

Abschlussbericht

**Auswirkungen der thermischen Klärschlammhydrolyse
und der prozessintegrierten Nährstoffrückgewinnung auf
die Stoffstrom- und Energiebilanzen auf Kläranlagen
AZ 24507- 23**

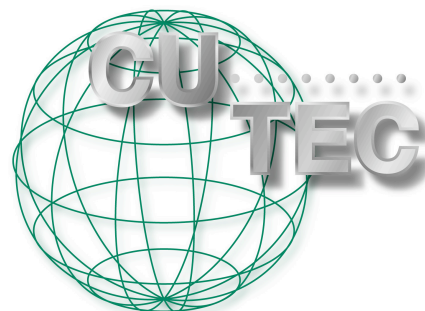
Gefördert von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt - Osnabrück

Berichtszeitraum: 13.03.2007 bis 13.09.2009

Verfasser

Dipl.-Ing. Hinnerk Bormann*
Prof. Dr.-Ing. Michael Sievers*
Wolfgang Ewert**



****P.C.S. Pollution Control Service GmbH**
Merkurring 46
D – 22143 Hamburg

Tel. +49 (0)40 933-0
Fax +49 (0)40 933-100
Internet www.cutec.de

***Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH
– CUTEC-Institut GmbH –**
Leibnizstr. 21 + 23
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Tel. +49 (0)5323 933-0
Fax +49 (0)5323 933-100
Internet www.cutec.de

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	7
2. Stand des Wissens	8
2.1. CAMBI Hydrolyse.....	8
2.2. Phosphatabtrennung.....	10
2.3. Stickstoffabtrennung und -rückgewinnung	13
2.3.1. Strippung.....	13
3. Entwicklung des Verfahrenskonzeptes	17
4. Untersuchungen	21
4.1. Analytik.....	21
4.1.1. Chemische und physikalische Parameter	21
4.1.2. Entwässerungsparameter	22
4.1.3. Partikelgrößenverteilung	24
4.2. Veränderung des Schlammes durch thermische Hydrolyse	25
4.2.1. Versuchsaufbau.....	25
4.2.2. Versuchsdurchführung.....	26
4.2.3. Ergebnisse	26
4.3. Untersuchungen zur Faulung – Batchversuche	33
4.3.1. Versuchsaufbau.....	33
4.3.2. Versuchsdurchführung.....	35
4.3.3. Ergebnisse	35
4.4. Untersuchungen zur Faulung – kontinuierliche Versuche.....	37
4.4.1. Versuchsaufbau.....	38
4.4.2. Versuchsdurchführung.....	39
4.4.3. Ergebnisse	40
4.5. Untersuchungen zur Entwässerung.....	47
4.6. Untersuchungen zur P- und N-Rückgewinnung	49
4.6.1. Phosphatfällung.....	49
4.6.2. Ammoniakstrippung	52
5. Auswirkungen des Verfahrenskonzeptes auf den Kläranlagenbetrieb	55
5.1. Auswirkungen auf Stoffstrom- und Energiebilanzen	55
5.1.1. Thermische Hydrolyse (CAMBI-Verfahren).....	55
5.1.2. Separate Überschussschlammfäulung	57
5.1.3. Phosphor- und Stickstoff-Rückgewinnung	58
5.1.4. Belüftungsenergie und Faulgasproduktion.....	60
5.1.5. Kapazität Bio-P-Elimination.....	60
5.2. Ökonomische Auswirkungen	61
5.2.1. Kosten der Phosphor-Rückgewinnung	61
5.2.2. Kosten der Stickstoff-Elimination.....	65
6. Zusammenfassung	67
7. Ausblick	68
8. Literaturverzeichnis	69
A Anhang	71

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Verfahrensschema der CAMBI-Hydrolyse.	8
Abbildung 2-2: CAMBI-Hydrolyseanlage im Durchflussverfahren (nur für Überschussschlamm) auf der Kläranlage des Amperverbandes.....	9
Abbildung 2-3: Phosphorströme und –konzentrationen in der Kläranlage /UBA 2007/.	12
Abbildung 2-4: Dissoziationsgleichgewicht Ammoniak-Ammonium als Funktion von Temperatur und pH-Wert.....	14
Abbildung 2-5: Prinzip der Luftstrippung mit Regenerierung der Luft durch saure Wäsche.....	15
Abbildung 2-6: Prinzip der Dampfstrippung und Rektifikation	16
Abbildung 3-1: Verfahrenskonzept der separaten Überschussschlammbehandlung	18
Abbildung 3-2: Vergleich der Mengenströme zwischen konventioneller Schlammfäulung und dem neuen Verfahrensansatz.	19
Abbildung 3-3: Vergleich der Phosphormengenströme in den Zentraten der Schlammmentwässerung zwischen konventioneller Schlammfäulung und dem neuen Verfahrensansatz.....	19
Abbildung 4-1: Schema der Flockenanalyse.	23
Abbildung 4-2: Versuchsaufbau Flockenanalyse	24
Abbildung 4-3: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren.	24
Abbildung 4-4: Technikums-Hydrolysereaktor mit Dampferzeuger	25
Abbildung 4-5: CSB-Aufschlussgrade des Überschussschlamms vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.).....	27
Abbildung 4-6: Gelöst-CSB-Konzentration im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.).....	27
Abbildung 4-7: Gelöster Phosphor-Anteil im Überschussschlamms vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.).....	28
Abbildung 4-8: PO ₄ -P-Konzentration im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.).....	29
Abbildung 4-9: Gelöster Stickstoff-Anteil (als NH ₄ -N) im Überschussschlamms vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)	29
Abbildung 4-10: NH ₄ -N-Konzentrationen im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.).....	30
Abbildung 4-11: Vergleich von Überschussschlamm und Hydrolysat.....	30
Abbildung 4-12: Viskosität von Überschussschlamm (ÜSS) und Hydrolysat (Hyd.- ÜSS) als Funktion der Scherrate (30 min Cambi-Hydrolyse)	31
Abbildung 4-13: Partikelgrößenverteilung (Dichteverteilung) von Überschussschlamm (ÜSS) und Überschussschlamm-Hydrolysat (Hyd.-ÜSS).....	31
Abbildung 4-14: CSB Aufschlussgrad von ÜSS und Hydrolysat-Feststoff	32
Abbildung 4-15: CSB-Aufschlussgrad nach wiederholter Hydrolyse der Feststoffe	33
Abbildung 4-16: Versuchsanlage für diskontinuierliche Faulungsversuche	34

Abbildung 4-17: Verlauf der Gasproduktion von drei mal drei Wiederholungsversuchen	35
Abbildung 4-18: Spez. Gaserträge (links) und organischer Abbaugrad (rechts) von Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS), Hydrolysat (HYD) und einer Mischung von PS und HYD.....	36
Abbildung 4-19: Spez. Gaserträge einzelner Hydrolysatfraktionen	36
Abbildung 4-20: Ansicht der eingesetzten Anaerobpellets.....	38
Abbildung 4-21: Prinzipieller Versuchsaufbau der Laborreaktoren.....	38
Abbildung 4-22: Ansicht der kontinuierlich betriebenen Anaerobreaktoren (linkes Bild: Suspensionsreaktoren; rechtes Bild: Pellet-Reaktoren).....	39
Abbildung 4-23: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Mischungen aus PS + ÜS und PS + hyd.ÜS	41
Abbildung 4-24: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Mischungen aus ÜS und hyd.ÜS	41
Abbildung 4-25: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Pelletreaktoren während der ersten 100 Versuchstage	43
Abbildung 4-26: Verlauf der Ammonium- und Phosphatkonzentrationen während der ersten 100 Versuchstage.....	45
Abbildung 4-27: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Pelletreaktoren ab dem 140. Versuchstag	45
Abbildung 4-28: Verlauf der Ammonium- und Phosphatkonzentrationen ab dem 140. Versuchstag.....	46
Abbildung 4-29: Verlauf der Flockengrößen für kleine, mittelgroße und große Flocken vor, während und nach der Flockung.	48
Abbildung 4-30: P-Eliminationsrate und -Restkonzentrationen nach MAP-Fällung mit $MgCl_2$ aus synthetischen Lösungen mit einer Phosphatkonzentration von 450 mg/L PO_4 -P).	50
Abbildung 4-31: P-Eliminationsrate und -Restkonzentrationen nach MAP-Fällung mit MgO aus Zentrat (CAMBI + Bio-P) mit einer Phosphatkonzentration von 575 mg/L PO_4 -P bei pH=9).....	50
Abbildung 4-32: Konzentrations- und Mol-Verhältnisse der Elemente von reinem MAP im Vergleich zu den Fällprodukten aus den Zentraten (Z1 – Z3)	51
Abbildung 4-33: Mikroskopische Aufnahme von MAP gefällt mit MgO bei hohen P- und N-Konzentrationen	52
Abbildung 4-34: Laborversuchsanlage zur Ammoniakstrippung mit Luft und Dampf	53
Abbildung 4-35: NH_4 -N-Konzentrationen im Zentratwasser vor und nach der Ammoniakstrippung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	53
Abbildung 4-36: NH_4 -N-Konzentrationen im Zentratwasser vor und nach der Ammoniakstrippung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen	54
Abbildung 5-1: Düngerpreisentwicklung für Stickstoff, Phosphat und Kali.....	61

Abbildung 5-2: Spezifische Produktionskosten der MAP-Fällung in Abhängigkeit der Konzentration an PO ₄ -P im Zentratwasser (aus /DOC 2007/, geändert)	63
Abbildung A-1: Stoffmengenbilanz der konventionellen Schlammbehandlung ohne thermische Hydrolyse.....	71
Abbildung A-2: Stoffmengenbilanz der konventionelle Schlammbehandlung ohne thermische Hydrolyse mit Nährstoffrückgewinnung.....	71
Abbildung A-3: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse.....	72
Abbildung A-4: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse und Nährstoffrückgewinnung.....	72
Abbildung A-5: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse und separater ÜSS-Faulung.....	73
Abbildung A-6: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse, separater ÜSS-Faulung und Nährstoffrückgewinnung aus Zentrat der ÜSS-Faulung.....	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Mittlere spez. Faulgaserträge, Methangehalte und spez. Methanerträge der im ersten Versuchsabschnitt eingesetzten Substrate	42
Tabelle 4.2: Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen der Faulschlämme	43
Tabelle 4.3: Vergleich der Analysendaten und Entwässerungsergebnisse von Faulschlammproben verschiedener Hydrolysate.	47
Tabelle 5.1: Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf die Volumenströme der 100.000- EW-Modellkläranlage	55
Tabelle 5.2: Vergleich von Energieverbrauch und –einsparung der Modellkläranlage durch den Einsatz der thermischen Hydrolyse.....	56
Tabelle 5.3: Auswirkungen der separaten ÜSS-Faulung auf die Volumenströme und Faulraumkapazitäten der Modellkläranlage	57
Tabelle 5.4: Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf die Phosphor- und Stickstoffströme der 100.000 EW-Modellkläranlage (Bio-P)	58
Tabelle 5.5: Energieverbrauch und –einsparung durch die P- und N-Rückgewinnung der Modellkläranlage	60
Tabelle 5.6: Chemikalienein- und -ausgaben für P-Rückgewinnung mit MgO bzw. MgCl ₂ bei verschiedenen β-Faktoren.....	62
Tabelle 5.7: Investitions- und Betriebskostenabschätzung der MAP-Gewinnung aus dem Zentrat der separaten ÜSS-Faulung für eine 100.000 EW-Kläranlage	64
Tabelle 5.8: Investitions- und Betriebskostenabschätzung der einer Stickstoffrückgewinnung aus dem Zentrat der separaten ÜSS-Faulung für eine 100.000 EW-Kläranlage.....	65

