE 1	VE 2	FB 2	NE 2
Phase 1 VT 1 - 104	1 d, nur Absetzen nur ÜSS	20 d	1 d	2 d, 1x pro Tag Mischen und wieder Absetzen lassen nur ÜSS	20 d	1 d
Phase 2 VT 105 - 139	1 d, nur Absetzen nur ÜSS	20 d	1 d	2 d, 2x pro Tag Mischen und wieder Absetzen lassen nur ÜSS	20 d	1 d
Phase 3 VT 140 - 242	1 d, nur Absetzen nur ÜSS	20 d	1 d	3 d, 1x pro Tag Mischen und wieder Absetzen lassen nur ÜSS	20 d	1 d
Phase 4 VT 280 - 452	1 d, nur Absetzen ÜSS (130L) : Ab VK (20L) = 6,5:1	20 d	1 d	2 d, 1x pro Tag Mischen und wieder Absetzen lassen ÜSS (156L) : Ab VK (24L) = 6,5:1	20 d	1 d
Phase 5 VT 456 - 574	1 d, nur Absetzen ÜSS (120L) : Ab VK (30L) = 4:1	20 d	1 d	2 d, 2x pro Tag Mischen und wieder Absetzen lassen ÜSS (144L) : Ab VK (36L) = 4:1	20 d	1 d

Um gezielt eine verstärkte Phosphatrücklösung im Voreindicker zu erreichen, wurde für die Straße 2 eine verlängerte Eindickzeit von zwei bzw. drei Tagen gewählt. Das mit rückgelöstem Phosphat hoch belastete Schlammwasser des unteren Bereiches des Eindickers wurde in den Überstand überführt, indem der Inhalt des Eindickers ein- bzw. zweimal täglich durchmischt wurde. Dieser Durchmischung folgte wiederum ein Absetzvorgang mit erneuter Phasenseparation. In den Phasen 4 und 5 wurde der Überschussschlamm gemeinsam mit vorgeklärtem Abwasser (Ab VK) in den Voreindicker geleitet. Ziel war es, hiermit die Bildung organischer Säuren im anaeroben Milieu des Eindickers zu induzieren und somit die Rücklösung des Polyphosphates zu beschleunigen bzw. diese bei den gewählten Aufenthaltszeiten zu erhöhen.

Voreindicker 1 (VE 1), Faulbehälter 1 (FB 1) und Nacheindicker 1 (NE 1) dienten über den gesamten Versuchszeitraum als Referenzstraße. VE 1 und NE 1 wurden mit einer Aufenthaltszeit von einem Tag batchweise, d. h. einmal täglich beschickt. VE 1 wurde von Montag bis Donnerstag mit jeweils 150 Liter Überschussschlamm befüllt. Die hydraulische Verweilzeit in FB 1, der dienstags bis freitags mit jeweils 35 Litern eingedicktem Schlamm beschickt wurde, betrug 20 Tage. Der Abzug des Faulschlammes aus dem Faulbehälter und die Beschickung des Nacheindickers erfolgte ebenfalls dienstags bis freitags mit 35 Litern. Der wöchentliche Ablauf der Beschickung und des Abzuges der einzelnen Behandlungsstufen in Straße 1 der Schlammbehandlung ist in Tabelle 8.4 zusammengestellt.

Tabelle 8.4: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1

Voreindicker 1 (1 Tag)			
Beschickung Überschussschlamm		Abzug Überstand/ Dickschlamm	
Montag	150 Liter	Dienstag	
Dienstag	150 Liter	Mittwoch	
Mittwoch	150 Liter	Donnerstag	
Donnerstag	150 Liter	Freitag	
Faulbehälter 1 (20 Tage)			
Beschickung Dickschlamm		Abzug Faulschlamm	
Dienstag	35 Liter	Dienstag	35 Liter
Mittwoch	35 Liter	Mittwoch	35 Liter
Donnerstag	35 Liter	Donnerstag	35 Liter
Freitag	35 Liter	Freitag	35 Liter
Nacheindicker 1 (1 Tag)			
Beschickung Faulschlamm		Abzug Überstand/ Faulschlamm	
Dienstag	35 Liter	Mittwoch	
Mittwoch	35 Liter	Donnerstag	
Donnerstag	35 Liter	Freitag	
Freitag	35 Liter	Montag (3 Tage)	

Die Versuche zur gezielten Phosphatrücklösung wurden in der zweiten Straße der Schlammbehandlung durchgeführt. Die Faulzeit im Faulbehälter 2 (FB 2) von 20 Tagen sowie die eintägige Aufenthaltszeit in Nacheindicker 2 (NE 2) waren identisch mit Straße 1. Die Betriebsweise des Voreindickers 2 (VE 2)

wurde wie oben beschrieben gegenüber VE 1 variiert. Die Eindickzeit betrug zwei bzw. drei Tage. Der sich aus der Eindickzeit ergebende Beschickungsplan ist in Tabelle 8.5 (zwei Tage Voreindickung) und Tabelle 3.6 (drei Tage Voreindickung) zusammengestellt.

Da die Versuchsanlage an Wochenenden nicht besetzt war, sind bei allen Betriebsweisen der Nacheindicker jeweils einmal wöchentlich ungewollt längere Aufenthaltszeiten aufgetreten. Dies ist in der entsprechenden Zeile der Tabelle 8.4 bis Tabelle 8.6 vermerkt („3 Tage“).

Tabelle 8.5: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 2 Tage Voreindickung

Voreindicker 2 (2 Tage)			
Beschickung Überschussschlamm		Abzug Überstand/ Dickschlamm	
Montag	180 Liter	Mittwoch	
Dienstag	180 Liter	Donnerstag	
Mittwoch	180 Liter	Freitag	
Freitag (spät)	180 Liter	Montag (früh)	
Faulbehälter 2 (20 Tage)			
Beschickung Dickschlamm		Abzug Faulschlamm	
Mittwoch	35 Liter	Mittwoch	35 Liter
Donnerstag	35 Liter	Donnerstag	35 Liter
Freitag	35 Liter	Freitag	35 Liter
Montag	35 Liter	Montag	35 Liter
Nacheindicker 2 (1 Tag)			
Beschickung Faulschlamm		Abzug Überstand/ Faulschlamm	
Mittwoch	35 Liter	Donnerstag	
Donnerstag	35 Liter	Freitag	
Freitag	35 Liter	Montag (3 Tage)	
Montag	35 Liter	Dienstag	

Tabelle 8.6: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 3 Tage Voreindickung

Voreindicker 2 (3 Tage)			
Beschickung Überschussschlamm		Abzug Überstand/ Dickschlamm	
Montag	180 Liter	Donnerstag	
Dienstag	180 Liter	Freitag	
Freitag	180 Liter	Montag	
Faulbehälter 2 (20 Tage)			
Beschickung Dickschlamm		Abzug Faulschlamm	
Donnerstag	48 Liter	Donnerstag	48 Liter
Freitag	48 Liter	Freitag	48 Liter
Montag	48 Liter	Montag	48 Liter
Nacheindicker 2 (1 Tag)			
Beschickung Faulschlamm		Abzug Überstand/ Faulschlamm	
Donnerstag	48 Liter	Freitag	
Freitag	48 Liter	Montag (3 Tage)	
Montag	48 Liter	Dienstag	

Bei den einzelnen Verfahrensstufen des Schlammbehandlungsprozesses wurden die jeweiligen Input- und Outputströme beprobt und umfangreich mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange analysiert. Der Analysenumfang der einzelnen Schlamm- und Prozesswasserströme ist in Tabelle 8.7 (Phasen 1 bis 3) und Tabelle 8.8 (Phasen 4 und 5) zusammengestellt.

Tabelle 8.7: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2 in Phase 1 bis 3

Parameter	ÜSS Bio-P	Schlamm Input FB	Schlamm Output FB	Überstandswasser VE	Überstandswasser NE
TS	täglich	täglich	täglich	-	-
V _S	täglich	täglich	täglich	-	-
ISV	täglich	täglich	täglich	-	-
GV/ oTS	täglich	täglich	täglich	-	-
P _{ges}	täglich	täglich	täglich	täglich	täglich
PO ₄ -P	-	-	-	täglich	täglich
N _{ges}	täglich	täglich	täglich	täglich	täglich
NH ₄ -N	einmal wöchentlich	-	-	phasenweise täglich	täglich
CSB _{hom.}	-	-	-	phasenweise täglich	phasenweise täglich
CSB _{fit.}	-	-	-	täglich	täglich
AFS	-	-	-	täglich	phasenweise täglich
Leitfähigkeit	-	-	täglich	-	-
Redox	-	-	täglich	-	-

Tabelle 8.8: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2 in Phase 4 und 5

Parameter	ÜSS Bio-P	Schlamm Input FB	Abwasser aus der Vorklärung	Schlamm Output FB	Überstands- wasser VE	Überstands- wasser NE
P _{ges}	täglich	täglich	phasenweise täglich	täglich	täglich	täglich
PO ₄ -P	-	-	täglich	-	täglich	täglich
N _{ges}	täglich	täglich	-	täglich	phasenweise täglich	-
NH ₄ -N	-	-	-	-	phasenweise täglich	-
AFS	-	-	-	-	täglich	mehrmals wöchentlich
Leitfähig- keit	-	-	-	täglich	-	-
Redox	-	-	-	täglich	-	-

8.2.2.3 Betrieb der Anlage zur MAP-Kristallisation

Im Ansetzbehälter wurde das erforderliche Nährstoffverhältnis von Stickstoff zu Phosphor (N:P) des Prozesswassers eingestellt. Es wurde vornehmlich Überstandswasser aus VE 2 verwendet, zu dem das hoch ammoniumhaltige Prozesswasser des NE 2 zugegeben wurde. Zur exakten Einstellung eines gewünschten molaren N:P-Verhältnisses wurde bei Bedarf Ammoniumchlorid ($\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) verwendet. Die Prozesswässer wurden über Tuchfilter zum Teil von Feststoffen (Schlamm) befreit, um eine nahezu störstofffreie MAP-Kristallisation zu erreichen, bei der keine organischen Verunreinigungen eingeschlossen werden.

Die Fällmittelmenge wurde in Bezug auf das gewünschte molare Verhältnis von Magnesium zu Phosphor berechnet, abgewogen und als pulverförmiges Magnesiumoxid (MgO) dem Ansetzbehälter zugegeben. Eine automatische Zugabe mittels Förderschnecke wurde wegen auftretender Dosierprobleme

nicht durchgeführt. Für die hier vorliegenden Phosphatphosphor-Konzentrationen und Prozesswassermengen war eine Fällmittelmenge von ca. 5 bis 10 g MgO pro Ansatz ausreichend. Der Einsatz einer Förderschnecke hätte Dosierungenauigkeiten in einer ähnlichen Größenordnung bedeutet. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH) direkt manuell in den Ansatzbehälter zudosiert und mit der installierten pH-Sonde kontrolliert. Eine Automatisierung des Versuchsanlagenbetriebes ließe sich nur mit wesentlich höheren Durchsätzen umsetzen.

Um für die Kristallisation optimale Prozesseinstellungen ermitteln zu können, wurden der pH-Wert, die spezifische Fällmittelmenge (Mg:P) sowie das Stickstoff-Phosphor-Verhältnis (N:P) variiert. In Tabelle 8.9 sind die Parameter zusammengestellt, die für die 17 Versuchsreihen zur MAP-Kristallisation vorgesehen wurden. Die in Tabelle 8.9 angegebenen molaren Stickstoff-Phosphor-Verhältnisse konnten zum Teil nicht exakt eingestellt werden. Die tatsächlichen, analysierten N:P-Verhältnisse der einzelnen Kristallisationsversuche sind der Tabelle 8.13 bzw. Tabelle 8.14 in Kapitel 8.2.3.3 zu entnehmen.

Tabelle 8.9: Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation

Parameter	Werte
pH-Wert	8,0 / 8,5 / 9,0 / 9,2 / 9,3 / 9,5 / 9,7 / 10,0 / 10,3 / 10,5
Mg:P	1,3 / 1,5 / 1,7 / 2 / 3
N:P	1,3 / 2,5 / 3,5 / 4,0 / 4,5 / 6,0 / 8,0

Im Ansatzbehälter sowie dem Kristallisationsbehälter wurde eine Aufenthaltszeit von 30 bzw. 45 Minuten gewählt. Für jede Kristallisationsreihe wurden zwei Einzelversuche mit der gleichen Prozesswasservorlage gefahren, sofern genügend Prozesswasser aus den Eindickern zur Verfügung stand. Der Zulauf sowie der Ablauf der Kristallisationsanlage wurden mit Küvettentests der Fa. Dr. Lange jeweils auf die Parameter P_{ges} , $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ analysiert. Da das Verhältnis der Konzentrationen von P_{ges} zu $\text{PO}_4\text{-P}$ bei den Versuchen 1 bis 11

stabil war, wurde die P_{ges} -Analytik ab der Versuchsreihe 12 eingestellt. In Versuchsreihe 11 wurden dem Ansetzbehälter je Versuch 100 mL MAP als Impfschlamm zugegeben (ca. 0,2 Vol.-%).

8.2.3 Ergebnisse

8.2.3.1 Ergebnisse der vermehrten biologischen Phosphorelimination

Während des Versuchszeitraumes konnten in der Versuchskläranlage Ablaufwerte erreicht werden, die den Anforderungen an kommunale Kläranlagen der Größenklassen 4 bzw. 5 gemäß Abwerverordnung (AbwV, 2004) genügen. In Tabelle 8.10 sind die erzielten Ablaufwerte für die überwachungsrelevanten Parameter CSB, N_{ges} , $\text{NH}_4\text{-N}$ und P_{ges} sowie die Grenzwerte für Größenklasse 4 (GK 4 bis 6.000 kg BSB₅/d) und zusätzlich die Ablaufwerte an $\text{PO}_4\text{-P}$ zusammengestellt.

Tabelle 8.10: Ablaufwerte Bio-P-Anlage Versuchstag 1 bis 312

	CSB mg/ L	$\text{NH}_4\text{-N}$ mg/ L	N_{ges} mg/ L	P_{ges} mg/ L	$\text{PO}_4\text{-P}$ mg/ L
Grenzwert GK 4 > 10.000 E	90	10	18	2	
arithmetisches Mittel	51,0	0,28	13,3	1,07	0,74
Median	48,2	0,16	13,4	0,84	0,54
85%-Perzentil	62,5	0,28	16,0	1,88	1,26
Max	108,0	6,48	24,2	3,97	2,59
Min	26,0	0,041	4,6	0,11	0,19
Anzahl	66	197	205	205	59
Überschreitungen	1	0	15	25	-

Die dargestellten arithmetischen Mittelwerte und Mediane halten die zugehörigen Grenzwerte der Größenklasse 4 sicher ein. In der Regel konnte die Versuchsanlage mit einer üblicherweise nur für Kläranlagen mit hohen Anschlussgrößen geforderten Reinigungsleistung betrieben werden. Überschreitungen der in Tabelle 8.10 aufgeführten Grenzwerte traten beim CSB einmal, beim Ammonium-Stickstoff nie, beim Gesamtstickstoff 15 mal und beim Gesamtphosphor 25 mal auf, davon 13 mal mit geringen Grenzwertüberschrei-

tungen von unter 2,3 mg P/ L und damit im Bereich der Messungsgenauigkeit der verwendeten Schnelltests. Anhand der analysierten Maximalwerte ist erkenntlich, dass keine Grenzwertüberschreitung um mehr als 100 % aufgetreten ist. Bei einer großtechnischen Anlage unter herkömmlichen Überwachungsmethoden wäre damit die 4 aus 5-Regel nach § 6, Abs. 1 AbwV eingehalten worden.

8.2.3.2 Ergebnisse der Schlammbehandlung

8.2.3.2.1 Vermehrte Rücklösung im Voreindicker

Ein entscheidendes Ziel der Versuche war es, im Voreindicker eine erhöhte Rücklösung von Phosphatphosphor ins Überstandswasser zu erzeugen. In Bild 8.10 sind die Konzentrationsverläufe für Phosphatphosphor des VE 1 (Referenz-Straße) und des VE 2 (PRISA-Straße) für die Versuchsphasen 1 bis 3 dargestellt.

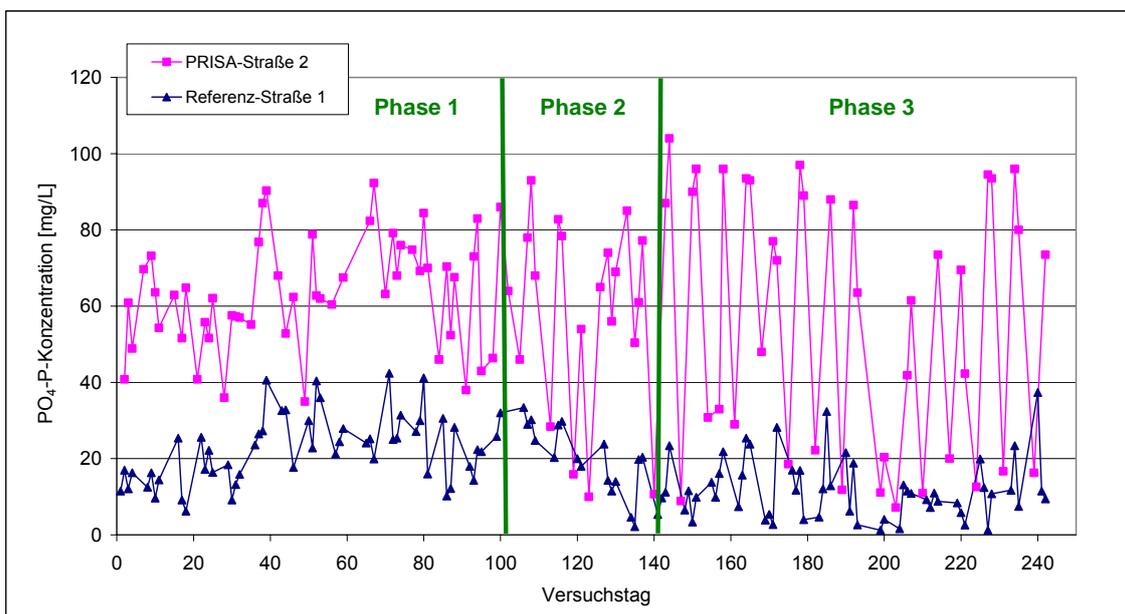


Bild 8.10: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 1 - 3

Es wird deutlich, dass die Phosphatphosphor-Konzentrationen des VE 2 in den Phasen 1 bis 3 in der Regel über den Konzentrationen des VE 1 liegen. Außerdem fällt auf, dass insbesondere in Phase 3 die Werte der Straße 2

großen Schwankungen unterliegen. Dies ist auf die vorherrschenden Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die tägliche Durchmischung der Voreindicker wurde manuell durchgeführt. An Wochenenden und an Feiertagen entfiel diese Durchmischung und hatte zur Folge, dass üblicherweise montags nur sehr geringe Phosphatphosphor-Konzentrationen im Überstandswasser vorlagen. Der Schlamm war zwar von Freitag bis Montag drei Tage lang eingedickt, allerdings konnten die ins Schlammwasser rückgelösten Phosphate nicht vollständig aus den unteren Schlammschichten in den Überstand gelangen. In Bild 8.11 bis Bild 8.13 sind die dienstags bis freitags gemessenen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen der Überstandswässer in beiden Versuchsstraßen für die Phasen 1 bis 3 dargestellt. Die montags gemessenen Werte wurden aufgrund des oben beschriebenen Sachverhaltes für diese Darstellungen nicht betrachtet.

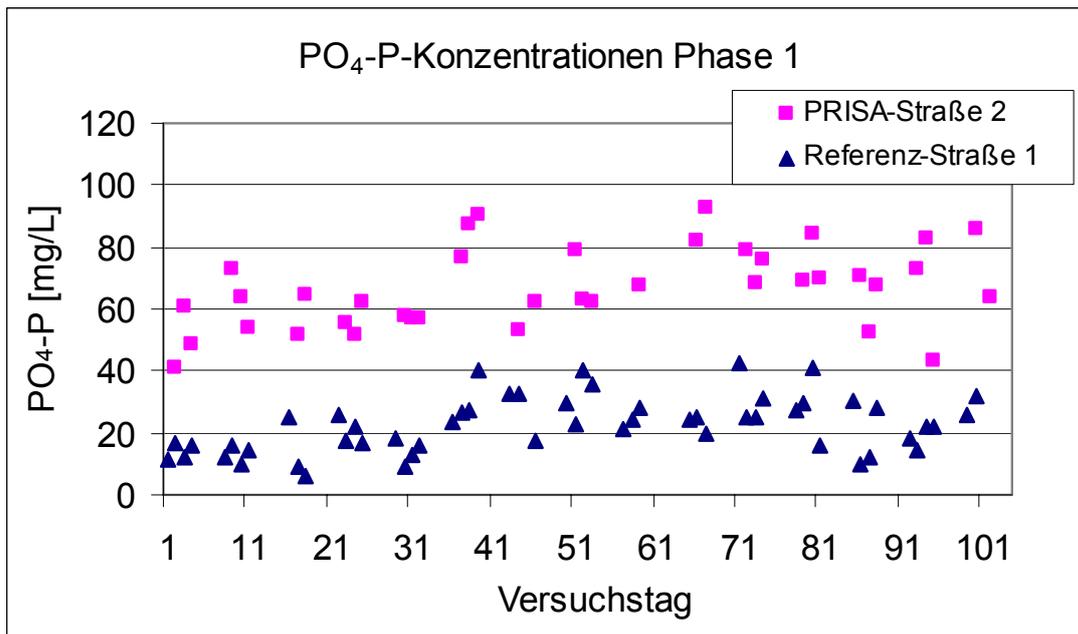


Bild 8.11: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 1

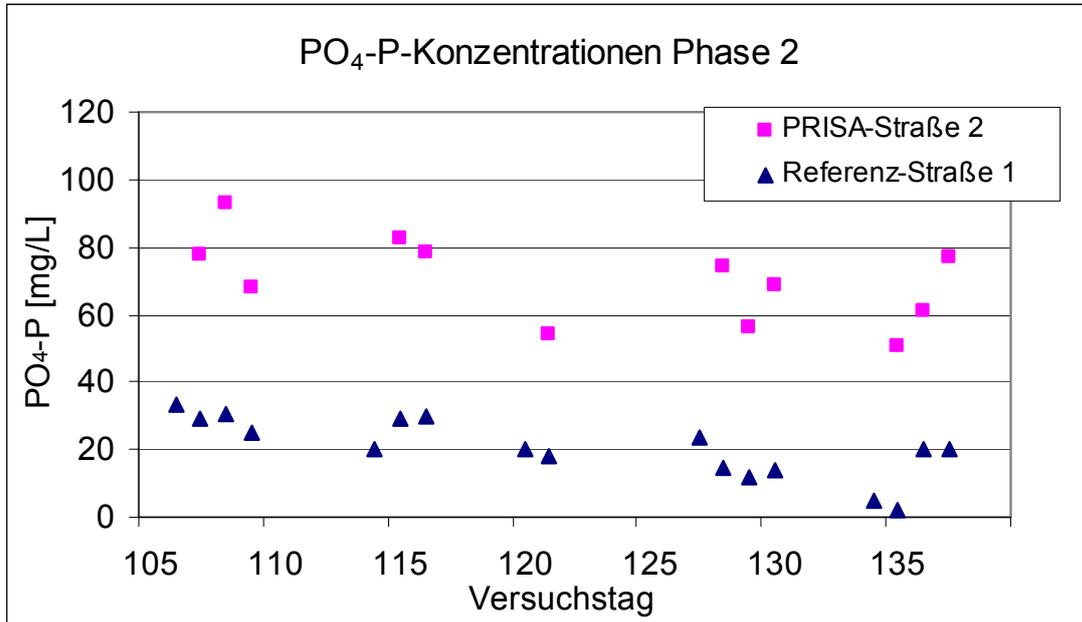


Bild 8.12: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 2

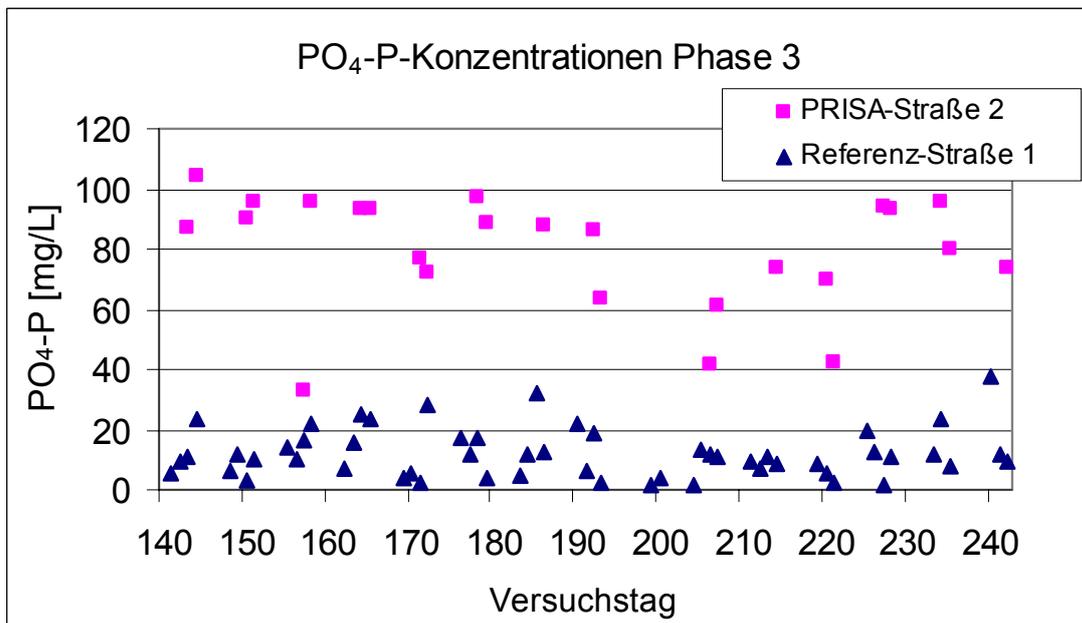


Bild 8.13: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 3

In Bild 8.14 und Bild 8.15 sind die PO₄-P-Konzentrationen von Dienstag bis Freitag der Überstandswässer der Voreindicker 1 und 2 in den Phasen 4 und 5 dargestellt, in denen dem Überschussschlamm vorgeklärtes Abwasser zuge-
mischt wurde. Durch die so im anaeroben Milieu gebildeten organischen

Säuren, sollte die Phosphatrücklösung gesteigert bzw. beschleunigt werden. Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Überstandswassers wurden jeweils mit Gleichung 8.2 berechnet, die den bereits mit dem vorgeklärten Abwasser eingebrachten gelösten Phosphatphosphor berücksichtigt. Es handelt sich also um einen rechnerischen Wert, der größer ist als die analysierte Phosphatphosphor-Konzentration und nur den Phosphatphosphor erfasst, der aus dem Überschussschlamm rückgelöst wurde ($\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜSS}}$).

Gleichung 8.2:

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜSS}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}}) - Q_{\text{Ab-VK}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Ab-VK}})}{Q_{\text{PW-VE}} - Q_{\text{Ab-VK}}} \quad [\text{mg/L}]$$

Q	Menge [L],
c	Konzentration [mg/ L],
$\text{PO}_4\text{-P}$	Phosphatphosphor,
Index „PW-VE“	Überstandswasser Voreindicker,
Index „Ab-VK“	vorgeklärtes Abwasser.

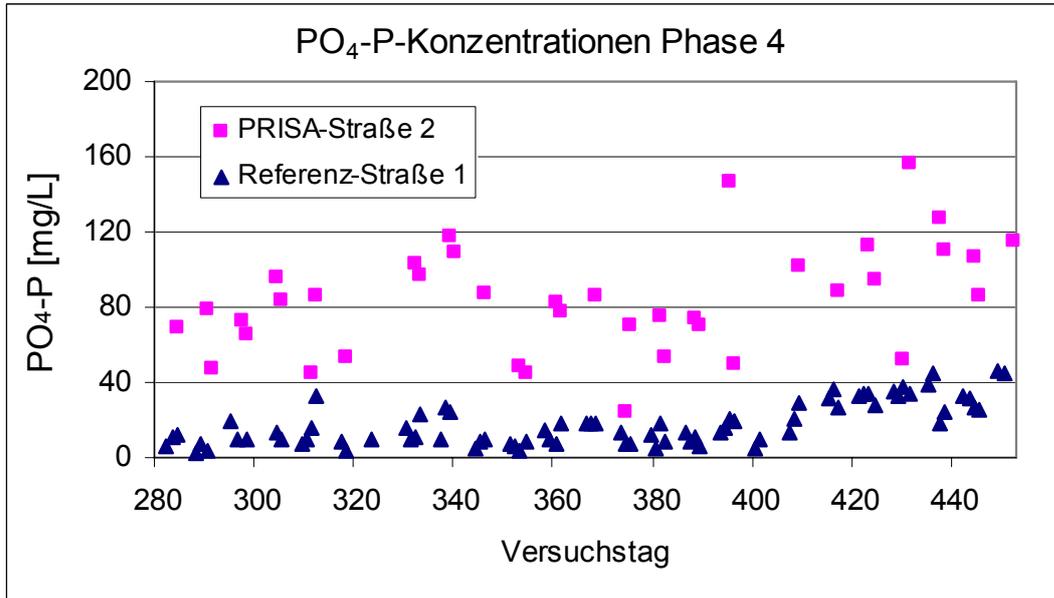


Bild 8.14: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 4, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

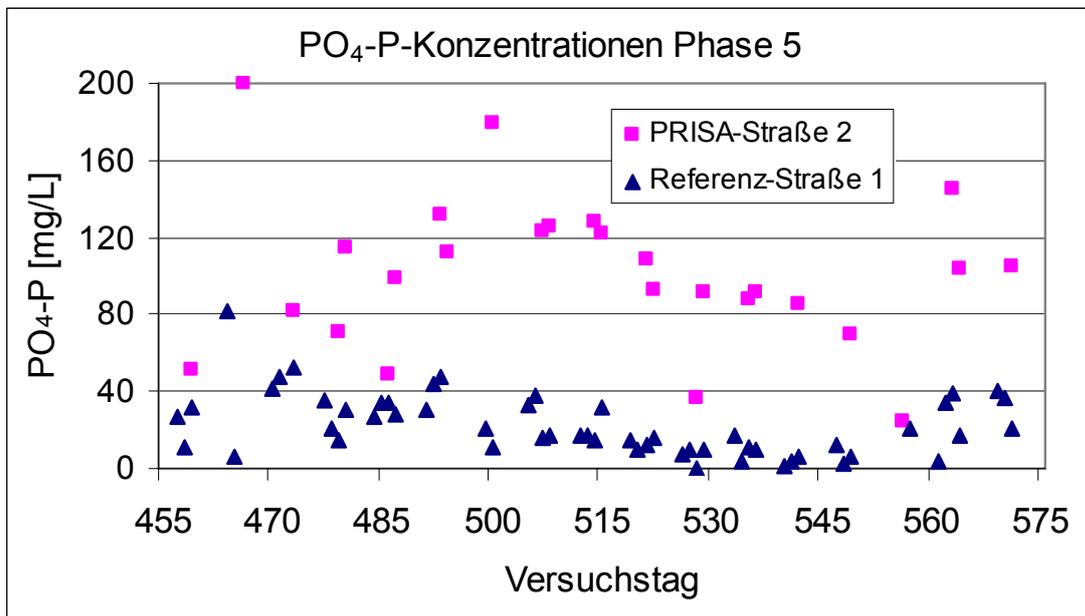


Bild 8.15: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2 in Phase 5, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

In Tabelle 8.11 sind die Phosphatphosphor-Konzentrationen im Überstandswasser der Voreindicker 1 und 2 sowie die prozentualen Konzentrationser-

höhungen für die Phasen 1 bis 5 zusammengestellt, aus denen erkennbar ist, in welchem Maße die PO₄-P-Konzentration in VE 2 gegenüber dem Referenzeindicker (VE 1) gesteigert werden konnte.

Tabelle 8.11: PO₄-P-Konzentrationen in Voreindicker 1 und 2;* Messwerte Dienstag bis Freitag

		arithmetisches Mittel [mg/L]	Median [mg/L]	Erhöhung Mittel	Erhöhung Median
Phase 1	VE 1	22,5	22,6	196%	187%
	VE 2 *	66,7	64,8		
Phase 2	VE 1	20,3	20,3	246%	252%
	VE 2 *	70,2	71,5		
Phase 3	VE 1	11,5	9,9	595%	782%
	VE 2 *	79,7	87,0		
Phase 4	VE 1	17,7	13,4	373%	528%
	VE 2 *	83,7	84,1		
Phase 5	VE 1	22,3	16,9	354%	503%
	VE 2 *	101,1	101,6		

Die mittlere Erhöhung der Phosphatphosphor-Konzentration im Überstandswasser des VE 2 gegenüber dem Referenzeindicker VE 1 beträgt 196 % in Phase 1 und 246 % in Phase 2 (Tabelle 8.11). Die Konzentrationen erhöhen sich im Mittel von 22,5 auf 66,7 mg PO₄-P/ L (Phase 1) bzw. von 20,3 auf 70,2 mg PO₄-P/ L (Phase 2). Damit ist die vermutete positive Auswirkung eines zweimaligen Durchmischens zwar gegeben, allerdings relativ gering. In Phase 3 wird eine mittlere Erhöhung der Phosphatphosphor-Konzentration um 595 % erreicht. Bei Vergleich der Mediane der Phase 3 ist eine Konzentrationssteigerung von 9,9 mg PO₄-P/ L auf 87,0 mg PO₄-P/ L und damit fast um das Neunfache feststellbar (Tabelle 8.11).

In Phase 4 und 5 wurde Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser im Verhältnis 6,5:1 bzw. 4:1 in die Eindicker geleitet. Nach Gleichung 8.2 wurde für VE 1 und VE 2 die Phosphatphosphor-Konzentration errechnet, die aus dem Überschussschlamm rückgelöst wurde (Tabelle 8.11). Die arithmetischen Mittelwerte der Erhöhung der Phosphatphosphor-Konzentration lagen mit

373 % und 354 % in einer ähnlichen Größenordnung und deutlich unter den in Phase 3 erreichten Steigerungen.

Neben dieser rein konzentrationsbezogenen Betrachtung ist die zugehörige Ermittlung und Betrachtung der rückgelösten Phosphatfracht von größerer Bedeutung ($\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}}$). Hierzu wurden die Mengenanteile von eingedicktem Schlamm und Überstandswasser der Voreindicker bestimmt. Die sich aus der Menge des Überstandswassers und der Phosphatphosphor-Konzentration ergebende Phosphat-Fracht wurde in Bezug zu der in den Eindicker eingebrachten Phosphor-Fracht des Überschussschlammes gesetzt. Zur Berechnung wurde die Gleichung 8.3 bzw. für die Phasen 4 und 5 die Gleichung 8.4 verwendet. In Letzterer berücksichtigt ein zusätzlicher Term die mit dem vorgeklärten Abwasser in den Voreindicker eingebrachte und bereits gelöst vorliegende Phosphatfracht.