Abkürzungsverzeichnis

A	Aufschlussgrad
β	beta-Faktor, Molmassenverhältnis
BHKW	Blockheizkraftwerk
Bio-P	erhöhte biologische Phosphorelimination
B_R	organische Raumbelastung
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EMSR	Elektro-, Mess-, Steuer- und Regelungstechnik
EW	Einwohnergleichwerte
FM	Flockungsmittel
g	Erdbeschleunigung
HRT	hydraulische Verweilzeit
hyd.	hydrolysiert
Ma%	Massenprozent
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
Me	Metall
N	Stickstoff
N_{ges}	Gesamtstickstoff
NH_4-N	Ammonium-Stickstoff
NL	Normliter
Nm^3	Normkubikmeter
oTR	organischer Trockenrückstand
oTR_{zu}	zugeführter organischer Trockenrückstand
P	Phosphor
P_{ges}	Gesamtphosphor
PO_4-P	Phosphat-Phosphor
PS	Primärschlamm
spez.	spezifisch
TKN	Kjeldahl-Stickstoff
TR	Trockenrückstand
ÜSS	Überschussschlamm
Vol%	Volumenprozent

1. Einleitung und Zielsetzung

Bei der Abwasserbehandlung entsteht in der Regel Schlamm (Primär-, Beleb- oder Tertiärschlamm), der in konzentrierter Form einen Großteil der aus dem Abwasser eliminierten Inhaltsstoffe enthält. Zu diesen Inhaltsstoffen zählen einerseits eine Reihe von Pflanzennährstoffen (insbesondere Phosphor und Stickstoff), andererseits aber auch organische und anorganische Schadstoffe mit sehr verschiedenen und teilweise unbekanntem Auswirkungen auf die Natur und den Menschen. In größeren Kläranlagen werden diese Schlämme zur Stabilisierung und Volumenreduktion einer anaeroben Behandlung in Faultürmen zugeführt. Nach der Faulung und Entwässerung verbleibt ein Rest an Schlamm, der stofflich verwertet (Landwirtschaft, Landschaftsbau, etc.) oder weiter behandelt (thermische Verwertung) werden muss.

Aufgrund der Schadstoffdiskussion ist zukünftig mit einem weiteren Rückgang der bisherigen landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlämmen und einer Verlagerung auf thermische Klärschlamm entsorgungs- und -verwertungsverfahren zu rechnen. Dies führt neben einer vermehrten Ausschleusung von Nährstoffen aus bisher geschlossenen Kreisläufen auch zu einem Anstieg der spezifischen Klärschlamm entsorgungskosten. Um diesem steigenden Kostendruck zu begegnen, werden zunehmend wirtschaftliche Lösungen zur weitergehenden Reduzierung der anfallenden Klärschlamm menge (z.B. durch Intensivierung der Schlammfäulung, Klärschlamm desintegration) gesucht.

Bei der Schlammfäulung werden durch den Abbau von organischen Substraten neben dem entstehenden Faulgas auch organisch gebundene Stickstoff-(N) und Phosphor-(P) Verbindungen frei gesetzt, die in der Regel über das in der Schlamm entwässerung abgetrennte Schlammwasser (Trübwasser) in die Abwasserbehandlung zurück geführt werden. Folgen dieser Rückbelastung sind ein höherer Energiebedarf in der biologischen Abbaustufe, ein größeres erforderliches Beckenvolumen bzw. eine reduzierte Behandlungskapazität sowie im Falle von Bio-P-Anlagen eine schlechtere Bio-P-Eliminationsrate und eine schlechtere Entwässerbarkeit der anfallenden Klärschlämme.

Eine Intensivierung der Schlammfäulung führt zu einer Erhöhung der N- und P-Rückbelastung der Kläranlage, wodurch die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren reduziert und in vielen Anlagen auch Betriebsprobleme durch Inkrustationen in Rohrleitungen und Aggregaten auftreten. Gleichzeitig ergeben sich durch hohe P- und N-Konzentrationen im Schlammwasser günstigere Voraussetzungen für eine Nährstoffrückgewinnung gegenüber geringer belasteten Schlammwässern.

Ziel des Projektes ist es, aufzuzeigen, wie sich das thermische Hydrolyseverfahren zur Intensivierung der Faulung auf die Nährstoffkonzentration im Faulschlamm auswirkt und inwieweit eine P- und N-Rückgewinnung aus dem Schlammwasser sinnvoll ist. Gleichzeitig soll untersucht werden, ob eine Ausnutzung von Synergieeffekten möglich ist und ob dadurch die Effizienz der Abwasserbehandlungsanlage (Energieverbrauch, Behandlungskapazität, Vermeidung von Betriebsproblemen) gesteigert werden kann.

Stellvertretend für die thermische Hydrolyse sollen am Beispiel des CAMBI-Prozesses zunächst die Auswirkungen der thermischen Klärschlammhydrolyse auf die Stoff- und Energieströme einer Modellkläranlage untersucht und bewertet werden. Schwerpunkte weiterer Untersuchungen im Rahmen des Projektes sind die Entwicklung und Optimierung der Prozesse und Apparate für die integrierte Nährstoffrückgewinnung sowie die sich

durch diese Nährstoffausschleusung ergebenen stofflichen und energetischen Veränderungen auf den Kläranlagenbetrieb.

2. Stand des Wissens

2.1. CAMBI Hydrolyse

Grundlage für die Untersuchungen ist das von der norwegischen Firma CAMBI AS entwickelte Verfahren zur thermischen Desintegration (Hydrolyse) von Klärschlamm. Bei diesem Verfahren, das in Abbildung 2-1 gezeigt ist, wird der Rohschlamm vor der Faulung zunächst auf 10- 15% TR entwässert und nachfolgend für 20-30 min auf 150 – 165°C durch Zufuhr von Wasserdampf erhitzt. Der dabei entstehende Überdruck von ca. 5-6 bar wird anschließend durch abrupte Entspannung abgebaut. Die dabei einwirkenden Scherkräfte leisten im Vergleich zu anderen thermischen Hydrolyseverfahren auch einen Beitrag zur Desintegrationswirkung. Nach der Desintegration beträgt der TR-Gehalt des Hydrolysats 10 – 12 %. Die Viskosität des hydrolysierten Schlammes ist trotz des immer noch hohen TR-Gehaltes vergleichbar mit der von konventionellem Rohschlamm, d.h. das Hydrolysat ist gut pump- und mischfähig. Das Hydrolysat wird anschließend verfault, wobei die erforderliche mittlere Verweildauer des Schlammes im Faulbehälter gegenüber konventionellen Verfahren deutlich reduziert werden kann auf ca. 10 bis 15 Tage.

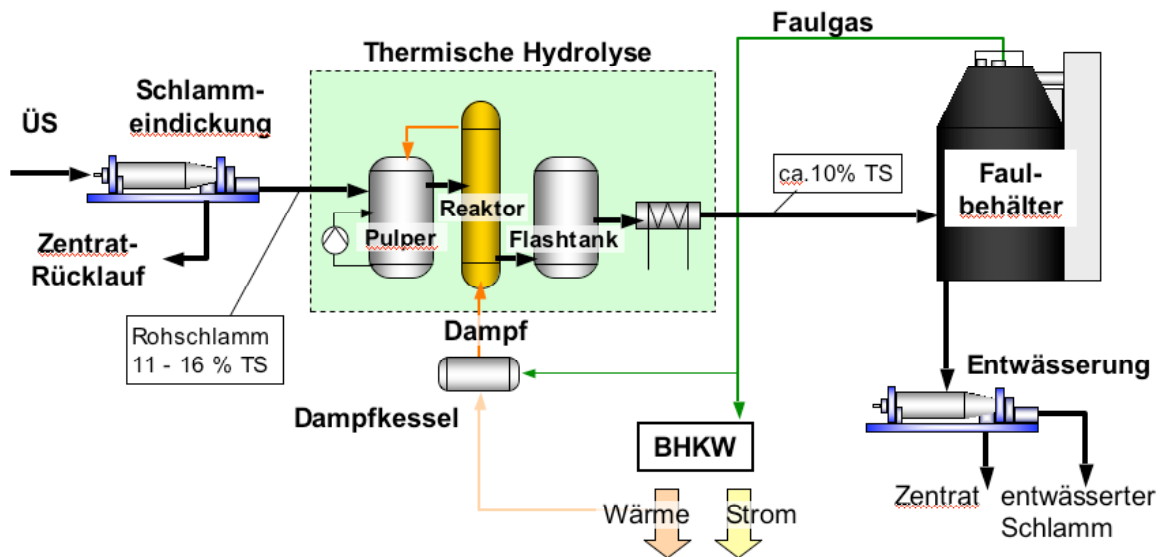


Abbildung 2-1: Verfahrensschema der CAMBI-Hydrolyse.

Großtechnisch wurden von der Firma Cambi A/S, Norwegen, bereits mehr als 20 Hydrolyseanlagen im Ausland (u.a. in Skandinavien, England, Irland, Belgien, Polen, Australien) errichtet. Bei diesen Anlagen werden sämtliche in den Faulraum gelangenden Schlammarten der vorgeschalteten Hydrolyse unterzogen. Haupteinsatzgründe liegen in der Einsparung von Reaktorvolumina, effizientere Nutzung von kleinen Fauldauern und vollständige Hygienisierung für die landwirtschaftliche Verbringung und insbesondere die Kosteneinsparung durch erheblich reduzierte Schlamm-mengen.

In Deutschland wurde von den Firmen PCS (Lizenznehmer des CAMBI-Verfahrens für Deutschland) und CAMBI AS das Verfahren für eine ausschließliche Behandlung von Überschussschlamm im Durchflussverfahren weiterentwickelt und erstmals 2008 großtechnisch auf der Kläranlage des Amperverbandes errichtet und in Betrieb genommen (siehe Abbildung 2-2).



Abbildung 2-2: CAMBI-Hydrolyseanlage im Durchflussverfahren (nur für Überschussschlamm) auf der Kläranlage des Amperverbandes

Die Gründe für die ausschließliche Hydrolyse von Überschussschlamm liegen in dessen niedrigem Abbaugrad in der Faulung (ca. 30-40 % oTR-Abbau) und der reduzierten Anlagengröße aufgrund der kleineren Schlammmenge, die zu hydrolysieren ist. Dadurch ist in jüngster Zeit eine erhebliche Reduzierung der erforderlichen Investitionskosten erzielt worden, so dass die Hydrolyse nun auch für kleinere Kläranlagen als bisher wirtschaftlich interessant werden dürfte.

Auf Basis der technischen Erfahrungen haben sich die nachfolgend zusammengefassten Vorteile für die CAMBI Hydrolyse ergeben:

- Verbesserte Faulraumauslastung durch höhere TR-Werte (verlängerte Aufenthaltszeit und erhöhte Umsatzgeschwindigkeit), dadurch
 - Steigerung des Ausfallgrades und der Faulgasproduktion
 - Verringerung der anfallenden Faulschlammmenge
- Verbesserung der Entwässerungseigenschaften
- Stabilerer Faulprozess (Reduktion von Schaum-/Schwimmschlamm)
- Hygienisierung des Faulschlammes

Auf der anderen Seite enthält das CAMBI-Verfahren auch Nachteile. Ein Nachteil ist die Erhöhung des Anteils an biologisch nicht abbaubaren organischen Stoffen. Es entstehen bei höheren Temperaturen größer 120 °C nicht nur niedermolekulare, sondern auch höhermolekulare Verbindungen. Die Entstehung dieser Verbindungen wird durch eine Temperaturführung unterhalb von 170 °C minimiert, trotzdem ist über die Rückführung von Trübwasser aus der Schlammentwässerung mit einer Zunahme der CSB-Konzentration im Kläranlagenablauf zu rechnen. Diese Zunahme beträgt aufgrund der bisherigen technischen Erfahrungen ca. 5 mg CSB/L.

Ein anderer Nachteil ist die erforderliche Anlagengröße für einen wirtschaftlichen Betrieb. Durch die Weiterentwicklung des Verfahrens mit

- a) Beschränkung auf den Überschussschlamm und
- b) Umstellung von Fed-batch auf einen kontinuierlichen Hydrolyseprozess

wurden die Investitionskosten bereits erheblich reduziert. Dieser Nachteil trifft damit nur noch bedingt zu.

2.2. Phosphatabtrennung

Für eine Phosphatabtrennung auf Kläranlagen gibt es verschiedene Wege und Orte. Prinzipiell werden von Kläranlagenbetreibern die folgenden beiden Wege genutzt:

- Chemische Fällung mit Eisen-/Aluminiumsalzen
- Vermehrte biologische P-Aufnahme in Mikroorganismen (Bio-P).

In der Regel wird bei vermehrter Bio-P-Entnahme aus Sicherheitsgründen sowie bei fehlender Aufnahme-Kapazität auch eine Nachfällung mit Eisen-/Aluminiumsalzen vorgehalten bzw. durchgeführt.

Die biologische Phosphorelimination (Bio-P) im Hauptstrom hat sich als Standardverfahren etabliert, da gegenüber der rein chemisch/physikalischen Phosphorelimination erhebliche Mengen an Fällmittel eingespart werden und auch die entstehende Klärschlammmenge um den Fällschlammanteil reduziert wird. Als negative Auswirkung dieses Verfahrens kann es jedoch zur Schaumbildung in Faulbehältern, einer Verschlechterung der Entwässerungseigenschaften sowie der Bildung von Verkrustungen durch Phosphatausfällungen kommen. Für eine Beschreibung von Bio-P-Verfahren sei auf die Literatur verwiesen, z.B. eine Zusammenfassung von Pinnekamp et al. in /UBA 2007/.

Eine Rückgewinnung von Phosphaten – wie in diesem Projekt angestrebt – ist nur bei vermehrter Bio-P-Entnahme relativ einfach möglich, weil durch die chemische Fällung mit Eisen-/Aluminiumsalzen stabile chemische Verbindungen erzeugt werden, die für eine weitergehende Verwertung nur mit erhöhtem Aufwand unter Verwendung von Säure und Lauge rückgelöst werden können.

Zu beachten ist in diesem Zusammenhang, dass die Art der Phosphorelimination (chemisch oder Bio-P) auch einen Einfluss auf die anaerobe Schlammverfaulung und die Schlammentwässerung hat. Während chemisch gefällte Phosphate auch nach der Faulung ungelöst vorliegen, kommt es bei Anlagen mit biologischer Phosphorelimination zu einer erhöhten Rücklösung von organisch gebundenen Phosphorverbindungen. Diese zurück gelösten Phosphate können das Wasserbindevermögen von Schlämmen deutlich erhöhen, so dass die Entwässerbarkeit des Schlammes mit steigendem Phosphatgehalt abnimmt /KAL 2008/.

Weiterhin ist zu beachten, dass die mit Eisen-/und Aluminiumsalzen gefällten Phosphate nur eine geringe Pflanzenverfügbarkeit aufweisen, wohingegen die durch Calcium- und Magnesiumverbindungen entstehenden Phosphatverbindungen gut pflanzenverfügbar sind und auch innerhalb der Düngemittelindustrie relativ einfach weiter verarbeitet werden können. Für die in diesem Vorhaben angestrebte Phosphorrückgewinnung ist Letzteres daher von größerem Interesse.

Die Fällung mit Calcium- oder Magnesiumsalzen bzw. -oxiden verläuft z.B. nach folgenden Reaktionsschemen.



Calciumphosphate können je nach Milieubedingungen in unterschiedlichen Formen ausfallen. Das beispielhaft in der Gl. (2-1) als Reaktionsprodukt gezeigte Hydroxylapatit ist eine der thermodynamisch stabilsten Formen von Calciumphosphat mit einem Molverhältnis (Ca/P) von 1,7. Unter normalen Fällungsbedingungen bilden sich jedoch zu meist erst instabilere Calciumphosphat-Formen (z.B. Brushit) mit Ca/P-Verhältnissen von 1,0-1,7 /HOR 2007/. Calciumphosphate fallen in der Regel feinpartikulär aus.

Bei der Reaktion nach Gl. (2-2) zu **Magnesiumammoniumphosphat** (MAP, Struvit) ist neben Magnesium auch Ammonium beteiligt, das im Abwasser in der Regel vorhanden ist. MAP kann je nach Fällungsbedingungen sowohl feinpartikulär als auch in größeren Kristallen vorliegen. Im Vorhaben wurde nur die Fällung mit Magnesiumsalzen wegen der einfacheren Abtrennung von MAP-Kristallen betrachtet.

Ein wichtiger Parameter für die Fällung ist die Menge an Fällmitteln, die zugegeben werden muss, um ein bestimmtes Ziel, z.B. die Restkonzentration an nicht gefälltem Phosphat zu erreichen. Dieser Wert wird als Mol-Verhältnis von Mg zu P für die benötigte Fällmittelmenge zur Ausgangsmenge an Phosphat angegeben und mit Beta(β)-Faktor bezeichnet.

Für den β -Faktor der MAP-Fällung wird in der Literatur /WAR 2005/ ein Wert von

$$\beta (\text{Mg:P}) = 1,5$$

für eine ca. 90%-ige Ausfällung von gelöstem Phosphat als MAP angegeben.

Dieser Zahlenwert wurde für Konzentrationsbereiche um ca. 50 bis 80 mg PO_4^{2-} /L im Rohwasser und Restkonzentrationen von ca. 5 mg PO_4^{2-} /L im behandelten Wasser angenommen. Weiterhin ist bekannt, dass der β -Faktor umso größer sein muss, je kleiner die erforderliche Restkonzentration und je kleiner die vorhandene Anfangskonzentration ist. Außerdem hängt der erforderliche β -Faktor auch von der Ammoniumkonzentration ab. Nach /UBA 2007/ ist eine fünffach höhere molare Ammoniumstickstoffmenge erforderlich um bei einem β -Faktor von 1,5 (Mg:P) über 90 % des gelösten Phosphates zu fällen.

Das Rückgewinnungspotenzial für Phosphor hängt von der Phosphorfracht, der Phosphorkonzentration und dem Wirkungsgrad der Abtrennung ab. Abbildung 2-3 zeigt die Phosphorströme auf einer Kläranlage nach /UBA 2007/ und das jeweilige auf die P-

Zulauf bezogene Rückgewinnungspotenzial. Demnach wird der Phosphor zu ca. 90 % im Rohschlamm (10% im Primärschlamm und 80% im Überschussschlamm) gebunden und gleichzeitig auf ca. 3 Ma-% (bez. a. TR) aufkonzentriert. Durch Verbrennung erfolgt eine weitere Konzentrierung in der Asche.

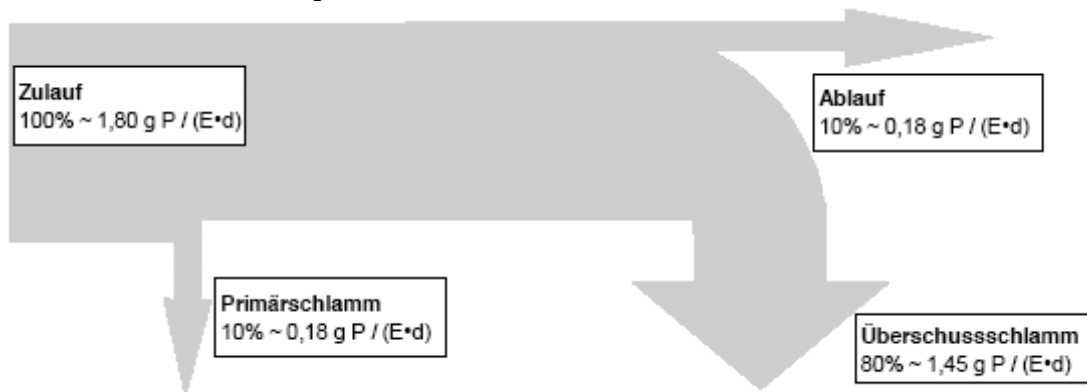


Abbildung 2-3: Phosphorströme und –konzentrationen in der Kläranlage /UBA 2007/.

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Schlamm und Asche sind verschiedene Verfahren bekannt. Hierzu gehören

- für Phosphor aus Abwasser z.B. die Nachfällung mit Magnesium oder Tonerde und die Kristallisation im Haupt- oder Nebenstrom (z.B. Crystalactor®, DHV)
- für Phosphor aus Schlamm und Prozesswasser z.B. das PRISA-Verfahren (RWTH Aachen), das Airprex-MAP®-Verfahren (PCS, Verfahren der Berliner Wasserbetriebe), das PHOSTRIP Verfahren, das Aqua Reci-Verfahren und das KREPRO/KEMICOND-Verfahren
- für Phosphor aus Asche z.B. das BioCon-Verfahren, das SEPHOS-Verfahren, das Verfahren nach dem EU-Projekt SUSAN /ANT 2009/

Eine Übersicht sowie nähere Beschreibungen zu diesen Verfahren sind zusammenfassend in der Literatur z.B. in /UBA 2007, WAV 2003/ enthalten.

Als Ergänzung sei hier auf die Besonderheit des AIRPREX®-MAP-Verfahrens hingewiesen. Dieses Verfahren wird großtechnisch bereits beim Niersverband und den Berliner Wasserbetrieben eingesetzt und ermöglicht eine teilweise Phosphatrückgewinnung, aber es wurde bzw. wird nicht hauptsächlich wegen des Phosphatrückgewinnungspotenzials eingesetzt. Die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens liegen

- in der Vermeidung von Betriebsstörungen durch Verkrustungen in Rohrleitungen und Entwässerungsaggregaten,
- in der deutlichen Verbesserung der Entwässerbarkeit des Schlamms und
- in der Reduzierung der Phosphatrückbelastung und damit in der Steigerung der Leistungsfähigkeit von Bio-P-Verfahren.

Die Rückgewinnung von Phosphor als MAP aus dem Faulschlamm-MAP-Gemisch gestaltet sich bei diesem Verfahren schwierig, weil die gebildeten Kristalle zunächst sehr fein sind (Durchmesser ca. 50-100µm) und nur langsam wachsen. Im Rahmen von Forschungsprojekten konnte der Wirkungsgrad für die Abtrennung von MAP aus Faulschlamm zwar gesteigert werden, jedoch bezogen auf den Gesamt-MAP-Gehalt des Faulschlamms nach der Fällung nur zu etwa 20 - 25 % als reines MAP abgeschieden werden /STU 2009/.

2.3. Stickstoffabtrennung und -rückgewinnung

Neben den biologischen Verfahren wie z.B. Nitrifikation/Denitrifikation und Deammonifikation gibt es weitere Verfahren, die über eine reine Abtrennung von (Ammonium-)Stickstoff aus Abwässern hinausgehen und eine Rückgewinnung von Stickstoff ermöglichen. Die gebräuchlichsten Verfahren sind Luftstrippung und Dampfstrippung.