Gleichung 8.3:

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}})}{Q_{\text{ÜSS}} \cdot C(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \quad [\%]$$

Gleichung 8.4:

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}}) - Q_{\text{Ab-VK}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Ab-VK}})}{Q_{\text{ÜSS}} \cdot C(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \quad [\%]$$

Q	Menge [L],
c	Konzentration [mg/ L],
$\text{PO}_4\text{-P}$	Phosphatphosphor,
P_{ges}	Gesamtphosphor
Index „PW-VE“	Überstandswasser Voreindicker,
Index „ÜSS“	Überschussschlamm,
Index „Ab-VK“	vorgeklärtes Abwasser.

In die Berechnung der prozentualen Rücklösung geht neben der im Überstandswasser gemessenen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration also ebenfalls die Menge des

durch Sedimentation des Schlammes entstandenen Überstandswassers ein. Eine Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung würde daher zur Berechnung einer höheren Rücklösung führen. Die Berechnung der Rücklösung wurde allerdings auf diese Weise durchgeführt, um eine weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Betrieb kommunaler Kläranlagen zu gewährleisten, in denen eine kostengünstige statische Voreindickung betrieben wird.

In Bild 8.16 bis Bild 8.20 sind diese frachtbezogenen Rücklösungen für alle Versuchsphasen dargestellt. Analog zu den Betrachtungen der Phosphatphosphor-Konzentration sind die Rücklöseergebnisse ohne die Werte des Wochenanfangs dargestellt.

In Phase 1 (Versuchseinstellungen siehe Tabelle 8.3) war nur eine sehr geringe Erhöhung der Phosphatphosphor-Rücklösung festzustellen (Bild 8.16). In der Regel lag die Rücklösung der PRISA-Straße über der der Referenz-Straße und betrug im Mittel 7,6 % (Referenz 4,5 %, Tabelle 8.12). Damit wurde in dieser Versuchsphase weniger als eine Verdopplung der Phosphatphosphor-Rücklösung erreicht.

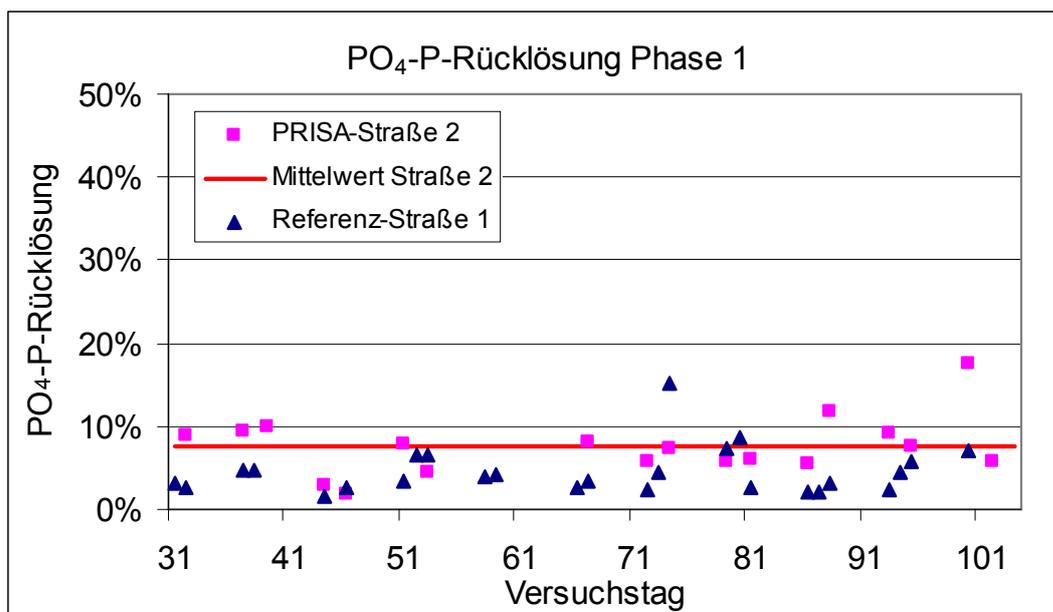


Bild 8.16: Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 1

Eine deutlich höhere Steigerung der Rücklösung konnte in Phase 2 (Bild 8.17) erreicht werden. Bei einer zweitägigen Eindickzeit und täglich zweimaligem Durchmischen des Eindickerinhaltes wurden in VE 2 zumeist Rücklösungen von mehr als 15 % des eingetragenen Phosphors erreicht. Die durchschnittliche Rücklösung betrug 17,9 % gegenüber 5,5 % (Tabelle 8.12) in der Referenzstraße, was mehr als einer Verdreifachung entspricht.

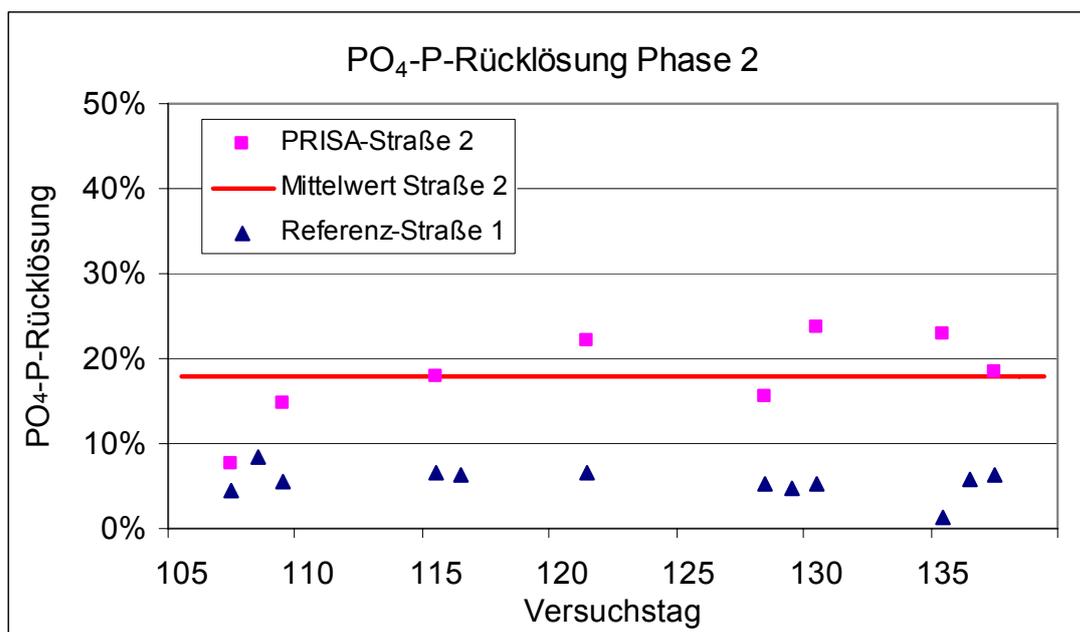


Bild 8.17: Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 2

In Bild 8.18 sind die Werte der Phosphatphosphor-Rücklösung in Versuchsphase 3 dargestellt. Bis auf einen Ausreißer am 165. Versuchstag, der auf einen sehr hohen Analysewert für den Phosphorgehalt im Überschussschlamm-input in VE 2 am 162. Versuchstag zurückzuführen ist (583 mg P_{ges}/L), liegen die Rücklösungen stets über 15 %, meistens zwischen 20 und 30 %. In diesem Bereich ist auch der Mittelwert mit 22,8 % und der Median mit 22,2 % angesiedelt (siehe Tabelle 8.12). In der Referenzstraße trat eine Rücklösung von 3,5 % des eingetragenen Phosphors auf. Etwa 75 % der Ergebnisse (25 %-Quartil) weisen eine Rücklösung von über 20 % auf. Durchschnittlich wurde im Vergleich zur Referenzstraße mehr als die sechsfache Menge an Phosphatphosphor zurückgelöst.

Für den 158. Versuchstag errechnet sich eine Rücklösung von 37,6 %. Dieser Wert ist bedingt durch einen niedrigen Analysewert für den Phosphorgehalt im Überschussschlamminput in VE 2 am 155. Versuchstag (163 mg P_{ges} / L).

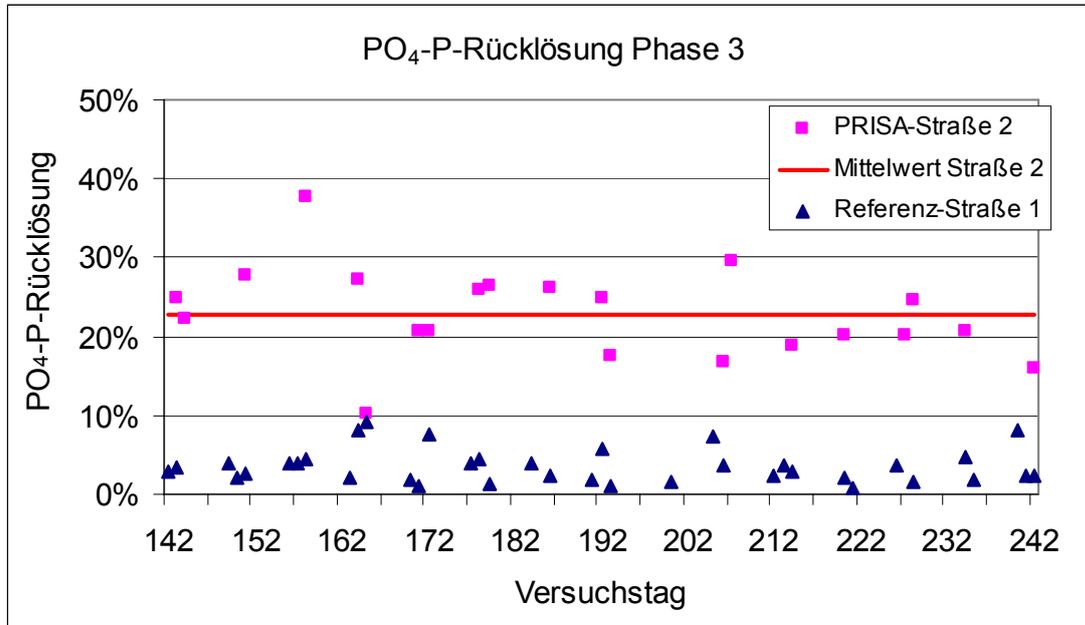


Bild 8.18: Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 3

Mit einer mittleren Rücklösung von 17,4 % in Straße 2 gegenüber 4,0 % in der Referenzstraße (Phase 4, Bild 8.19) bzw. 15,7 % gegenüber 3,6 % (Phase 5, Bild 8.20) war in den Versuchsphasen 4 und 5 eine Erhöhung der Phosphatphosphor-Rücklösung um jeweils den Faktor 4,4 (Tabelle 8.12) möglich. Die Zugabe von vorgeklärtem Abwasser führte damit zu keiner verbesserten Rücklösung gegenüber Phase 3 (Erhöhung um den Faktor 6,5). Eine dreitägige Aufenthaltszeit im Voreindicker ist damit ausreichend für eine weitgehende Rücklösung von Polyphosphat. Durch organische Säuren ist unter diesen Bedingungen keine verbesserte Rücklösung zu erreichen und die Zugabe von vorgeklärtem Abwasser somit verzichtbar.

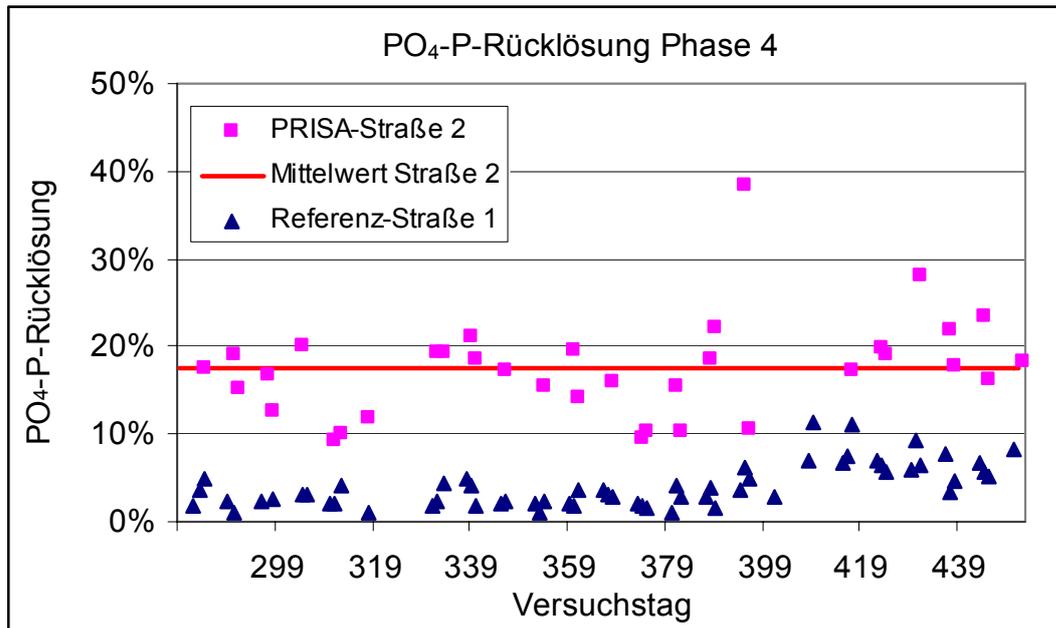


Bild 8.19: Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 4

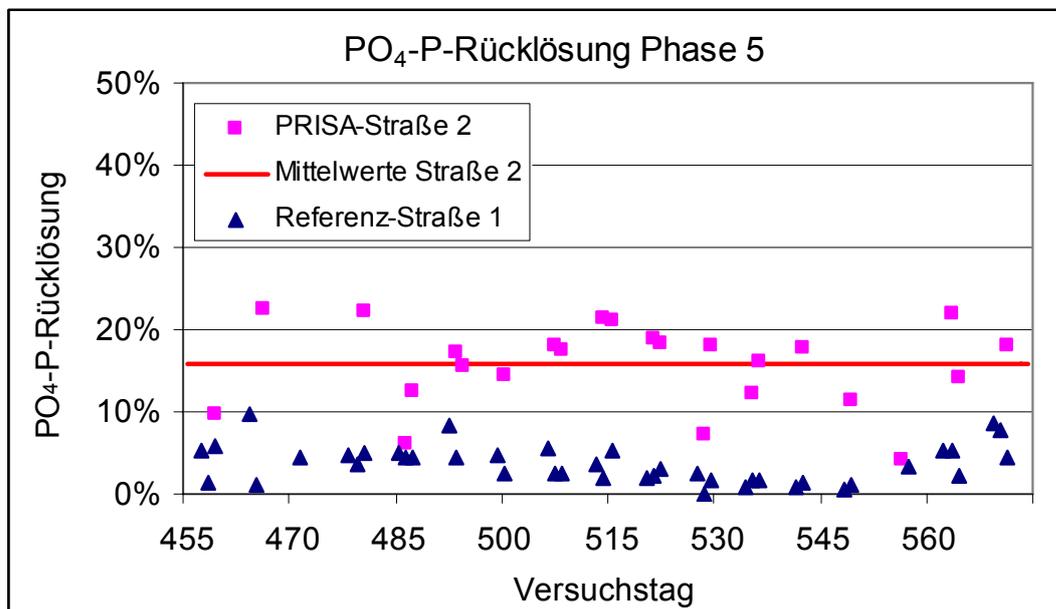


Bild 8.20: Phosphatphosphor-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2, Phase 5

Tabelle 8.12: arithmetische Mittelwerte und Mediane der PO₄-P-Rücklösung in Voreindicker 1 und 2; *Messwerte Di bis Fr

		arithmetisches Mittel [%]	Median [%]	Erhöhung Mittel	Erhöhung Median
Phase 1	VE 1	4,5	3,7	69%	105%
	VE 2 *	7,6	7,6		
Phase 2	VE 1	5,5	5,6	225%	225%
	VE 2 *	17,9	18,2		
Phase 3	VE 1	3,5	2,9	551%	666%
	VE 2 *	22,8	22,2		
Phase 4	VE 1	4,0	3,4	335%	417%
	VE 2 *	17,4	17,4		
Phase 5	VE 1	3,6	3,4	336%	408%
	VE 2 *	15,7	17,4		

Die deutlichste Erhöhung der Phosphatphosphor-Rücklösung aus dem Überschussschlamm wurde in Phase 3 bei einer Eindickzeit von drei Tagen und einmaligem Durchmischen je Tag erreicht. Der im Voreindicker der PRISA-Straße 2 mehr als in der Referenz-Straße 1 zurück gelöste Phosphor (im Mittel 22,8 % statt 3,5 %) ist die zusätzlich rückgewinnbare Phosphatfracht des entwickelten Rückgewinnungsverfahrens.

Die auf den Eintrag von Phosphor in den Voreindicker bezogenen arithmetischen Mittelwerte der prozentualen Rücklösung von Phosphatphosphor in VE 2 sind für alle Versuchsphasen in Bild 8.21 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Rücklösung in Phase 3 mit ca. 23 % am größten, in Phase 1 konnte hinsichtlich einer späteren Rückgewinnung keine zufrieden stellende Rücklösung erreicht werden. Die Phasen 2, 4 und 5 weisen ähnliche Rücklösungen auf. Ebenfalls dargestellt ist die Erhöhung der Rücklösung, d. h. der Vergleich der Rücklösung von Phosphatphosphor zwischen der Referenzstraße 1 und der Straße 2. Auch bei dieser Betrachtung sind die höchsten Werte in Phase 3 erreicht worden, die Rücklösung erhöhte sich um den Faktor 6,5. In den Phasen 4 und 5 wurden deutlich geringere Erhöhungen der Rücklösung erreicht, diese liegen aber noch erkennbar über den Erhöhungen der Phasen 1 und 2.

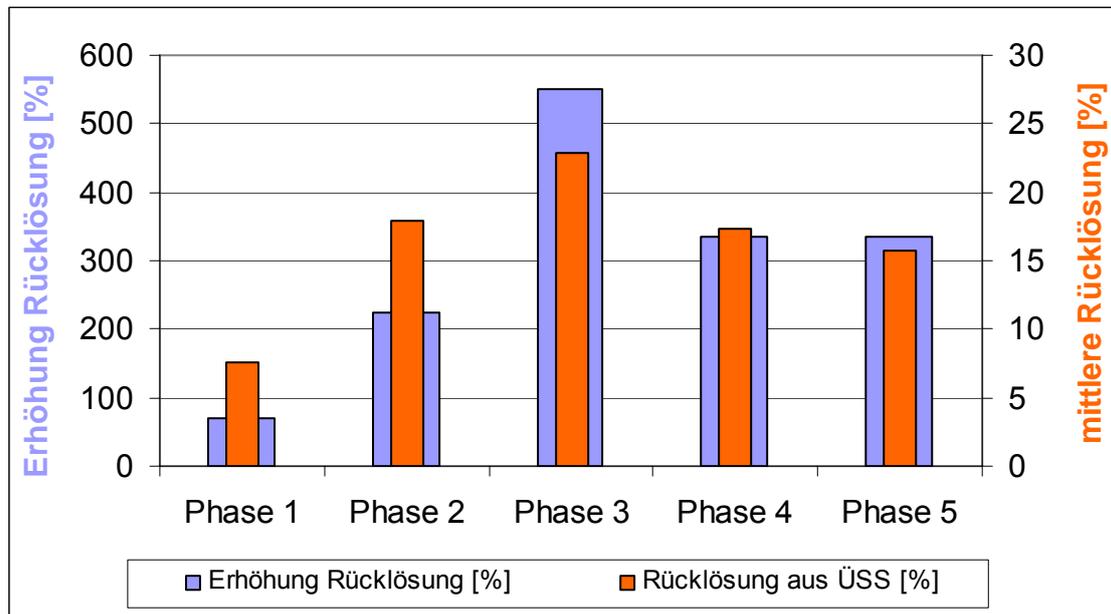


Bild 8.21: Erhöhung der Rücklösung sowie mittlere Rücklösung in Phase 1 – 5

8.2.3.2.2 Rücklösung in Nacheindicker

Nach der anaeroben Stabilisierung wurde der Faulschlamm beider Versuchstraßen der Nacheindickung zugeführt. Das Überstandswasser aus den Nacheindickern wurde abgezogen und die Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen analysiert sowie die rückgelösten Frachten berechnet.

Die hier zurückgewonnenen Phosphormengen werden jedoch nicht in die Berechnung der Rücklöseraten einbezogen. Das PRISA-Verfahren beruht auf der separaten Eindickung von Bio-P-Überschussschlamm. Bei einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens ist davon auszugehen, dass die anschließende anaerobe Schlammstabilisierung nicht getrennt für verschiedene Schlammströme durchgeführt werden wird. Bei einer gemeinsamen Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm würde aufgrund des erheblich höheren Adsorptionspotentials von Primärschlamm eine deutlich vermehrte Fixierung des Phosphatphosphors im Faulbehälter erfolgen bzw. eine entsprechend verringerte Phosphatrücklösung im Nacheindicker auftreten, als dies im Versuchsbetrieb bei ausschließlicher Überschussschlammbehandlung

auftrat. Freier Phosphatphosphor wird nach JARDIN (1995) bei gemeinsamer Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm hauptsächlich als Magnesiumphosphat gefällt bzw. an Aluminiumverbindungen adsorbiert, die in großen Mengen über Waschmittel ins Abwasser gelangen. Von Jardin wird eine mittlere P-Rücklösung von 19 bis 21 % bezogen auf P_{ges} des Faulschlammes angegeben.

8.2.3.2.3 Bilanzierung der Rücklösung

Von den 1,8 g P/ (E·d), die bei kommunalen Kläranlagen als Zulauf angesetzt werden können, gehen jeweils ca. 10 % mit dem Kläranlagenablauf sowie dem Primärschlamm für eine Rückgewinnung verloren. Damit verbleiben noch bis zu 1,45 g P/ (E·d), die im Überschussschlamm gebunden werden können und in die Voreindickung gelangen (Bild 8.22).

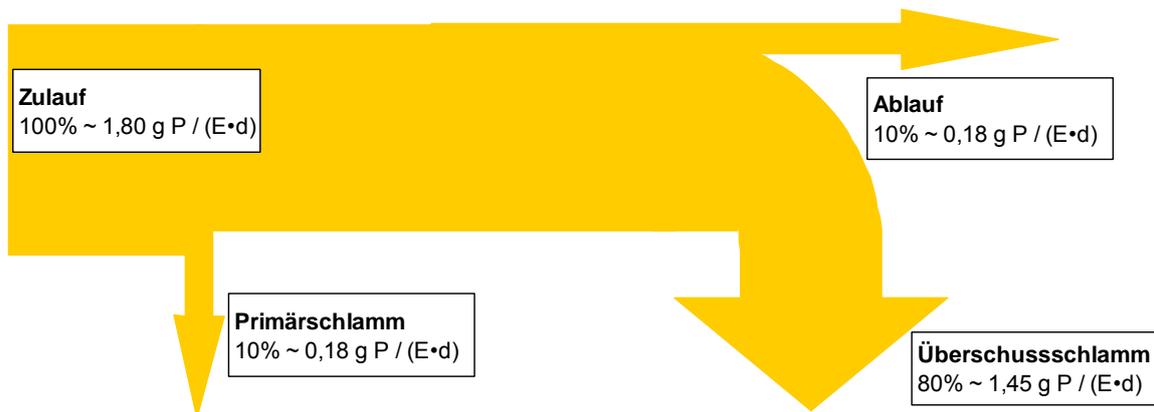


Bild 8.22: Phosphorströme in der Kläranlage

Wie oben aufgezeigt wurde, ist im Voreindicker durch einfache Maßnahmen eine Rücklösung von ca. 25 % des eingetragenen Gesamtphosphors (ca. 23 % $\text{PO}_4\text{-P}$, Tabelle 8.12) sicher erreichbar. Dies entspricht etwa 0,36 g P/ (E·d) (20 % der Zulaufmenge), so dass der Faulung noch 1,09 g P/ (E·d) aus der Überschussschlammendickung und 0,18 g P/ (E·d) mit dem Primärschlamm zugeführt werden. Von diesen insgesamt 1,27 g P/ (E·d) werden ca. 20 %, entsprechend 0,25 g P/ (E·d) (14 % der Zulaufmenge) im Nacheindicker in das Überstandswasser überführt (JARDIN, 1995). Mit dem PRISA-Verfahren sind damit aus den Prozesswässern der Vor- und Nacheindickung 0,61 g P/ (E·d),

bzw. ein Drittel der Phosphorzuladung zur Kläranlage rückgewinnbar (Bild 8.23).

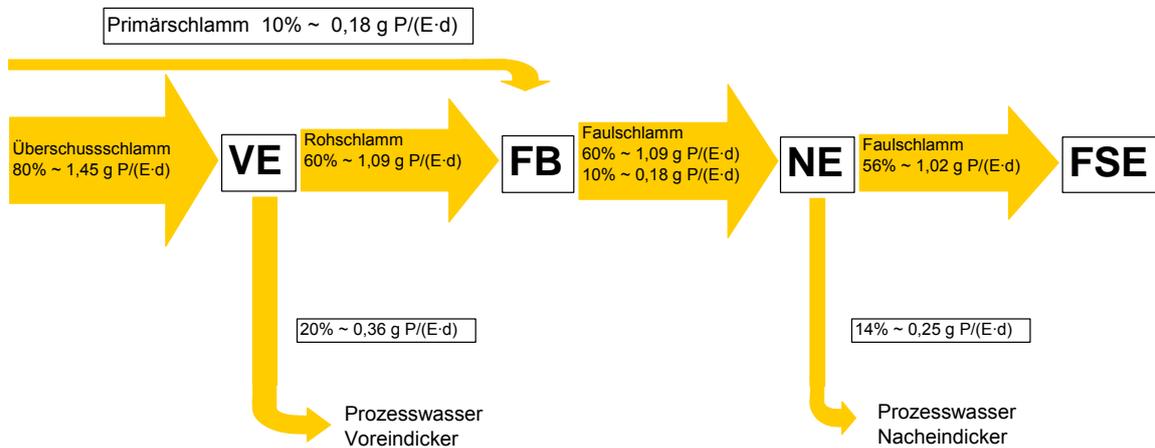


Bild 8.23: Phosphorströme in der Schlammbehandlung des PRISA-Verfahrens

Der Anteil des $\text{PO}_4\text{-P}$ am P_{ges} in den Überstandswässern von Vor- und Nacheindickung beträgt 91 %. Da nur Orthophosphat für eine Rückgewinnung mittels des MAP-Verfahrens zur Verfügung steht, reduziert sich die wiedergewinnbare Phosphatfracht auf 0,56 g P/ (E-d) bzw. 31 % der Kläranlagenzuladung.

8.2.3.2.4 Ausblick

Durch eine verbesserte Eindickung (im Versuchsbetrieb wurden keine Eindicktrichter, sondern Fässer mit Flachböden verwendet) und eine bessere Phasentrennung ließe sich die Prozesswassermenge im Voreindicker steigern. Eine betriebliche Optimierungsmaßnahme zur Steigerung der Phosphatphosphor-Konzentration wäre die Errichtung einer Umwälzleitung anstelle eines Rührwerks, um so vermehrt in unteren Schlammschichten vorliegendes phosphatphosphorhaltiges Wasser in den Überstand zu überführen. Durch diese Maßnahmen würde die im Überstandswasser vorliegende Phosphatfracht merklich erhöht werden. Des Weiteren kann durch den Betrieb einer maschinellen Schlammwässerung für den eingedickten Faulschlamm der

Prozesswasseranfall erhöht und somit die rückgewinnbare Phosphatfracht gesteigert werden.

8.2.3.3 Ergebnisse der MAP-Kristallisation

Wie in Kapitel 8.2.2.3 ausgeführt, wurden zunächst für jede Einstellung der Kristallisationsversuche (Tabelle 8.13) zwei Einzelversuche durchgeführt. Ziel dieses Vorgehens war es, versuchsbedingte Ausreißer leichter identifizieren zu können. Am nahezu immer deckungsgleichen Verlauf der PO₄-P-Kristallisationsgrade in Bild 8.24 ist die hohe Reproduzierbarkeit der Versuche zu erkennen. Die Kristallisationsgrade der beiden Einzelversuche weisen in der Regel eine sehr gute Übereinstimmung auf. Lediglich die Versuche V 2-1 und V 2-3 zeigen mit einer Differenz von 14 bzw. 7 Prozentpunkten eine merkliche Abweichung, ohne dass hierfür Ursachen im Versuchsbetrieb erkennbar gewesen wären. Für die weiteren Betrachtungen wird – sofern nicht anders vermerkt – stets der Mittelwert der Einzelversuche 1 und 2 der Versuchsreihen V 1 bis V 12 verwendet.

Die in Tabelle 8.13 angegebenen Mg:P-Verhältnisse geben die dosierten Magnesiummengen wieder, d. h. das bereits im Prozesswasser enthaltene gelöste Magnesium wurde – wie es bei einer großtechnischen Umsetzung gängige Praxis wäre – nicht berücksichtigt. Die nach Gleichung 8.5 errechneten Wirkungsgrade > 85 % sind in Tabelle 8.13 roter Schrift hervorgehoben.

Gleichung 8.5:

$$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}} = \frac{C_{\text{PO}_4\text{-P, in}} - C_{\text{PO}_4\text{-P, out}}}{C_{\text{PO}_4\text{-P, in}}} \quad [\%]$$

$C_{\text{PO}_4\text{-P, in}}$ PO₄-P-Konzentration im Zulauf [mg/ L]

$C_{\text{PO}_4\text{-P, out}}$ PO₄-P-Konzentration im Ablauf [mg/ L]

Tabelle 8.13: Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationsgrade der Versuche 1 bis 12

Versuchsnummer	Mg:P	N:P	pH-Wert	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Versuch 1	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Versuch 2	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Mittel
1-1	1,5	3,4	9,0	51,4%	49,5%	50,5%
1-2	1,5	3,4	9,5	46,7%	47,9%	47,3%
1-3	1,5	3,5	10,0	61,7%	58,4%	60,0%
1-4	1,5	3,7	10,5	62,3%	58,0%	60,1%
2-1	1,5	2,7	9,0	54,4%	40,7%	47,6%
2-2	1,5	2,4	9,5	50,7%	50,7%	50,7%
2-3	1,5	2,5	10,0	52,3%	45,8%	49,0%
2-4	1,5	2,7	10,5	57,3%	56,0%	56,7%
3-1	2,0	3,7	9,0	55,9%	56,8%	56,4%
3-2	2,0	3,4	9,5	70,5%	68,9%	69,7%
3-3	2,0	3,5	10,0	69,5%	70,0%	69,8%
3-4	2,0	3,4	10,5	66,7%	65,7%	66,2%
4-1	2,0	2,7	9,0	58,0%	60,6%	59,3%
4-2	2,0	2,6	9,5	64,0%	65,2%	64,6%
4-3	2,0	2,6	10,0	67,2%	67,5%	67,3%
4-4	2,0	2,6	10,5	55,5%	56,4%	55,9%
5-1	2,0	4,5	9,5	74,9%	74,1%	74,5%
5-2	2,0	4,6	10,0	64,6%	67,0%	65,8%
6-1	3,0	4,6	9,5	70,3%	68,1%	69,2%
6-2	3,0	4,6	10,0	73,1%	72,6%	72,8%
7-1	0	0,6	10,0	43,3%	44,2%	43,8%
8-1	1,3	1,2	8,0	53,6%	51,2%	52,4%
8-2	1,3	1,3	8,5	54,7%	54,0%	54,4%
8-3	1,3	1,4	9,0	55,2%	57,1%	56,1%
8-4	1,3	1,2	9,5	65,9%	67,5%	66,7%
9-1	1,5	2,6	8,0	36,5%	35,3%	35,9%
9-2	1,5	2,6	8,5	60,0%	61,4%	60,7%
9-3	1,5	2,6	9,0	65,5%	67,6%	66,6%
9-4	1,5	2,6	9,5	77,7%	78,5%	78,1%
9-5	1,5	2,8	10,0	87,5%	83,2%	85,3%
10-1	1,7	4,0	9,5	75,4%	81,5%	78,4%
10-2	1,7	4,3	10,0	88,0%	90,3%	89,1%
10-3	1,7	3,8	8,0	24,1%	21,6%	22,8%
11-1	1,5	5,8	9,0	83,1%	83,4%	83,3%
11-2	1,5	5,9	9,3	89,3%	87,8%	88,6%
11-3	1,5	6,6	9,5	89,1%	87,4%	88,3%
11-4	1,5	6,3	9,7	91,1%	90,6%	90,9%
11-5	1,5	5,9	10,0	93,8%	92,5%	93,2%
11-6	1,5	5,7	10,3	93,1%	91,9%	92,5%
11-7	1,5	5,4	10,5	89,8%	90,0%	89,9%
12-1	1,5	6,2	9,3	87,2%	85,6%	86,4%
12-2	1,5	5,8	10,0	89,5%	90,5%	90,0%

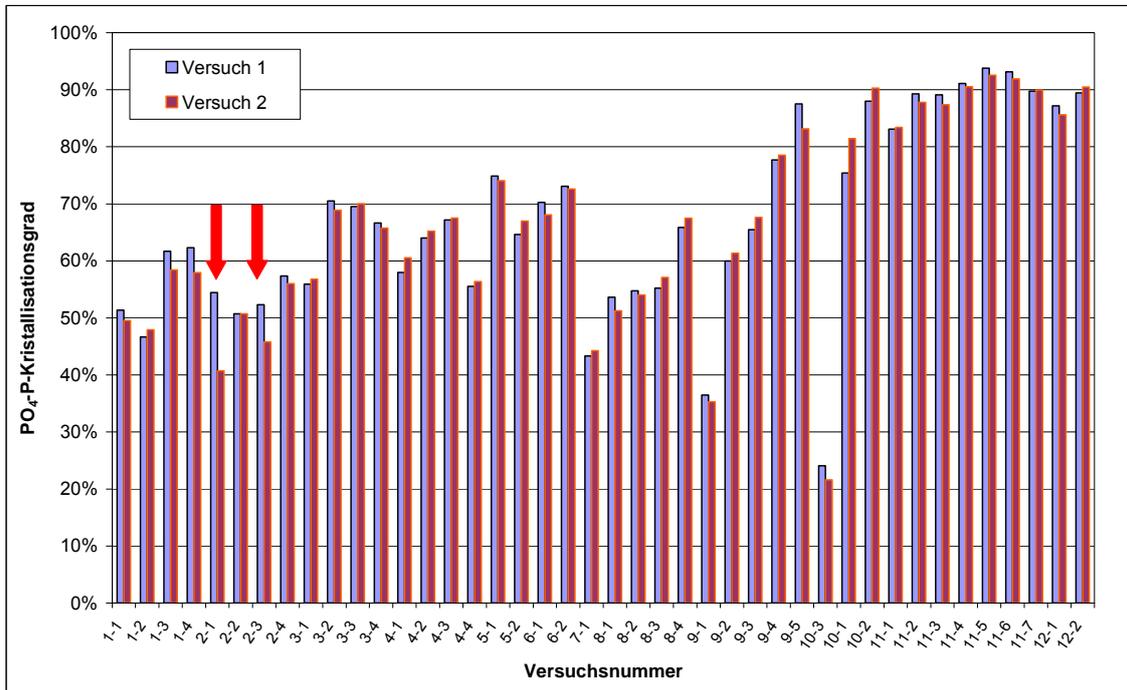


Bild 8.24: PO₄-P-Kristallisationsgrad der Versuche 1 und 2 im Vergleich

In den Versuchsreihen V 13 bis V 17 wurden keine Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Versuchseinstellungen und Kristallisationsgrade der Phosphatrückgewinnung sind in Tabelle 8.14 zusammengestellt.