Anmerkung: Zusätzlich wird bei der MAP-Fällung auch Stickstoff zurückgewonnen, doch dieses Verfahren wird in diesem Bericht zu den P-Eliminationsverfahren gezählt, weil der Fällmittelbedarf an die Phosphormenge und nicht an die weitaus höhere Stickstoffmenge angepasst wird. Zu beachten ist dabei allerdings, dass bei einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieses P-Entnahmeverfahrens im Vergleich zu anderen Verfahren auch die parallele N-Entnahme gegebenenfalls berücksichtigt bzw. gutgeschrieben werden sollte.

Die Auswahl des am besten geeigneten Strippungsverfahrens hängt bekanntermaßen von den technischen Randbedingungen ab. Ziele für Planer und Betreiber von Kläranlagen sind allgemein: Minimierung des Chemikalieneinsatzes, Minimierung des Energiebedarfs (Strom und Wärme), Minimierung der Investitionskosten. Da die Randbedingungen veränderlich sind bzw. gezielt verschoben werden können, werden die aufgezählten Stickstoffeliminationsverfahren nachfolgend zusammenfassend beschrieben.

2.3.1. Strippung

Mit Strippen beschreibt man allgemein das Austreiben von flüchtigen Bestandteilen aus Flüssigkeiten mit Hilfe von Gas oder Dampf. Dabei reichert sich leichtflüchtige Komponente im Gas/Dampf an und in der Flüssigkeit ab.

Die Strippung ist ein sehr altes Verfahren und eignet sich auch zur Entfernung von Ammoniak aus Abwässern. Entscheidend für die Effizienz dieses Verfahrens sind das Dissoziations- und das Phasengleichgewicht. Für die Strippung von Ammoniak ist das Ammonium-Ammoniak-Dissoziationsgleichgewicht bedeutsam. Es ist in der nachfolgenden Abbildung 2-4 aufgezeigt. Für jede Temperatur ist eine Kurve eingetragen, die angibt, wie hoch der Dissoziationsanteil von Ammoniak bei dem entsprechenden pH-Wert ist. Bei der Strippung kann nur das leichtflüchtige Ammoniak gestrippt werden. Die Abbildung verdeutlicht, dass über eine Temperaturerhöhung auf z.B. 60 bis 80 °C bereits bei pH=8 ein Anteil von 30 bis 60 Massen-% als Ammoniak vorliegt. D.h., bei einem in der Regel üblichen pH-Wert von 8 wäre keine Zugabe von Lauge erforderlich.

Massen-Anteil $\text{NH}_3 = f(\text{pH}, T)$

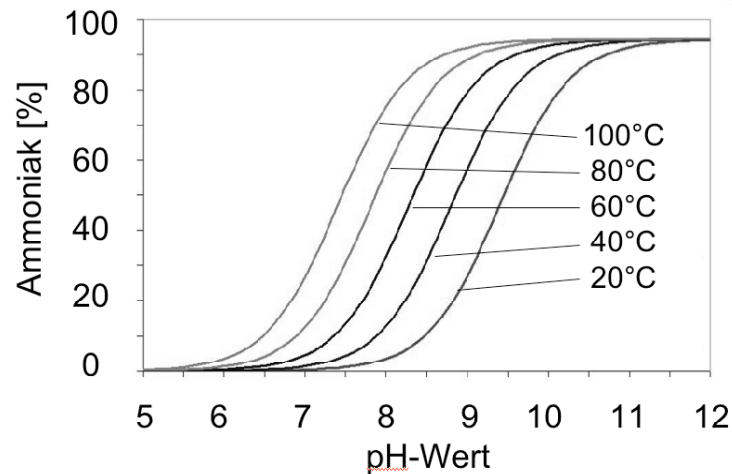


Abbildung 2-4: Dissoziationsgleichgewicht Ammoniak-Ammonium als Funktion von Temperatur und pH-Wert

Wieviel nun vom gelösten Ammoniak maximal ausgestrippt werden kann, hängt vom Phasengleichgewicht ab. Ein Phasengleichgewicht für gelöste Komponenten im kleinen Konzentrationsbereich wird allgemein mit dem Henryschen Gesetz beschrieben:

$$y = H_e / p \cdot x \quad \text{Gl. (2-3)}$$

mit H_e als Henry-Koeffizient, der aus Gleichgewichtsmessungen abgeleitet wird und in der Literatur für verschiedene Stoffsysteme angegeben ist. p ist der Gesamtdruck im System, y ist die Gleichgewichtskonzentration in der Gas/Dampfphase und x ist die Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase. Der Henry-Koeffizient für Ammoniak im System Luft/Wasser und Dampf/Wasser ist temperaturabhängig und steigt mit zunehmender Temperatur überproportional.

Nachfolgend werden die Verfahren zur Luft- und Dampfstrippung kurz vorgestellt.

Luftstrippung

Das Prinzip der Luftstrippung ist in Abbildung 2-5 aufgezeigt. Das Prozesswasser wird in eine aufgeheizte Kolonne gegeben. Die Luft wird am Boden der Kolonne zugeführt und reichert sich mit Ammoniak an. Zur Abtrennung des Ammoniaks aus der angereicherten Luft wird diese anschließend einer sauren Wäsche unterzogen. Die saure Wäsche wird in einer Absorptionskolonne mit Schwefelsäure durchgeführt. Schwefelsäure und Ammoniak reagieren zu Ammoniumsulfat, das als Düngemittel eingesetzt werden kann. Die abgereicherte Luft wird anschließend wieder der Strippkolonne zugeführt, so dass der Luftkreislauf geschlossen ist und keine Emissionen entstehen.

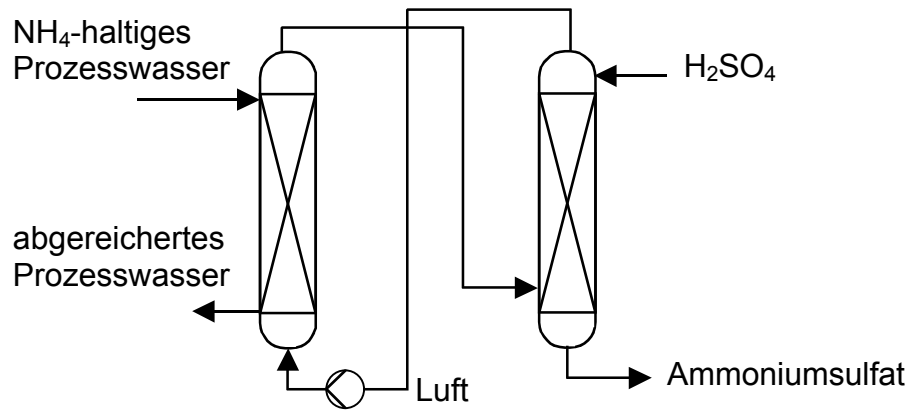


Abbildung 2-5: Prinzip der Luftstrippung mit Regenerierung der Luft durch saure Wäsche

Dampfstrippung

Die Dampfstrippung bietet gegenüber der Luftstrippung den Vorteil, dass keine Chemikalien eingesetzt werden müssen. Das Ammoniak bleibt im Wasser gelöst. Über eine Rektifikation des Ammoniakdampfes lässt sich Ammoniakstarkwasser herstellen, welches ein verkaufsfähiger Wertstoff ist, für den es in Deutschland einen Markt und ausreichend Bedarf gibt /GRÖ 2006/. Das Prinzip der Dampfstrippung mit Rektifikation ist in nachfolgender Abbildung 2-6 gezeigt. Das ammoniakhaltige Prozesswasser wird in eine Kolonne gegeben. Am Boden der Kolonne wird Dampf zugeführt, so dass das Prozesswasser einer Stripptung unterworfen wird. Der mit Ammoniak angereicherte Dampf wird am Kopf der Kolonne ausgetragen und anschließend kondensiert. Ein Teil des Kondensates wird in die Kolonne zurückgeführt und ein anderer Teil kann als Produkt abgezogen werden. Der zurückgeführte Teil des Ammoniakwassers rieselt die Kolonne hinab und steht im Kontakt mit dem aufsteigenden Dampf. Dabei erfolgt ein Stofftransport des Ammoniaks von der Flüssig- in die Dampfphase. Über eine ausreichende Höhe der Kolonne kann die notwendige Anzahl von Trennstufen sichergestellt werden. Über die Menge des zurückgeführten Kondensats am Kopf der Kolonne gibt es einen gewissen Spielraum bei der Auslegung. Zur Beschreibung und Berechnung der erforderlichen Trennstufenzahl sei auf die weiterführende Literatur (z.B. /SAT 2001/) verwiesen.

Zu beachten ist hierbei, dass bei hohen Hydrogencarbonatgehalten im Prozesswasser auch höhere Anteile CO_2 mit ausgestrippt werden. In diesem Fall kommt es im Kondensat der Dampfstrippung zur Bildung von Ammoniumhydrogencarbonat (AHC). Durch eine anschließende Kristallisation von AHC kann ein Produkt erzeugt werden, welches als Düngemittel genutzt werden kann /GRA 1999/. Andererseits kann die Bildung von AHC durch eine vorgeschaltete CO_2 -Stripptung deutlich reduziert werden. Dies hat gleichzeitig den Vorteil, dass es durch die CO_2 -Stripptung zu einer pH-Wert-Anhebung kommt, die sich vorteilhaft für die nachfolgende Dampfstrippung auswirkt.

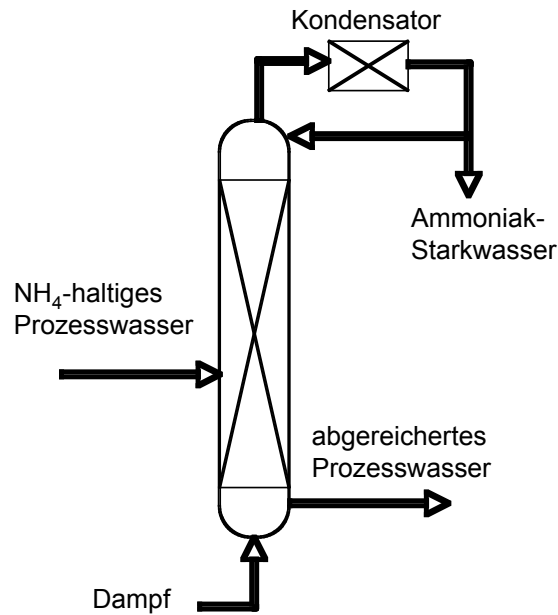


Abbildung 2-6: Prinzip der Dampfstrippung und Rektifikation

Bezüglich Praxisanwendungen lässt sich beim Vergleich von Dampf- und Luftstrippung allgemein festhalten, dass bei der Luftstrippung die wesentlichen Betriebskosten im Chemikalienverbrauch (Kostenanteil größer 70 %) liegen und bei der Dampfstrippung im (Wärme-)energieverbrauch (Kostenanteil größer 70 %). Eine Übersicht zu Betriebs- und Investitionskosten findet sich z.B. in /GRÖ 2003/. Es ist zu beachten, dass die Randbedingungen, insbesondere die Prozesswassermenge und die Ammoniakkonzentration im Prozesswasser entscheidende Einflussgrößen sind und kleinere Mengen bei gleichen Frachten deutlich andere Ergebnisse für die Stripptung liefern als in /GRÖ 2003/ angegeben.