Tabelle 8.14: Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationsgrade der Versuche 13 bis 17

Versuchsnummer	Mg:P	N:P	pH-Wert	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Versuch 1
13-1	1,5	6,4	9,5	93,4%
13-2	1,5	5,7	9,5	91,7%
14-1	1,5	6,0	9,5	96,6%
14-2	1,5	6,5	9,5	95,7%
15-1	1,5	7,6	9,2	86,1%
15-2	1,5	8,2	9,2	85,5%
16-1	1,5	7,8	9,2	91,5%
16-2	1,5	7,8	9,2	89,9%
16-3	1,5	7,9	9,2	89,3%
16-4	1,5	8,1	9,2	93,2%
16-5	1,5	6,0	9,2	88,0%
16-6	1,5	5,6	9,2	87,9%
16-7	1,5	5,4	9,2	87,8%
16-8	1,5	6,0	9,2	88,5%
16-9	1,5	5,9	9,2	87,7%
16-10	1,5	6,0	9,2	88,2%
16-11	1,5	6,0	9,2	88,0%
17-1	1,5	6,8	9,2	91,1%
17-2	1,5	6,0	9,2	92,7%

Zur Bestimmung der optimalen Betriebsparameter für eine möglichst weitgehende Phosphorrückgewinnung wurden die Versuche hinsichtlich des Einflusses von pH-Wert, Stickstoffzulaufkonzentration (N:P-Verhältnis) und Fällmitteldosiermenge (Mg:P-Verhältnis) durchgeführt und ausgewertet. In diese Auswertung wurden nur die Versuchsreihen 8 bis 17 einbezogen, da in den vorausgegangenen Versuchen Magnesiumoxid verwendet wurde, das bereits überlagert war und somit nicht mehr seine vollständige Reaktivität besaß (vgl. Ausführungen zu Bild 8.28).

Bild 8.25 zeigt den großen Einfluss des molaren N:P-Verhältnisses. Um konstant hohe Phosphatkristallisationsgrade zu erreichen, sollten große Stickstoffüberschüsse im Prozesswasser vorhanden sein. Je größer das Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor ist, desto höher ist die zu erzielende Rückgewinnung. Bei einem molaren Stickstoffüberschuss von $\mathbf{N : P = 6 : 1}$ lassen sich ca. 90 % des zugeführten Phosphatphosphors aus dem Prozesswasser kristalli-

sieren. Für die Untersuchung der Abhängigkeit vom molaren Stickstoff-Phosphor-Verhältnis wurden 36 Kristallisationsversuche im pH-Wert-Bereich von 8,0 bis 10,5 und mit molaren Magnesium-Phosphor-Verhältnissen zwischen 1,3 und 1,7 durchgeführt.

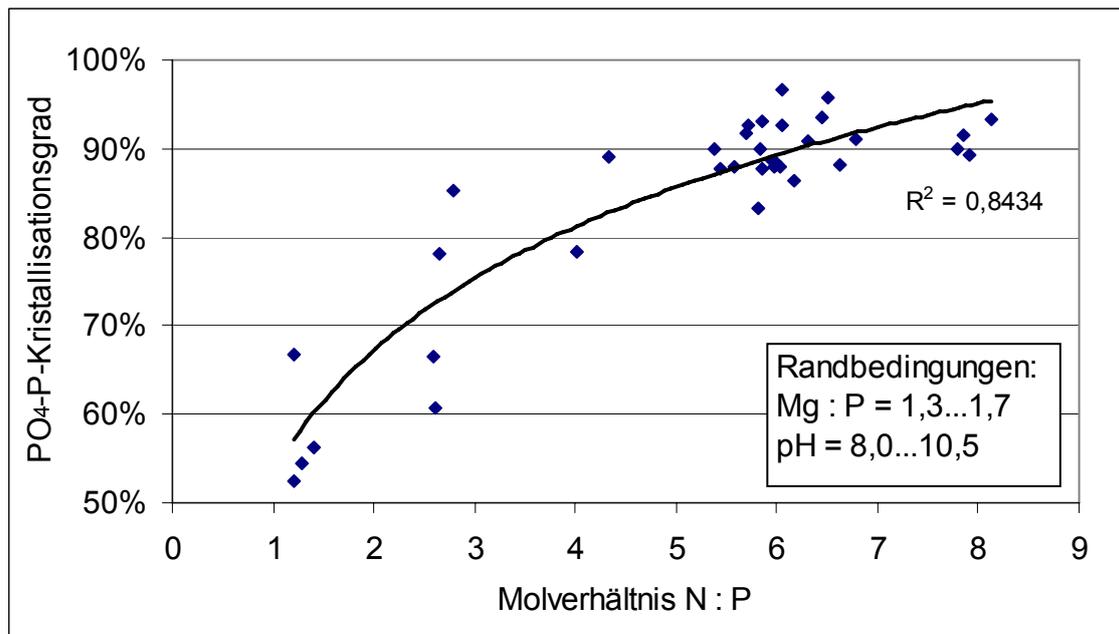


Bild 8.25: PO₄-P-Kristallisationsgrad in Abhängigkeit vom Molverhältnis N:P

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Phosphatphosphor-Kristallisation ist in Bild 8.26 dargestellt. Die Einstellung eines optimalen pH-Wertes hat erwartungsgemäß einen großen Einfluss auf eine weitgehende Phosphorrückgewinnung. Oberhalb von **pH = 9,0** sind konstant über 80 % Kristallisationsgrad zu erreichen, ab pH = 10 sinkt der Kristallisationsgrad ab. Bei molaren Magnesium-Phosphor-Verhältnissen zwischen 1,3 und 1,7 sowie bei molaren Stickstoff-Phosphor-Verhältnissen zwischen 1,3 und 8,2 standen 37 Kristallisationsversuche für diese Auswertung zur Verfügung, die ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,88$ (polynomisch) aufweist.

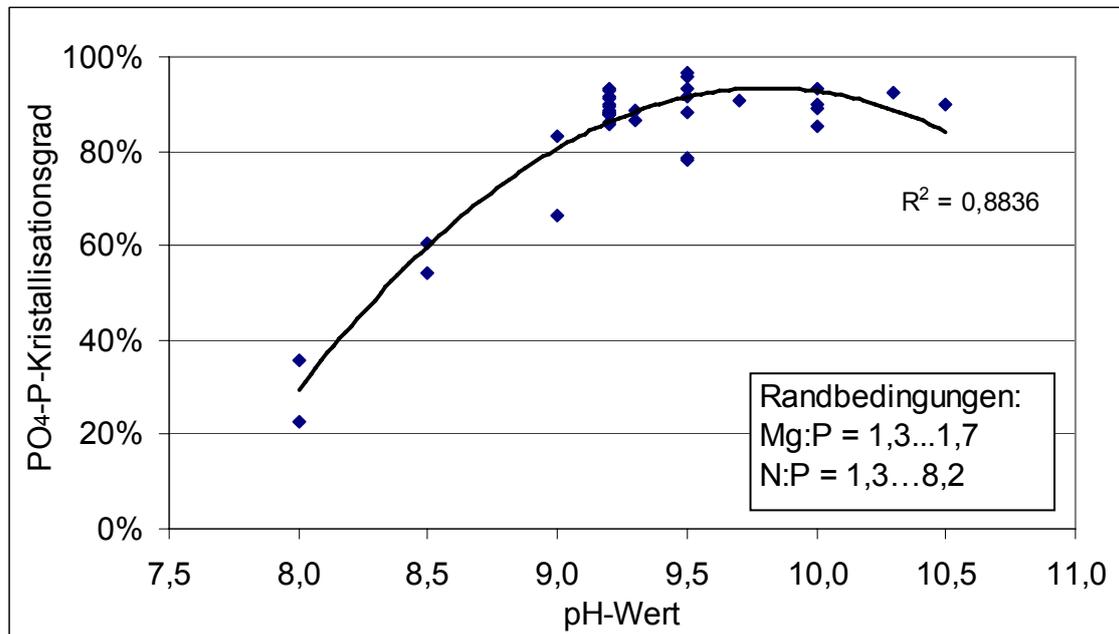


Bild 8.26: PO₄-P-Kristallisationsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Bild 8.27 ist der Kristallisationsgrad in Versuchsreihe 11 für die Einzelversuche 1 und 2 sowie die errechneten Mittelwerte in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Das Molverhältnis N:P wurde auf etwa 6 : 1 eingestellt, das Mg:P-Verhältnis betrug 1,5 : 1. Eine Besonderheit der Versuchsreihe 11 war, dass zusätzlich zur dosierten MgO-Menge 100 mL MAP-Impfslamm in den Ansetzbehälter gegeben wurde. Die hierdurch erreichbare Verbesserung des Kristallisationsgrades beträgt 2 bis 3 Prozentpunkte (vgl. V 11-2 und V 12-1 sowie V 11-5 und V 12-2). Diese Steigerung lässt sich auf die Kristallisationskeime zurückführen oder auf mit dem Impfslamm zugeführtes reaktives Magnesium, das das Mg:P-Verhältnis in der Versuchsreihe 11 geringfügig erhöht hat. Das N:P-Verhältnis bei V 11-5 und V 12-2 war mit 5,9 : 1,0 bzw. 5,8 : 1,0 nahezu identisch. Bei V 11-2 (5,9 : 1,0) und V 12-1 (6,2 : 1,0) war die Differenz der Nährstoffverhältnisse zugunsten des Versuches ohne Impfslamm geringfügig höher. Dennoch war der Kristallisationsgrad im Versuch V 11-2 unter MAP-Zugabe im Mittel 2,2 %-Punkte höher als bei V 12-1.

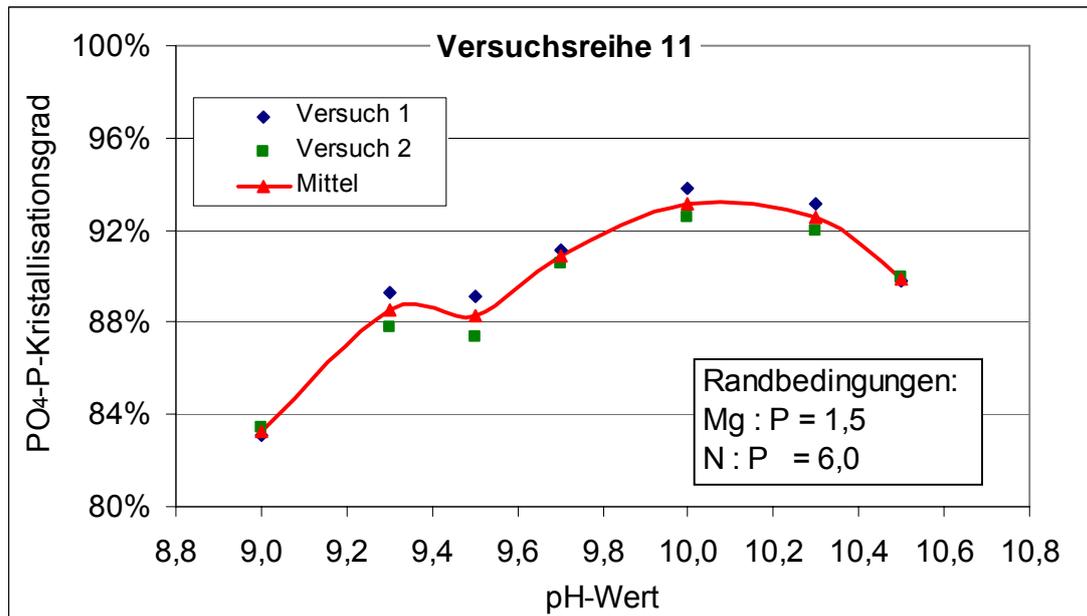


Bild 8.27: PO₄-P-Kristallisationsgrad in Versuchsreihe 11 in Abhängigkeit vom pH-Wert

Es ist zu erkennen, dass etwa bei pH = 9,3 bis pH = 9,5 ein erstes Optimum der Kristallisation liegt. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes steigt die Kurve erneut an und fällt etwa ab einem pH-Wert von 10,0 wieder ab. Es ist wahrscheinlich, dass der erste Hochpunkt im optimalen pH-Bereich für die MAP-Kristallisation unter diesen Randbedingungen liegt. Der erneute Anstieg des Rückgewinnungsgrades lässt auf einsetzende Überkompensation des schlechteren MAP-Rückgewinnungsgrades durch vermehrte Calciumphosphatfällung schließen. Diese Schlussfolgerung wird durch Calciumanteile belegt, die im zurückgewonnenen Produkt analysiert wurden (vgl. Kapitel 8.2.4).

Eine Fällmitteldosierung von **Mg : P = 1,5 : 1,0** erscheint in jedem Fall ausreichend für einen Phosphorrückgewinnungsgrad von ca. 90 % zu sein. Die Betriebsparameter für eine möglichst weitgehende Phosphorrückgewinnung aus Prozesswasser lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- N : P > 6,0 : 1,0
- pH 9,2 bis 10,0
- Mg : P = 1,5 : 1,0

Um bei diesen Betriebsparametern tatsächlich hohe Rückgewinnungsgrade zu erreichen, ist bei der Handhabung des Fällmittels Magnesiumoxid unbedingt zu beachten, dass es aufgrund seiner hohen Reaktivität fest verschlossen gelagert werden muss. Ansonsten bindet es Luftfeuchtigkeit und verliert dadurch einen Teil seiner Reaktivität bzw. die Dissoziations- und Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. In Bild 8.28 ist dargestellt, wie der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Kristallisationsgrad des verwendeten Magnesiumfällmittels bei gleichbleibenden Reaktionszeiten nachlässt, wenn dies über einen längeren Zeitraum nicht luftdicht verschlossen gelagert wird. Für beide Kristallisationsversuche wurde jeweils die gleiche Prozesswassercharge verwendet. Der pH-Wert wurde auf $\text{pH} = 9,5$ eingestellt und Magnesium im Verhältnis $\text{Mg:P} = 2 : 1$ zugegeben, der molare Stickstoffüberschuss bezogen auf Phosphor betrug 3,5. Ein Absinken des $\text{PO}_4\text{-P}$ -Kristallisationsgrades bei Verwendung des offen gelagerten Magnesiumoxids ist deutlich zu erkennen. Nach drei bis vier Wochen beträgt dieser nur noch etwa 85 % der Werte, die mit luftdicht verschlossen gelagerten Fällmitteln erzielt wurden.

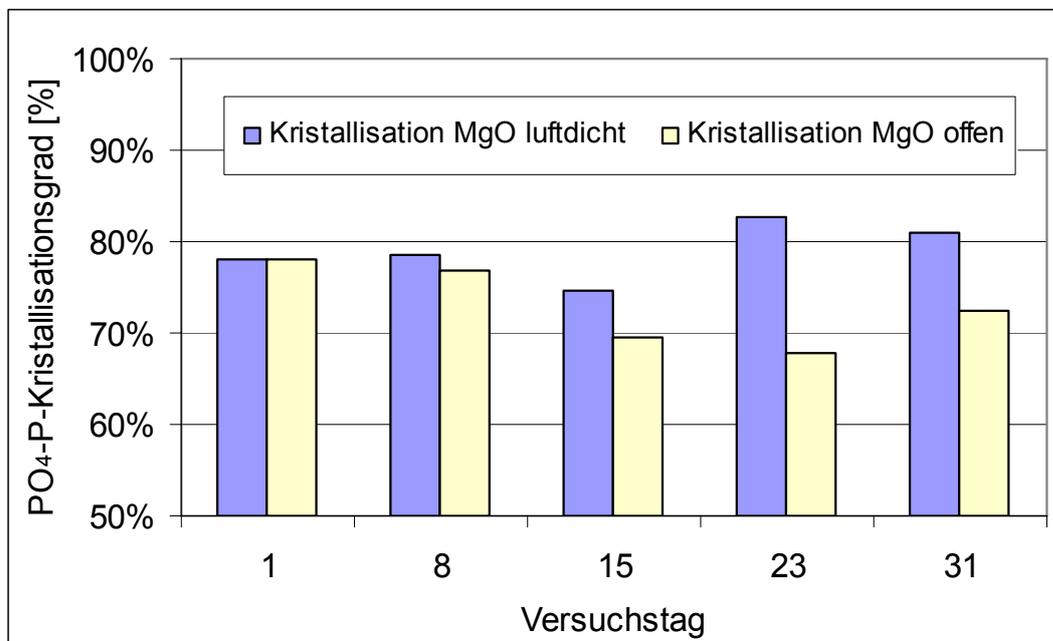


Bild 8.28: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Kristallisationsgrad von luftdicht und offen gelagertem Magnesiumoxid

8.2.4 Zusammensetzung des aus dem Schlammwasser zurückgewonnenen Sekundärphosphates

Die Untersuchung der Sekundärphosphate beinhaltet die Beschreibung und Beurteilung der Nährstoffzusammensetzung, der Schwermetallgehalte sowie der Spurenstoffe.

8.2.4.1 Nährstoffgehalte

In Tabelle 8.15 ist die Zusammensetzung von idealen MAP-Kristallen sowie von handelsüblichem NPK-Düngemittel zusammengestellt. Die Nährstoffanteile von Stickstoff und Phosphor im MAP ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) sind jeweils geringer als bei NPK-Dünger liegen jedoch in einer vergleichbaren Größenordnung.

Tabelle 8.15: Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger

	MAP	Stickstoff	Phosphor	Magnesium
Molmasse [g/ mol]	245	14	31	24,3
Gew.-% in MAP	100	5,7	12,5	9,8
Gew.-% in NPK-Dünger	-	15	6,6	-
kg MAP/ kg Nährstoff	-	17,5	8	10,2

Die molaren Verhältnisse der Elemente Stickstoff, Calcium und Magnesium von 33 analysierten Phosphorprodukten sind in Tabelle 8.16 zusammengestellt.

Tabelle 8.16: Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundärphosphate

	mol N/ mol P	mol Ca/ mol P	mol Mg/ mol P
arithmetisches Mittel	0,29	0,80	2,11
Median	0,27	0,96	2,06
Niedrigstwert	0,03	0,03	0,32
Höchstwert	0,84	1,34	5,05

Handelte es sich um ideale MAP-Kristalle, müsste das molare Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor und von Magnesium zu Phosphor jeweils ca. 1:1 betragen. Stickstoff wird jedoch in erheblich geringeren Konzentrationen eingebunden als erwartet und erreicht höchstens 0,84 mol N/ mol P, im Mittel

0,29 mol N/ mol P (Median 0,27 mol N/ mol P). Im Vergleich zu idealem MAP wird Magnesium deutlich mehr als erwartet im Produkt wieder gefunden; durchschnittlich enthält das Produkt ca. 2 mol Mg/ mol P. Dies ist einerseits auf die Überdosierung von Magnesium mit zumeist einem Verhältnis von Mg:P = 1,5:1,0 zurückzuführen, andererseits auf bereits im Prozesswasser gelöst vorliegendes Magnesium, das bei Einstellen des optimalen pH-Wert-Bereichs mit kristallisiert. Calciumphosphatverbindungen kristallisieren bei ähnlichen pH-Werten wie Magnesiumphosphatverbindungen. Im Prozesswasser gelöstes Calcium wird daher ebenfalls in nennenswerten Anteilen (arithmetisches Mittel 0,80 mol Ca/ mol P) in das Produkt eingebunden. Somit handelt es sich bei den kristallisierten Phosphatprodukten nie um ideales MAP, sondern um Mischphasen aus MAP sowie verschiedenen Magnesium- und Calciumphosphaten. Dies wird belegt durch eine röntgenpulverdiffraktometrische Kristallstrukturanalyse, die im Rahmen eines anderen Forschungs- und Entwicklungsprojektes an einem in der Versuchsanlage erzeugten Phosphatprodukt durchgeführt wurde (PINNEKAMP et al., 2006).

Die Mittel-, Niedrigst- und Höchstwerte der P_{ges} -, N_{ges} - und Mg-Konzentrationen der analysierten Produkte sind in Tabelle 8.17 zusammengestellt. Mit 8,5 % bis 9,3 % P_{ges} liegt der Phosphorgehalt der zurückgewonnenen Sekundärphosphate zwischen den Phosphorkonzentrationen von idealem MAP und NPK-Dünger (vgl. Tabelle 8.15).

Tabelle 8.17: P_{ges} -, N_{ges} - und Mg- Konzentrationen der Sekundärphosphate

	P_{ges} [g/kg TS]	N_{ges} [g/kg TS]	Mg [g/kg TS]
arithmetisches Mittel	92,9	11,8	151,9
Median	85,0	10,1	148,0
Niedrigstwert	54,0	1,0	19,0
Höchstwert	156,0	30,3	420,0

8.2.4.2 Anorganische Schadstoffe

Neben dem Nährstoffgehalt ist die Belastung mit Schwermetallen ein entscheidendes Kriterium für die Produktqualität eines Sekundärdüngemittels.

Metalle, Schwermetalle und Erdalkali wurden nach DIN 38414 Teil 7a aufgeschlossen und gemäß EN ISO 11885 analysiert. In Tabelle 8.18 sind arithmetische Mittel-, Median-, Höchst- und Niedrigstwerte von 18 untersuchten MAP-Düngern sowie die entsprechenden Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV, 2003)² zusammengestellt. Des Weiteren sind die derzeit auf EU-Ebene diskutierten Grenzwerte (EU, 2000) der Klärschlammverwertung sowie die im BMU/ BMVEL-Konzept „Gute Qualität und sichere Erträge“ veröffentlichten Grenzwerte für eine Klärschlammverwertung mit Stand März 2006 angegeben (BANNICK et al., 2006). Ebenfalls aufgeführt sind die aktuell gültigen Grenzwerte nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 2003), die von sämtlichen im Forschungsprojekt zurückgewonnenen Phosphatprodukten deutlich unterschritten werden (Tabelle 8.18). Diese Grenzwerte dürften in Zukunft verschärft werden.

Außerdem wird deutlich, dass die derzeit auf europäischer Ebene diskutierten Grenzwerte für eine landwirtschaftliche Klärschlammasbringung – die mit Ausnahme des Bleis keine Verschärfung der Werte der aktuellen Klärschlammverordnung bedeuten würden – in der Regel sogar von den gemessenen Höchstwerten im MAP unterschritten werden. Lediglich bei dem Metall Cadmium traten zwei nicht erklärbare Überschreitungen auf. Der Median der analysierten Cadmiumgehalte des MAP liegt um den Faktor 20 unter dem diskutierten Cadmium-Grenzwert von 10 mg/ kg TS. Der deutlich schärfere

² Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung gelten nicht für Klärschlämme, Wirtschaftsdünger und Bioabfälle. Die Grenzwerte für Cu und Zn gelten nicht für Düngemittel mit Spurennährstoffen gemäß Anlage 1, Abschnitt 4. Für Düngemittel ab 2,18 % P gilt ein Grenzwert von 115 mg Cd/ kg P, d. h. 0,0115 %.

Grenzwert des BMU/ BMVEL-Konzeptes (1,7 mg/ kg TS) wird dreimal überschritten.

Tabelle 8.18: Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfKlärV, 2003; EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)

	Pb mg/kg TS	Cd mg/kg TS	Cr mg/kg TS	Cu mg/kg TS	Ni mg/kg TS	Zn mg/kg TS	Hg mg/kg TS
MAP arithmetisches Mittel	13	1,76	12	93	10	403	0,146
MAP Median	10,3	0,50	10	76	6,7	384	0,139
MAP Höchstwert	49	14	31	235	30	921	0,280
MAP Niedrigstwert	0,93	0,03	0,75	4,0	0,39	17	0,016
Grenzwert Klärschlammverordnung	900	10	900	800	200	2.500	8
Grenzwert Düngemittelverordnung	150	1,5	-	70	80	1.000	1
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	750	10	1.000	1.000	300	2.500	10
Grenzwert BMU/ BMVEL-Konzept für Klärschlamm Stand 03/2006 (diskutiert)	60	1,7	55	80	45	480	0,5

Beim Vergleich der mittleren im MAP enthaltenen Metalle mit den Grenzwerten der Düngemittelverordnung bzw. des BMU/ BMVEL-Konzeptes sind Kupfer und ggf. auch Zink als kritische Elemente einzustufen. So konnten im Mittel (arithmetisches Mittel 93 mg/ kg TS, Median 76 mg/ kg TS) die Kupfer-Grenzwerte (70 mg/ kg TS bzw. 80 mg/ kg TS) nur knapp oder nicht eingehalten werden. Der Zink-Grenzwert der Düngemittelverordnung (1000 mg/ kg TS) wird sicher eingehalten, der Mittelwert (403 mg/ kg TS) bzw. der Median (384 mg/ kg TS) der analysierten Zinkgehalte liegt etwa 15 % bis 20 % unter dem Grenzwert des BMU/ BMVEL-Konzeptes (480 mg/ kg m_T). Dabei ist anzumerken, dass die Schwermetalle Kupfer und Zink sowohl für Pflanzen als auch den Menschen zunächst als Mikronährstoffe anzusehen sind (BANNICK et al., 2006). Erst ab hohen Konzentrationen wirken diese Elemente als Schadstoffe.

Zur Beurteilung der Schadstoffe eines Düngemittels werden diese auf den Nährstoffgehalt bezogen. In Tabelle 8.19 sind für MAP, den Überschussschlamm der Versuchsanlage, Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuper-

phosphat die Schwermetallgehalte auf den enthaltenen Phosphor bezogen sowie entsprechende Grenzwerte angegeben worden.

Tabelle 8.19: Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern – bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger nach (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte (EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)

	Pb mg/kg P	Cd mg/kg P	Cr mg/kg P	Cu mg/kg P	Ni mg/kg P	Zn mg/kg P	Hg mg/kg P
MAP arithmetisches Mittel	165	22	151	1.144	128	4.850	1,67
MAP Median	129	7	116	1.000	91	4.499	1,71
MAP Höchstwert	636	182	434	2.935	392	10.286	3,02
MAP Niedrigstwert	9,2	0,29	7,4	40	3,9	168	0,217
Überschussschlamm PRISA ¹⁾	1.462	42	1.068	6.372	470	26.845	129
Klärschlamm	2.962	66	2.163	12.884	1.082	38.041	47
NPK-Dünger 15/15/15	226	58	699	173	166	1.771	0,9
Tripelsuperphosphat	61	136	1.466	139	185	2.488	0,2
Grenzwert Düngemittelverordnung	-	115	-	-	-	-	-
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	18.750	250	25.000	25.000	7.500	62.500	250
Grenzwert BMU/ BMVEL- Konzept für Phosphatdünger Stand 03/2006 (diskutiert)	755	52	755	2.520	618	17.860	10

1) Median (n=8)

Auch bei dieser Bezugsgröße fallen die im Vergleich zu Klärschlamm deutlich niedrigeren Schwermetallgehalte des MAP auf. In den Sekundärphosphaten ist der Median der Schwermetallgehalte um den Faktor 9 (Cadmium) bis 27 (Quecksilber) niedriger als im Klärschlamm. Verglichen mit mineralischen Handelsdüngern weisen auch bei dieser Betrachtung Kupfer und Zink merklich erhöhte Konzentrationen auf. Diese liegen jedoch jeweils eine Zehnerpotenz niedriger als bei Klärschlamm.

Des Weiteren sind die spezifischen Schwermetallgehalte des Überschussschlammes der Versuchsanlage angegeben. Die analysierten Konzentrationen sind – mit Ausnahme des auffällig hohen Quecksilbergehaltes – gegenüber den Durchschnittswerten von Klärschlamm geringer, da bei letzterem auch Primärschlamm enthalten ist. Vom Überschussschlamm zum MAP ist eine deutliche Abreicherung der Schwermetallgehalte festzustellen.

Bei der Gegenüberstellung der analysierten Schwermetallkonzentrationen mit den diskutierten Grenzwerten ist zu beachten, dass in Tabelle 8.19 die Grenzwerte des BMU/ BMVEL-Konzeptes für Phosphatdüngemittel angegeben sind. Überschreitungen gab es lediglich je zwei Mal bei den Cadmium- und Kupfer-Höchstwerten. Die Höchstwerte der restlichen untersuchten Metalle sowie für alle Schwermetalle die arithmetischen Mittelwerte und Mediane der analysierten MAP-Dünger unterschreiten diese Grenzwerte sicher. Alle im MAP gemessenen Höchstwerte halten die phosphorspezifischen Grenzwerte des „EU-Entwurfs Schlämme“ ein.

Die Prozesswässer wurden vor der MAP-Kristallisation über eine Tuchfiltration von groben Schlammpartikeln befreit (Kapitel 8.2.2.3). Wird an dieser Stelle eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Prozesswasserreinigung eingesetzt, ist die Reduzierung mit organischen Verunreinigungen, an denen Schwermetalle adsorbiert sind, noch deutlich weitgehender.

8.2.4.3 Spurenstoffe

Bei einigen der zurückgewonnenen Phosphorprodukte wurde ein umfangreiches Spektrum an Spurenstoffanalytik durchgeführt. Dabei wurden insbesondere jene Stoffe bzw. Stoffgruppen betrachtet, die im Abwasser am Standort der Versuchsanlage im Rahmen eines vom Landesumweltamt des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramms aufgefunden wurden (insbesondere Moschus- und Organozinnverbindungen). Für einige Stoffe bzw. Stoffgruppen wird auf unterschiedlichen politischen Ebenen die Einführung von Grenzwerten für eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung diskutiert. Die in Tabelle 8.20 zusammengestellten Mittelwerte aus den gemessenen Spurenstoffkonzentrationen wurden den Grenzwerten gegenübergestellt, die im 3. Novellierungsentwurf der EG-Klärschlammrichtlinie veröffentlicht wurden (EU, 2000). Des Weiteren sind Mittelwerte für die in Klärschlamm auftretenden Schadstoffgehalte angegeben, die fast ausschließlich einem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramm entnommen sind (MUNLV, 2004b). Lediglich die Angabe des durchschnittlichen Urangehaltes von Klärschlämmen entstammt einer anderen Veröffentlichung (KRATZ, 2004).

In der vierten Spalte der Tabelle 8.20 ist das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Schadstoffkonzentration des Klärschlammes und des MAP angegeben. Da einige Stoffkonzentrationen im MAP unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte dieses Verhältnis nicht für alle Stoffe ermittelt werden. In diesen Fällen ist das Verhältnis gekennzeichnet durch ein „Größer-als“-Zeichen (>). Ein Wert, der kleiner als eins ist, deutet darauf hin, dass das MAP eine höhere Schadstoffkonzentration aufweist als der Klärschlamm, Verhältnisse größer als eins geben den Faktor an, den der Klärschlamm höher belastet ist als das MAP. Der mittlere Phosphorgehalt, der für diese Betrachtungen verwendeten MAP-Produkte, betrug 99 g/ kg TS und lag damit sehr nahe am rechnerisch idealen Wert (vgl. Kapitel 8.2.4.1).

Tabelle 8.20: Spurenstoffgehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b), nach (KRATZ, 2004)¹⁾; (EU, 2000)

Stoff/ Stoffgruppe	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	n MAP	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	n KS	Verhältnis KS : MAP	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/ kg TS]
Adsorbierte Organische Halogenverbindungen	84,4	17	208	151	2,5	500
Moschusverbindungen						
Cashmeran / DPMI	< 0,05	3				
Celestolid / ADBI	< 0,05	3				
Phantolid / AHMI	< 0,05	3				
Traseolid / ATIT	< 0,05	3				
Tonalid / AHTN	< 0,05	3	2,65	17	> 53	
Moschus Xylol / MX	< 0,05	3	0,0053	17	> 0,11	
Moschus Keton / MK	< 0,05	3				
Galaxolid / HHCB	< 0,05	3	5,92	17	> 118	
Organozinnverbindungen						
Monobutylzinnchlorid	< 0,01	4	0,17	156	> 17	
Dibutylzinnchlorid	0,013	4	0,22	156	17	
Tributylzinnchlorid	0,022	4	0,033	156	1,5	
Tetrabutylzinnchlorid	< 0,01	4	0,0067	156	> 0,67	
Monooctylzinnchlorid	< 0,01	4	0,031	156	> 3,1	
Dioctylzinnchlorid	< 0,01	4	0,056	156	> 5,6	
Triphenylzinnchlorid	< 0,01	4				
Tricyclohexylzinnchlorid	< 0,01	4				
Phenole						
Bisphenol A (BPA)	0,17	6	0,28	49	1,7	
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe						
Chrysen	0,025	7	0,64	140	25	
Benzo(a)pyren	0,020	7	0,47	156	23	
SUMME PAK 16 (EPA)	< 0,41	7				
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	< 0,39	7	6,65	154	> 17	
Polychlorierte Biphenyle						
PCB ₆	0,109	8	0,091	130	0,84	0,8
Tenside						
Lineare Alkylbenzolsulfonate	< 0,1	3	1.723	156	> 17.230	2.600
Nonylphenol	0,51	6	21,5	147	42	50
Nonylphenoethoxylate	3,2	3				
Uran	< 1	10	4 - 32 ¹⁾	54		

Ein „Kleiner-als“-Zeichen (<) deutet auf die Angabe der Bestimmungsgrenze hin. Der angegebene Grenzwert für PCB beinhaltet die PCB₆ sowie PCB-118.

- Adsorbierte organische Halogenverbindungen (AOX)

Für die AOX-Analytik wurde DIN 38414 S18 angewendet. Die im MAP gemessenen AOX-Konzentrationen liegen über 50 % unter den Durchschnittswerten von kommunalen Klärschlämmen. Der diskutierte Grenzwert von 500 mg/ mg TS wird deutlich um den Faktor 6 unterschritten.

- Moschus- und Organozinnverbindungen

Bei Moschus Xylol (Bestimmung der Moschusverbindungen nach Hausmethode) sowie bei Tetrabutylzinn fällt ein geringes Verhältnis zwischen Klärschlamm und MAP von $> 0,11$ bzw. $> 0,67$ auf. Dies bedeutet, dass die durchschnittlichen Konzentrationen dieser Stoffe im Klärschlamm niedriger sind als die Bestimmungsgrenze bei der MAP-Analytik. Da der Konzentrationsvergleich der anderen Stoffe der Moschus- bzw. der Organozinnverbindungen zeigt, dass die Belastung des Klärschlammes immer höher war als die des MAP, lässt sich aus den beiden Verhältnissen, die sich kleiner als eins ergeben haben, nicht folgern, dass die Konzentrationen im MAP tatsächlich über denen des Klärschlammes lagen. Insbesondere die Moschusverbindungen sind im MAP bei den anderen beiden vergleichbaren Stoffen (Tonalid und Galaxolid) um mindestens den Faktor 53 bzw. 118 geringer eingebunden als im Klärschlamm. Sämtliche Moschusverbindungen lagen unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/ kg TS. Dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge ihrer lipophilen Eigenschaften polyzyklische Moschusverbindungen in der Abwasserreinigungsanlage vorwiegend an Schlammpartikel gebunden werden und sich auch während der Prozesse der Schlammbehandlung nicht ins Prozesswasser zurücklösen und somit auch nicht ins MAP eingebunden werden können.

- Organozinnverbindungen

Mit Ausnahme von Di- und Tributylzinn lagen alle Organozinnverbindungen unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/ kg TS (nach DIN 38407 F13). Dibutylzinn ist im Klärschlamm in 17-mal höherer Konzentration zu finden als im

MAP, beim Tributylzinn beträgt dieser Faktor lediglich 1,5. Insgesamt ist das Phosphorprodukt jedoch deutlich weniger mit Organozinnverbindungen verunreinigt als Klärschlämme.

- Phenole

Die Analytik des Bisphenol A (BPA) wurde nach MEESTERS und SCHRÖDER (2002) durchgeführt. Das untersuchte BPA wurde im Mittel mit 0,165 mg/ kg TS im MAP analysiert und liegt damit um den Faktor 1,7 unter den Mittelwerten von Klärschlämmen. Die im MAP gemessenen Höchstwerte lagen im Bereich der Klärschlammwerte (0,3 mg/ kg TS), mehrfach auch eine Zehnerpotenz niedriger.

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Bei den PAKs (Bestimmung nach EPA 610) sind in der Tabelle 8.20 nur Benzo(a)pyren und Chrysen, deren Kanzerogenität erwiesen ist bzw. vermutet wird, sowie die Summe der PAK 16 (nach EPA) und die Summe dieser PAK ohne Acenaphthylen aufgeführt. Da bei der PAK-Analytik des MAP jeweils einige Stoffe unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde in diesen Fällen die jeweilige Bestimmungsgrenze in die PAK-Summen eingerechnet. Daher kann für die Summe PAK 16 nur ein Maximalgehalt von 0,41 mg/ kg TS und für die PAK 16 ohne Acenaphthylen von 0,39 mg/ kg TS angegeben werden. Diese Höchstwerte liegen damit beim MAP mindestens um den Faktor 17 niedriger als im Klärschlamm. Das als PAK-Leitparameter verwendbare Benzo(a)pyren wird mit 0,020 mg/ kg TS im MAP etwa 23 Mal weniger eingebunden als in Klärschlamm (MUNLV, 2004b).

- Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die im Phosphorprodukt nach DIN 38414 S20 analysierten Polychlorierten Biphenyle als PCB 6-Summe sind mit 0,109 mg/ kg TS geringfügig größer als die in Klärschlämmen gemessenen Durchschnittswerte (Verhältnis Klärschlamm : MAP = 0,84). Der diskutierte Grenzwert von 0,8 mg/ kg TS wird von den MAP-Produkten im Mittel um den Faktor 7 unterschritten. Allerdings ist in

diesem Grenzwert neben den PCB₆ (28, 52, 101, 138, 153 und 180) ebenfalls das in diesem Rahmen nicht untersuchte PCB-118 enthalten.

- Tenside

Für die Tenside Nonylphenol und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden im dritten Novellierungsentwurf der Klärschlammrichtlinie ebenfalls Grenzwerte veröffentlicht. In sämtlichen untersuchten MAP-Sekundärphosphordüngern konnten keine LAS bestimmt werden ($< 0,1$ mg/ kg TS). Der diskutierte Grenzwert von LAS in Höhe von 2.600 mg/ kg TS wird damit sicher unterschritten. Im Klärschlamm sind LAS durchschnittlich in einer Konzentration von 1.723 mg/ kg TS enthalten.

Nonylphenol ist im MAP mit 0,51 mg/ kg TS um ein Vielfaches geringer eingebunden als in Klärschlamm (21,5 mg/ kg TS, Faktor 42). Nonylphenoethoxylate wurden mit durchschnittlich 3,2 mg/ kg TS analysiert. Der diskutierte Grenzwert von 50 mg/ kg TS für Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen wird sicher eingehalten. Die Bestimmung wurde nach MEESTERS und SCHRÖDER (2002) durchgeführt.

- Uran

Wie die übrigen Metalle wurde für die Urananalytik nach DIN 38414 Teil 7a aufgeschlossen und gemäß EN ISO 11885 analysiert. Uran konnte in keinem der untersuchten MAP-Dünger oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/ kg TS quantifiziert werden. Im Klärschlamm sind zwischen 4 und 32 mg/ kg TS Uran enthalten. In mineralischem NPK-Dünger sind bis zu 113 mg/ kg TS, in Tripelsuperphosphat bis zu 232 mg/ kg TS Uran enthalten (KRATZ, 2004).

Fazit

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe bestehen vor dem Hintergrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, das Recyclingprodukt zu Düngezwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen der relevanten Schwermetalle (siehe Kapitel 8.2.4.2) als auch die einschlägiger

anderer Schadstoffe sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Hinsichtlich der sehr scharfen diskutierten Grenzwerte des BMU/ BMVEL-Konzeptes muss gegebenenfalls dem Kupfergehalt des MAP besondere Beachtung geschenkt werden. Die mittleren Konzentrationen liegen hier im Bereich des trockensubstanzspezifischen Grenzwertes. Die auf den Phosphorgehalt bezogenen Grenzwerte für Phosphatdünger werden von den analysierten MAP-Düngern erfüllt.

8.3 Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom

8.3.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage wurde auf dem Gelände der Halbtechnischen Versuchskläranlage (HTK) des Landes Nordrhein-Westfalen betrieben. Es handelt sich um ein Abwasserreinigungsverfahren bei dem Phosphor ausschließlich biologisch durch Mikroorganismen aus dem Abwasser in den Schlamm überführt wird. Das Verfahrensfließbild mit den zugehörigen Beckenvolumina ist in Bild 8.29 dargestellt.

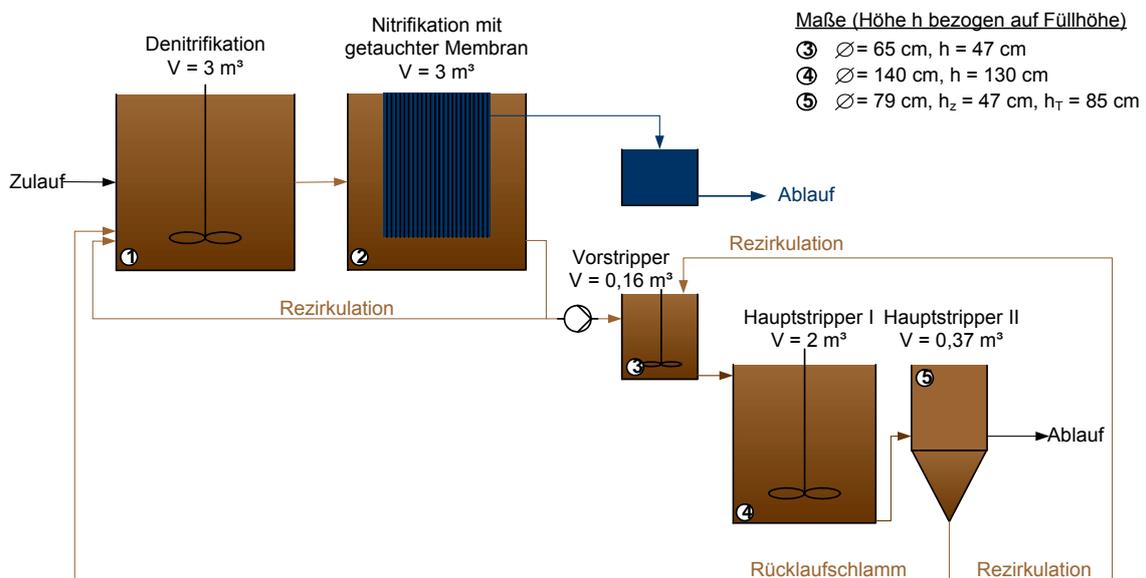


Bild 8.29: Versuchsanlage Bio-P im Nebenstrom

Die Belebungsstufe setzt sich aus einer vorgeschalteten Denitrifikation und einer Nitrifikation zusammen. Das Nitrifikationsbecken ist mit einer Zenon Zee-Weed[®] Membran ausgestattet. Das Permeat aus der Membran wird im Unterdruckbetrieb in ein Becken gepumpt, das als Vorlage für die Rückspülung der Membran dient. Die Membran wird im 5 Minuten-Rhythmus 30 Sekunden lang mit gereinigtem Abwasser rückgespült, um die Poren der Membran von Verstopfungen zu befreien. Die grobblasige Druckbelüftung im Becken dient neben der Mineralisierung organischer Substanzen einerseits der Nitrifizierung des Stickstoffs und andererseits der Reinigung der Membran. Die Beckenbe-

lüftung wird intermittierend betrieben; einer 10-sekündigen Belüftungsphase folgt eine ebenso lange Stillstandszeit (Air-Cycling). Ein Teil des Rezirkulationschlammes aus der Nitrifikation wird in den Nebenstromteil der Versuchsanlage geleitet.

Im Nebenstrom sind ein Vorstripper und ein zweigeteilter Hauptstripper angeordnet. Der Vorstripper ($V = 0,16 \text{ m}^3$) sowie der erste Teil des Hauptstrippers (Hauptstripper I, $V = 2 \text{ m}^3$) sind mit einem Rührwerk ausgestattet, um einen voll-durchmischten Reaktorbetrieb zu gewährleisten. Ein Teil des Rezirkulationschlammes aus der Belebungsstufe (Überschussschlamm) sowie die Rezirkulation aus dem Hauptstripper II ($V = 0,37 \text{ m}^3$) wird in den Vorstripper geleitet (siehe Bild 8.29). Dieser dient dem Abbau des Restnitrates, um im Hauptstripper anaerobe Milieubedingungen sicherzustellen. Ein leichtes Umwälzen erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit im Vorstripper.

Der Schlamm gelangt im freien Gefälle vom Vorstripper in den Hauptstripper. Hier steht den Mikroorganismen kein verfügbares Substrat in Form von Kohlenstoff und kein Sauerstoff zur Verfügung. Sie müssen auf inkorporierte Reserven zurückgreifen und bauen die zuvor im Hauptstrom gespeicherten energiereichen Polyphosphatverbindungen zu energieärmeren Substanzen um. Das Phosphat wird von den Mikroorganismen in die umgebende Wasserphase abgegeben. Im als Absetzbecken ausgebildeten Hauptstripper II sedimentiert der Schlamm, und der phosphathaltige Überstand verlässt über ein Zackenwehr den Reaktor. Der Ablauf des Hauptstrippers wird einer Phosphorrückgewinnung mit Magnesiumoxid zugeführt.

In der abgesetzten Schlammschicht befinden sich noch große Mengen an Phosphat in der wässrigen Phase, das allerdings nicht aus der Schlammschicht in den Überstand gelangen kann. Damit mehr Phosphat für die Rückgewinnung zur Verfügung steht, wird ein Teil des im Hauptstripper abgesetzten Schlammes in den Vorstripper zurückgeführt. Das im Schlammwasser gelöste Phosphat kann so erneut in den Überstand gelangen. Die Phosphatabgabe der Mikro-

organismen ist zeitabhängig und erhöht sich mit zunehmender Durchflusszeit im anaeroben Hauptstripper.

Der phosphatarme Schlamm aus dem Hauptstripper wird als Rücklaufschlamm wieder in die Denitrifikation zurückgeführt und kann dort erneut Phosphat aus dem Abwasserstrom aufnehmen. Der Abzug des Überschussschlammes aus der Anlage erfolgt ebenfalls aus dem Eindicktrichter des Hauptstrippers.

8.3.2 Versuchsdurchführung

Der Versuchszeitraum gliedert sich in mehrere Phasen, in denen die verfahrenstechnisch relevanten Größen Zulaufvolumenstrom sowie die Rezirkulationsrate (und damit die resultierende Durchflusszeit im Hauptstripper) variiert wurden. Die Phase 0 stellt die Einfahrphase der Versuchsanlage dar. In Tabelle 8.21 sind die Versuchseinstellungen zusammengestellt.

Tabelle 8.21: Versuchsphasen und -einstellungen im Nebenstrom

Phase	Zeitraum	Zulauf Vorstripper	Rezirkulationsrate	Durchflusszeit Hauptstripper
0	VT 1-81	200 L/ h	40 L/ h	10 h
1	VT 82-125	200 L/ h	40 L/ h	10 h
2	VT 126-172	150 L/ h	20 L/ h	13 h
3	VT 173-257	100 L/ h	-	20 h

VT = Versuchstag

Um die Phosphatrücklösung gezielt zu verstärken und die anschließende Phosphatrückgewinnung aus dem Überlauf des Hauptstrippers zu erhöhen, wurde die Durchflusszeit im Hauptstripper in den Versuchsphasen variiert. Vom Vorstripper wird der Schlamm in den ersten Teil des Hauptstrippers geleitet. Eine Verringerung des Zulaufs in den Vorstripper bedeutet daher gleichzeitig

eine entsprechende Reduzierung des Zulaufs zum Hauptstripper. Die Rezirkulation vom Absetzbecken des Hauptstrippers zum Vorstripper wurde mit sinkender Zulaufmenge verringert, damit das Verhältnis zwischen Rezirkulation und Zulauf nicht zu groß wird.

Ziel der Versuche war einerseits eine weitgehende biologische Phosphorelimination im Nebenstrom zu erreichen, andererseits durch die Prozesse im Hauptstripper möglichst viel Phosphat aus dem Schlamm zurückzulösen, um im Anschluss eine gezielte Phosphorrückgewinnung aus dem wässrigen Ablauf des Hauptstrippers durchzuführen.

Zur Phosphat-Fällung wurde die in Kapitel 8.2.1.3 beschriebene Versuchsanlage mit 30 Minuten Aufenthaltszeit im Ansetzbehälter und 45 Minuten im Kristallisationsbehälter eingesetzt. Teilweise wurde die Phosphorkonzentration mittels Phosphorsäure angehoben. Die Versuche wurden in Doppelbestimmung durchgeführt (V 1 und V 2).

In der halbtechnischen, kontinuierlich betriebenen Versuchskläranlage (samt Phostrip-Anlage) wurden sowohl qualifizierte Stichproben gemäß § 2 AbwV als auch 24h-Mischproben gezogen (Tabelle 8.22). Alle Proben wurden filtriert und mit Schnelltests der Firma Dr. Lange auf die in Tabelle 8.22 zusammengestellten Parameter analysiert. In jedem Becken wurden Temperatur und pH-Wert des Schlamm-Wasser-Gemisches gemessen; in Intervallen wurde der Trockensubstanzgehalt ermittelt.

Tabelle 8.22: Zusammenstellung der Probennahme und Analyseparameter

	Probennahme	PO ₄ -P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	TS-Gehalt
Zulauf MBR	Stichprobe	X	X		
Denitrifikation	Stichprobe	X			X
Nitrifikation	Stichprobe	X			X
Ablauf MBR	24h-Mischprobe	X	X	X	
Vorstripper	Stichprobe	X		X	
Hauptstripper I	Stichprobe	X		X	X
Ablauf Hauptstripper II	24h-Mischprobe	X	X		

8.3.3 Ergebnisse

8.3.3.1 Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Überlauf des Hauptstrippers der Phostrip-Anlage

Über den gesamten Versuchszeitraum unterlagen naturgemäß die Zulaufkonzentrationen zur halbtechnischen Kläranlage, aber auch die Ablaufkonzentrationen des Membranbioreaktors teilweise sehr großen Schwankungen. So konnten die im Ablauf angestrebten Phosphatphosphor-Konzentrationen von kleiner 2 mg PO₄-P/ L nicht dauerhaft erreicht werden. Das arithmetische Mittel der Ablaufkonzentrationen über die Versuchsphasen 1-3 beträgt 3,2 mg PO₄-P/ L; für die Zulaufkonzentration ergibt für diesen Zeitraum im Mittel 8,0 mg PO₄-P/ L (Median 7,5 mg PO₄-P/ L). Die Phosphatelimination ist damit als nicht vollständig zufrieden stellend zu bezeichnen. Im Vergleich zur Hauptstrom Bio-P (vgl. Kapitel 8.2.3.1) zeigt sich hier, dass Bio-P-Anlagen mit Stripptank im Nebenstrom (Phostrip-Prozess) häufig betriebstechnische Schwierigkeiten, insbesondere hinsichtlich der Prozesssteuerung aufweisen (CORNEL, 2002).

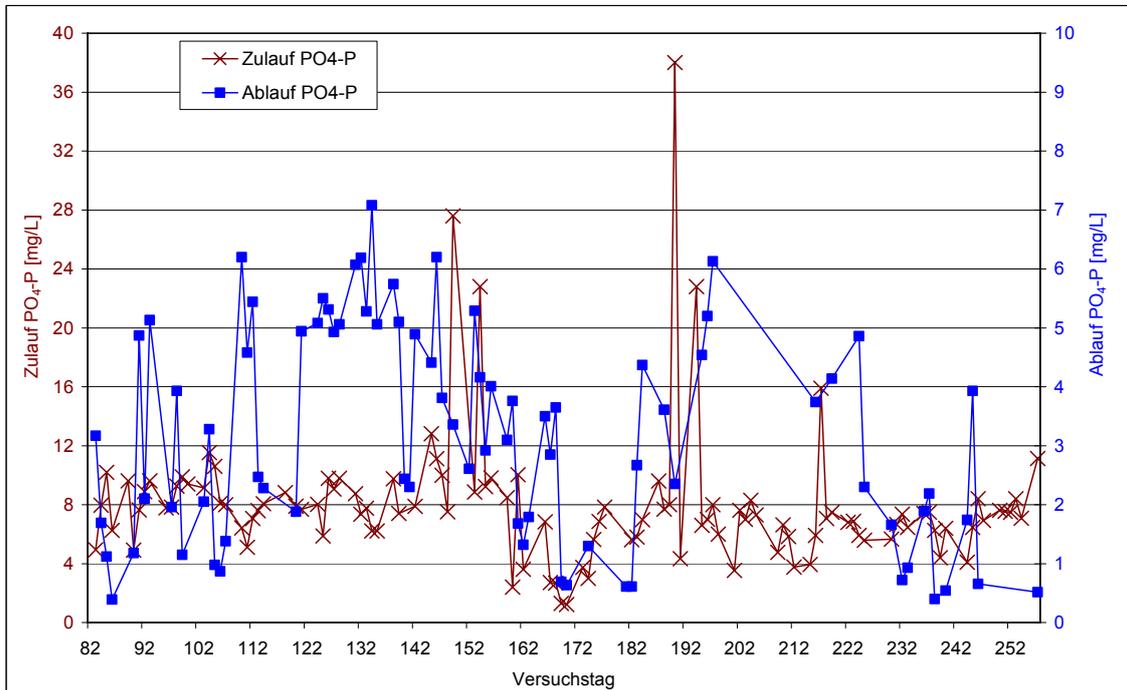


Bild 8.30: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Phosphatphosphor der Versuchsanlage in den Versuchsphasen 1-3

In Bild 8.31 bis Bild 8.33 sind die Verläufe der Phosphatphosphor-Konzentration im Kläranlagenablauf (Ablauf KA) sowie im Überlauf des Hauptstrippers der Phostrip-Anlage separat für die Versuchsphasen 1 bis 3 dargestellt.

In der Phase 1 (Bild 8.31) ist eine deutliche Schwankung der Phosphatphosphor-Konzentration im Ablauf der Phostrip-Anlage zu verzeichnen. Lässt man einen Ausreißer am 103. Versuchstag (39,4 mg PO₄-P/ L) außer Betracht, beträgt die mittlere Phosphatphosphor-Konzentration 6,4 mg PO₄-P/ L (Median 4,6 mg PO₄-P/ L). Auch die Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sind nicht als stabil zu bezeichnen (0,4 – 6,2 mg PO₄-P/ L). Den Ablaufkonzentrationen von durchschnittlich ca. 3 mg PO₄-P/ L stehen Zulaufkonzentrationen von ca. 8 mg PO₄-P/ L gegenüber (Elimination im Mittel 64 %, Tabelle 8.24).

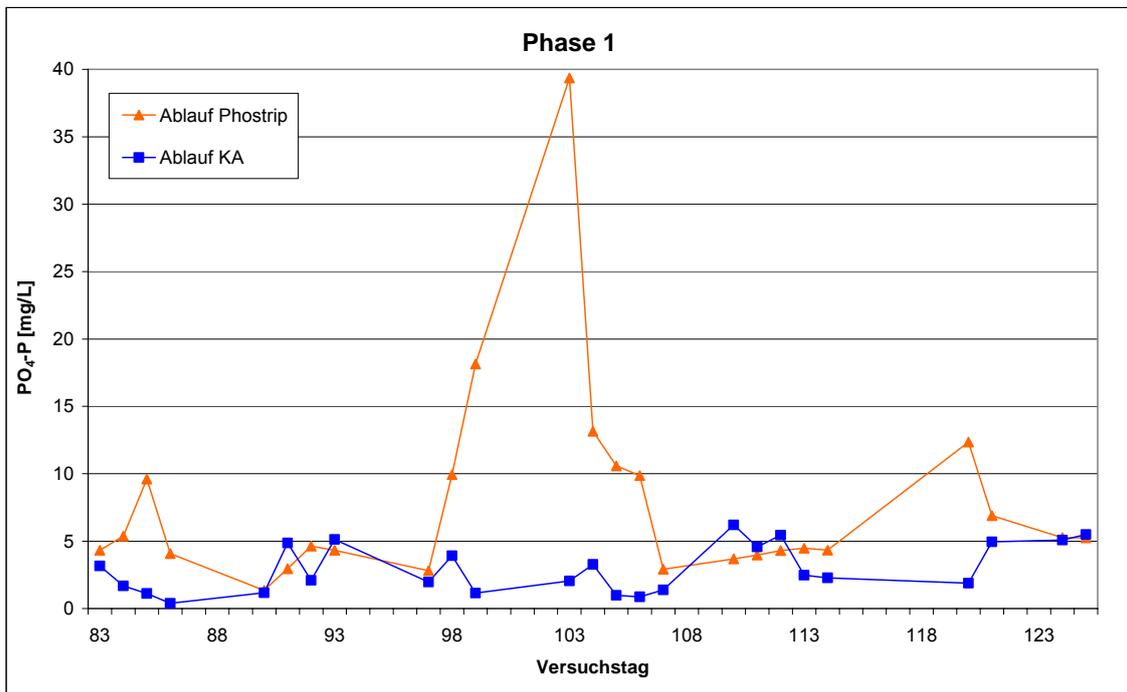


Bild 8.31: Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 1

Phase 2 wies bei einer um drei Stunden verlängerten Durchflusszeit im Hauptstripper insgesamt einen stabileren Anlagenbetrieb auf. Die Ablaufkonzentrationen des Hauptstrippers betragen durchschnittlich 11,5 mg PO₄-P/ L (Median 10,0 mg PO₄-P/ L) mit Spitzenabflüssen bis 25 mg PO₄-P/ L (Bild 8.32). Allerdings waren die Ablaufkonzentrationen in der Kläranlage mit ca. 3,9 mg PO₄-P/ L bei vergleichbaren Zulaufkonzentrationen erkennbar höher als in Phase 1. Die Eliminationsleistung hinsichtlich Phosphatphosphor betrug in der Phase 2 lediglich 54 % (Tabelle 8.24).

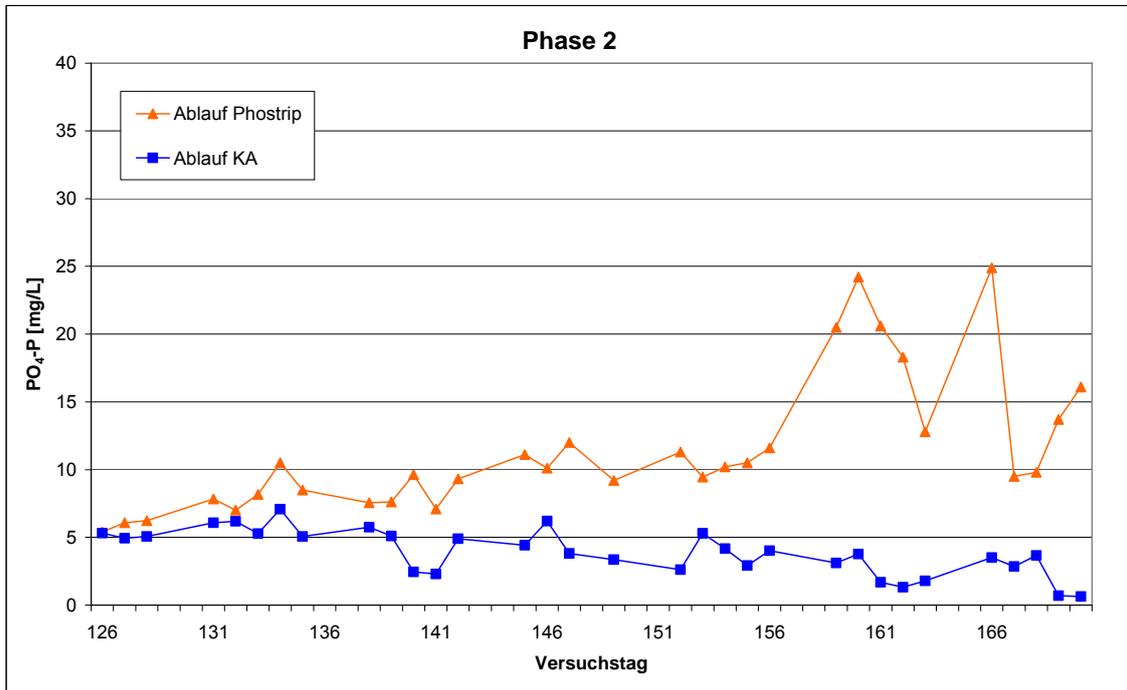


Bild 8.32: Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 2

In Phase 3 wurde die Durchflusszeit im Hauptstripper auf 20 Stunden eingestellt, außerdem wurde die Rezirkulation in den Vorstripper außer Betrieb gesetzt. Die Phase 3 ist in zwei Versuchsphasen (Tabelle 8.23) zu untergliedern (3a und 3c), zwischen denen eine Anlagenwartung (3b), insbesondere die Reinigung der Membranen am 190. Versuchstag durchgeführt wurde. Die in der Phase 3 erfassten Werte wurden daher für die Auswertungen nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 8.23: Übersicht über die Versuchsphase 3

Phase	Zeitraum	Bemerkung
3a	VT 173-188	
3b	VT 189-214	Wartung: Nitri geleert, Membranreinigung durchgeführt, Anlage neu angefahren, Schlamm in Phostrip aufkonzentriert
3c	VT 215-257	

VT = Versuchstag

Anhand der Kurvenverläufe in Bild 8.33 sind die auch in der Phase 3 vorhandenen starken Schwankungen der Ablaufkonzentration der Phostrip-anlage sowie der Versuchskläranlage zu erkennen. In Phase 3a liegt die mittlere Phosphatphosphor-Konzentration im Ablauf des Hauptstrippers bei ca. 25 mg PO₄-P/ L (17,0 - 35,4 mg PO₄-P/ L). Der Ablauf der Kläranlage war mit ca. 2 mg PO₄-P/ L durchschnittlich geringer belastet als in den vorangegangenen Phasen. Allerdings betrug die Zulaufkonzentration nur ca. 6,3 mg PO₄-P/ L. Damit betrug die Phosphoreliminationsleistung durchschnittlich 65 % (Median 69%, Tabelle 8.24).

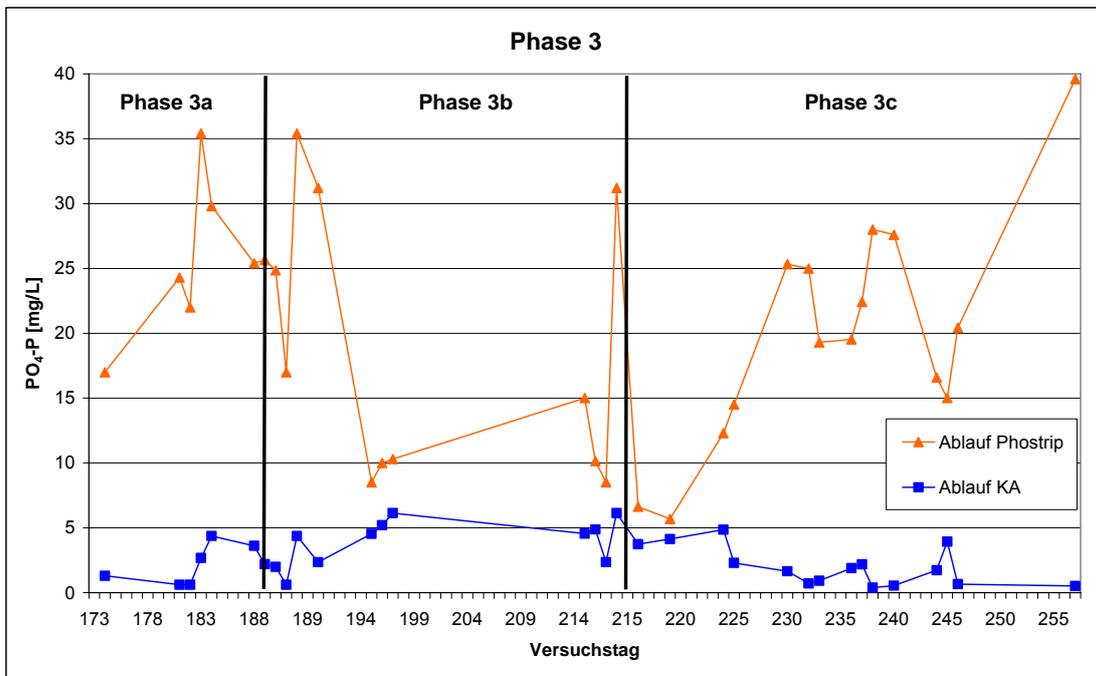


Bild 8.33: Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage sowie im Ablauf der Phostrip-Anlage in Phase 3

Noch niedriger als in Phase 3a lagen die Ablaufkonzentrationen an Phosphatphosphor in Phase 3c (Mittel 2,01 mg PO₄-P/ L, Median 1,74 mg PO₄-P/ L), in der die Zulaufbelastung zur Kläranlage auf ca. 7 mg PO₄-P/ L gestiegen war. Damit wurden etwa 72 % des Phosphatphosphors aus dem Zulauf zur Anlage eliminiert (Tabelle 8.24).

Die Phosphatphosphor-Konzentration im Phostrip-Ablauf schwankte ebenfalls deutlich zwischen 5,7 und 39,6 mg PO₄-P/ L, bei durchschnittlichen Werten von 19,9 mg PO₄-P/ L (Median 19,5 mg PO₄-P/ L).

In Tabelle 8.24 sind die Mittelwerte sowie die Minima und Maxima der Phosphatphosphor-Konzentrationen für die einzelnen Versuchsphasen im Zu- und Ablauf der Kläranlage und im Ablauf der Phostrip-Anlage zusammengestellt. Weitere statistische Auswertungen zum Verlauf der Phosphatphosphor-Konzentrationen und der Stickstoffelimination sind im Anhang 1 zu finden. Die erfassten pH-Werte und die Temperaturmessungen waren über dem gesamten Versuchszeitraum sehr konstant und wiesen damit keinen signifikanten Zusammenhang mit der Leistung der Phostrip-Anlagen auf.

Tabelle 8.24: Zusammenstellung arithmetischer Mittelwerte, Mediane, Minima, Maxima der Phosphatphosphor-Konzentrationen für die Phasen 1-3 sowie Phosphatphosphorelimination der KA

		Zulauf KA PO ₄ -P mg/L	Ablauf KA PO ₄ -P mg/L	Elimination PO ₄ -P %	Ablauf Phostrip PO ₄ -P mg/L
Phase 1	Mittelwert	8,07	2,94	64%	7,76
	Median	8,00	2,28	72%	4,63
	Minimum	4,92	0,39		1,35
	Maximum	11,54	6,20		39,36
Phase 2	Mittelwert	8,59	3,91	54%	11,46
	Median	8,48	3,91	54%	9,95
	Minimum	1,23	0,63		5,39
	Maximum	27,60	7,08		24,90
Phase 3a	Mittelwert	6,28	2,20	65%	25,65
	Median	6,33	1,99	69%	24,85
	Minimum	3,00	0,61		17,00
	Maximum	9,60	4,37		35,40
Phase 3c	Mittelwert	7,10	2,01	72%	19,86
	Median	6,90	1,74	75%	19,53
	Minimum	3,94	0,40		5,69
	Maximum	15,90	4,86		39,60

Die Phosphatphosphor-Konzentrationen im Ablauf der Phostrip-Anlage konnten im Verlauf der Untersuchungen von $< 10 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$ in Phase 1 auf ca. $25 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$ (Phase 3a) bzw. ca. $20 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$ (Phase 3c) gesteigert werden. Hinsichtlich der Ablaufkonzentrationen konnte in der Phase 3c ein insgesamt recht stabiler Anlagenbetrieb erreicht werden. Allerdings schwanken die Phosphatgehalte im Phostrip-Ablauf stark und erreichen trotz einer 20-stündigen Durchflusszeit nur ca. $20 \text{ mg PO}_4\text{-P/L}$, was für eine Phosphorrückgewinnung nicht zufrieden stellend ist.

In allen Versuchsphasen entstanden tageweise Betriebsprobleme durch eine starke Schwimmschlamm-Bildung. Teilweise kam die Sedimentation im Hauptstripper völlig zum Erliegen, so dass kein klarer Überlauf für eine Phosphorrückgewinnung erzielt werden konnte. Die Phosphatelimination in der Versuchskläranlage ist als nicht vollständig zufrieden stellend zu bezeichnen. Im Vergleich zu einer vermehrten biologischen Phosphatelimination im Hauptstrom ist die Nebenstromelimination deutlich schwieriger zu handhaben und weist eine schlechtere Reinigungsleistung auf.