3. Entwicklung des Verfahrenskonzeptes

Zur Entwicklung des Verfahrenskonzeptes sei vorab angemerkt, dass das ursprüngliche Konzept neben einer P-Fällung im vom Faulschlamm abgetrennten Schlammwasser auch eine basische Extraktion des entwässerten Faulschlammes beinhaltete. Eine Beschreibung des ursprünglichen Konzeptes findet sich in Sievers et al. /WAR 2005/. Ziel der Extraktion war es, den Gesamtanteil von rückgewinnbarem Phosphor aus dem Faulschlamm deutlich zu steigern. Im Laufe des Projektes wurde ein geändertes Verfahrenskonzept entworfen, das auf einfachere Weise eine Steigerung des P-Rückgewinnungspotenzials erlaubt. Dieses bessere Konzept, das dann im weiteren Projektverlauf untersucht wurde, wird nachfolgend vorgestellt.

Grundlage für Entwicklung und Optimierung der Prozesse und Apparate der Nährstoffrückgewinnung ist die Kenntnis der sich unter den Rahmenbedingungen des neuen Konzeptes ergebenden Hydrolysat- und Prozesswassereigenschaften und Nährstoffkonzentrationen. Die durchschnittliche Rückbelastung von Kläranlagen durch die Prozesswässer der Schlammmentwässerung liegt für Stickstoff im Bereich von 15 – 25% der Zulaufmenge. Übliche Schlammwasserkonzentrationen liegen bei 500 – 1000 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ und ca. 50 – 100 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ bei Anlagen mit biologischer Phosphorelimination.

Durch den erhöhten oTR-Abbaugrad in der Faulung bei einer vorgeschalteten thermischen Hydrolyse kommt es zu einer deutlich höheren Rücklösung von Phosphat und Ammonium. So haben z. B. Schlammwasseranalysen der KA Fredericia (DK), eine Kläranlage mit Bio-P-Verfahren und CAMBI-Hydrolyse, Konzentrationen im Schlammwasser von bis zu 800 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ (entspricht ca. 2.500 mg PO_4^{2-}) und 2.500 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ ergeben.

Aus den Überlegungen, dass

- der Überschussschlamm den eigentlichen Wertstoffträger für ein Nährstoffrecycling darstellt,
- eine Vermischung von Überschussschlamm mit anderen Schlämmen zu einer Verdünnung der P- und N-Konzentrationen führt,
- der Überschussschlamm Ursache ist für schlechte Entwässerungseigenschaften,
- der Primärschlamm durch Überschussschlamm hinsichtlich der Entwässerungseigenschaften negativ beeinflusst wird,
- Metallionen zur Refixierung von zuvor freigesetzten Phosphationen führen,
- der Primärschlamm den Hauptanteil an Metallionen enthält,
- geringe Viskositäten und hoher Gelöst-CSB im Schlamm eine Hochlastfaulung ermöglichen und
- das Hydrolysat leicht verfaulbar ist,

wurde das Konzept der separaten Hydrolyse und separaten Verfaulung von Überschussschlamm entworfen. D.h., der Primärschlamm und der Überschussschlamm werden getrennt behandelt. Die nachfolgende Abbildung 3-1 zeigt ein Verfahrensfliessbild dieses Konzeptes.

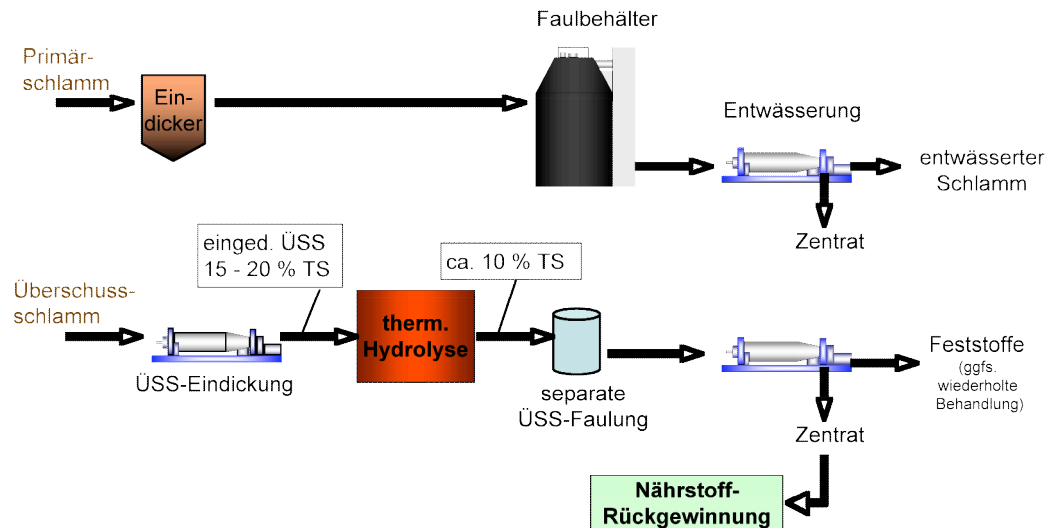


Abbildung 3-1: Verfahrenskonzept der separaten Überschussschlammbehandlung

Der neue Verfahrensansatz wurde im Hinblick auf Veränderungen von Mengen- und Stoffströmen untersucht. Grundlage ist die Modellkläranlage für 100.000 EW nach /MURL 1999/. Für diese Modellkläranlage wurden Durchschnittswerte für den Primärschlamm-anfall von 35 g TR/EWd und für den Überschussschlamm-anfall von 45 g TR/EWd angesetzt /ATV 2004/. Daraus ergibt sich ein Mengenstrom von 153 m³/d Rohschlamm (70 m³/d Primärschlamm und 83 m³/d Überschussschlamm, jeweils 5 % TR).

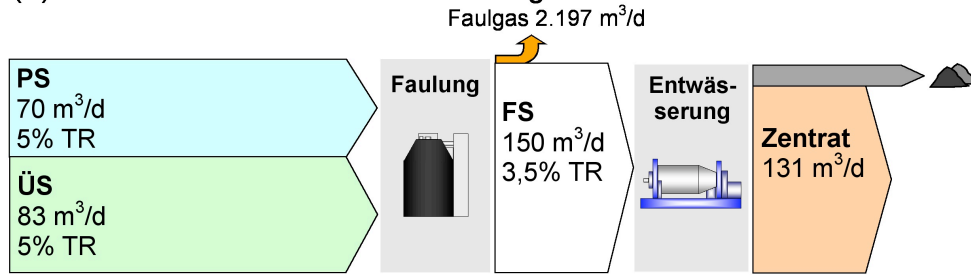
Die Thermische Hydrolyse nach CAMBI beinhaltet eine erhöhte Eindickung des Überschussschlamms auf über 12 %. Dadurch reduziert der Gesamtschlamm-mengenstrom um ca. 30 % auf ca. 109 m³/d. Ein Vergleich der Mengenströme zwischen konventioneller Faulung und separater Überschussschlammhydrolyse und -faulung ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Vergleicht man nur die zu verfaulende Überschussschlamm-menge mit der konventionellen Rohschlamm-menge, ergibt sich eine Vervielfachung der Nährstoffkonzentration um ungefähr den Faktor 4 für Phosphor.

Die genaue Bilanzierung unter Berücksichtigung des Abbaugrades ist in der Abbildung 3-3 enthalten. Sie verdeutlicht, dass mit bis über 1.500 mgP/L eine bisher nicht bekannte und extrem hohe P-Konzentration im Schlammwasser zu erwarten ist. Die Bilanzierung zeigt auch, dass sich die Phosphatmenge im Zentrat der Schlamm-entwässerung durch den verbesserten anaeroben Abbau um ca. 65 % von ca. 27 auf 45 kg/d erhöht.

Die zu erwartenden hohen N-Konzentrationen von 3.100 mgN/L sind aus den vorhandenen Cambi-Anlagen im Ausland bereits hinreichend bekannt. Diese Faulungsanlagen laufen weithin problemlos, obwohl zu beachten ist, dass bei hohen N-Konzentrationen die Gefahr einer Ammoniakhemmung der Faulung ansteigt.

Die detaillierte Bilanzrechnung unter Berücksichtigung der bei den durchgeführten Versuchen erhaltenen Ergebnisse ist in Kap. 5 beschrieben.

(A) konventionelle Schlammbehandlung



(B) Separate Faulung des ÜS-Hydrolysats

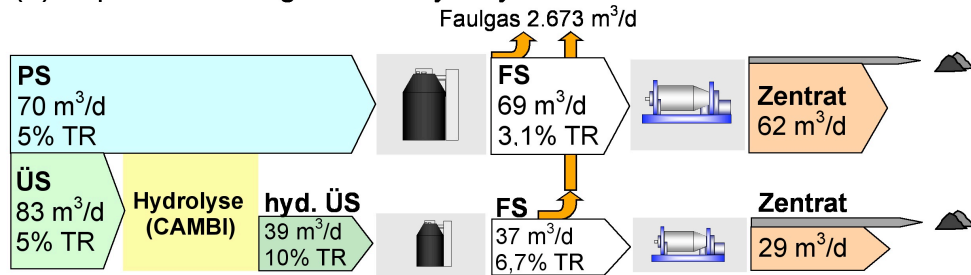
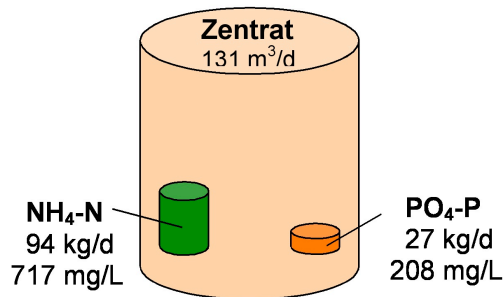


Abbildung 3-2: Vergleich der Mengenströme zwischen konventioneller Schlammfäulung und dem neuen Verfahrensansatz.

(A) konventionelle Schlammbehandlung



(B) Separate Faulung des ÜS-Hydrolysats

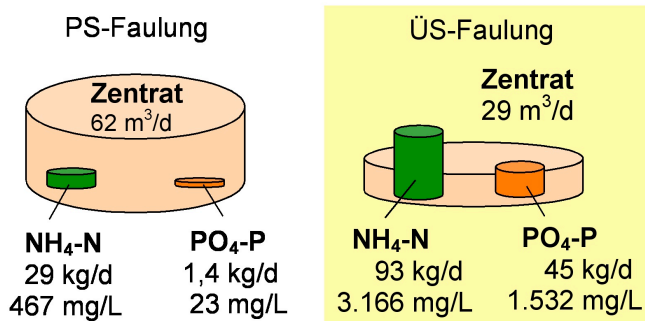


Abbildung 3-3: Vergleich der Phosphormengenströme in den Zentraten der Schlamm-entwässerung zwischen konventioneller Schlammfäulung und dem neuen Verfahrensansatz

Zusammenfassend ergibt sich aus den theoretischen bilanziellen Untersuchungen, dass eine Nährstoffrückgewinnung aus dem Schlammwasser nach dem neuen Konzept vorteilhaft ist (vgl. auch Kap.5). Es müssen gegenüber der konventionellen Verfahrensführung statt 131 nur 29 m³/d behandelt werden. Dies sollte – insbesondere bei nicht biologischen Verfahren - prinzipiell zu einer deutlich kleineren Anlagegröße und damit auch zu reduzierten Investitionskosten führen. Weiterhin sind die hohen P-Konzentrationen bezüglich der Fällmittelausnutzung prinzipiell vorteilhaft. Bezüglich der N-Elimination verschaffen sowohl die hohe N-Konzentration als auch der vierfach kleinere Mengenstrom deutlich Vorteile gegenüber der biologischen N-Elimination wie z.B. die Deammonifikation. Die Frage, welches N-Eliminationsverfahren das wirtschaftlich günstigste ist, stellt sich daher von Neuem. Dies ist u.a. auch dadurch begründet, dass Verfahrensvergleiche bisher z.B. auf Basis von 1.000 mgN/L /GRÖ 2006/ durchgeführt wurden.