8.3.3.2 Phosphat-Fällung im Ablauf der Phostrip-Anlage

Um nach der im Stripper der Phostrip-Anlage erfolgten Phosphat-Rücklösung eine möglichst weitgehende Rückgewinnung des gelösten Phosphatphosphors zu erzielen, wurde als Fällmittel Magnesiumoxid zugegeben. Zur Bestimmung der notwendigen Dosiermenge wurden verschiedene Fällungsversuche bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Magnesium zu Phosphor durchgeführt und ausgewertet (Bild 8.34). Ammonium lag im Ablauf der Phostrip-Anlage verfahrensbedingt in nur vernachlässigbar geringen Konzentrationen vor (je nach Phase 0,7 bis 3,8 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, vgl. Anhang 1).

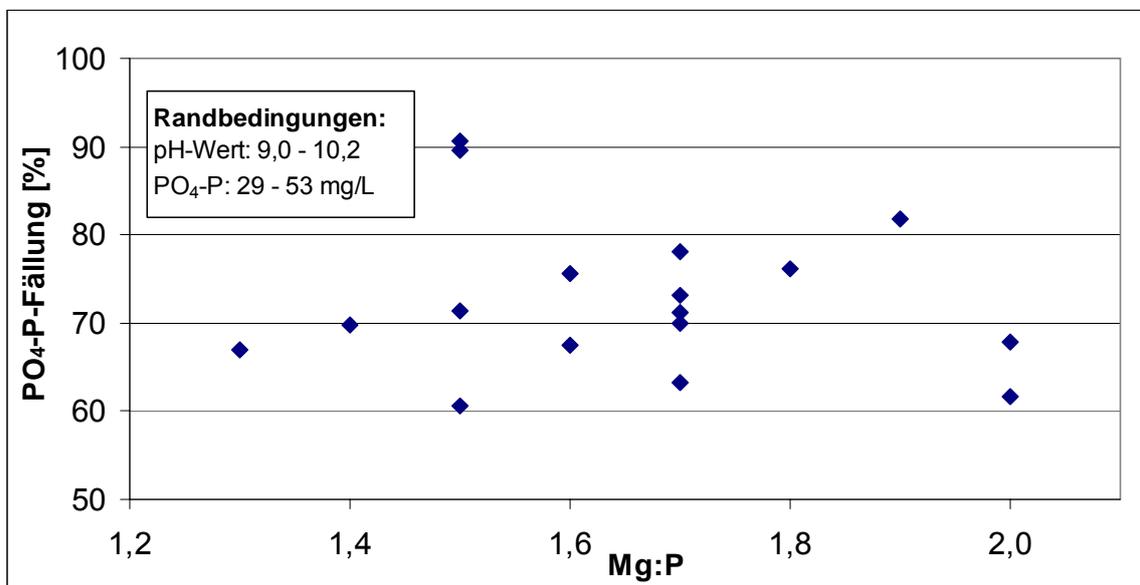


Bild 8.34: Einfluss des Mg:P-Verhältnisses auf den Wirkungsgrad der Phosphat-Fällung

Entsprechend der guten fachlichen Praxis bei der Phosphorelimination in der Abwasserreinigung (keine online Kationen-Messung) wurden die Konzentrationen an Magnesium nicht messtechnisch erfasst bzw. nicht in die Berechnung des Mg:P-Verhältnisses einbezogen. Unter den gewählten Randbedingungen (pH-Wert 9,0 bis 10,2) und bei Phosphatphosphor-Konzentrationen von 29 bis 37 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ schwankt der Rückgewinnungsgrad bei einem Mg:P-Verhältnis von 1,3:1 bis 2,0:1 zwischen ca. 60 und 80 %, ohne dass eine klare Steigerung

des Rückgewinnungsgrades bei erhöhter Magnesiumzugabe feststellbar ist. Ein Wirkungsgrad von 90 % wurde bei höheren Phosphatphosphor-Konzentrationen (53 mg PO₄-P/ L) und einem Mg:P-Verhältnis von 1,5 erreicht. Diese hohen Konzentrationen im Phostrip-Ablauf konnten allerdings in der halbtechnischen Versuchsanlage i. d. R. nicht erzielt werden (Tabelle 8.25), sondern wurden mittels Phosphorsäure künstlich aufdosiert.

Der Wirkungsgrad der in Doppelbestimmung durchgeführten Fällung (V 1 und V 2) ist damit offensichtlich stark konzentrationsabhängig. Mit der Magnesiumfällung wurden in den Versuchen Restphosphatphosphor-Konzentration von ca. 10 mg PO₄-P/ L (Minimum ca. 5 mg PO₄-P/ L) nicht unterschritten. Bei Zulaufkonzentrationen von durchschnittlich 34 mg PO₄-P/ L ist somit ein „mittlerer Wirkungsgrad“ von etwa 70 % erreichbar. Höhere Wirkungsgrade sind bei ansonsten identischen Verfahrensparametern nur bei höheren Zulaufkonzentrationen möglich.

Tabelle 8.25: Versuchsparameter und -ergebnisse der Phosphatfällung im Ablauf der Phostrip-Anlage

Versuch	pH-Wert	Mg:P	Zulauf V1 PO ₄ -P mg/L	Zulauf V2 PO ₄ -P mg/L	Ablauf V1 PO ₄ -P mg/L	Ablauf V2 PO ₄ -P mg/L	η _{v1} %	η _{v2} %	η _{Mittel} %
1	9,00	1,50	35,90	36,60	14,50	14,00	59,61	61,75	60,68
2	9,20	1,50	34,50	34,20	10,10	9,53	70,72	72,13	71,43
3	9,48	1,50	53,10	53,10	6,00	4,99	88,70	90,60	89,65
4	9,68	1,50	53,10	53,10	4,87	5,01	90,83	90,56	90,70
5	8,70	1,50	35,40	35,40	26,40	26,80	25,42	24,29	24,86
6	9,70	2,00	35,40	35,40	11,00	11,80	68,93	66,67	67,80
7	9,68	2,00	35,10	35,70	13,70	13,50	60,97	62,18	61,58
8	9,74	1,70	28,83	33,30	8,64	-	70,03	-	70,03
9	10,22	1,70	33,90	34,20	7,74	7,12	77,17	79,18	78,17
10	9,62	1,30	35,10	35,40	11,40	11,90	67,52	66,38	66,95
11	9,75	1,70	38,10	37,20	13,40	14,20	64,83	61,83	63,33
12	9,76	1,60	36,60	35,70	10,20	13,30	72,13	62,75	67,44
13	9,66	1,40	34,80	36,30	9,91	11,60	71,52	68,04	69,78
14	9,70	1,70	34,80	34,80	8,85	9,85	74,57	71,70	73,13
15	9,75	1,80	35,70	36,00	7,79	9,37	78,18	73,97	76,08
16	9,70	1,90	34,20	35,40	6,13	6,53	82,08	81,55	81,81
17	9,57	1,60	33,30	33,30	7,86	8,33	76,40	74,98	75,69
18	9,55	1,70	39,00	39,00	10,80	11,70	72,31	70,00	71,15
19	9,60	0,65	14,55	14,55	6,19	6,00	57,46	58,76	58,11
20	9,60	1,50	9,46	9,46	5,06	5,58	46,51	41,01	43,76

Einen erwartungsgemäß großen Einfluss auf das Fällungsergebnis hat der im Phostrip-Ablauf eingestellte pH-Wert. Für die in Bild 8.35 vorgenommene Auswertung wurden Versuche verwendet, deren Zulaufkonzentrationen (ca. 29 - 39 mg PO₄-P/ L) und Mg:P-Verhältnisse (1,3 :1,0 bis 2,0 : 1,0) in einer vergleichbaren Größe lagen.

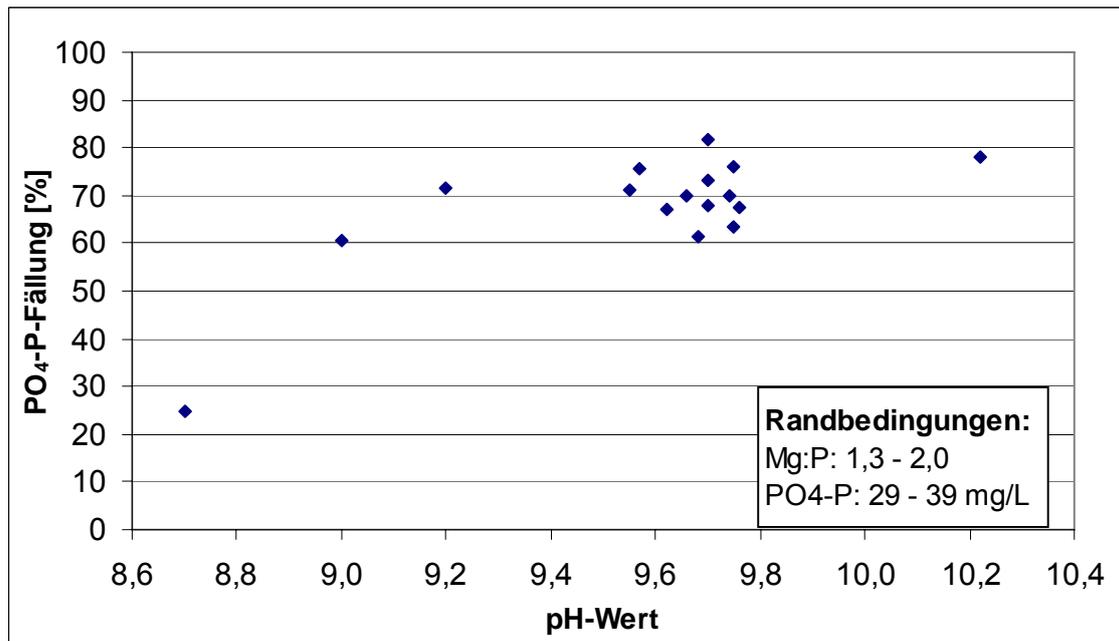


Bild 8.35: Einfluss des pH-Wertes auf den Wirkungsgrad der Phosphat-Fällung

Etwa ab einem pH-Wert von 9,0 sind für das verwendete Abwasser stabil über 60 % bis 80 % Wirkungsgrad der Phosphatfällung mit Magnesiumoxid erzielt worden. Die obere Begrenzung dieses Bereiches konnte in den Versuchen nicht zweifelsfrei bestimmt werden.

Damit ergeben sich die optimalen Einstellungen der beiden entscheidenden Betriebsparameter für die Phosphatfällung zu:

- Mg:P-Verhältnis: 1,5:1 und
- pH-Wert: > 9,0.

8.4 Phosphorrückgewinnung aus Bio-P-Klärschlammmasche

Aus Japan liegen Untersuchungsergebnisse vor, die eine Rücklösung von Phosphor aus Aschen von Klärschlämmen, die aus einer vermehrten biologischen Phosphorelimination stammen, ohne Einsatz von Säuren möglich erscheinen lassen. Die Sickerwässer einer Klärschlammaschedeponie wiesen stark erhöhte Phosphatkonzentrationen auf. MATSUO (1996) führte daraufhin im Labor gezielte Rücklöseversuche mit Bio-P-Klärschlammmaschen durch und stellte zum Teil erhebliche Phosphatrücklösungen fest. Diese Beobachtungen waren der Anlass, in diesem Forschungsprojekt orientierende Aufschlussversuche mit Aschen aus nicht stabilisiertem Überschussschlamm einer Bio-P-Kläranlage durchzuführen.

8.4.1 Versuchsaufbau

Aus der in Kapitel 8.2.1.1 beschriebenen Versuchsanlage des ISA wurde Überschussschlamm abgezogen und bei zwei verschiedenen Temperaturen (650° C und 850° C) verbrannt. Die Rücklöseversuche wurden im Labormaßstab in einem beheizbaren Rührreaktor (Magnetrührer mit Heizung) durchgeführt. Aus Proben beider Aschen wurde mittels ICP-OES der Phosphorgehalt analysiert (Aufschluss nach DIN 38414 Teil 7a, Analyse gemäß EN ISO 11885). Die rückgelöste Phosphatphosphor-Konzentration wurde mittels Schnelltests der Firma Dr. Lange bestimmt.

8.4.2 Versuchsdurchführung

Im Rührreaktor wurden 25 g Asche mit 110 mL Wasser gemischt und über einen Zeitraum von vier Stunden konstant auf einer Temperatur von 90°C gehalten. Um das Entstehen einer Wasserverdampfung sicher zu vermeiden, wurde keine höhere Wassertemperatur eingestellt. Anschließend wurde die wässrige Phase über eine Filternutsche vom Ascherückstand getrennt und ihre Phosphatphosphor-Konzentration bestimmt.

8.4.3 Ergebnisse

Mit den gewählten Versuchseinstellungen konnte nur eine sehr geringe Menge des Phosphors zurückgelöst werden. Bezogen auf den in der Asche gebundenen Phosphor wurde mit heißem Wasser jeweils deutlich weniger als 1 % rückgelöst (Tabelle 8.26). Die unterschiedlichen P_{ges} -Gehalte der Aschen resultieren aus unterschiedlichen Überschussschlammproben.

Tabelle 8.26: Phosphorrücklösung aus Bio-P-Klärschlammasche

	P_{ges} -Gehalt	P_{ges} - Einwaage	$\text{PO}_4\text{-P}$ in Lösung	$P_{\text{rückgelöst}}$
Bio-P-Asche 650°C	116 g P/ kg TS	2,9 g P	17 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ / L 1,87 mg P	0,06 %
Bio-P-Asche 850°C	141 g P/ kg TS	3,5 g P	46 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ / L 5,06 mg P	0,14 %

Die Vorgänge der Phosphorrücklösung in einer Klärschlammaschedeponie sowie in mehrwöchigen Laborversuchen, die MATSUO (1996) beschrieben hat, können somit auf Basis dieser Versuche nicht bestätigt werden. Als Ursache hierfür wird die im Vergleich zu einem Deponiekörper deutlich geringere Kontaktzeit zwischen Wasser und Asche von vier Stunden angesehen. Bei üblichen Durchlässigkeitsbeiwerten von 10^{-7} bis 10^{-8} m/s (BURGER et al., 1995) beträgt die Kontaktzeit des Sickerwassers mit der in einer Deponie eingebauten Asche ein Vielfaches der im ISA-Labor gewählten Versuchsdauer. Mit vier Stunden war diese im Vergleich zu verfahrenstechnisch praktikablen Kontaktzeiten eines Säureaufschlusses von unter einer Stunde (MONTAG et al., 2005) allerdings ausreichend lang gewählt. Die Rücklösezeiten im Laborversuch von MATSUO (1996) betragen mehr als 300 Stunden, was für eine großtechnische Ausführung als nicht umsetzbar anzusehen ist.

Hohe Temperaturen begünstigen tendenziell einen Aufschluss von Klärschlammasche (MONTAG et al., 2005). Mit der gewählten Temperatur von

90°C wurde somit eine weitere Bedingung geschaffen, die eine möglichst weitgehende Phosphatrücklösung erwarten lässt.

Zwar wurden nur orientierende Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse nicht als vollständig quantitativ belastbar anzusehen sind, allerdings weisen Rücklösungen von deutlich unter einem Prozent darauf hin, dass mit vertretbaren Rücklösezeiten ohne den Einsatz weiterer Chemikalien (insbes. starke Säuren) keine nennenswerten Phosphormengen aus Bio-P-Klärschlammasche zu gewinnen sind. Dieser Rückgewinnungsansatz stellt somit kein gangbares Verfahren im Sinne der Projektziele dar und wurde nicht weiter untersucht.

8.5 Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors

Die möglichen Verfahren der Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors entsprechen den klassischen Verfahren der Nachfällung. Zum Zweck der Phosphorrückgewinnung müssen andere Fällmittel anstatt der klassischen Eisen- und Aluminiumsalze verwendet werden, da die an Eisen bzw. an Aluminium gebundenen Phosphate nur schlecht oder gar nicht pflanzenverfügbar sind. Voraussetzung für dieses Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ist, dass in dem der Nachfällung vorausgehenden Abwasserreinigungsprozess weder eine vermehrte biologische noch eine chemische Phosphorelimination (Vor- bzw. Simultanfällung) betrieben wird.

Ziel der durchgeführten Versuche war, möglichst reine Fällschlämme mit den vier Fällmitteln Magnesiumoxid, Magnesiumchlorid, alkalische Tonerde und Weißkalkhydrat zu produzieren und diese auf ihre Inhaltsstoffe zu überprüfen. Hierbei wurden nicht nur die wertgebenden Stoffe Phosphor und Stickstoff analysiert sondern auch die im Fällschlamm enthaltenen Schadstoffe. Zum Vergleich der Inhaltsstoffe wurden neben diesen aus alternativen Fällmitteln entstandenen Schlämmen zwei weitere Fällschlämme durch Einsatz klassischer Fällmittel produziert.

8.5.1 Versuchsaufbau

Um die Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors zu erproben, wurde auf der HtK Neuss eine Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab errichtet. Das Verfahrensschema ist in Bild 8.36 dargestellt.

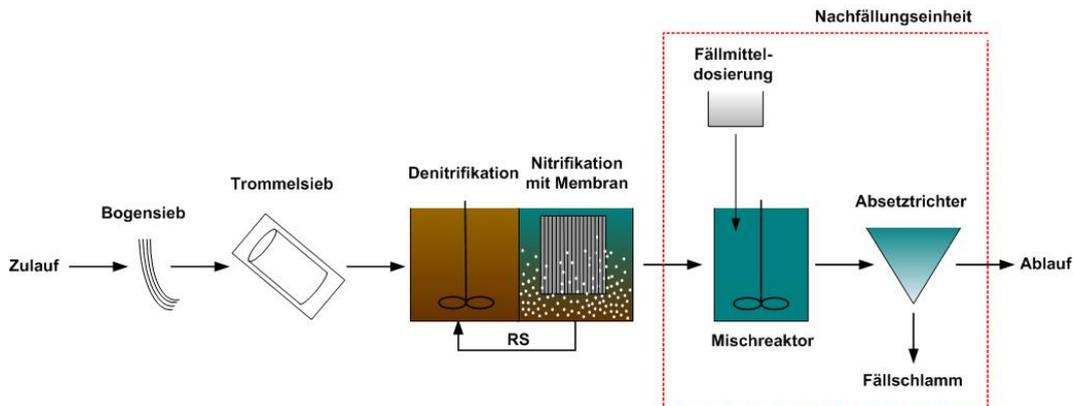


Bild 8.36: Verfahrensschema der Phosphatnachfällung aus Filtrat eines Membranbioreaktors

Der Zulauf der HtK Neuss wird als Teilstrom aus dem Abwasser der Kläranlage Neuss-Süd hinter dem Sand- und Fettfang entnommen. Somit hat das Abwasser bereits einen Teil der mechanischen Vorreinigung der großtechnischen Kläranlage durchlaufen.

Zum Schutz der im Membranbioreaktor eingesetzten Membran vor Verblockungen und Verzopfungen wurden weitere mechanische Reinigungsschritte bestehend aus einem Bogensieb mit einer effektiven Maschenweite von 0,6 mm und einem Trommelsieb mit einer Maschenweite von 0,1 mm installiert. Im Anschluss an die Vorreinigung wurde das Abwasser in den Membranbioreaktor geleitet. Die Becken der vorgeschalteten Denitrifikation und der Nitrifikation hatten ein Volumen von 3 m³ je Becken. Im Nitrifikationsbecken befand sich eine getauchte Membran bestehend aus 3 Membranmodulen des Typs ZeeWeed[®] 500 (Bild 8.37) der Fa. Zenon Environmental Inc.. Der Durchfluss der Anlage betrug 800 L/h und die Rezirkulation 1.000 L/h. Der TS-Gehalt im Membranbioreaktor lag bei 8 g/L.



ZeeWeed® 500

- getauchte Ultrafiltrationsmembran
- textilfaserverstärkten Hohlfasern
- Porengröße: 0,04 µm

Bild 8.37: Kasette mit ZeeWeed® 500 Membranmodulen der Fa. Zenon Environmental Inc. (ZENON, 2006; verändert)

Im Membranbioreaktor wurde das Abwasser mit leichtem Unterdruck in das Innere der Hohlfasern gesaugt und durch die Hauptfiltratsammelleitung abgeführt.

Die Oberflächen der Hohlfasern wurden durch einen Wechsel zwischen Belüftung und Rückspülung von eventuell anhaftenden Feststoffen gereinigt. Da die Membran im Nitrifikationsbecken installiert wurde, war bei der Versuchsanlage eine ständige Belüftung der Membran gegeben. Periodisch erfolgte eine Rückspülung, bei der die Fließrichtung umgekehrt wurde und an der Membran fest-sitzende Schweb- oder Feststoffe entfernt werden konnten.

Das Filtrat der Membranstufe mit einem Volumenstrom von 0,55 m³/h wurde kontinuierlich der Nachfällungseinheit zugeführt, die aus einer Dosierstation für das Fällmittel, einem Mischreaktor und einem Absetzbecken besteht. In Bild 8.38 ist der Mischreaktor ($V = 0,75 \text{ m}^3$) und das Absetzbecken ($V = 0,3 \text{ m}^3$) dargestellt.

Aufgrund der sehr gut funktionierenden biologischen Reinigungsstufe, waren im Filtrat des Membranbioreaktors nur sehr geringe Ammoniumstickstoff-Konzentrationen ($< 1 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$) und nur noch geringe Phosphatphosphor-Konzentrationen zu verzeichnen. Da dementsprechend die Fällmittel auch nur in geringen Mengen dosiert werden mussten, wurde eine spezielle Fällmittel-

dosierung bestehend aus einer handelsüblichen Probenahmeflasche und einem in der Medizin genutzten Infusionsbesteck eingebaut (Bild 8.39).



Bild 8.38: Mischreaktor mit Rührwerk und Absetzbecken der Nachfällungseinheit



Bild 8.39: Fällmitteldosierung

8.5.2 Versuchsdurchführung

Der Ablauf des Membranbioreaktors wurde kontinuierlich dem Mischreaktor der Nachfällungseinheit zugeführt. In diesem wurde das Fällmittel dem Abwasser zudosiert und mit einem Rührwerk gleichmäßig verteilt. Die Durchflusszeit im Mischreaktor betrug ca. 80 min.

Die Dosierung wurde bei jedem der getesteten Fällmittel mit einem molaren Verhältnis von wirksamer Substanz des Fällmittels (Eisen, Aluminium, Magnesium oder Calcium) zu Phosphor von 1,5 eingestellt. Hierzu wurde der Zulauf der Nachfällungseinheit (Ablauf des Membranbioreaktors) täglich beprobt und die Phosphatphosphorkonzentration ($\text{PO}_4\text{-P}$) mittels Schnelltests der Firma Dr. Lange bestimmt. Zur Errechnung der Fällmittelmenge mit dem genannten molaren Verhältnis wurden die Herstellerangaben zu den einzelnen Fällmitteln genutzt. Aufgrund der guten fachlichen Praxis bei der Phosphorelimination in der Abwasserreinigung wurden die in der Regel sehr geringen Konzentrationen an Eisen, Aluminium, Magnesium oder Calcium nicht messtechnisch erfasst, da

diese nach allgemeinem Wissensstand keinen Einfluss auf eine Nachfällung haben. Für den Einsatz der getesteten magnesiumhaltigen Fällmittel ist eine pH-Wert-Anhebung notwendig, da die Fällreaktion, wie in hier nicht dokumentierten Vorversuchen festgestellt, nur bei einem pH-Wert zwischen $\text{pH} = 9$ und $\text{pH} = 9,5$ zu optimalen Resultaten führt.

Nach der Zudosierung des Fällmittels, der pH-Wert-Anhebung und der Durchmischung wurde das Wasser dem Absetzbecken zugeführt. Die Aufenthaltszeit betrug hier ca. 30 min. Der im Trichter des Beckens abgesetzte Fällschlamm wurde periodisch abgezogen.

Um den Eliminationsgrad von Phosphatphosphor durch die Nachfällung bestimmen zu können, wurde der Ablauf der Nachfällungseinheit analog zum Zulauf beprobt. Des Weiteren wurde das Wasser des Zu- und Ablaufs stichprobenartig und die Fällschlämme auf Schadstoffe mittels ICP-OES untersucht (Tabelle 8.27). Darüber hinaus wurden die in den Fällschlämmen enthaltenen Nährstoffe und ausgesuchte Metalle und Erdalkali analysiert.

Tabelle 8.27: Untersuchungsparameter der Fällschlämme

Parameter		
Nährstoffe		N, P
Metalle und Erdalkali		Fe, Al, Mg, Ca
Schadstoffe	Anorganische Schadstoffe	Schwermetalle (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)
	Organische Schadstoffe	Adsorbierte organische Halogenverbindungen (AOX) Nonylphenoethoxylate (NPE) Bisphenol A (BPA) Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Der Aufschluss für Phosphor, die Metalle und Erdalkali sowie die Schwermetalle wurde nach DIN 38414 Teil 7a und die Analyse nach EN ISO 11885 durchgeführt. Zur Bestimmung der Stickstoff-Konzentrationen wurde DIN 38409 Teil 28 angewandt. Für die Analyse der adsorbierten organischen Halogenverbindungen wurde DIN 38414 Teil 18 genutzt und für die

polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe die EPA-Methode 610. Für die Bestimmung der Konzentrationen von Nonylphenoethoxylaten wurde eine Hausmethode und von Bisphenol A die Methode nach MEESTERS und SCHRÖDER (2002) angewandt.

8.5.3 Eingesetzte Fällmittel

Bei den Versuchen zur Phosphatnachfällung aus dem Filtrat eines Membranbioreaktors wurden vier verschiedenen Fällmittel zur Phosphorrückgewinnung getestet, darunter zwei Magnesiumverbindungen (Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid), eine basische Aluminiumverbindung und Kalk. Als Referenzfällmittel wurde sowohl eine Eisen- als auch eine Aluminiumsalzverbindung eingesetzt. Im Folgenden werden die genannten sechs Fällmittel hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung genauer diskutiert. Neben den Wirkstoffgehalten wurden auch Schadstoffgehalte bestimmt, da diese Schadstoffe teilweise in den Fällschlamm eingebunden werden und bei einer überstöchiometrischen Dosierung die Ablaufwerte der Kläranlage verschlechtern.

8.5.3.1 Magnesiumoxid

In den Versuchen wurde als Fällmittel Magnesiumoxid des Typs Magnesiumoxid 95 der Firma Poll GmbH verwendet. Es handelt sich um ein lockeres weißes bis leicht bräunliches Pulver mit einer Schüttdichte von 800 g/ L. Die Zusammensetzung des Fällmittels wird in Tabelle 8.28 aufgezeigt.

Tabelle 8.28: Zusammensetzung des Fällmittels Magnesiumoxid 95 nach Herstellerangaben (POLL, 2005)

Zusammensetzung	Massen-%
MgO	94,5
CaO	1,9
SiO ₂	1,1
Fe ₂ O ₃	0,3

Die Zusammensetzung zeigt, dass es sich mit einem Anteil von 94,5 % MgO um ein nahezu reines Magnesiumoxid handelt. Mit starken Verunreinigungen und somit einer Anreicherung von Schadstoffen im Fällschlamm durch das Fällmittel ist nicht zu rechnen.

8.5.3.2 Magnesiumchlorid

Als zweites magnesiumhaltiges Fällmittel wurde Magnesiumchlorid der Firma Poll GmbH getestet. Hierbei handelt es sich um ein farbloses, glasglänzendes blättriges bis körniges Kristall. Im Gegensatz zu Magnesiumoxid ist im Magnesiumchlorid die Wirksubstanz bezogen auf die Masse wesentlich geringer, da Magnesiumchlorid immer in Verbindung mit Wasser vorliegt. Dies ist auch an der chemischen Formel des Fällmittels – $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – erkennbar. Da vom Hersteller über die Zusammensetzung keine weiteren Informationen verfügbar waren, wurde das Magnesiumchlorid analysiert. Die analysierten Inhaltsstoffe und auch die Schwermetallbelastung sind in Tabelle 8.29 dargestellt.

Tabelle 8.29: Inhaltstoffe des Fällmittels Magnesiumchlorid

Inhaltsstoffe	Konzentration
	[mg/kg]
Metalle und Erdalkali	
Fe	26
Al	10
Ca	270
Mg	111.000
Schwermetalle	
Cd	< 0,2
Cr	1,2
Cu	3,9
Ni	< 0,2
Pb	< 0,2
Zn	7,4

Der Hauptbestandteil des Fällmittels ist Magnesium mit 111 g/ kg Fällmittel. Das Fällmittel besteht somit zu 92,8 % aus Magnesiumchlorid-Hexahydrat. Es wurden nur geringe Verunreinigungen mit Metallen (Eisen: 26 mg/ kg Fällmittel; Aluminium: 10 mg/ kg Fällmittel) und Calcium (270 mg/ kg Fällmittel) festgestellt. Bei der Analyse der Schwermetalle lagen die Konzentrationen von Cadmium, Nickel und Blei unter 0,2 mg/ kg Fällmittel. Chrom, Kupfer und Zink konnten mit geringfügig höheren Konzentrationen gemessen werden, jedoch liegen diese – im Vergleich zu den Grenzwerten der Düngemittelverordnung oder des BMU/ BMVEL-Konzepts (vgl. Tabelle 8.38) – in einem akzeptablen Bereich.

8.5.3.3 Natriumaluminat

Das Fällmittel Natriumaluminat ist eine hochkonzentrierte alkalisch gelöste Tonerde. In den Versuchen wurde Natral[®]-7 der Firma Poll Umwelt- und Verfah-

renstechnik GmbH genutzt. Das Produkt wird aus dem natürlichen, mineralischen Stoff Bauxit und aluminiumhaltigen Sekundärrohstoffen hergestellt.

Natral[®]-7 ist eine klare gelbliche bis hellbraune ätzende Lösung mit einer Dichte von ca. 1,4 kg/ L. Die Lösung besteht zu ca. 14 Gew.-% aus Aluminiumoxid (Al_2O_3), was einem Aluminium-Anteil von ca. 7 Gew.-% Al entspricht. Der Natrium-Anteil beträgt ca. 15 Gew.-% Na.

Die Konzentrationen der Schwermetalle im Fällmittel Natral[®]-7 sind in Tabelle 8.30 dargestellt.

Tabelle 8.30: Schwermetallkonzentrationen im Fällmittel Natral[®]-7 nach Herstellerangaben (POLL, 2004)

Schwermetall	Konzentration
	[mg/L]
Cd	< 0,1
Cr	< 0,5
Cu	< 6,0
Hg	< 0,01
Ni	< 0,5
Pb	< 0,5
Zn	< 3,5

Das Fällmittel ist nur sehr gering mit Schwermetallen belastet. Somit ist auch keine zusätzliche Schwermetallbelastung des Fällschlamms durch das Natriumaluminat zu erwarten.

8.5.3.4 Weißkalkhydrat

Als kalkhaltiges Fällmittel wurde Weißkalkhydrat (Typ Ultraleicht CL 90) der Firma Rheinkalk GmbH genutzt. Das verwendete Weißkalkhydrat ist ein weißes Pulver mit einer Schüttdichte von 0,36 kg/ L. Der Trockensubstanzgehalt beträgt 99,4 %, der Glühverlust 24,3 %.

Tabelle 8.31: Zusammensetzung des Weißkalkhydrats nach Herstellerangaben (RHEINKALK, 2005)

Zusammensetzung	Massen-%
CaO	73,7
MgO	0,7
SiO ₂	0,7
SO ₃	0,1
Fe ₂ O ₃	0,2
Al ₂ O ₃	0,2
CO ₂	0,5

Nach Herstellerangaben besteht das verwendete Weißkalkhydrat lediglich zu ca. 74 % aus Calciumoxid, das die Wirksubstanz des Fällmittels darstellt. Des Weiteren gibt der Hersteller an, dass es sich bei den Daten um Richtwerte mit vorkommens- und produktionsbedingter Toleranz handelt. Um genauere Kenntnisse über die Zusammensetzung des Fällmittels zu erhalten, wurde es hinsichtlich Erdalkali-, Metall- sowie Schwermetallkonzentrationen analysiert (Tabelle 8.32).

Tabelle 8.32: Inhaltsstoffe des Fällmittels Weißkalkhydrat

Inhaltsstoffe	Konzentration
	[mg/kg]
Metalle und Erdalkali	
Fe	2.070
Al	1.410
Ca	387.000
K	3.210
Schwermetalle	
Cd	< 0,2
Cr	1,3
Cu	3
Hg	< 0,2
Ni	2,3
Pb	4,6
Zn	11

Neben Calcium (387 g/ kg Fällmittel) ist eine beachtenswerte Menge an Kalium (3.210 mg/ kg Fällmittel), Eisen (2.070 mg/ kg Fällmittel) und Aluminium (1.410 mg/ kg Fällmittel) im Fällmittel enthalten. Bis auf Zink sind die Schwermetallkonzentrationen sehr niedrig. Die Konzentration von Zink beträgt 11 mg/ kg Fällmittel, sie liegt aber in einem tolerierbaren Bereich. Auch hier sind keine erhöhten Schadstoffeinträge durch das Weißkalkhydrat in den Fällschlamm zu erwarten.

8.5.3.5 Eisen-(III)-Chlorid

Das Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid der Fa. Poll GmbH ist eine rot-bräunliche, ätzende, saure Lösung mit einer Dichte von 1,3 kg/ L und einem pH-Wert von $\text{pH} < 1$. Das verwendete Fällmittel besteht zu 40 % aus Eisen-(III)-Chlorid. Der Hersteller gibt keine weiteren Angaben zu den Inhaltsstoffen an. Aus diesem

Grund wurde das Fällmittel bezüglich seiner Inhaltsstoffe untersucht (Tabelle 8.33).

Tabelle 8.33: Inhaltsstoffe des Fällmittels Eisen-(III)-Chlorid

Inhaltsstoffe	Konzentration
	[mg/L]
Metalle und Erdalkali	
Fe	226.000
Al	2
Ca	84
Mg	23
Na	130
K	47
Schwermetalle	
Cd	2,6
Cr	33
Cu	7,4
Hg	< 0,1
Ni	80
Pb	aufgrund der hohen Eisengehalte nicht bestimmbar
Zn	33

Aufgrund der hohen Eisengehalte konnte die Konzentration von Blei nicht bestimmt werden, da bei einer ICP-OES-Analyse aufgrund der Wellenlängen bei einem hohen Eisengehalt der Peak für Blei von dem für Eisen überlagert wird. Zu beachten sind die auffallend hohen Konzentrationen bezüglich Cadmium, Chrom, Nickel und Zink, die sich negativ auf die Qualität des Fällschlammes auswirken.

Eisen-(III)-Chlorid ist ein Abfallstoff. Zur technischen Erzeugung wird bei ca. 650°C Chlor über Eisenschrott geleitet (N.N., 2006a). Durch diesen Prozess

kommt es zu hohen AOX-Konzentrationen im Fällmittel. Die Konzentration für den Summenparameter AOX beträgt laut Analyse 220 mg/ L. Somit ist auch im Fällschlamm mit einer erhöhten AOX-Konzentration zu rechnen.

8.5.3.6 Pollfloc®-AFS 80

Das Fällmittel Pollfloc®-AFS 80 der Firma Poll GmbH wurde als anorganisches Flockungsmittel für die Reinigung stark verschmutzter Abwässer entwickelt. Es ist ein Mischprodukt aus Aluminiumchlorid und Eisen-(III)-chlorid. Nach Herstellerangaben sind die wirksamen Substanzen Eisen- und Aluminiumionen (Fe^{3+} und Al^{3+} -Ionen) in einer Menge von jeweils ca. 1,6 mol/ kg enthalten.

Pollfloc®-AFS 80 ist eine klare bräunliche, saure und ätzende Lösung mit einer Dichte von ca. 1,3 kg/ L und einem pH-Wert von pH=1,8. Im Fällmittel sind laut Herstellerangaben die in Tabelle 8.34 aufgeführten Schwermetallkonzentrationen enthalten.

Tabelle 8.34: Schwermetallkonzentrationen im Fällmittel Pollfloc®-AFS 80 nach Herstellerangaben (POLL, 2004)

Schwermetall	Konzentration
	[mg/kg]
Cd	< 1
Cr	< 2
Cu	< 1
Hg	< 1
Ni	< 5
Pb	< 2
Zn	< 10

Die Konzentrationen der Schwermetalle im Fällmittel Pollfloc®-AFS 80 liegen in einem ähnlichen Bereich wie die im Fällmittel Weißkalkhydrat. Auch hier sind keine erhöhten Schadstoffeinträge durch Pollfloc®-AFS 80 in den Fällschlamm zu erwarten.

8.5.4 Ergebnisse

8.5.4.1 Erzielte Eliminationsgrade

Da bei den klassischen Fällmitteln Eisen-(III)-Chlorid und Pollfloc[®]-AFS 80 die Wirksamkeit großtechnisch mehrfach nachgewiesen wurde, werden im Folgenden nur die Ergebnisse der Eliminationsleistung der alternativen Fällmittel dargestellt und erläutert (Tabelle 8.35). Der Eliminationsgrad wurde mittels der Gleichung 8.6 ermittelt:

Gleichung 8.6:

$$\eta = \frac{C_{\text{PO}_4\text{-P,Zulauf}} - C_{\text{PO}_4\text{-P,Ablauf}}}{C_{\text{PO}_4\text{-P,Zulauf}}}$$

η : Eliminationsgrad

$C_{\text{PO}_4\text{-P,Zulauf}}$: Phosphatphosphor-Konzentration im Zulauf

$C_{\text{PO}_4\text{-P,Ablauf}}$: Phosphatphosphor-Konzentration im Ablauf

Tabelle 8.35: Phosphatphosphor-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Nachfällungseinheit und der durch die Fällmittel erreichte Eliminationsgrad

Fällmittel	PO ₄ -P im Zulauf			PO ₄ -P im Ablauf			Eliminationsgrad		
	Mittelwert	Median	Maximum	Mittelwert	Median	Maximum	Mittelwert	Median	Maximum
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[-]	[-]
Magnesiumoxid	2,42	1,91	4,44	0,65	0,66	1,17	0,72	0,72	0,86
Magnesiumchlorid	3,53	3,41	5,10	1,31	1,27	2,34	0,64	0,61	0,81
Natriumaluminat	3,20	2,98	6,79	0,89	0,97	1,58	0,71	0,72	0,88
Weißkalkhydrat	4,51	3,49	10,60	3,14	2,45	7,70	0,30	0,25	0,53

Durch den Einsatz der Fällmittel Magnesiumoxid und Natriumaluminat konnten ca. 70 % des im Zulauf enthaltenen Phosphatphosphors in den Fällschlamm überführt werden. Die Verwendung von Magnesiumchlorid als Fällmittel führte zu einem Eliminationsgrad von ca. 60 %.

Beim Einsatz von Weißkalkhydrat war nur ein Eliminationsgrad von durchschnittlich 30 % erreichbar. Anzumerken ist, dass die Fällung mit diesem Fäll-

mittel betriebstechnische Probleme bereitet hat, da der Fällschlamm sich bereits im Mischreaktor bzw. an den Wänden des Reaktors absetzte und am Rührwerk anhaftete (Bild 8.40). Der Fällschlamm konnte nur gewonnen werden, indem die Nachfällungseinheit abgestellt und der Schlamm händisch aus dem Mischreaktor geschöpft wurde. Eine großtechnische Umsetzung erscheint daher problematisch.



Bild 8.40: Mischreaktor mit anhaftendem braunen Kalkfällschlamm

Im Gegensatz zu den klassischen Fällmitteln können durch den Einsatz von alternativen Fällmitteln in einer Nachfällung die Grenzwertkonzentrationen für Phosphor nach EU-Richtlinie (91/271/EWG, 2003) (EU-RL, 2003) und der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) nicht sicher eingehalten werden. Hierbei ist zu beachten, dass die gemessenen Phosphatphosphor-Konzentrationen nur einen Teil des Gesamtphosphors darstellen und dass sich die Grenzwertkonzentrationen jedoch auf den Gesamtphosphor beziehen. So liegen die maximalen Konzentrationen von Phosphatphosphor im Ablauf beim Einsatz von Magnesiumoxid bei 1,17 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ und von Natriumaluminat bei 1,58 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$. Beim Einsatz von Magnesiumchlorid lag die Maximalkonzentration im Ablauf bei 2,34 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$ und bei der Verwendung von Weißkalkhydrat sogar bei 7,70 mg $\text{PO}_4\text{-P/L}$.

8.5.4.2 Zusammensetzung der Fällschlämme

Die Untersuchung der produzierten Fällschlämme beinhaltet die Beschreibung und die Beurteilung der Nährstoffzusammensetzung, der Schwermetallgehalte sowie der Gehalte an organischen Schadstoffen.

Die Analyseergebnisse bzgl. der Nährstoffgehalte (Phosphor und Stickstoff) in den Fällschlämmen sind in Abhängigkeit des Fällmittels in Tabelle 8.36 aufgelistet.

Tabelle 8.36: Phosphor- und Stickstoffgehalte der Fällschlämme

Nährstoffgehalt [g/kg TS]	P _{ges}		N _{ges}	
	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Fällschlamm durch Einsatz von				
Magnesiumoxid 95	85,25	83,51	3,71	4,06
Magnesiumchlorid	29,38	29,29	0,81	0,80
Natral®-7	38,84	40,80	1,53	1,36
Weißkalkhydrat	4,69	4,69	0,03	0,03
Eisen-(III)-Chlorid	4,63	5,78	2,57	2,81
Pollfloc®-AFS 80	38,10	38,10	3,01	2,47

Bei den Phosphorgehalten der Fällschlämme weist der mit Magnesiumoxid 95 produzierte Schlamm einen sehr hohen Gehalt an Phosphor von ca. 84 mg/ kg TS (Median) auf. Das Fällmittel Weißkalkhydrat bindet die geringste Menge Phosphor (ca. 5 mg/ kg TS (Median)) in den Fällschlamm ein.

In Bild 8.41 werden die Phosphorgehalte der Fällschlämme gegenüber Klärschlamm und mineralischem Dünger (NPK-Dünger 15/15/15) dargestellt.

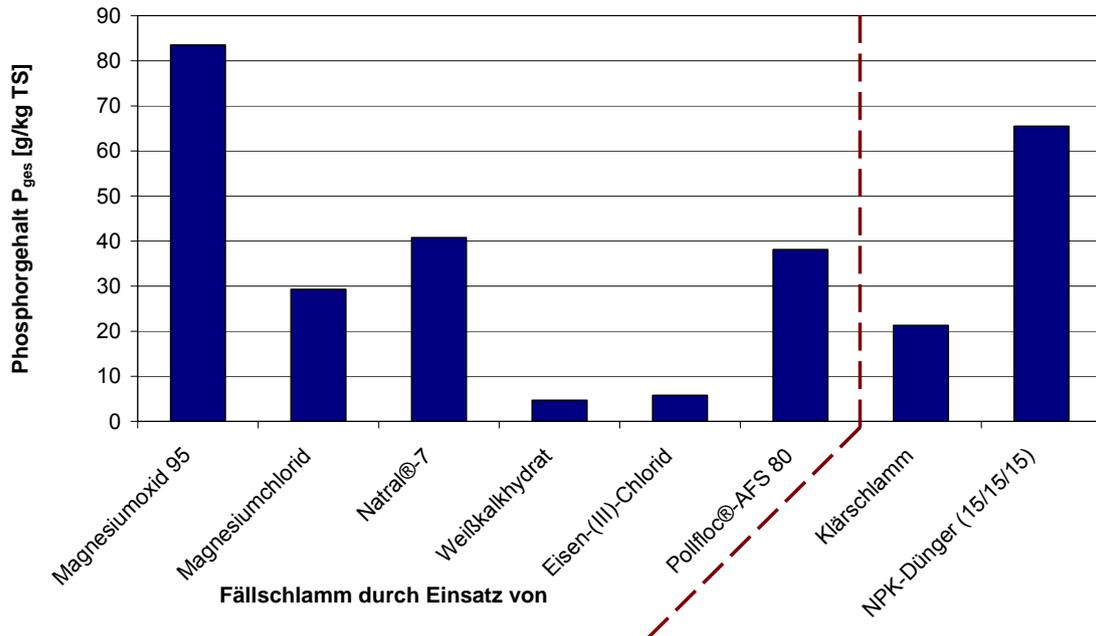


Bild 8.41: Phosphorgehalte (Median) der Fällschlämme im Vergleich zu Klärschlamm und NPK-Dünger (15/15/15) (BANNICK et al., 2001)

Bei Betrachtung der alternativen Fällmittel wird deutlich, dass die Phosphorgehalte der Fällschlämme, die durch Einsatz von Magnesiumoxid 95, Magnesiumchlorid und Natral®-7 produziert wurden, höher als Klärschlamm und im Falle des Fällmittels Magnesiumoxid 95 sogar höher als mineralische Dünger liegen. Der Fällschlamm, der mittels Weißkalkhydrat entstanden ist, weist die geringsten Phosphorgehalte auf (vgl. Tabelle 8.36).

Des Weiteren wurden im Fällschlamm die Wirksubstanzen (Ca, Mg, Fe, Al) der sechs untersuchten Fällmittel analysiert. Diese haben einen großen Einfluss auf die Pflanzenverfügbarkeit des Produkts. Während Phosphorverbindungen mit den Wirksubstanzen Magnesium sehr gut und Calcium minder gut pflanzenverfügbar sind, sind die Verbindungen mit Aluminium hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit deutlich schlechter zu bewerten. Eisen-Phosphat-Verbindungen gelten als nicht pflanzenverfügbar.

Die Wirksubstanzen d. h. die Metall- und Erdalkaligehalte der Fällschlämme sind in Tabelle 8.37 dargestellt.

Tabelle 8.37: Metall- und Erdalkaligehalte (Mittelwerte) der Fällschlämme

Metall- und Erdalkaligehalte [g/kg TS]	Ca	Mg	Fe	Al
Fällschlamm durch Einsatz von				
Magnesiumoxid 95	80,66	137,22	2,48	0,81
Magnesiumchlorid	373,67	11,40	0,38	0,93
Natral®-7	57,33	33,53	8,78	99,50
Weißkalkhydrat	310,00	3,59	2,34	233,50
Eisen-(III)-Chlorid	9,03	0,80	398,04	53,34
Pollfloc®-AFS 80	144,08	2,24	82,70	108,52

Die Verhältnisse der Metall- und Erdalkaligehalte der Fällschlämme sind analog zu den Gehalten in den Fällmitteln. Lediglich die Fällmittel Magnesiumchlorid und Pollfloc®-AFS 80 müssen genauer betrachtet werden. Bei Fällschlamm, der durch den Einsatz von Magnesiumchlorid produziert wurde, ist der Gehalt an Magnesium (ca. 11 mg Mg/ kg TS) im Vergleich zum Gehalt an Calcium (ca. 370 mg Ca/ kg TS) sehr gering. Es ist zu vermuten, dass durch die bei den magnesiumhaltigen Fällmitteln nötige pH-Wert-Anhebung das im Filtrat des Membranbioreaktors enthaltene Phosphat Verbindungen mit Calcium statt mit Magnesium eingegangen ist. Im Fällschlamm, der durch den Einsatz von Pollfloc®-AFS 80 entstanden ist, ist neben den zu erwartenden hohen Aluminium- (ca. 108 mg Al/ kg TS) und Eisenanteilen (ca. 80 mg Fe/ kg TS) ein hoher Calciumanteil (ca. 140 mg Ca/ kg TS) zu verzeichnen.

Die Belastung der erzeugten Fällschlämme mit Schwermetallen ist ein wichtiges Kriterium für ihre Qualität. Schwermetalle sind z.T. toxische Schadstoffe, die ubiquitär vorhanden sind. Zum einen sind sie Bestandteil des natürlichen Erdhaushaltes, zum anderen werden sie zusätzlich durch anthropogene Einflüsse in die Umwelt eingetragen. Schwermetalle sind nicht abbaubar. Im kommunalen Abwasser sind Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni),

Quecksilber (Hg) und Zink (Zn) von besonderer Bedeutung. Im gelösten Zustand weisen die Metalle eine höhere Toxizität auf als im ungelösten Zustand. (MUNLV, 2004a)

Die Schwermetallgehalte der Fällschlämme werden mittels der entsprechenden Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV, 2003), der z.Zt. auf EU-Ebene diskutierten Grenzwerte (EU, 2000) der Klärschlammverwertung sowie der im Konzept „Gute Qualität und sichere Erträge“ veröffentlichten Grenzwerte für Lehm Böden für eine Klärschlammverwertung (BMU/ BMVEL, 2002) beurteilt (Tabelle 8.38).

Tabelle 8.38: Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Mittelwert) sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfKlärV,2003; EU, 2000; DüMV, 2003; BANNICK et al., 2006)

Schwermetallgehalt [mg/kg TS]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Fällschlamm durch Einsatz von							
Magnesiumoxid 95	0,3	15,0	54,1	0,2	7,9	4,8	656,7
Magnesiumchlorid	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 4,0	< 2,0	< 2,0	201,0
Natral®-7	0,5	20,6	6,3	0,8	5,5	4,6	256,3
Weißkalkhydrat	< 2,0	11,3	14,4	< 2,0	3,8	9,1	169,8
Eisen-(III)-Chlorid	0,2	61,7	14,9	0,2	12,7	11,1	134,1
Pollfloc®-AFS 80	5,7	11,0	6,1	1,2	7,5	3,5	171,3
Grenzwert Klärschlammverordnung	10	900	800	8	200	900	2.500
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	10	1.000	1.000	10	300	750	2.500
Grenzwert Düngemittelverordnung	1,5	-	70	1	80	150	1.000
Grenzwert BMU/ BMVEL-Konzept für Klärschlamm Stand 03/2006 (diskutiert)	1,7	55	80	0,5	45	60	480

Ein „Kleiner als“-Zeichen (<) deutet auf die Angabe der Bestimmungsgrenze hin.

Die Grenzwerte der Klärschlammverordnung sowie die diskutierten Grenzwerte des 3. EU-Entwurfs Schlämme können von allen Fällschlämmen eingehalten werden. Des Weiteren liegen die Schwermetallgehalte der Fällschlämme bzgl. der Parameter Kupfer, Nickel und Blei unterhalb der Grenzwerte der Düngemittelverordnung und des BMU/ BMVEL-Konzepts. Der Fällschlamm, der durch

den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid produziert wurde, weist einen erhöhten Chrom-Gehalt auf und kann den Grenzwert des BMU/ BMVEL-Konzepts nicht einhalten. Bezüglich des Parameters Cadmium wiesen die Fällschlämme, die mit Hilfe von Magnesiumchlorid, Weißkalkhydrat und Pollfloc®-AFS 80 produziert wurden, einen erhöhten Gehalt auf, so dass diese Schlämme weder die Grenzwerte der Düngemittelverordnung noch die des BMU/ BMVEL-Konzepts einhalten können. Für den Parameter Quecksilber gilt dies ebenso, jedoch kommt hier der mit Natral®-7 produzierte Fällschlamm hinzu. Der Fällschlamm, der durch den Einsatz von Magnesiumoxid 95 produziert wurde, kann das BMU/ BMVEL-Konzept bezüglich des Parameters Zink nicht einhalten.

Die ermittelten Schwermetallgehalte werden in Tabelle 8.39 auf den Phosphorgehalt der einzelnen Fällschlamm bezogen. Zum Vergleich werden die Gehalte von Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat gegenübergestellt.

Tabelle 8.39: Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Mittelwerte) bezogen auf den enthaltenen Phosphor sowie von Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat (BANNICK et al., 2001)

Schwermetallgehalt [mg /kg P _{ges}]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Fällschlamm durch Einsatz von							
Magnesiumoxid 95	3	176	635	3	92	56	7.704
Magnesiumchlorid	68	68	68	136	68	68	6.839
Natral®-7	12	531	162	20	142	120	6.600
Weißkalkhydrat	427	2.404	3.066	427	801	1.931	36.219
Eisen-(III)-Chlorid	51	13.339	3.227	46	2.736	2.407	28.967
Pollfloc®-AFS 80	149	288	161	30	198	93	4.495
Klärschlamm	66	2.163	12.884	47	1.082	2.962	38.041
NPK-Dünger 15/15/15	58	699	173	0,9	166	226	1.771
Tripelsuperphosphat	136	1.466	139	0,2	185	61	2.488

Auffallend ist, dass alle Fällschlämme einen mindestens doppelt so hohen Gehalt an Quecksilber bezogen auf den enthaltenen Nährstoff Phosphor aufwiesen als die mineralischen Düngemittel. Teilweise wurden höhere Gehalte als im

Klärschlamm gemessen. Beim Parameter Zink liegen alle Gehalte über denen von mineralischem Dünger, jedoch unter denen von Klärschlämmen. Besonders hohe Schwermetallgehalte weisen die Fällschlämme auf, die mit Weißkalkhydrat und Eisen-(III)-Chlorid erzeugt wurden. Hierbei ist anzumerken, dass diese Fällmittel im industriellen Bereich nicht nur zur Phosphor- sondern auch zur Schwermetallelimination genutzt werden und dass somit hohe Schwermetallgehalte zu erwarten waren. Insgesamt weisen die Fällschlämme keine Nachteile gegenüber Klärschlamm oder mineralischen Düngemitteln auf. Anzumerken ist, dass der mit Magnesiumoxid 95 produzierte Fällschlamm nicht nur den höchsten Phosphorgehalt aufweist, sondern auch die Schwermetallgehalte bezogen auf den enthaltenen Phosphor um mindestens den Faktor 10 geringer sind als im Klärschlamm.

Neben den Schwermetallen als anorganische Schadstoffe wurden auch organische Schadstoffe in den Fällschlämmen analysiert.

- Adsorbierte organische Halogenverbindungen (AOX)

Unter dem Parameter AOX wird die Summe aller adsorbierten organischen Halogenverbindungen zusammengefasst. Organische Halogenverbindungen werden in Lösungsmitteln, Ölen, Weichmachern etc. eingesetzt und gelangen auf diesem Weg ins Abwasser und in den Klärschlamm. Da sich der Parameter aus vielen Substanzen zusammensetzt, kann über die umwelt- und gesundheitsrelevanten Eigenschaften keine generelle Aussage gemacht werden (MUNLV, 2004b).

- Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen (NPE)

Nonylphenoethoxylate (NPE) sind die meist verwendeten Tenside aus der Gruppe der Alkylphenoethoxylate. Nonylphenoethoxylate werden in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Pappeindustrie verwendet. (MUNLV, 2004b) Sie zeigen einen guten Primärabbau, jedoch werden sie dabei hydrophober und lassen sich nur partiell mineralisieren (KLOPP und ESCHKE, 2003).

- Bisphenol A (BPA)

BPA ist eine hormonell aktive Substanz und gehört zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien. Die Chemikalie beeinflusst negativ das Wachstum und die embryonale Entwicklung des Organismus bzw. die zur Fortpflanzung notwendigen Organfunktionen. Bisphenol A weist eine hohe Ökotoxizität auf und wird im Wesentlichen biologisch abgebaut. Es dient u. a. als Grundsubstanz für die Herstellung von Flammenschutzmitteln sowie zur Herstellung von Polycarbonaten, Epoxid- und Phenolharzen. Ins Abwasser gelangt die Substanz in ihrer ursprünglichen Form aus chemischen Prozessen oder nach der thermischen Depolymerisation aus Kunststoffen (MUNLV, 2004a).

In Tabelle 8.40 sind die AOX-, NPE- und BPA-Gehalte der Fällschlämme zusammengestellt. Zum Vergleich werden die Gehalte von Klärschlamm sowie die diskutierten Grenzwerte des 3. EU-Entwurfs Schlämme aufgezeigt.

Tabelle 8.40: AOX-, NPE- und BPA-Gehalte der Fällschlämme (Mittelwert) und von Klärschlamm (MUNLV, 2004b) sowie diskutierte Grenzwerte (EU, 2000)

Gehalt an organischen Schadstoffen [mg/kg TS]	AOX	NPE	BPA
Fällschlamm durch Einsatz von			
Magnesiumoxid 95	58	0,051	0,047
Magnesiumchlorid	69	0,043	2,769
Natral®-7	133	0,168	0,094
Weißkalkhydrat	50	0,375	0,621
Eisen-(III)-Chlorid	461	0,045	0,018
Pollfloc®-AFS 80	242	0,090	0,037
Klärschlamm	208	21,5	0,28
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	500	50	-

Bezüglich des Parameters AOX ist auffällig, dass die Fällschlämme, die durch den Einsatz von klassischen Fällmitteln produziert wurden, Gehalte aufweisen, die zwar noch unter dem diskutierten Grenzwert liegen, aber deutlich höher als im Klärschlamm sind. Grund hierfür ist die Produktionsweise dieser Fällmittel (vgl. Kap. 8.5.3.5). Die Fällschlämme, die durch den Einsatz von alternativen Fällmitteln entstanden sind, weisen wesentlich geringere AOX-Gehalte als im Klärschlamm auf.

Die Gehalte an NPE sind in allen Fällschlämmen wesentlich geringer als die Gehalte im Klärschlamm und liegen weit unter dem diskutierten Grenzwert.

Die BPA-Gehalte der Fällschlämme sind mit zwei Ausnahmen niedriger als der Gehalt im Klärschlamm. Als Ausnahmen treten die Fällschlämme, die mit Hilfe von Magnesiumchlorid und Weißkalkhydrat erzeugt wurden, hervor. Hier betragen die Gehalte mehr als das Doppelte bis hin zum fast 10-fachen des Gehalts im Klärschlamm.

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Weiterhin wurden bei den organischen Schadstoffen ausgewählte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. Sie umfassen weit über 300 Substanzen. Die Umweltbehörde der USA (EPA) hat davon 16 PAK als prioritär bewertet, da sie in der Umwelt am meisten verbreitet sind bzw. diese am meisten belasten. PAKs werden z. B. durch eine unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe gebildet. Durch Abschwemmungen von versiegelten Flächen oder atmosphärischer Deposition können die PAKs ins Abwasser und in den Klärschlamm eingetragen werden. Die verschiedenen Substanzen weisen unterschiedlich starke cancerogene und mutagene Eigenschaften auf. Alle PAKs besitzen eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe biologische Resistenz (MUNLV, 2004b; N.N., 2006b; MUNLV, 2004a).

Folgende PAKs wurden in den Fällschlämmen analysiert und der Summenparameter gebildet (Tabelle 8.41):

- Naphthalin
- Acenaphthen
- Fluoren
- Phenanthren
- Anthracen
- Fluoranthen
- Pyren
- Benz(a)anthracen
- Chrysen
- Benzo(b)fluoranthen
- Benzo(k)fluoranthen
- Benzo(a)pyren
- Dibenz(a,h)anthracen
- Benzo(ghi)perylene
- Indeno(123-cd)pyren

Zum Vergleich werden PAK-Gehalte von zwei Klärschlämmen aufgezeigt, bei denen auch die Gehalte der oben genannten PAKs aufsummiert wurden (Tabelle 8.41). Die PAK-Gehalte der Fällschlämme sind deutlich erkennbar niedriger als die Gehalte der Klärschlämme.

Tabelle 8.41: PAK-Gehalte der Fällschlämme (Mittelwert) sowie von zwei Klärschlämmen (MUNLV, 2004b)

		PAK
		[mg/kg TS]
Fällschlamm durch Einsatz von		
Magnesiumoxid 95		0,327
Magnesiumchlorid		0,298
Natral®-7		0,284
Weißkalkhydrat		0,320
Eisen-(III)-Chlorid		0,334
Pollfloc®-AFS 80		0,365
Klärschlamm	Trennsystem	1,5
	Mischsystem	5,5

8.5.4.3 Zusammenfassung

Durch den Einsatz alternativer Fällmittel wie Magnesiumoxid 95, Magnesiumchlorid und Natral[®]-7 konnten zwar 60 bis 70 % des im Filtrat des Membranbioreaktors enthaltenen Phosphors eliminiert werden, jedoch konnten die Grenzwerte für Phosphor nach der EU-Richtlinie (91/271/EWG, 2003) (EU-RL, 2003) und der Abwasserverordnung (AbwV, 2004) nicht sicher eingehalten werden. Das Fällmittel Weißkalkhydrat zeigte eine Eliminationsleistung von lediglich 30 %. Seine Handhabung erwies sich als äußerst schwierig.

Bei Betrachtung der alternativen Fällmittel wird deutlich, dass die Phosphorgehalte der Fällschlämme, die durch Einsatz von Magnesiumoxid 95, Magnesiumchlorid und Natral[®]-7 produziert wurden, über denen von Klärschlamm und im Falle des Fällmittels Magnesiumoxid 95 sogar über dem eines NPK-Düngers (15/15/15) liegen.

Betrachtet man die Schwermetallgehalte der Fällschlämme, so können die diskutierten Grenzwerte des 3. EU-Entwurfs Schlämme von allen Fällschlämmen eingehalten werden. Des Weiteren lagen die Schwermetallgehalte der Fällschlämme, die mit Hilfe von alternativen Fällschlämmen produziert wurden, bzgl. der Parameter Chrom, Kupfer, Nickel und Blei auch unterhalb der Grenzwerte der Düngemittelverordnung und des BMU/ BMVEL-Konzepts. Bezüglich der Parameter Cadmium und Quecksilber wiesen die Fällschlämme, die durch den Einsatz von Magnesiumchlorid und Weißkalkhydrat entstanden sind, erhöhte Gehalte auf, so dass diese Schlämme weder die Grenzwerte der Düngemittelverordnung noch die des BMU/ BMVEL-Konzepts einhalten konnten.

Bezüglich der organischen Schadstoffe (AOX, NPE und PAKs) wiesen die Fällschlämme, die durch den Einsatz der alternativen Fällmittel entstanden sind, wesentlich geringere Gehalte als Klärschlamm auf. Des Weiteren lagen diese unterhalb der diskutierten Grenzwerte des 3. EU-Entwurfs Schlämme. Als Ausnahme muss der Parameter BPA genannt werden. Hier lagen die Gehalte in den Fällschlämmen, die durch den Einsatz von Magnesiumchlorid und Weißkalkhydrat hergestellt wurden, deutlich höher als der Gehalt in Klärschlamm.

9 Verfahrenstechnisches Konzept und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für eine großtechnische Umsetzung des PRISA-Verfahrens

9.1 Verfahrenstechnisches Konzept und Hinweise zur Betriebsführung

9.1.1 Rücklösung

Die Phosphatphosphor-Rücklösung erfolgt in den Voreindickern. Derzeitiger Wissenstand ist, dass eine 3-tägige Aufenthaltszeit die größten Rücklösungen erzeugt. Dies bedeutet für die Anlagentechnik, dass zusätzliches Voreindickervolumen geschaffen werden muss, da in der Regel diese Anlagen mit einer Aufenthaltszeit von 1 bis 1,5 Tagen bemessen werden. Es wird empfohlen drei Eindicker zu errichten, um die Rücklösung durch eine tageweise Beschickung der Eindicker zu optimieren. Es besteht noch Untersuchungsbedarf hinsichtlich des Rücklöseverhaltens und insbesondere der Verkürzung der Rücklösezeit, da lange Eindickzeiten zu hohen Bauvolumen und damit Kosten führen. Weitergehend wäre noch zu untersuchen, in welcher Weise die Eindickzeit bei gleichen Rücklöseraten auf zwei Tage zu verkürzen ist.

9.1.2 Feststoffentnahme aus dem Trübwasser

Zur Erzielung eines möglichst reinen Endproduktes muss das Prozesswasser von den Feststoffen befreit werden. Hierzu sind entsprechende Anlagen vorzusehen. Je „reiner“ das Endprodukt sein soll, desto feiner muss die Filtration sein. Dies bedeutet, dass von der Feinsiebung bis hin zur Membranfiltration ($< 0,1\text{-}1\ \mu\text{m}$) alle technischen Geräte eingesetzt werden können. Empfohlen wird eine Filtration mit ca. 50 bis 100 μm . Mit steigendem Rückhaltegrad der Filtration steigen die Kosten für diesen Anlagenteil. Diese Anlage sollte zweistraßig ausgelegt werden, so dass bei Ausfall eines Aggregates unter Laufzeitverlängerung die Feststoffseparation mit einer Maschine erfolgen kann. Zusätzlich ist zu beachten, dass Geräte eingesetzt werden, die nicht mit Wasser gespült werden, da dies die Konzentration im Prozesswasser senken würde und damit die nachfolgenden Prozesse negativ beeinflusst werden. Auch

hier besteht noch Forschungsbedarf, da insbesondere die Auslegung der Anlage sehr stark von den Qualitätsanforderungen an das Endprodukt abhängt.

9.1.3 Kristallisation und Sedimentation

Die hier gewählte Verfahrenstechnik beinhaltet zwei Prozesswasserspeicher, die in Form eines Sequencing-Batch-Reactor (SBR) als Koagulation, Kristallisation und Sedimentationsbecken betrieben werden. Vorgesehen werden Becken mit einem Fassungsvermögen von etwa einer Tagesmenge Prozesswasser.

Alternativ können für die Prozesse der Koagulation, Kristallisation und Sedimentation separate Reaktoren errichtet werden. Die Sedimentation kann statisch oder mit Parallelplattenabscheidern erfolgen. Die Entscheidung welche Verfahrenstechnik gewählt wird, hängt sehr stark von den anlagenspezifischen Rahmenbedingungen ab.

9.1.4 MAP-Separation und weitergehende Behandlungsschritte des Sekundärphosphates

Die Abtrennung des Produktes von der wässrigen Phase durch Sedimentation in einem Eindicker/ Absetzbehälter ist als erster Schritt der Produktaufbereitung zu sehen. Entscheidend für eine zufrieden stellende Fest-Flüssig-Trennung ist eine gute und schnelle Absetzbarkeit des Kristallisates. Die Sedimentationseigenschaften von MAP wurden von BLANK (1996) eingehend experimentell untersucht und festgestellt, dass bereits nach wenigen Minuten Absetzzeit mehr als 90 % der Partikel aus der Klarphase abgetrennt waren (PINNEKAMP et al., 2004).

Eine kombinierte Lagerung und Entwässerung des sedimentierten MAP-Kristallisates kann beispielsweise in Filtersäcken (Bild 9.1) erfolgen, wobei das Fällprodukt über ein Rohrsystem zu den Filtersäcken gepumpt wird. Das Fällprodukt wird im Sack zurückgehalten. Sobald der Filtersack gefüllt und das Wasser vollständig abgetropft ist, wird ein neuer Sack eingehängt. Das System

ist modular aufgebaut, so dass die notwendige Anzahl an Trocknungseinheiten leicht installiert sowie schnell variiert werden kann (PINNEKAMP et al., 2004).



Bild 9.1: Filtersackeinheit
der Fa. Tschers-
witschke



**Bild 9.2: Absackvorrichtung der MAP-Pilotanlage Zentrat-
wasserbehandlung der Firma NALVA**

Ein entscheidender Vorteil dieser technischen Lösung ist, dass gleichzeitig eine Trocknung des Fällproduktes an der Luft erfolgt und Rücklöseprozesse in die Wasserphase – wie sie bei längerer Lagerung im feuchten Zustand beobachtet wurden – somit nicht stattfinden können. Nach NALVA (1992) ist mit dieser Variante der Schwerkraftfiltration eine Entwässerung auf einen TS-Gehalt von 36 % nach 24 Stunden möglich. Das Fällprodukt ist unter diesen Lager- bzw. Entwässerungsbedingungen beständig, d. h. es sind keine Zersetzungsprozesse zu befürchten (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988; SCHULZE-RETTMER, SCHÜLINGKAMP und BLANK, 1993; WETZ, 2002). Erfolgreich praktiziert wurde dies in der Pilotanlage zur Zentratwasserbehandlung der Firma NALVA auf der Kläranlage Stuttgart-Mühlhausen (Bild 9.2).

Bei diesen Pilotversuchen wurde anstelle der Filtersäcke auch der Einsatz einer Kammerfilterpresse getestet. Es wurde eine „hervorragende Entwässerung bei geringer Presszeit und hohem Abscheidevermögen“ festgestellt, resultierend in

54 % TS im Filterkuchen. Für diesen im Vergleich zu den Filtersäcken höheren Entwässerungsgrad wird ein apparatetechnischer und energetischer Mehraufwand notwendig. Kammerfilterpressen sind jedoch auf vielen Klärwerken vorhanden, so dass diese mit genutzt werden können und häufig keine weiteren Investitionen getätigt werden müssen. Vermutlich wegen der Thixotropie des MAP-Kristallisates, d. h. seiner Eigenschaft unter Einfluss mechanischer Kräfte vorübergehend flüssig zu werden, tauchten bei Verwendung einer Zentrifuge Probleme auf. (NALVA, 1992)

Bei einer sich anschließenden thermischen Trocknung mit gezielter Wärmezufuhr kommt es ab einer Temperatur von 45°C zur Abspaltung des enthaltenen Kristallwassers (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988):



Über 50°C setzt zusätzlich die Abspaltung von Ammoniak ein, so dass kristallines Magnesiumhydrogenphosphat zurückbleibt (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988):



Wenn die Zusammensetzung des Kristallisates und insbesondere der eingebundene Stickstoff erhalten bleiben soll, sollte eine Trocknung des Produktes daher mit Temperaturen von nicht mehr als 40°C durchgeführt werden. Untersuchungen von WETZ (2002) zur Trocknung bei 22°C ergaben eine vollständige Verdampfung des Zwischenraumwassers innerhalb eines Tages. Damit ist der optimale Temperaturbereich für eine Trocknung eingegrenzt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Handhabung des Sekundärrohstoffes ist das Auswaschverhalten der Fällprodukte. BLANK (1996) berichtet von Auslaugungen, d. h. Nährstoffrücklösungen bei Kontakt mit Wasser. Dies bedeutet, dass ein offener Transport sowie eine nicht überdachte Lagerung von MAP unbedingt zu vermeiden sind. Die Nährstoffverluste vermindern zum einen den Düngewert des Produktes, zum anderen entstehen stickstoff- und phosphathaltige Sickerwässer, die wiederum behandelt werden müssen.