Für eine neue Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden die berechneten hohen Nährstoffkonzentrationen durch Versuche überprüft. Da die Effizienz des Gesamtprozesses von dem Aufschlussgrad der CAMBI-Hydrolyse und der Betriebsweise des Faulungsprozesses abhängt, waren entgegen der ursprünglichen Projektplanung ergänzende Untersuchungen zur Hydrolyse- und Faulung erforderlich. Neben den bisher unbekanntenen Daten zu Abbaugraden bei einer separaten Verfaulung von Überschussschlamm-Hydrolysat sollten auch weitergehende Untersuchungen zum Fällmittelbedarf und zur Dampfstripung im gemessenen P- bzw. N-Konzentrationsbereich durchgeführt werden.

Die hierzu durchgeführten Untersuchungen sind nachfolgend beschrieben.

4. Untersuchungen

4.1. Analytik

4.1.1. Chemische und physikalische Parameter

TR/oTR-Bestimmung

Die Bestimmung des Trockenrückstandes (TR) und des organischen Trockenrückstandes (oTR) wurde nach DIN EN 12880 bzw. DIN EN 12879 durchgeführt.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz (TR) wurden die Substrate, bzw. Gärrückstände bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Bestimmung der organischen Trockensubstanz (oTR) wurde das getrocknete Material bei 550 °C in einem Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz verglüht.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) erfolgte photometrisch (NANOCOLOR® Rundküvettestests und Photometer NANOCOLOR® 400D der Fa. Macherey-Nagel).

Zur Bestimmung des CSB der gelösten Inhaltsstoffe wurde nur die Klarphase einer Probe analysiert (Abtrennung der Feststoffe durch Zentrifugation; 3 Min. bei 9.000 U/ min).

Zur Bestimmung des gesamten CSB wurde eine unfiltrierte, mit Wasser verdünnte Probe in die Reaktionsküvette gegeben und nach Absetzen verbliebener Feststoffe im Photometer vermessen.

Ammonium und Phosphat

Die Ermittlung des Ammoniumstickstoffgehaltes (NH₄-N) und des Phosphatphosphorgehaltes (PO₄-P) erfolgte photometrisch (NANOCOLOR® Rundküvettestests und Photometer NANOCOLOR® 400D der Fa. Macherey-Nagel).

Gesamtstickstoff

Die Ermittlung des Gesamtstickstoffgehaltes erfolgte nach der Kjeldahl-Bestimmungsmethode (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN; DIN EN 25663-H11). Der TKN ist die Konzentration an Gesamt-Stickstoff als Summe aus organisch gebundenem Stickstoff und Ammonium-Stickstoff.

Elementaranalyse (Mg, P)

Die Ermittlung der Konzentrationen einzelner Elemente (z.B. Mg, P) erfolgte über die optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Zur Probenvorbereitung wurde ein Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure/Wasserstoffperoxid durchgeführt.

Gasmenge und Gaszusammensetzung

Die in den anaeroben Laborfaulbehältern produzierte Faulgasmenge wurde entweder mit der in Kap. 4.3.1 beschriebenen Messtechnik erfasst oder/und manuell in Gasbeuteln

aufgefangen und einmal täglich hinsichtlich Menge (Gasometer, Eigenbau) und Zusammensetzung (CH_4 u. CO_2 ; IR-Gasanalysator der Fa. ABB; Advanced Optima 2000 mit Analysenmodul Uras 14) analysiert.

Viskosität

Für die Messungen der dynamischen Viskosität wurde ein Rheometer (CHO-50) der Firma Bohlin Instruments eingesetzt. Als Messsystem wurde eine koaxiale Zylindergeometrie bestehend aus einem rotierenden Innenzylinder in einem feststehenden Außenzylinder verwendet. Die Probe befindet sich dabei in dem Ringspalt zwischen den beiden Teilen. Diese Systeme werden vor allem für die Messung Flüssigkeiten, Emulsionen sowie Suspensionen verwendet und sind damit auch für die Messung von Schlammproben geeignet.

Die Messungen wurden isotherm bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Zur Ermittlung der dynamischen Viskositäten wurden über das Rheometer verschiedene ansteigende und auf den Messbereich abgestimmte Schubspannungen aufgegeben und die sich jeweils einstellende Scherrate erfasst. Aus dem Quotient von Schubspannung und Scherrate wurde die jeweilige dynamische Viskosität ermittelt.

Die Bestimmung der dynamischen Viskositäten bei unterschiedlichen Scherraten ist notwendig, da im Gegensatz zu newtonschen Fluiden wie z. B. Wasser die Viskositäten von Schlämmen als nichtnewtonsche Fluide aufgrund ihrer strukturviskosen Eigenschaften mit zunehmender Scherrate abnehmen. Diese Abnahme der Viskosität bei ansteigender Scherbeanspruchung entsteht durch eine Strukturänderung im Fluid (Ausrichtung o. Verformung von Partikeln), die ein besseres aneinander vorbei gleiten einzelner Fluid-Partikel bewirkt.

4.1.2. Entwässerungsparameter

Für die Ermittlung von Entwässerungsparametern wurden die Laborzentrifugation, die Flockungsanalyse und die Ladungstitration durchgeführt. Alle drei Parameter beinhalten eine Flockung des Schlammes.

Die Flockung wurde an die auf der Kläranlage verwendeten Flockungsmittel (FM) und FM-Mengen angepasst. Die Flockungsanalyse und Laborzentrifugation erfolgten nach folgendem Schema:

1. Schlamm 1 min im Becherglas homogenisieren durch gleichmäßiges Rühren (Rührerdrehzahl = 300 U/min)
2. Fe_3Cl Zugabe (4 L/m^3)
3. Fünf Minuten Einwirkzeit
4. Polymerzugabe (11kg WS/t TR, Typ PRAESTOL 658 BS)

Danach bei einer

a) Flockungsanalyse

5. Fünf Minuten Einwirkzeit
6. Rührerdrehzahl von 300 auf 500 U/min erhöhen (Untersuchung der Flockenstabilität)
7. Fünf Minuten Scherung der Flocken

oder bei einer

b) Entwässerung

5. 1 Minute Einwirkzeit
6. Entwässerung des geflockten Schlamms durch Laborzentrifuge
7. Bestimmung Feststoffgehalt vom entwässerten Schlamm und dem abgetrennten Filtrat

Die Punkte 2 bis 5 erfolgen unter ständigem Rühren bei einer Drehzahl von 300 1/min.

Laborzentrifugation

Die Entwässerung des geflockten Schlamm (s. Pkt. 8) erfolgte mit einer Laborzentrifuge vom Typ Heraeus Megafuge 1.0. Dabei wurden Proben zu je 500 ml Schlamm bei einer Schleuderziffer von $Z = 1.300$ genau 20 Minuten behandelt.

Flockungsanalyse

Zur Charakterisierung des Schlamms wurde ein selbst entwickelter Flockungssensor verwendet. Der Flockungssensor arbeitet als photo-optisches Reflexionsmessgerät, wobei die Messfläche durch ein Auflichtverfahren beleuchtet wird. Der Schlamm wird durch ein Sichtfenster analysiert. Eine CCD-Zeilenkamera erfasst aufrecht und quer zur Strömungsrichtung das geflockte Partikelsystem. Die Auswertung der aufgenommenen Bildzeilen ist eindimensional und sehnenlängenorientiert und ergibt Größenverteilungen in Form von Sehnenlängenanzahldichte- und Sehnenlängensummenverteilungen (vgl. Abbildung 4-1). Die abgeleiteten Merkmale geben dann Hinweise auf die Qualität der Flockung. Dies sind z.B. zunehmender Anteil feiner Flocken, woraus dann z.B. auf eine zunehmende Flockenzerstörung oder zu geringe Flockungsmitteldosierung geschlossen werden kann. Für eine Charakterisierung der Flockungseigenschaften im Sinne der Bewertung einer voraussichtlichen Entwässerbarkeit des geflockten Schlamms wurden spezifische Bewertungskennwerte definiert. Berechnungsgrundlage für diese Kennwerte ist die normierte Anzahldichteverteilung der Sehnenlängen einer aufgenommenen Schlickstruktur.

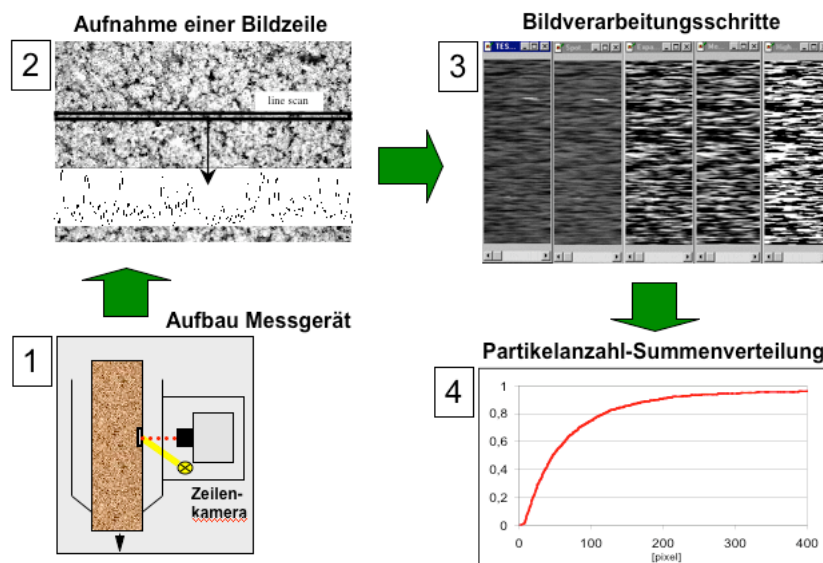


Abbildung 4-1: Schema der Flockenanalyse.

Der Flockungssensor wurde genutzt, um die Veränderungen der Flockengrößen während der Flockung zu beobachten. Den Versuchsstand zur Flockenanalyse zeigt Abbildung 4-2.