MAP-Kristalle sind im trockenen Zustand gut transportierbar und lagerfähig. Für eine Verwendung des Produktes als Rohstoff in der Düng- oder Phosphor-industrie wird ein zwei- bis dreistufiges Aufbereitungskonzept vorgeschlagen:

Schritt 1: Sedimentation des MAP-Schlammes

Schritt 2: Entwässerung

→ statisch, z. B. mit Filtersäcken

→ mechanisch, z. B. mit Kammerfilterpressen,
Bandfilterpressen oder Beutelfiltern

Schritt 3: optionale Trocknung

Je nach Entstehungs- und Zielort sowie anfallender Menge des MAP und evtl. vorhandener Anlagentechnik auf der Kläranlage kann entweder der Einsatz von Filtersäcken (statische Eindickung) oder einer Kammerfilterpresse bzw. Bandfilterpresse (maschinelle Eindickung) vorteilhafter sein. Eine Trocknung des entwässerten MAP kann fakultativ erfolgen, abhängig vom angestrebten Verwendungszweck bzw. den Anforderungen des nachgeschalteten Aufbereitungsprozesses. Neben diesen klassischen Verfahren zur Entwässerung können auch Beutelfilteranlagen eingesetzt werden. Die gefüllten Beutel werden nach Abschluss der Filtration zum Trocknen 24 Stunden abgestellt. Im Anschluss wird das MAP herausgeschüttelt, und die Filter können, nach einer Wäsche mit klarem Wasser, wiederholt eingesetzt werden.

9.1.5 Entwicklung einer PRISA-Anlage für eine kommunale Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E

Die Vor- und Nachteile eines Phosphorrecyclings aus dem Prozesswasser der Schlammbehandlung mit dem MAP-Verfahren sind nachfolgend aufgeführt.

Vorteile

- Der Betrieb und Bau der erforderlichen technischen Anlagen kann mit Standardtechnik erfolgen. Der Betrieb der Anlagen ist unkompliziert.
- Bei Leistungsreserven im Bereich der Schlammeindickung (Voreindicker und Prozesswasserspeicher), die entweder auf eine großzügige Bemessung oder einer Differenz zwischen Ausbaugrad und Anschlussgrad zurückzuführen sind, kann dieses Verfahren kostengünstig implementiert werden.
- Durch die vermehrte biologische Phosphorelimination im Bereich der Abwasserreinigung entfällt die Belastung des Vorfluters mit Salzen aus der Metallsalzfällung.
- Im Vergleich zu Klärschlamm sind die Sekundärphosphate deutlich geringer mit organischen Schadstoffen belastet (siehe Kapitel 8.2.4.3).

Nachteile

- Das Rückgewinnungspotential liegt bei ca. 0,25 kg/ (E•a), beziehungsweise 40 % der Fracht des Zulaufes zur Kläranlage.
- Durch den Wegfall der Metallsalzfällung zur Phosphatelimination und einer ausschließlich vermehrten biologischen Phosphorelimination können verschärfte Phosphorgrenzwerte nicht sicher eingehalten werden.

9.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer PRISA-Anlage auf einer kommunalen Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E

Die Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung auf Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 100.000 Einwohnerwerten soll unter ökonomischen Gesichtspunkten untersucht werden. Eine grundlegende Voraussetzung ist, dass diese Anlagen ihre Betriebsweise auf eine vermehrte biologische Phosphorelimination umstellen können mit dem Ziel, die Fällung von Phosphaten mit Metallsalzverbindungen gänzlich einzustellen. Des Weiteren muss auf Basis des derzeitigen Kenntnisstandes die Eindickzeit der Überschussschlämme auf 3 Tage angehoben werden, so dass möglichst viel Phosphat in das Überstandswasser rückgelöst werden kann. Mit Hilfe der MAP-Kristallisation dieses Überstandswassers kann eine hohe Phosphorrückgewinnung erreicht werden. Das Produkt kann anschließend einer landwirtschaftlichen bzw. industriellen Verwertung zugeführt werden.

Für diese Anlage wurden folgende Auslegungsdaten und verfahrenstechnische Konzeptionierung gewählt:

Auslegungsdaten

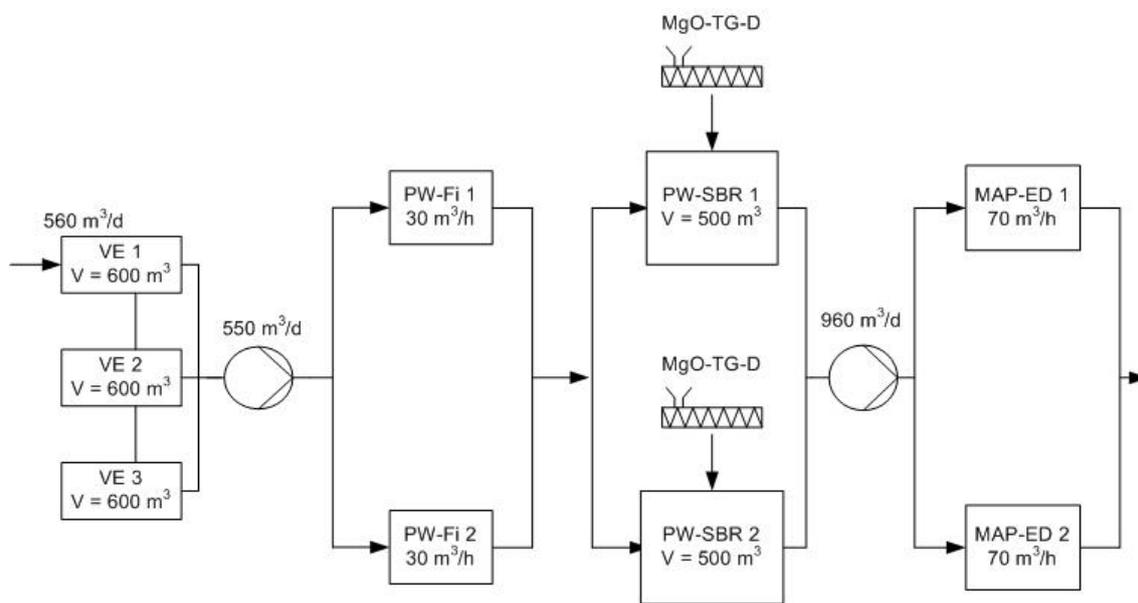
Anschlussgröße:	100.000 E
EW-spezifische Phosphor-Fracht:	1,8 g P/ (E•d)
Wirkungsgrad der MAP-Kristallisation:	> 90 %
Rücklösepotential bezogen auf die Phosphorfracht im Zulauf zur Kläranlage:	40 %

Bewusst wurde die in ATV-DVWK A 131 angegebene Phosphorfracht von 1,8 g/ (E•d) angesetzt, um in dieser Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine konservative und vorsichtige Eingangsgröße zu wählen. Reale Zulauffrachten sind mittlerweile ggf. sogar wieder angestiegen.

Verfahrenstechnik

Rücklösung	Überschussschlammeindicker für eine Aufenthaltszeit von 3 Tagen (1.800 m ³)
Feststoffseparation	2-straßige Filtrationsstufe, je Straße 75 % der Gesamtleistung
Koagulation, Kristallisation und Voredimentation	2 Prozesswasser-SBR
MAP-Abtrennung und -Eindickung	mehrstraßige Beutelfilteranlage

In Bild 9.3 ist das Verfahrensfließbild mit Hinweisen zur Bemessung dargestellt.



Aufgabe:
Schlammeindickung

Annahme:
ÜSS = 5,6 L/E*d
100.000 E

Auslegung:
t = 3 d
V = 600 m³

Aufgabe:
Filtration der
Feststoffe im
Prozesswasser
(AFS = 40-80 mg/L)

Annahme:
24 h Betrieb 720
m³/d je Anlage

Auslegung:
2-straßig
t_b = 10 h/d
Q_B = 600 m³/d

Aufgabe:
Koagulation
Kristallisation
Sedimentation

Annahme:
2 Chargen pro Tag
t_b = 4 h/Woche

Auslegung:
SBR inkl. MgO
Trockengutdosierung
2-straßig
max. 4 Chargen

$$Q = \frac{550 \cdot 7}{4} = 962,5 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]$$

$$\Rightarrow Q = \frac{962,5}{4} = 240,625 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{Charge}} \right]$$

$$V = 2 \cdot 500 \text{ m}^3$$

Aufgabe:
MAP Separation
+ Eindickung

Annahme:
t_b = 4 d/Woche
Q_{max} = 960 m³/d
t_b = 10 h/d

Auslegung:
Beutelfilter
je Straße 2 Filter
1 Reservefilter
Q = 2 * 700 m³/h
Q_d = 1.400 m³/d

Bild 9.3: Fließbild eines Verfahrens zum Phosphorrecycling aus dem Prozesswasser der Schlammbehandlung mit dem MAP-Verfahren (Technische Komponenten und Auslegungshinweise)

Zur Ermittlung der Jahreskosten auf Basis der LAWA-Leitlinien (KVR-Leitlinien, Stand 2005) zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen wurden folgende Annahmen getroffen (LAWA, 2005):

- Zinssatz: 5 %
- Abschreibung Bautechnik: 30 Jahre
- Abschreibung Maschinenteknik: 10 Jahre (aufgrund eines zu erwartenden höheren Verschleißes)
- Abschreibung Elektro-, Mess-, Steuer- u. Regelungstechnik (EMSR): 10 Jahre
- Die Investitionskosten für die EMSR-Technik wurden in Anlehnung an WAGNER (2005) von 10 % auf 20 % der Gesamtbaukosten erhöht, da für diese Behandlungsstufe ein deutlich höherer Steuer- und Regelungsbedarf besteht.

Basierend auf diesen Annahmen und der in Bild 9.3 dargestellten Verfahrenstechnik wurde bei Berücksichtigung des Baus folgender Neuanlagen:

- 2 Eindicker (1 Eindicker ist vorhanden),
- MAP-Separations- und Eindickanlage,
- 2 Prozesswasserspeicherbecken (Koagulation und Kristallisation) und
- Filtrationsanlage für Prozesswässer,

eine Kostenabschätzung durchgeführt, die in Tabelle 9.1 (Investitionskosten) und Tabelle 9.2 (Jahreskosten aus Abschreibungen und Betriebskosten) zusammengefasst ist.

Tabelle 9.1: Investitionskostenabschätzung einer Anlagenkonfiguration zur Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser bei einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 100.000 E

Bezeichnung	Spezifikation	Anzahl	Einzelpreis	Gesamtpreis
ERMITTLUNG DER INVESTITIONSKOSTEN				
Bautechnik				
VOREINDICKER (VE ÜSS)				
Voreindicker	1 Voreindicker vorh. (600 m³) 2 neue Voreindicker (ges. 1.200 m³)	1200 m³	240 €/Einheit	288.000 €
PROZESSWASSERSPEICHER, KOAGULATION, REIFEBEHÄLTER (PW SBR)				
Koagulation 0,75 Std Kristallisationszeit 0,5 Std	2 Behälter je 500 m³; je Behälter 2 Chargen pro Tag innen beschichtet und abgedeckt	1000 m³	255 €/Einheit	255.000 €
PUMPSTATION MASCHINENHAUS (isolierte Stahlhalle)				
	Pumpenvorlage Feststofffilter	20 m³		
	Umwälzpumpwerk Voreindicker	20 m²		
	Prozesswasserpumpwerk VE zur PW-Fi	20 m²		
	Feststofffilter (Feinstrechen Tuchfilter)	40 m²		
	Pumpwerk vom PWSBR zur MAP-S	15 m²		
	MAP Separation mittels Beutelfilter	60 m²		
	EMSR-Raum	50 m²		
erforderliche Stellfläche	Summe	205 m²	800 €/Einheit	164.000 €
Unvorhergesehenes	10% der Kosten der Bautechnik			70.700 €
Teilsumme Bautechnik				777.700 €
Maschinentechnik				
VOREINDICKER (VE ÜSS)				
Krählwerk VE ÜSS neu	Krählwerk mit Motor u. Bodenräumung für VE D 10 m	2	15.000 €/Einheit	30.000 €
Umwälzpumpwerk	Excenterschneckenpumpen/Drehkolbenpumpen	3	15.000 €/Einheit	45.000 €
Rohrleitungen und Armaturen VE ÜSS	Umwälz- u. Rohrleitungen vom VE ÜSS zum PW-Fi	1	15.000 €/Einheit	15.000 €
PW-Pumpwerk vom VE zur PW-Fi	Excenterschneckenpumpen/Drehkolbenpumpen	2	15.000 €/Einheit	30.000 €
Rohrleitungen und Armaturen PW-Fi	Rohrleitungen vom PW-Fi zum PW SBR	1	20.000 €/Einheit	20.000 €
FESTSTOFFABTRENNUNG PROZESSWASSER (PW-Fi)				
Feststofffilter (Tuchfilter)	Abtrennung der Feststoffe mit Tuchfilter	2	75.000 €/Einheit	150.000 €
Rohrleitungen und Armaturen PW-Fi	Rohrleitungen vom PW-Fi zum PW SBR	1	20.000 €/Einheit	20.000 €
PROZESSWASSERSPEICHER, KOAGULATION, REIFEBEHÄLTER (PW SBR)				
Rührwerke zur Umwälzung	FU geregelt, je Becken 2 Stück	2	20.000 €/Einheit	40.000 €
Pumpwerk PWSBR zur MAP-ED	Excenterschneckenpumpen/Drehkolbenpumpen	2	7.500 €/Einheit	15.000 €
Rohrleitungen und Armaturen PW SBR	Rohrleitungen vom PW SBR zur MAP-ED	1	15.000 €/Einheit	15.000 €
Dosierung NaOH	Pumpen und Rohrleitungen, Lagerbehälter	1	30.000 €/Einheit	30.000 €
Dosierung MgO	Dosierschnecken, Rohrleitungen, Lagerbehälter	2	15.000 €/Einheit	30.000 €
MAP-SEPARATION (MAP-ED)				
MAP Separation mittels Beutelfilteranlage	Beutelfilteranlage (4 Filter zzgl. 1 Reserve)	5	2.500 €/Einheit	12.500 €
Rohrleitungen und Armaturen PW SBR	Rohrleitungen vom PW SBR zur MAP-ED	5	3.000 €/Einheit	15.000 €
Unvorhergesehenes	10% der Kosten der Maschinentechnik			46.750 €
Teilsumme Maschinentechnik				514.250 €
EMSR-Technik				
Ansatz: 10 % der Gesamtbaukosten (GK=E+M+B); (M+B=80% der GK)	in der Maschinentechnik sind EMSR Kosten enthalten			161.494 €
Teilsumme EMSR-Technik				161.494 €
Zusammenstellung der Investitionskosten				
Bautechnik				777.700 €
Maschinentechnik				514.250 €
EMSR-Technik				161.494 €
Summe der Investitionskosten				1.453.444 €

Tabelle 9.2: Jahreskostenabschätzung einer Anlagenkonfiguration zur Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser bei einer kommunalen Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 100.000 E

Bezeichnung	Spezifikation	Anzahl	Einheitspreis	Kosten
Ermittlung der Jahreskosten				
Betriebskosten				
Betriebsmittel				
Natronlauge	NaOH	11 Mg	200 €/Einheit	2.200 €/a
Magnesiumoxid	MgO	50 Mg	350 €/Einheit	17.500 €/a
Beutelfilter	je Monat 1 Satz pro Filter => 60 Stück pro Jahr	60	40 €/Einheit	2.400 €/a
Tuchfiltration	Ersatztücher, Stromverbrauch, Wartung (MECANA)	1	2.600 €/Einheit	2.600 €/a
Wasser		1	2.000 €/Einheit	2.000 €/a
Strom		1	5.000 €/Einheit	5.000 €/a
Personalkosten		0,25 PJ	45.000 €/Einheit	11.250 €/a
Summe der Betriebskosten				42.950 €/a
Ermittlung der Abschreibungen				
	Zinssatz	5 %		
Bautechnik	Nutzungszeitraum in Jahren	30 a		48.181 €/a
Maschinentechnik	Nutzungszeitraum in Jahren	10 a		63.426 €/a
EMSR-Technik	Nutzungszeitraum in Jahren	10 a		19.918 €/a
Summe der Abschreibungen				131.525 €/a
Summe der Jahreskosten (Abschreibung + Betriebskosten)				174.475 €/a
EW spezifische Kosten				1,74 €/E•a
Produkt spezifische Kosten				7,38 €/kg P eli.
Annahmen				
Anschlussgröße				100.000 E
Zulauf P EW Spezifisch				1,80 g P/(E•d)
Wirkungsgrad MAP Fällung				90,0%
Rückgewinnungspotential				40,0%
Menge P recycelt				23.652,00 kg P/a
Menge P recycelt EW spezifisch				0,24 kg P/(E•a)
spezifische Jahreskosten				

Als Ergebnis dieser sehr konservativen Kostenabschätzung sind Jahreskosten für die Phosphorrückgewinnung aus Schlammwasser in einer Größenordnung von 174.500 €/a zu erwarten. Dies entspricht ca. 1,75 €/ (E•a) oder 7,40 €/ kg P. Die Investitionskosten wurden mit ca. 1,4 Mio. € und die Betriebskosten mit 42.950 €/a abgeschätzt.

In dieser Kostenerhebung sind noch keine Erlöse aus dem Produktverkauf berücksichtigt. Derzeit ist es möglich, magnesiumhaltige Phosphatschlämme zu einem Preis von ca. 1 €/ kg P (100 €/ Mg MAP) an spezielle Düngemittelproduzenten zu verkaufen.

In Abhängigkeit der auf einer Kläranlage vorhandenen Verfahrenstechnik können die erforderlichen Investitionsmaßnahmen erhebliche Unterschiede aufweisen. Dies bezieht sich insbesondere auf das Eindickvolumen, auf das

Speichervolumen für Prozesswässer der Schlammbehandlung aber auch auf Flächen, die für die Aufstellung der Pumpen und weiteren Maschinen erforderlich sind. Je nach Auslastung und Bemessung dieser Anlagenteile können erhebliche Reserven vorhanden sein, die für ein P-Recycling genutzt werden können. Die Anlagen zur Feststoffseparation des Prozesswassers, zur MAP-Koagulation/ -Kristallisation und MAP-Separation müssen in der Regel neu errichtet werden. Beispielhaft sei hier angeführt, dass bei Vorhandensein von 50 % des erforderlichen Voreindickervolumens, einem Prozesswassertagespeicher und Freiflächen in Pumpenanlagen und Schaltanlagen eine Reduzierung der produktspezifischen Kosten von ca. 1,40 €/ kg P möglich ist.

9.3 Möglichkeiten der Innovationsförderung der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm oder Asche

Der Marktpreis für Phosphatdünger liegt bei ca. 1 €/kg P. Im Kapitel 9.2 wurde dargelegt, dass für die Rückgewinnung von Phosphor aus dem Prozesswasser der Schlammbehandlung mit Jahreskosten zu rechnen ist, die ca. 174.500 € pro Jahr bzw. 7,40 €/ kg P betragen.

Die Erlöse für den Verkauf eines derartigen MAP-Produktes an spezielle Düngemittelproduzenten können mit ca. 1 €/ kg P (100 €/ Mg MAP-Schlamm bei einem P-Gehalt von 10 %) angesetzt werden. Dies ergibt für das in Tabelle 9.2 angeführte Beispiel einen Gesamterlös von ca. 23.600 €/ a. Werden die Jahreskosten um die Verkaufserlöse reduziert, so ergeben sich Nettojahreskosten in Höhe von 150.900 €/ a.

Da die Verkaufserlöse nicht annähernd kostendeckend sind, müssen zusätzliche Fördermaßnahmen ergriffen werden, um Techniken zur Phosphorrückgewinnung zu etablieren. Ein Instrument zur Förderung des Baus derartiger Anlagen ist die Nutzung der Verrechnung mit der Abwasserabgabe. Die Formel zur Ermittlung der Abwasserabgabe für die als Beispiel dargestellte Kläranlage ist in Gleichung 9.1 dargestellt (WAGNER, W., 2005).

Gleichung 9.1:

$$AB = JSM \cdot \frac{0,07}{1,95583} \left(\frac{CSB}{50} \cdot f1 + \frac{N}{25} \cdot f2 + \frac{P}{3} \cdot f3 \right)$$

mit:

AB Abwasserabgabe [€/ a],

JSM Jahresschmutzwassermenge, bei 300 L/ (E•d) und 100.000 E = 10,95 Mio. m³/a,

CSB Überwachungswert CSB, Anlagen > 100.000 E mit 75 mg/ L,

N Überwachungswert N, Anlagen > 100.000 E mit 13 mg/ L,

P Überwachungswert P, Anlagen > 100.000 E mit 1 mg/ L,

f1, f2, f3 Faktor, der bei Einhaltung der Mindestanforderungen bei 0,5 liegt.

Unter Berücksichtigung der Ausbaugröße der Kläranlage ergibt sich eine Abwasserabgabe in Höhe von ca. 461.100 €/ a. Die Ermittlung nur des Phosphoranteils aus der Abwasserabgabe beträgt 65.300 €/ a.

Im Wesentlichen können zwei Förderansätze verfolgt werden:

- 1) Vollständige Förderung der Anlage, durch Verrechnung der Kosten für das Phosphorrecycling mit der Abwasserabgabe, d. h. die Abwasserabgabe reduziert sich auf 310.200 €/ a.

Für die Variante 1 bedeutet dies, dass das zusätzliche Phosphorrecycling keine Kostenerhöhung beim Anlagenbetreiber nach sich zieht.

- 2) Teilfinanzierung durch Reduzierung der Abwasserabgabe um den phosphorrelevanten Anteil von 65.300 €/ a, d. h. die spezifischen Herstellkosten werden um 2,76 €/ kg P vermindert.

Somit werden die Kosten nur teilweise durch eine Förderung gedeckt. Diese Vorgehensweise erscheint insbesondere dann sinnvoll, wenn sich die Jahreskosten für diese Techniken aufgrund des technischen Fortschrittes reduziert haben und/ oder die Kosten für Phosphatdünger bzw.

das Sekundärphosphatprodukt angestiegen sind. Werden mehrere großtechnische Anlagen gebaut und die Verfahren optimiert, so hat die Erfahrung bei der Einführung neuer Technologien gezeigt, dass die Investitionskosten um einen Betrag zwischen 20 und 40 % reduziert werden können und auch Betriebskosten deutlich sinken.

Betrachtet man das Rechenbeispiel aus Tabelle 9.2, so können durch eine Teilförderung die Nettokosten von ca. 6,40 €/ kg P (nach Verkaufserlösen) auf 3,65 €/ kg P reduziert werden. Für eine Kostendeckung für dieses Förderungsmodell müssten die Jahreskosten um die Hälfte gesenkt werden. Alternativ müsste der Weltmarktpreis für Phosphor bei Beibehaltung der abgeschätzten Jahreskosten um den Faktor 4,6 steigen.

Bei den hier durchgeführten Überlegungen blieben Zuschläge für Wagnis und Gewinn unberücksichtigt, da lediglich ein Eindruck vermittelt werden soll, in welcher Größenordnung Subventionen für ein Phosphorrecycling nötig sind, um diese Technik zu implementieren. Des Weiteren wurden die Auswirkungen (z. B. die Schwächung der ökologischen Lenkungswirkung der Abwasserabgabe) vernachlässigt, die bei einer Verrechnung derartiger Investitionen und Betriebskosten mit der Abwasserabgabe auftreten können.

Um gesicherte Aussagen über absolute Investitionen und Betriebskosten dieser Technologie zu erlangen, müssen Pilotanlagen errichtet werden. Auf Basis einer detaillierten Kostenerfassung und Erhebung der ökologischen Auswirkungen dieser Technologie kann eine erweiterte Kosten-Nutzen-Analyse erstellt werden. Das als Endergebnis vorliegende Kosten/ Nutzenverhältnis dient dann gegebenenfalls als Argumentationsgrundlage für eine mögliche Errichtung weiterer Anlagen zum Phosphorrecycling und zur finanziellen Förderung dieser Anlagen.

10 Zusammenfassung

Zentraler Gegenstand des FuE-Projektes „Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers Magnesiumammoniumphosphat – MAP aus Abwasser und Klärschlamm“ war die Entwicklung einer Verfahrenstechnik, die leicht in bestehende Abwasserreinigungsprozesse integriert werden kann, um Phosphor gezielt zurückzugewinnen. In der begleitenden Schwerpunktstudie erfolgte dazu eine Bestandsaufnahme und Bewertung der zurzeit angewandten Verfahren zur P-Elimination auf deutschen Kläranlagen und der Nachfällung an Binnengewässern sowie eine Zusammenstellung der bekannten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor im Abwasserbereich.

TEIL A: Stand der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen

Der Einsatz einer Phosphorrückgewinnung auf Kläranlagen stellt u. U. weit reichende Anforderungen an die eingesetzten Verfahrenstechniken im Abwasserreinigungsprozess und insbesondere an die Art der Phosphorelimination. Vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen wurden daher in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt (UBA) in einer bundesweiten Erhebung die derzeit eingesetzten Verfahren zur Phosphorelimination auf Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von größer 100.000 E sowie die Möglichkeiten der Umstellung auf andere Verfahren abgefragt. Die Untersuchung wurde auf die großen Kläranlagen ausgerichtet, da vorangegangene Studien aufgezeigt haben, dass eine Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm derzeit zumeist erst ab ca. 100.000 E wirtschaftlich sinnvoll wird (PINNEKAMP et al., 2004).

Für die Integration von entsprechenden Rückgewinnungsverfahren ist vor allem der Betrieb einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Haupt- bzw. Nebenstrom sowie einer Kombination Bio-P mit Nachfällung oder Bio-P mit Flockungsfiltration ein ausschlaggebendes Kriterium. Die Auswertung hat ergeben, dass von den 182 erfassten Kläranlagen diesbezüglich derzeit 24 Anlagen mit einer Gesamtausbaugröße von 6.781.000 E direkt für ein

Phosphorrecycling geeignet sind. Unter der Annahme von 1,6 g P/(E•d) als durchschnittliche einwohnerwertspezifische Phosphorfracht können durch ein Phosphor-Recycling aus den Schlammwässern 1.584 Mg P/a und bei Durchführung einer Nachfällung 1.663 Mg P/a zurück gewonnen werden. Die Umfrage hat außerdem ergeben, dass weitere 103 Kläranlagen ohne bauliche Änderungen auf ein für eine Phosphorrückgewinnung geeignetes Phosphoreliminationsverfahren umgestellt werden können. Die so zur Verfügung stehenden Einwohnerwerte von 38,84 Mio. E ermöglichen, ca. 9.000 Mg P/a an Sekundärphosphaten aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung zu recyceln, die den Düngemiteleinsatz (0,122 Mio. Mg P für das Jahr 2003/ 2004) um ca. 7,4 % reduzieren. Bei einer Nachfällung, die auf eine Phosphorrückgewinnung ausgerichtet ist, können ca. 9.500 Mg P/a und somit 7,8 % der verwendeten Düngemittel durch Sekundärphosphate substituiert werden. Eine Abschätzung des Potentials an Sekundärphosphaten auch für die nicht in der Umfrage erfassten Kläranlagen ergibt für ganz Deutschland ein Substitutionspotential von über 10 %. Hierfür müssen zwar ggf. betriebliche und verfahrenstechnische Änderungen des Abwasserreinigungsprozesses durchgeführt werden, allerdings sind keine Veränderungen baulicher Art notwendig.

TEIL B: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche

Die einzelnen Verfahrensstufen der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung weisen an mehreren Stellen die Möglichkeit der Integration bzw. Nachschaltung von Anlagen zur Phosphorrückgewinnung auf. Es stehen dabei grundsätzlich vier Einsatzstellen zur Verfügung: Rückgewinnung im Kläranlagenablauf, aus den Schlammwässern, aus entwässertem Klärschlamm und aus der Klärschlammasche. Dabei existieren für jeden Stoffstrom unterschiedliche Verfahren, von denen bislang jedoch nur vier großtechnisch umgesetzt worden sind – das Kristallisations-, das Seaborne-, das Phostrip-Verfahren und das Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen der Firma ASH DEC Umwelt AG, die am Standort Eferding

beabsichtigen, ab Mitte 2007 ca. 18.000 Mg Mehrnährstoffdünger herzustellen. Zukünftig werden wahrscheinlich auch die Berliner Wasserbetriebe auf der Kläranlage Waßmannsdorf aus Faulschlamm großtechnisch MAP gewinnen. Alle anderen Verfahren wurden lediglich im labor- und halbtechnischen Maßstab erprobt und bedürfen noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeit. Ein Großteil der Verfahren zeichnet sich durch eine komplexe und somit aufwändige Verfahrenstechnik aus, die häufig als zusätzliche Verfahrensstufe vollständig neu zu errichten ist (z. B. P-Rückgewinnung aus Faulschlamm oder das Kemicond-Verfahren mit Phosphorrückgewinnung). Ein komplexer und hoher Aufwand bedeutet auch eine hohe Anforderung an das Betriebspersonal. Auch der Bedarf an Chemikalien zur Rückgewinnung des Phosphors ist bei einigen Verfahren (z. B. KREPRO-Prozess, Kemicond-Verfahren mit Phosphorrückgewinnung, Seaborne-Verfahren) als sehr hoch einzuordnen. Ein Großteil der Verfahren erzeugt Produkte, die sowohl der Phosphorindustrie angedient als auch direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden können oder dies zumindest nach Angaben der Entwickler können sollen. Hinsichtlich der Pflanzenverfügbarkeit der Sekundärphosphate sind hier häufig noch Antworten zu geben (z. B. SEPHOS).

Die Abschätzung des Recyclingpotentials hat ergeben, dass die Vielzahl der Möglichkeiten des Phosphor-Recyclings im Abwasser, Klärschlamm und in der Asche ein theoretisches Substitutionspotential von 17 % bis 40 % bezogen auf den bundesweiten Düngemittleinsatz 2003/ 2004 aufweisen.

TEIL C: Fällung von Phosphor an Binnengewässern

Im Hinblick auf die Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie an die Gewässerqualität von Binnengewässern stellt die anthropogen bedingte Eutrophierung für Seen das wichtigste, für Fließgewässer nach Strukturveränderungen das zweitwichtigste Problem dar. Hauptursache für die Eutrophierung eines Gewässers kann der Eintrag von Phosphorverbindungen aus unterschiedlichen Quellen sein. Zur Reduzierung der Phosphorkonzentration und zur Überführung des Gewässers in seinen ursprünglichen „potentiell natürlichen Zustand“

können unterschiedliche Maßnahmen ergriffen werden, die unter dem Begriff Seentherapie zusammengefasst werden. Die Sanierung eines Gewässers, die darauf abzielt, den Nährstoffeintrag aus dem Seeinzugsgebiet zu reduzieren, sollte dabei als erste Maßnahme ergriffen werden. Restaurierende Maßnahmen greifen in seeinterne Prozesse ein und können erst erfolgreich sein, wenn die Nährstoffeinträge aus dem Seeinzugsgebiet gegenüber der seeinternen Nachlieferung kryptomer sind. Eine restaurierende Maßnahme stellt die chemische Phosphorelimination dar, die sowohl stationär, beispielhaft sei die Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel genannt, als auch mobil, wie z. B. in einer mobilen Phosphateliminierungsanlage am Kleinen Seddiner See, durchgeführt werden kann. Beide Verfahren führten zu einer deutlichen Reduzierung der Phosphorkonzentration im Gewässer.

TEIL D: Versuchsergebnisse und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Im Rahmen des F+E-Projektes galt es zu untersuchen, inwieweit ausgewählte Verfahren zur Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung einsetzbar und in bestehende Prozesse integrierbar sind.

Untersucht wurden die Rahmenbedingungen zum Betrieb und die Leistungsfähigkeit dieser Anlagen. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich abschließend wie folgt für die einzelnen Verfahren zusammenfassen:

- Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen von Kläranlagen mit ausschließlicher biologischer Phosphorelimination

Die Untersuchungen wurden im Labormaßstab durchgeführt. Ziel war es, mittels heißen Wassers die Phosphorverbindungen aus der Asche heraus zu lösen. Es hat sich gezeigt, dass eine Rücklösung von Phosphor aus der Asche ohne Einsatz weiterer Chemikalien nicht möglich war.

- Biologische Phosphorelimination und Phosphorrückgewinnung im Nebenstrom

Die verfahrenstechnischen Untersuchungen wurden an einer Anlage im Technikumsmaßstab durchgeführt, die eine Membranfiltration anstelle einer konventionellen Nachklärung beinhaltet. Das Phosphor-Recycling erfolgte durch eine Phosphatfällung mit Magnesiumoxid. Ziel der Untersuchungen war es, durch eine Phosphorelimination im Nebenstrom sowohl den Überwachungswert einer Kläranlage einzuhalten und gleichzeitig eine große Menge der im Schlamm gebundenen Phosphate rückzulösen und über eine Fällung bzw. Kristallisation einer Verwertung zuzuführen. Ein kontinuierlicher Betrieb der Technikumsanlage wurde durch zahlreiche Störungen unterbrochen, die prozessbegründet waren. Diese Betriebsprobleme haben gezeigt, dass diese Technik sehr anfällig und betreuungsintensiv ist. Die geforderten Einleitgrenzwerte für den Kläranlagenablauf können nicht immer sicher eingehalten werden. Hinzu kommt, dass die Rückgewinnungspotentiale im Vergleich zu den dafür erforderlichen Aufwendungen eher gering sind.

- Nachfällung im Ablauf einer Membranbelebungsanlage

Zur Untersuchung einer Nachfällung zur Phosphorelimination bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung wurde im halbtechnischen Maßstab eine Membranbelebungsanlage betrieben, in der keine vermehrte biologische und keine chemische Phosphorelimination erfolgte. Die Phosphorelimination sollte ausschließlich in der Nachfällungsstufe als separater Phosphatschlamm erfolgen. Von den untersuchten Fällmitteln hat sich insbesondere Magnesiumoxid bewährt, mit dem neben einer guten Ablaufqualität auch ein hoher Rückgewinnungsgrad erreicht werden konnte. Die strengen Überwachungswerte der Größenklasse 5 konnten nicht immer eingehalten werden, jedoch sind gesichert Ablaufkonzentrationen $< 2 \text{ mg P/L}$ erreichbar. Die Installation einer Nachfällungsstufe nach einer Membranbelebungsanlage hat den Vorteil, dass keine Schlammpartikel im Fällschlamm enthalten sind und dieser somit eine hohe Reinheit bzgl. organischer Verschmutzungen aufweist.

- Biologische Phosphorelimination im Hauptstrom in Verbindung mit einer MAP-Kristallisation (PRISA-Verfahren)

Die Versuchskläranlage konnte die geforderten Einleitgrenzwerte mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination weitgehend einhalten. Durch einfache verfahrenstechnische Maßnahmen und betriebliche Umstellungen lassen sich aus dem Bio-P-Überschussschlamm nennenswerte Phosphatphosphormengen zurücklösen. Weitere Nährstofffrachten resultieren aus der statischen und maschinellen Faulschlammentwässerung und ermöglichen eine Phosphorrückgewinnung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) durch Zugabe von Magnesiumoxid.

Für die MAP-Kristallisation wurden optimale Betriebsparameter ermittelt, die einen Phosphorrückgewinnungsgrad von > 90 % bezogen auf den Zulauf zu dieser Verfahrensstufe ermöglichen. Unter günstigen Voraussetzungen können so bis zu 40 % des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf zurück gewonnen werden. Die organischen und anorganischen Verunreinigungen des MAP sind gering, liegen teils um mehrere Größenordnungen unter durchschnittlichen Klärschlammbelastungen und halten gültige sowie in Diskussion befindliche Grenzwerte für eine Verwertung in der Landwirtschaft ein.

Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde für das PRISA-Verfahren ein verfahrenstechnisches Konzept aufgestellt und für eine Kläranlage mit einer Ausbaugröße von > 100.000 E bemessen. Anschließend wurden die Investitions- und Betriebskosten abgeschätzt sowie die Jahreskosten ermittelt. Diese betragen 1,75 €/ (E·a), was einem Produktpreis von 7,40 €/ kg P entspricht.

Bislang sind nur sehr niedrige Erlöse für den Verkauf des erzeugten MAP-Produktes in der Größenordnung von 100 €/ Mg Produkt bzw. 1 €/ kg P erzielbar. Ein kostendeckendes Phosphorrecycling ist damit ohne finanzielle Förderung derzeit nicht möglich. Eine Förderung könnte z. B. durch die vollständige Verrechnung der Mehraufwendungen für die Phosphorrückgewinnung mit der Abwasserabgabe erfolgen. Es ist zu erwarten, dass zum

einen der Weltmarktpreis der Phosphaterze aufgrund geringer werdender hochwertiger Ressourcen und aufgrund eines wachsenden Verbrauches an Phosphor steigen wird. Die für ein Phosphorrecycling erforderliche Technik ist neu, und über weitergehende Innovationen und Optimierungen sind deutliche Reduzierungen der Investitionen möglich, so dass dieses Verfahren zukünftig mit einer Teilförderung in Höhe des Anteils des Parameters Phosphor an der Abwasserabgabe kostendeckend betrieben werden könnte.

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*. Hrsg.: ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Hennef.
- AbfKlärV (2003): *Klärschlammverordnung (AbfKlärV)* vom 15.4.1992, BGBl. I Nr. 21 vom 28.04.1992, S. 912, zuletzt geändert am 26.11.2003 durch § 11 Abs. 2 der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV), BGBl. I Nr. 57 vom 4.12.2003, S. 2373.
- AbwV (2004): *Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer*. In der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Juni 2004 (zuletzt geändert am 14. Oktober 2004).
- ASH DEC (2006): *Prozessbeschreibung*. URL: www.ashdec.com (3.10.2006)
- ATV (1997): *ATV-Handbuch: Mechanische Abwasserreinigung*. 4. Auflage, Verlag Ernst und Sohn, Berlin.
- BADEGEWÄSSERRICHTLINIE (2003): *Richtlinie des Rates über die Qualität der Badegewässer* vom 8. Dezember 1975 (zuletzt geändert am 14. April 2003).
- BANNICK, C. G. et al. (2001): *Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden*. UBA-Texte 59/01, 2001, ISSN 0722-186X.
- BANNICK, C. G.; FRANZIUS, V.; HAHN, J.; KESSLER, H.; MARKARD, C.; PENNING, J.; VOGEL, I. (2006): *Zum Stand der fachlichen Weiterent-*

wicklung des Konzeptes „Gute Qualität und sichere Erträge“. Müll und Abfall 3 (38), 134-140.

BARTL, J., ELSTER, B. (1992): *Phostrip-Verfahren zur Phosphatelimination in Darmstadt-Eberstadt*. In: awt – Abwassertechnik, Heft 1/ 1992.

BEHRENDT, H.; BACH, M.; OPITZ, D.; PAGENKOPF, W.-G.; SCHOLZ, G.; WENDLAND, F. (2003): *Internationale Harmonisierung der Quantifizierung von Nährstoffeinträgen aus diffusen und punktuellen Quellen in die Oberflächengewässer Deutschlands*. UBA-Texte 82/03. Hrsg.: Umweltbundesamt.

BENDLER, D. (2004): *Kläranlage Stockholm – Käppala investiert in Kemira's Kemicond-Verfahren*. In: Der Kemwaterspiegel 2004, S. 8 und 9.

BERLINER WASSERBETRIEBE (2006): *Oberflächenwasseraufbereitungsanlage Tegel*. URL: www.bwb.de (04.01.2006).

BLANK, R. (1996): *Beiträge zur Eliminierung und Rückgewinnung von Ammoniumstickstoff aus Abwasser*. Dissertation, TU Dresden.

BLONDZIK, K.; BUNZEL, K.; CLAUSSEN, U.; GLUSCHKE, M.; HEIDEMEIER, J.; HERATA, H.; IRMER, U.; KLETT, G.; KOCH, D.; KÜNITZER, A.; MOHAUPT, V.; NAUMANN, S.; RECHENBERG, B.; SCHILLING, P.; WOLTER, R.; REISE, K. (2006): *Umweltpolitik – Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil 2: Gewässergüte*. Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz- und Reaktorsicherheit (BMU) Referat Öffentlichkeitsarbeit. Druck: Bonifatius, Paderborn.

BMU (1999): *Neue Europäische Wasserrahmenrichtlinie*. Aus: Umwelt Nr. 5/1999.

BMU/ BMVEL (2002): *Gute Qualität und sichere Erträge – Vorschlag zur Begrenzung des Eintrags von Schadstoffen bei der Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen*.

- BMVEL Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (2003): *Statistisches Jahrbuch 2003*.
- BRETT, S.; GUY, J.; MORSE, G.K.; LESTER, J.N. (1997): *Phosphorus removal and recovery technologies*. London.
- BUCKSTEEG, K.; ORLAMÜNDE, S. (2000): *Stand und zukünftige abwassertechnische Reinhaltemaßnahmen an bayerischen Seen*. In: *Seen – Gewässerschutz, Nutzungen und Zielkonflikte*. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft – Institut für Wasserforschung. München, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, Wien.
- 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.
- BULTMANN, H. (1992): *Phosphate und Phosphatersatzstoffe: biologisch-chemische und ökologisch-toxikologische Aspekte*. EP (1992) Nr. 12, S. 880-885.
- BURGER, CH., GRABE, J., RAKELMANN, U. (1995): *Materialuntersuchungen an Klärschlammaschen*. In: *GEOTECHNIK* (1995), Nr. 19, S. 162-170.
- CAMPELL, N. A. (1997): *Biologie*. Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- 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 Klärschlammasche*. In: *Rückgewinnung von Phosphor in der*

Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin.

CORNEL, P.; SCHAUM, C. (2005): *Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm*. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung - Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184. 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium 13.10.2005.: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München.

DAMANN (2006): mündliche Auskunft. Enviplan Ingenieurgesellschaft mbH.

DONNERT, D. (2001): *Phosphat: Elimination und Rückgewinnung aus Abwasser und Rückhaltung in Sedimenten*. In: Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt – Nachrichten, Jahrgang 33, 1/2001.

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.

DüMV (2003): *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln* vom 26.11.2003, BGBl. I Nr. 57 vom 04.12.2003 S. 2373), zuletzt geändert durch § 1 der Ersten Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung, BGBl. I Nr. 57 vom 09.11.2004 S. 2767.

DWA ARBEITSGRUPPE AK-1.1 (2003): *Phosphorrückgewinnung*. In: KA Abwasser Abfall 50 (2003) Nr. 6, S.805-814.

DWA-ARBEITSGRUPPE AK-1.1 (2003): *Phosphorrückgewinnung*. In: KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6, S. 805 – 814.

EU (2000): *Working Document on sludge – 3rd draft*. Brüssel, 27. April 2000.

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

- EU-WRRL (2006): *Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik vom 23. Oktober 2000 (zuletzt geändert am 15. Februar 2006).*
- FITSCHEN, T. (2002): *Pelicon – Externe Phosphat-Elimination zur Restaurierung eutropher Gewässer.* In: *wlb – Wasser, Luft und Boden* (9) September 2002.
- FOCON[®]-Ingenieurgesellschaft für Umwelttechnologie- und Forschungsconsulting mbH (1991): *Neue Technologien der Phosphatentfernung aus Abwässern.* Hrsg.: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung (PtWT): im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie.
- GETHKE, K; HERBST, H.; MONTAG, D.; KÖSTER, J. (2005): *Abwasserbehandlung – Phosphorressource von Morgen?* Workshop der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphor-Rückgewinnung“ am 28.10.2004 in Weimar. In: *KA Abwasser, Abfall 2005* (52) Nr. 5, S. 500 – 505.
- GIESEN, A. (2005): *Crystallisation Process Enables Environmental Friendly Phosphate Removal at Low Costs.* URL: www.nhm.ac.uk (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.
- GÜNTHER, L. (2006): *Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der KA Gifhorn.* Mündliche Auskunft.

- HAHN, H. H. (1997): *Klärschlammverwertung - Gestern, Heute und Morgen*. Aus: Neue Trends bei der Behandlung und Entsorgung kommunaler und industrieller Klärschlämme, Schriftenreihe WAR Bd. 101, S. 31-54, Darmstadt.
- HANßEN, H. (2005): *Techniken und Perspektiven der (Mit-)Verbrennung von Klärschlamm*; Vortrag auf den DWA-Klärschlammtagen, 04.-06. April 2005 in Würzburg.
- 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.
- HEINZMANN, B.; SARFERT, F.; STENGEL, A. (1991): *Die Phosphateliminationsanlage Tegel in Berlin*. In: gwf – Wasser/ Abwasser 132. Jahrgang (1991) Nr. 12. S. 674 – 685.: Verlag Oldenbourg, München.
- HERBST, H.; MONTAG, D.; PINNEKAMP, J. (2005): *Möglichkeiten der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm*. 17. Fortbildungskurs Abwasserwirtschaft, 8.9.2005, TU-Hamburg-Harburg.
- HULTMANN, B.; LEVLIN, E.; MOSSAKOWSKA, A.; STARK, K.: *Effects of wastewater treatment technology on phosphorous recovery from sludge and ashes*. Second International Conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes. Noordwijkerhout, Holland, 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. (1995): *Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung*. Schriftenreihe WAR, Band 87, Darmstadt, 1995.

JARDIN, N. (2003): *Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung*. 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): *Kemira 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, Holland, 12. – 13. März 2001.

KLEY, G.; ADAM, C.; BRENNEIS, R.; PEPLINSKI, B. (2005a): *Reduzierung des Schwermetallanteils in Klärschlammaschen als Voraussetzung für deren Einsatz als Düngemittelrohstoff*. VDI-Seminar „Klärschlamm, Tiermehl, Altholz, Biogene Abfälle“, Hannover, 24. – 25. Februar 2005.

KLEY, G.; ADAM, C.; BRENNEIS, R.; SIMON, F.-G. (2005b): *Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern – das EU-Projekt SUSAN*. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm. Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik am 12./13. November 2005. Hrsg.: Verein zu Förderung des Institutes Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Industrielle Stoff-

kreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt e.V..

KLOEPFER, M. (1994): *Zur Geschichte des deutschen Umweltrechts.*: Verlag Duncker und Humboldt, Berlin.

KLOPP, R.; ESCHKE, H.-D. (2003): *Die Belastung von Klärschlamm mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung.* In: KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6, S. 746-754.

KNOPP, G.-M. (1997): *Die 6. Novelle zum Wasserhaushaltsgesetz – Rückblick und Ausblick.* Aus: Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft der TU München, Nr. 133.

KRATZ, S. (2004): *Uran in Düngemitteln.* Vortrag auf dem Statusseminar „Uran – Umwelt – Unbehagen“, Braunschweig, 12. Oktober 2004.

KREPRO (2002): *KEMIRA KEMWATER „KREPRO Kemwater recycling process“.* Firmenprospekt.

KRUMM, E. (1991): *Phosphatabscheidung durch Magnetseparation.* In: WLB Wasser, Luft, Boden; 1991; Nr. 4 Seite 48f.

LAWA (2005): *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien).* Hrsg.: Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), 7. Auflage, Berlin, 2005.

LEHMKUHL, J.; NIKESCH, U. (1990): *Phosphoreliminierung durch alkalische Tonerde-Lösung – Theorien, Erkenntnisse, Betriebsergebnisse.* In: Korrespondenz Abwasser 37 (1990) Nr. 1, S. 45 – 53.

LOLL, U., GLASENAPP, J. (2003): *Aktuelle Schlamm-mengen bei der Planung von Schlammbehandlungsanlagen und Entsorgungskapazitäten.* DWA-Klärschlamm-tage, Würzburg, 5.-7.05.2003.

- M 606 (Merkblatt DWA-M 606) (2005): *Maßnahmen der Seentherapie (Entwurf)*. Hrsg.: DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.: Bonner Universitäts-Buchdruckerei, Bonn.
- MABERLY, S.; CARVALHO, L.; FISHER, J.; MAY, L.; REYNOLDS, B.; THEOBALD, M.; SUTTON, M.; DEFEW, L. (2004): *Deriving practical guidance on the importance of nitrogen in freshwater eutrophication*. Report to the Scottish Executive.
- MAIER, W.; WEIDELNER, A.; KRAMPE, J.; ROTT, U. (2005): *Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)*. Schlussbericht: Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse. März 2005.
- MATSCHÉ, N. (1989): *Phosphorentfernung*. In: Wiener Mitteilungen Wasser Abwasser Gewässer; Band 81. Wien.
- MATSUO, Y. (1996): *Release of phosphorus from ash produces by incinerating waste activated sludge*. Water Science and Technology, Vol. 34, No 1-2, pp. 407-415, IWA 1996.
- MEADOWS, D. L.; MEADOWS, D.; RANDERS, J. (2006): *Grenzen des Wachstums – Das 30-Jahre-Update*. Hirzel Verlag, Stuttgart.
- MEADOWS, D. L.; MEADOWS, D.; ZAHN, E.; MILLING, P. (1972): *Die Grenzen des Wachstums – Berichte des Club of Rome zur Lage der Menschheit*. Deutsche-Verlags-Anstalt, München.
- MEESTERS, R. J. W.; SCHRÖDER, H.F. (2002): *Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge*. In: Analytical Chemistry, Vol. 74, No. 14, 2002, S. 3566-3574.
- MONTAG, D., PINNEKAMP, J., DITTRICH, C., HEIL, G. (2005): *Wertstoffe zurück gewinnen – Phosphor aus Klärschlammaschen*. wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik 10/2005, S. S 27 – S 32.

- 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 (2004a): *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen*. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalens.: Greiserdruck GmbH & Co. KG, Rastatt.
- MUNLV (2004b): *Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen – Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlammen aus der kommunalen Abwasserbehandlung*. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalens.: Greiserdruck GmbH & Co. KG, Rastatt.
- N.N. (2006): Luftbild des Tegeler Sees. URL: www.berlin.de (07.02.2006).
- N.N. (2006a): *Ätzen mit Eisen-(III)-chlorid*. <http://www.aetzen.de/text/saeuren-zum-aetzen/eisen-iii-chlorid.html>, Zugriff: 22.02.2006.
- N.N. (2006b): *Das Schadstofflexikon*. www.dscweb.de (22.02.2006).
- NALVA Umwelttechnik GmbH (1992): *Konzeption zur Prozesswasser-Reinigung*. Stuttgart.
- PHöchstMengV (1980): Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln vom 4.6.1980. BGBl. I 1980, S. 664.
- PINNEKAMP, J. (2003): *Phosphor und Siedlungswasserwirtschaft*. In: Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 190. 36. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 2003 in Aachen. Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. M. Dohmann, Aachen.
- PINNEKAMP, J.; GETHKE, K.; MONTAG, D. (2005): *Stand der Phosphor-rückgewinnung*. In: Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 9.3.-11.3.2005 in Aachen.

- PINNEKAMP, J.; GETHKE, K.; HERBST, H.; MONTAG, D. (2006): *Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm*; Ergebnisse aus dem FuE-Projekt gefördert durch das MUNLV NRW, AZ IV-9-042 423, unveröffentlicht.
- PINNEKAMP, J.; HERBST, H.; GETHKE, K.; MONTAG, D. (2004): *Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Machbarkeit in NRW und Untersuchungen zu zentralen und dezentralen Verfahren*. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, unveröffentlicht.
- PINNEKAMP, J.; HERBST, H.; GETHKE, K.; MONTAG, D. (2004a): *Potentiale zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm in NRW*. Studie zum Abschlussbericht „Phosphor-Rückgewinnung 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, unveröffentlicht.
- POLL (2004): *Datenblatt zu den Fällmitteln Natra[®]-7 und Pollfloc[®]-AFS 80*. Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH, Selm, 2004.
- POLL (2005): *Datenblatt zum Fällmittel Magnesiumoxid 95*. Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH, Selm, 2005.
- POLYPLAN (2006): Eichbaumsee, Phosphatfällung (Referenzen). URL: www.polyplan-gmbh.de (10.01.2006).
- 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.
- RHEINHEIMER, G. (1991): *Mikrobiologie der Gewässer*. 5. überarbeitete Auflage. Jena: Gustav Fischer Verlag.
- RHEINKALK (2005): *Datenblatt zum Fällmittel Weißkalkhydrat*. Rheinkalk GmbH, Wülfrath, 2005.
- 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.
- RÖMER, W. (2005): *Eignung verschiedener anorganischer Phosphorverbindungen zur Ernährung von Pflanzen – Literaturbefunde*. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung - Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184. 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium 13.10.2005.: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München.
- RÖMER, W. (2006): *Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger*. In: KA – Abwasser, Abfall 2006 (53) Nr. 5, Seite 483 – 489.
- RÖMER, W.; SAMIE, I. F. (2002): *Eisenreiche Klärschlämme sind für das P-Recycling im Ackerbau ungeeignet*. In: Wasser & Boden 54/6 (2002) S. 28-32.
- SANZ CHAVEZ, J. P. (1999): *Einsatz kontinuierlich betriebener Filter zur Behandlung kommunaler Abwässer*. Aus: Gewässerschutz Wasser Abwasser, Schriftenreihe ISA der RWTH Aachen Nr. 170.
- SCHAUM, C. (2004): Vortrag auf dem Workshop der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung am 28.10.2004 in Weimar; unveröffentlicht.

- 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.; YAWARI, T. (1988): *Versuche mit dem Verfahren der Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus verschiedenen Abwässern*. In: *Vom Wasser*, 71 (1988), S. 41-54.
- SCHULZE-RETTMER, R.; SCHÜLINGKAMP, E.; BLANK, R. (1993): *Mit dem MAP-Verfahren zur kompletten Aufarbeitung von Gülle*. 1. BMFT-Statusseminar „Umweltverträgliche Güllaufbereitung und -verwertung“ – 13. bis 15. Juni 1993, Surwold-Börgermoor.
- SEYHAN, D. (2006): *Development of a method for the regional management and long-term use of non-renewable resources: The case study for the essential resource phosphorus*. Dissertation an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen.
- SIMON, H. (2001): *Erfahrungen mit der Aufbereitung von organischen Reststoffen mit dem Seaborne-Verfahren*. Bio- und Restabfallbehandlung. V. Witzenhausen.
- SIMONS, J., CLEMENS, J. (2006): *Düngungseigenschaften verschiedener Fraktionen aus der Abwasserbehandlung*. In: *Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft – Nutzen und Risiken*. KTBL-Vortragstagung vom 19. bis 20. April 2006 in Osnabrück. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt.: Druckerei Lokay, Reinheim.
- SPIEKER, J. (2002): *Technologie – Einsatz bei Seentherapien – Entwicklung, Stand, Perspektiven*. In: *Wasser & Boden* 54/9 (2002) S. 5 – 13.
- STAATLICHES AMT FÜR UMWELT UND NATUR NEUBRANDENBURG (2006): *Einschätzung der Restaurierungsmaßnahme Phosphatfällung im Großen Weißen See*. URL: www.mv-regierung.de (14.02.2006).

- STATISTISCHES BUNDESAMT (2003): *Umwelt, Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung (Stand 2001)*. In Fachserie 19 Reihe 2.1, Wiesbaden 2003.
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2004): *Absatz von Phosphatdüngern stark rückläufig*. Pressemitteilung vom 14. Oktober 2004.
- 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.
- UIT UMWELT- UND INDUSTRIELLE TECHNIK (2006): *Produktinformation zum Pelicon-Verfahren*. URL: www.seentherapie.de (20.01.2006).
- VESTERAGER, N. O. (2003): *Erfahrungen zur Phosphor-Rückgewinnung 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.
- VO Nr. 648/2004/EG: *Verordnung (EG) Nr. 648/2004 des Europäischen Parlamentes und des Rates über Detergenzien* vom 31.3.2004 (Abl. EU vom 8.4.2004 Nr. L 104 S.1), zuletzt geändert am 20.6.2006.
- WAGNER, M. (2004): Vortrag auf dem Workshop der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphor-Rückgewinnung“ am 28.10.2004 in Weimar; unveröffentlicht.
- WAGNER, M. (2005): *Rohphosphat – Verfügbarkeit und Verbrauch*. 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 2005 in Aachen. In: Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser Nr. 198. Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Aachen.
- WAGNER, W. (2005): *Abwassertechnik und Gewässerschutz*. 18. Aktualisierung, November 2005, C. F. Müller-Verlag, Heidelberg.

- WASSERWIRTSCHAFTSAMT MÜNCHEN (2006): Wesslinger See (Seenportraits). URL: www.wasserwirtschaftsamt-muenchen.de (07.2.2006).
- WAVE (2003): *Studie zum Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg – Möglichkeiten und Grenzen*. Schlussbericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Stuttgart 2003.
- WEIDELENER, 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.: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München.
- WEIDELENER, A.; KRAMPE, J. (2004): *Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP*. Kleiner Phosphorworkshop in Weimar 05.-06.07.2004.
- WETZ, N. (2002): *Fällung von MAP*. Diplomarbeit, FH Aachen.
- WHG (2005): *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (WHG)* in der Fassung der Bekanntmachung vom 19. August 2002 (zuletzt geändert am 25. Juni 2005).
- WIEBUSCH, B.; SEYFRIED, C.F. (1998): *Klärschlammaschen als Produkt der Abwasserreinigung*. BMBF Statusseminar 1998 „Stoffliche Verwertung von Klärschlammaschen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff“; Veröffentlichung ISAH, Heft 107, Hannover.
- WRMG (1975): Gesetz über die Umweltverträglichkeit von Wasch- und Reinigungsmitteln (Wasch- und Reinigungsmittelgesetz – WRMG) vom 20. August 1975, zuletzt geändert durch Art. 127 V vom 25.11.2003.

ZENON (2006): *ZeeWeed® 500 Verfahrensübersicht*. URL:
<http://www.zenon.com/lang/Deutsch/produkte/membrantechnologie/ZeeWeed500/verfahrensubersicht.shtml> (14.02.2006).

Anhang 1

11 Versuchsparemeter und –ergebnisse der Phosphatfällung

Phosphorrückgewinnung in Verbindung mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom

		Zulauf KA				Deni.	Nitri.	Ablauf KA			Vorstripper		Hauptstripper		Ablauf Phostrip	
		PO4-P	Pges	NH4-N	Nges	PO4-P	PO4-P	PO4-P	NH4-N	NO3-N	PO4-P	NO3-N	PO4-P	NO3-N	PO4-P	NH4-N
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Phase 1 VT 83-125	Mittelwert	8,07	11,74	38,62	71,90	9,47	6,21	2,94	1,35	5,74	3,59		5,59		7,76	
	Median	8,00	11,42	39,80	74,80	9,50	5,27	2,28	0,74	5,59	3,63		5,53		4,63	
	Minimum	4,92	7,20	20,20	36,50	0,11	0,06	0,39	0,04	3,03	0,07		0,14		1,35	
	Maximum	11,54	26,00	62,60	103,60	25,30	16,50	6,20	12,00	10,90	10,60		16,50		39,36	
Phase 2 VT 126-172	Mittelwert	8,59	11,99	36,85	75,99	6,11	3,72	3,91	0,60	8,57	4,39	4,65	10,91	0,25	11,46	0,70
	Median	8,48	11,00	40,60	68,70	6,21	3,68	3,91	0,47	9,21	4,48	4,55	9,75	0,26	9,95	0,71
	Minimum	1,23	2,60	4,32	13,30	2,37	0,40	0,63	0,08	1,29	0,52	0,45	4,29	0,10	5,39	0,10
	Maximum	27,60	36,40	54,70	204,00	11,90	6,16	7,08	1,95	12,50	13,90	8,35	22,40	0,36	24,90	1,63
Phase 3a VT 173-188	Mittelwert	6,28	9,61	32,35	59,87	5,74	1,55	2,20	1,05	10,38	1,73	4,03	23,87	0,23	25,65	1,31
	Median	6,33	10,12	31,70	54,60	5,05	1,19	1,99	1,07	9,87	1,96	3,71	25,30	0,23	24,85	1,29
	Minimum	3,00	4,72	15,90	26,20	3,09	0,23	0,61	0,71	7,74	0,43	0,41	15,60	0,19	17,00	1,04
	Maximum	9,60	13,20	59,00	137,00	10,40	3,20	4,37	1,32	15,30	2,40	7,41	29,20	0,27	35,40	1,65
Phase 3c VT 215-257	Mittelwert	7,10	10,77	34,05	62,54	8,89	1,61	2,01	1,14	12,98	2,56	5,22	17,84	0,28	19,86	3,79
	Median	6,90	11,02	34,10	60,80	5,67	0,87	1,74	1,10	11,40	0,80	2,71	18,42	0,28	19,53	2,54
	Minimum	3,94	6,20	16,80	33,40	4,01	0,07	0,40	0,94	7,87	0,00	0,17	5,60	0,13	5,69	1,59
	Maximum	15,90	20,80	70,60	105,00	23,30	5,19	4,86	1,44	35,70	18,80	34,30	30,20	0,41	39,60	12,90

Anhang 2

12 Klärschlammaufbereitung mit Nährstoffrückgewinnung auf der Kläranlage Gifhorn

12.1 Erfahrungen mit der MAP-Gewinnung aus Klärschlamm nach dem modifizierten Verfahren der Fa. Seaborne auf der Kläranlage Gifhorn

Das insgesamt sehr komplexe Verfahren der Fa. Seaborne zur Nährstoffrückgewinnung aus organischen Stoffen musste für den Betrieb der Kläranlage Gifhorn aus vielen Gründen nicht nur bereits in der Planungsphase, sondern auch nach seiner Inbetriebnahme im Dezember 2005 teilweise erheblich modifiziert werden. Das neue Gesamtverfahren zur Klärschlammaufbereitung ist im Fließbild auf Seite 276 dargestellt.

Bevor es in die eigentliche Nährstoffrückgewinnung geht, musste die „alte“ Schlammbehandlung modifiziert werden. Neben diversen Modernisierungen von Umwälzungen und Heizsystemen sowie der Installation eines weiteren Blockheizkraftwerkes, wurden vor allem im Bereich des Überschussschlammes nach der maschinellen Eindickung ein ebenfalls neuartiger chemisch/thermischer Zellaufschluss und eine Fettannahme- und Aufbereitungsstation vor die Faulstufe gesetzt. Diese Maßnahmen sollen der wesentlichen Steigerung der Energieausbeuten aus der Faulstufe dienen, denn es war bereits in der Planungsphase klar, dass die Kosten der Nährstoffrückgewinnung durch den erforderlichen Einsatz von diversen Betriebs- und Hilfsstoffen erheblich teurer werden würden als die bisherige landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Dies kann nur durch die Steigerung der Energieeffizienz der Faulstufe kompensiert werden.

Ca. 110 m³ Rohschlamm fallen pro Tag aus der Faulstufe an, die der Nährstoffrückgewinnung zugeführt werden. Die Faulstufe wird mesophil betrieben (vorbereitet für einen evtl. späteren thermophilen Betrieb). Der TSG

(Trockensubstanzgehalt) liegt zwischen 1,5 und 2%. Die Nährstoffrückgewinnung besteht heute im Wesentlichen aus 6 Schritten:

1. Extraktion (EXT)

In der EXT wird der Rohschlamm zunächst mit H_2SO_4 auf pH 3 eingestellt und mit einer geringen, vorwählbaren Menge H_2O_2 zur weiteren Oxidation versetzt mit gleichzeitiger Verbesserung der Fest-Flüssig-Trennung. Nach einer Reaktionszeit von ca. 4 Stunden wird der Schlamm zentrifugiert. Der Feststoff (TSG > 25%) wird getrocknet und soll verbrannt werden. Die Verbrennung soll Ende September 2007 in Betrieb gehen. Das Zentrat wird über ein 80- μm -Bandfilter geleitet, um noch Restorganik herauszuholen. Von dem ursprünglichen Ziel, den Schlamm auf pH 2 einzustellen musste zunächst abgegangen werden, da sich bei diesen pH-Werten die Fest-Flüssig-Trennung mit Zentrifuge als sehr schwierig herausgestellt hat. pH 3 lässt sich mit einer Monoflockung noch sehr gut beherrschen. Unter pH 3 ist nur eine Dualflockung möglich. Untersuchungen der Rücklösegrade von Schwermetallen haben zudem ergeben, dass sich einige Schwermetalle auch bei pH 2 kaum bzw. nur unter sehr hohem und unwirtschaftlichem Einsatz von H_2O_2 in Lösung bringen lassen. Eine um 20% geringere P-Rücklösung ist bei pH 3 gegenüber pH 2 ebenfalls in Kauf zu nehmen, allerdings steigen die Rücklösegrade von Fe und Al von pH 3 zu pH 2 signifikant um bis zu 60% an.

2. Schwermetallfällung (SMF)

In der SMF wird zunächst durch Zugabe von NaOH der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Danach wird dem Prozesswasser eine vorwählbare Menge Na_2S zugegeben, was unmittelbar zu einem tiefschwarzen Niederschlag führt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 10 min wird in den Reaktor noch ein kationisches Polymer zugegeben und das Rührwerk abgestellt. Es bildet sich sehr schnell eine große Flocke, die sich gut am Reaktorgrund absetzt, allerdings nur wenig scherstabil ist. Der Absatz wird daher nur mit dem hydrostatischen Vordruck des Behälters über ein weiteres 80- μm -Bandfilter geleitet. Der Rest des Prozesswassers wird zur AEE weitergepumpt.

3. Äquivalenzeinstellung (AEE)

Hier wird durch Zugabe von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ das natürliche Defizit von Mg im Verhältnis von $\text{Mg} : \text{NH}_4 : \text{PO}_4$ auf 1 : 1 : 1 eingestellt. Die erforderliche Menge Mg ergibt sich durch Messung des $\text{PO}_4\text{-P}$ -Gehaltes im Ablauf des Dekanterns der NF 1.

4. Nährstofffällung 1 (NF1)

In der NF1 wird zunächst durch die Zugabe von NaOH der pH-Wert auf den für die MAP-Fällung optimalen Bereich von pH 8,7 eingestellt. Die Reaktionszeit nach Erreichen des pH-Wertes beträgt ca. 60 Minuten. Anschließend wird das Zentrat unter Zugabe eines ebenfalls kationischen Polymers zentrifugiert. Die Polymerzugabe ist erforderlich geworden, weil das MAP ohne Polymer zu sehr schnellem und immer wieder kehrendem Verkleben/Verblocken der Zentrifuge führte. Das hier anfallende MAP ist in seiner Struktur krümelig, mit einem TSG zwischen 30 und 45 %. Das Zentrat ist klar und hat noch Restgehalte von $\text{PO}_4\text{-P}$ von $< 5 \text{ mg/L}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ zwischen 500 und 700 mg/L.

5. Alkalisierung / Calciumfällung (ACF)

Diese Stufe ist ganz neu eingeführt worden und befindet sich noch in der Umsetzung/Erprobung. Sie wurde erforderlich, weil das Prozesswasser einen sehr hohen Gehalt an Ca-Ionen und Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) enthält. Diverse Versuche, das Ca in vorhergehenden Prozessschritten zu beherrschen, sind fehlgeschlagen bzw. haben sich als unwirtschaftlich erwiesen. In der nachfolgenden Nährstofffällung 2 war ein Betrieb länger als 4 Tage nicht möglich, da es sehr schnell zu erheblichen Verblockungen mit CaCO_3 kam. Ab pH 10 fällt CaCO_3 spontan als helle, sehr feine und leichte Flocke aus. Der pH-Wert wird daher schon hier in einem Prozessbehälter und nicht wie ursprünglich betrieben in der NF2 durch die Zugabe von NaOH auf $\text{pH} \geq 10,5$ angehoben. Die Zugabe eines Polymers führt auch hier zur Bildung einer großen Flocke, die sich ähnlich wie in der SMF sehr gut durch ein 80- μm -Bandfilter aus dem Prozess holen lässt. Es verbleibt ein klares Zentrat.

6. Nährstofffällung 2 (NF2)

Die NF2 ist eine bereits bekannte und vielfach bewährte NH_4/NH_3 -Strippung mit anschließender saurer Wäsche mit H_2SO_4 . Es entsteht Diammoniumsulfat 38%-ig (DAS) $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ als flüssiger Dünger. Im Ablauf zur Kläranlage sind die Gehalte an $\text{NH}_4\text{-N} < 50 \text{ mg/L}$.

Insgesamt ist der Prozess nach diversen Modifikationen durch das vorhandene Kläranlagenpersonal gut beherrschbar. Aufwändig in der Unterhaltung sind hauptsächlich die pH-Messungen und die Höhenstandsmessungen in den Reaktoren, da es hier häufig zu Ablagerungen und Verklebungen kommt.

Über Verbrauchszahlen von Betriebsmitteln und Hilfsstoffen liegen im Moment noch keine endgültigen belastbaren Zahlen vor, da durch die diversen Modifikationen noch kein längerer konstanter Durchlaufbetrieb gefahren werden konnte.

Zurzeit fällt etwa 1 Tonne gewonnenes MAP pro Tag an. Für eine gute Vermarktung wäre ein trocken/pulveriges Material von Vorteil. Auf eine Nach Trocknung und evtl. Pelletierung wurde aber in der Planung aus Kostengründen verzichtet.

Abwasser- u. Straßenreinigungsbetrieb der Stadt Gifhorn (ASG)