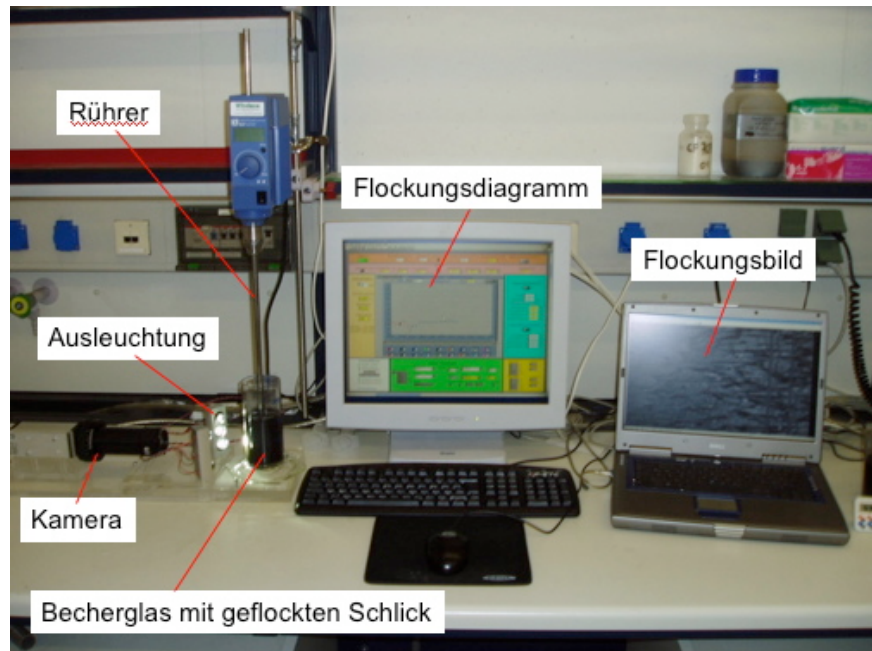


Abbildung 4-2: Versuchsaufbau Flockenanalyse

4.1.3. Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung ungeflockter Schlämme wurde mit einem Laserbeugungsspektrometer vom Typ HELOS der Firma Sympatec untersucht. Das physikalische Prinzip eines Beugungsspektrometers zur Partikelgrößenanalyse beruht auf der Erzeugung von Beugungsbildern nach Fraunhofer. Abbildung 4-3 zeigt die optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren. Werden gleichgroße kreis- oder kugelförmige Partikel in eine bestimmte optische Anordnung gebracht oder durch diese im dispergierten Zustand bewegt, so erzeugen sie in der Brennebene einer nachgeschalteten Linse ein radialsymmetrisches Fraunhofer'sches Beugungsbild. Dieses besteht bei gleichgroßen kreis- oder kugelförmigen Partikeln aus einem sehr hellen zentralen Kreis, der von konzentrischen hellen und dunklen Ringen umgeben ist.

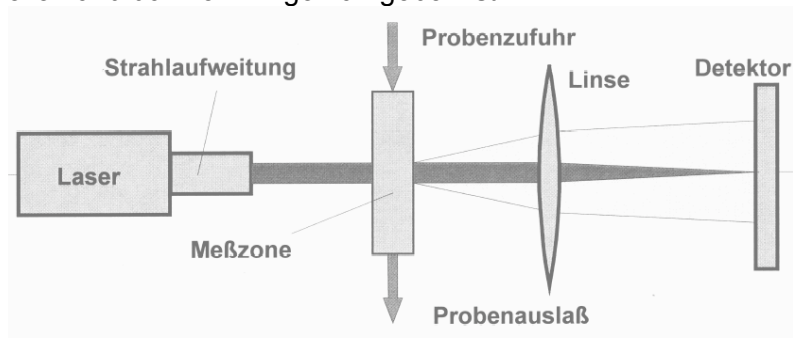


Abbildung 4-3: Optische Anordnung zur Erzeugung von Beugungsspektren.

Die Beugungstheorie zeigt, dass der Radius des Minimums 1. Ordnung umso größer ist, je kleiner die kugelförmigen Körper sind. Sind die im Lichtstrahl befindlichen Kugeln nicht monodispers, sondern folgen einer Anzahldichteverteilung, so überlagern sich die Beugungsbilder der einzelnen Durchmesser und es entsteht ein radialsymmetrisches, diffuses Beugungsbild mit der Intensitätsverteilung $I(r)$. Dieses Beugungsbild wird von einem Detektor aufgenommen und durch eine Fourieranalyse in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Bei der Berechnung wird in Bezug auf die unregelmäßig geformten Partikel von einem Projektionsäquivalentdurchmesser kugelförmiger Partikel ausgegangen. Der das Beugungsbild aufnehmende Detektor ist in 31 konzentrische Bereiche unterteilt, mit denen 31 Partikelgrößenklassen bestimmt werden können. In Abhängigkeit von der zu verändernden Optik des Gerätes können unterschiedliche Messbereiche gewählt werden.

4.2. Veränderung des Schlammes durch thermische Hydrolyse

4.2.1. Versuchsaufbau

Die KA Fredericia ist aufgrund eines hohen Industrieabwasseranteils sowie der dort praktizierten Gesamtschlamm-Hydrolyse für einen allgemeinen Vergleich mit einer durchschnittlichen Kläranlage nicht repräsentativ. Da weiterhin das erstmalig in Deutschland beim Amperverband installierte CAMBI-Verfahren sich noch in der Inbetriebnahmephase befand, wurden die Hydrolyse- und Verfaulungsversuche an verschiedenen Labor- und Technikumsanlagen durchgeführt. An diesen Versuchsanlagen wurden der Einfluss der thermischen Hydrolyse auf die Konsistenz des Schlammes, die Nährstoffrücklösung und die Verfaulbarkeit von Überschussschlämmen untersucht. Die folgende Abbildung zeigt den für die Versuche eingesetzten 15-Liter-Hydrolysereaktor.

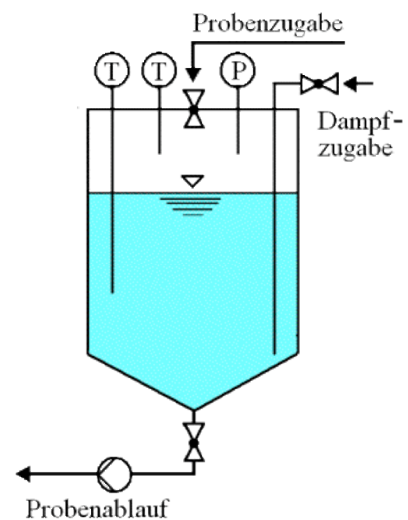


Abbildung 4-4: Technikums-Hydrolysereaktor mit Dampferzeuger

Die Beheizung dieses Reaktors erfolgt wie beim CAMBI-Verfahren durch die direkte Zufuhr von überhitztem Wasserdampf in den Reaktionsraum. Die jeweils gewünschte Temperatur während der Hydrolyse wird durch die zugeführte Menge an Heizdampf geregelt.

4.2.2. Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden eingedickte Überschussschlämme der KA Hildesheim und der KA Lüneburg, die beide mit einer biologischen P-Elimination arbeiteten, eingesetzt. Diese Schlämme wurden zunächst weiter eingedickt von etwa 3 % TR auf ca. 6 – 8 % TR und dann in dem Hydrolysereaktor bei ca. 165°C und 7 bar für 30 min behandelt.

Der Reaktor wurde vor jeder Hydrolyse mit Dampf auf die gewünschte Hydrolysetemperatur vorgewärmt. Das dabei im Reaktor angefallene Kondensat wurde vor dem Einfüllen der Probe abgelassen um die Probenverdünnung während der Hydrolyse so gering wie möglich zu halten. Danach wurden ca. 8-10 Liter des eingedickten Überschussschlammes (TR ca. 7-9%) in den Reaktor eingefüllt und die Dampfzufuhr entsprechend der gewünschten Hydrolysetemperatur (ca. 165 °C) eingestellt. Die Hydrolysezeitdauer wurde ab Erreichen der gewählten Temperatur im Reaktor gezählt (Aufwärmdauer ca. 5 min.).

Nach Ablauf der Hydrolysezeit (30 min.) wurde der Reaktorinhalt über ein Bodenventil schlagartig in einen gekühlten Expansionsbehälter entspannt. Das abgekühlte Hydrolysat wurde nachfolgend analysiert und während der Faulungsversuche in einem Kühlschranks gelagert.

4.2.3. Ergebnisse

Die untersuchten Überschussschlämme wurden in ihrer Konsistenz durch die thermische Hydrolyse erheblich verändert. Die Veränderung der partikulären und gelösten Inhaltsstoffe sowie die physikalischen Eigenschaften des hydrolysierten Schlammes werden im Folgenden beschrieben.

4.2.3.1. Einfluss der thermischen Hydrolyse auf den CSB-Aufschlussgrad

Der Aufschlussgrad des Überschussschlammes durch die thermische Hydrolyse wurde durch einen Vergleich des Gesamt-CSB (partikulär + gelöst) mit dem jeweils gelöst vorliegenden CSB der Probe nach folgender Formel bestimmt.

$$A = (\text{CSB gelöst} / \text{CSB gesamt}) \times 100\%$$

mit	A :	Aufschlussgrad
	CSB gelöst :	gelöster CSB des Hydrolysates
	CSB gesamt :	Gesamt- CSB des Hydrolysates

In der folgenden Abbildung 4-5 sind die ermittelten CSB-Aufschlussgrade der im Rahmen dieses Projektes durchgeführten thermischen Hydrolysen mit Überschussschlamm zusammengefasst.

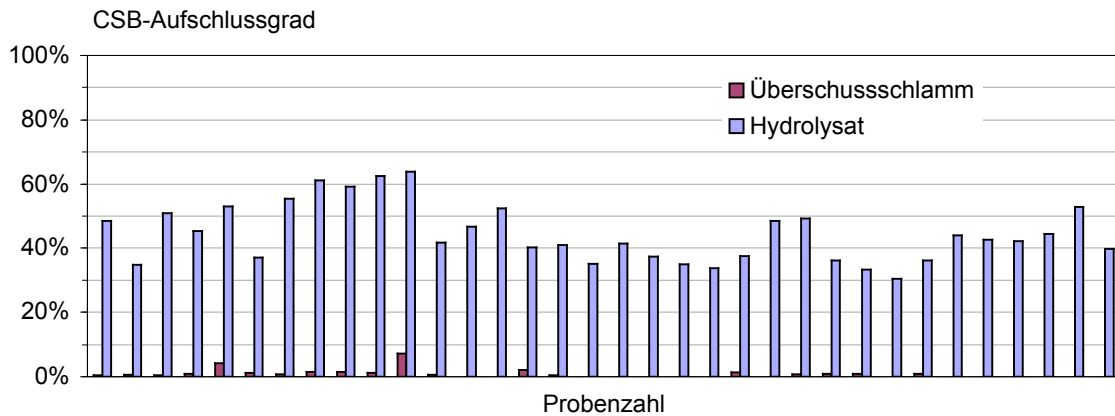


Abbildung 4-5: CSB-Aufschlussgrade des Überschussschlammes vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

Während im Überschussschlamm und im eingedickten Überschussschlamm der Anteil des gelösten CSB nur etwa 1 – 4 Ma% des Gesamt-CSB beträgt, liegt im Hydrolysat etwa 40 – 50 Ma% des Gesamt-CSB in gelöster Form vor. Die bei diesen Versuchen gemessenen Gelöst-CSB-Konzentrationen im Überschussschlamm vor und nach der Hydrolyse zeigt die Abbildung 4-6 in Abhängigkeit des TR der Probe.

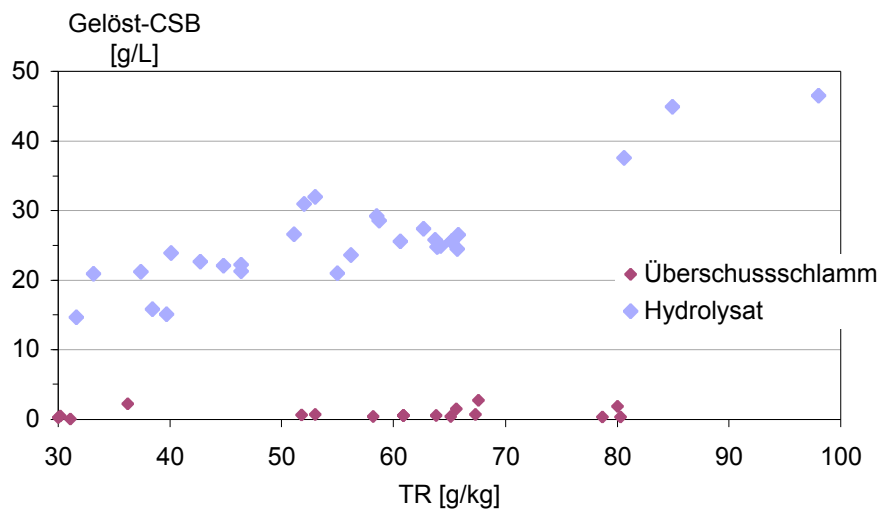


Abbildung 4-6: Gelöst-CSB-Konzentration im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

Die Konzentration des gelösten CSB in Schlämmen mit TR-Werten von 5-7% stieg von ca. 500-1000 mg O₂/L vor der Hydrolyse auf Werte von etwa 25-30 g O₂/L im Hydrolysat an. Mit zunehmendem Eindickgrad des Überschussschlammes stiegen die Gelöst-CSB-Konzentrationen der Hydrolysate auf über 40 g/L (bei ca. 10% TR) weiter an.

Bei diesen und den folgenden Messwerten ist zu beachten, dass die direkte Beheizung des Hydrolysereaktors mit Wasserdampf zu einer Verdünnung des behandelten Schlammes und somit zu niedrigeren TR- und Gesamt-CSB-Werten im Hydrolysat führt. Für das CAMBI-Verfahren wird diese Verdünnung mit einem Faktor von etwa 1,15 (0,15 kg Dampf / kg Schlamm) angegeben. Bei den durchgeführten Versuchen lagen bedingt durch die höheren Wärmeverluste des Technikums-Hydrolysereaktors die Verdünnungsfaktoren mit

etwa 1,2 – 1,4 deutlich höher, so dass in einer technischen Anlage von ca. 15 – 25% höheren Konzentrationen im Hydrolysat gegenüber den in diesen Versuchen ermittelten Werten ausgegangen werden kann. Auf die Bestimmung des CSB-Aufschlussgrades hat diese Verdünnung keinen Einfluss, da jeweils der gesamte und der gelöste CSB der gleichen Probe verglichen wurden.

4.2.3.2. Einfluss auf die Phosphat- und Ammonium-Rücklösung

Durch die thermische Hydrolyse kommt es neben dem Aufschluss von partikulär gebundenem CSB auch zu einer teilweisen Rücklösung von Phosphor und Stickstoff aus den Feststoffen des Überschussschlammes. Die durchschnittlichen Gehalte der Elemente Phosphor und Stickstoff lagen in den untersuchten Überschussschlämmen bei ca. 3,3 Ma-% P und 7,2 Ma-% N bezogen auf den Trockenrückstand (TR).

Die gelöst vorliegenden Phosphormengen am Gesamtposphorgehalt des Überschussschlammes vor und nach den durchgeführten thermischen Hydrolysen sind in der Abbildung 4-7 zusammengefasst.

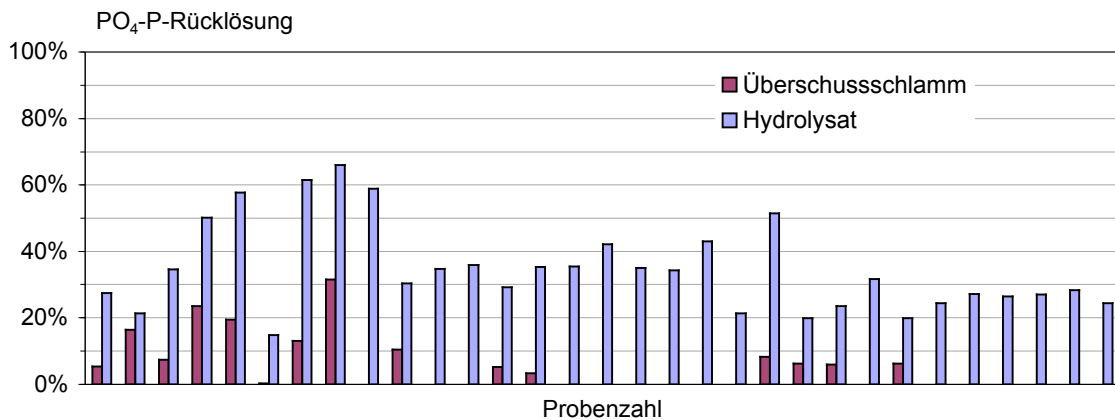


Abbildung 4-7: Gelöster Phosphor-Anteil im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

Der als Phosphat in gelöster Form vorliegende Anteil am Gesamtposphorgehalt des Überschussschlammes liegt im Mittel der durchgeführten Hydrolysen bei etwa 5 – 10 Ma%. Dieser Anteil stieg nach der Hydrolyse durchschnittlich auf etwa 40 Ma% des Gesamt-P-Gehaltes des Hydrolysats an. Die gemessenen Phosphat-Konzentrationen in Abhängigkeit des jeweiligen TR des Überschussschlammes bzw. Hydrolysats zeigt die Abbildung 4-8.

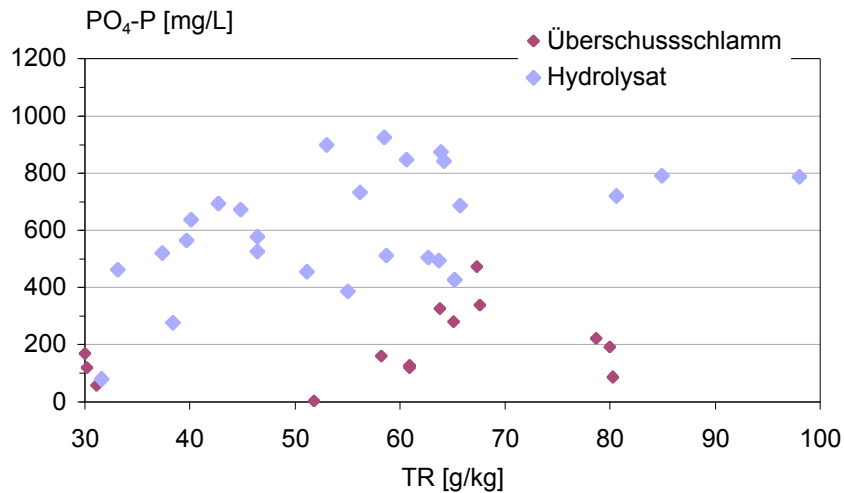


Abbildung 4-8: PO₄-P-Konzentration im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

Durch die Hydrolyse stiegen die PO₄-P-Konzentrationen in Schlämmen mit einem TR von 5 – 7% von ca. 200-300 mg/L auf teilweise deutlich über 800 mg/L an. Wie bei dem Gelöst-CSB ist mit Zunahme des Eindickgrades des Überschussschlammes auch bei den PO₄-P-Konzentrationen ein Anstieg der Werte zu verzeichnen.

Eine Zunahme der Phosphat-Konzentrationen bis auf ca. 400-500 mg/L wurde in einigen Fällen allerdings auch schon bei längerer Lagerung (1 - 3 Tage) des eingedickten Überschussschlammes vor der Hydrolyse beobachtet, was durch die einsetzenden P-Rücklösevorgänge beim Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen während der Lagerung des Schlammes zu erklären ist.

Die Unterschiede bezüglich der gelösten Stickstoffanteile in Überschussschlamm und Hydrolysat zeigt die folgende Abbildung 4-9. Hier ist ebenfalls ein Anstieg des als Ammonium-N gelöst vorliegenden Stickstoffanteils am Gesamtgehalt durch die Hydrolyse zu verzeichnen. Absolut macht dieser gelöste Anteil im Hydrolysat jedoch nur etwa 5 – 10 % des Gesamt-Stickstoffgehaltes aus.

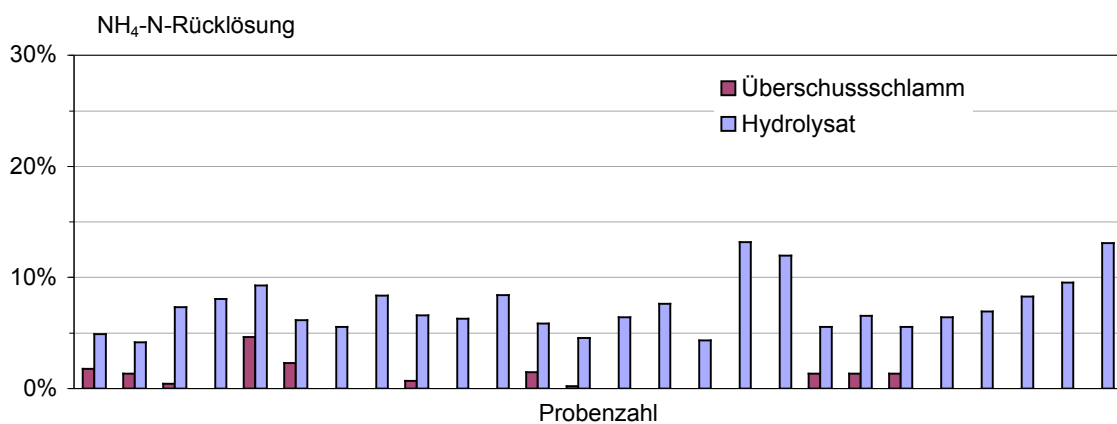


Abbildung 4-9: Gelöster Stickstoff-Anteil (als NH₄-N) im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

Die Ammonium-N-Konzentrationen lagen bei den Hydrolysaten mit 5-7% TR in einem Bereich von 200 – 400 mg/L (s. Abbildung 4-10).

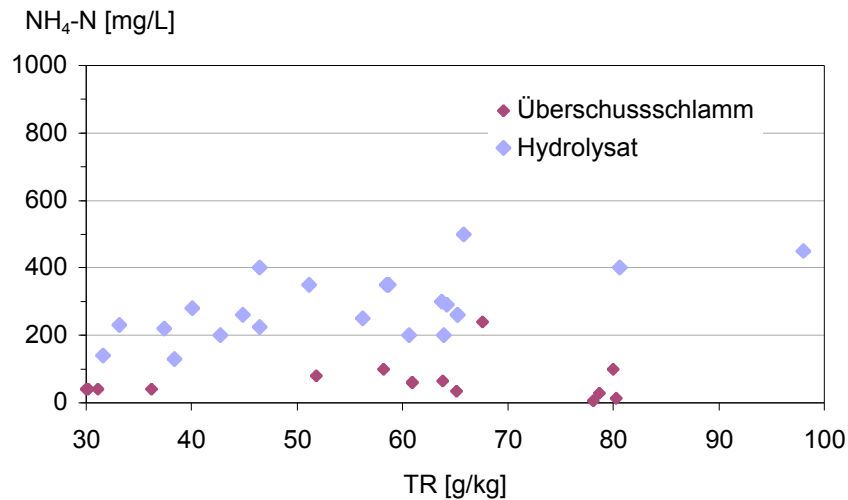


Abbildung 4-10: NH₄-N-Konzentrationen im Überschussschlamm vor und nach der thermischen Hydrolyse (165°C, 7 bar, 30 min.)

4.2.3.3. Einfluss auf die Schlammviskosität

Die thermische Hydrolyse hat auch einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Überschussschlammes. Die folgende Abbildung 4-11 zeigt vergleichend die Konsistenz eines eingedickten Überschussschlammes vor und nach der Cambi-Hydrolyse bei gleichen TR-Gehalten. Die Fotos sprechen für sich und veranschaulichen die deutlich geringere Viskosität des Überschussschlammes nach der thermischen Hydrolyse.

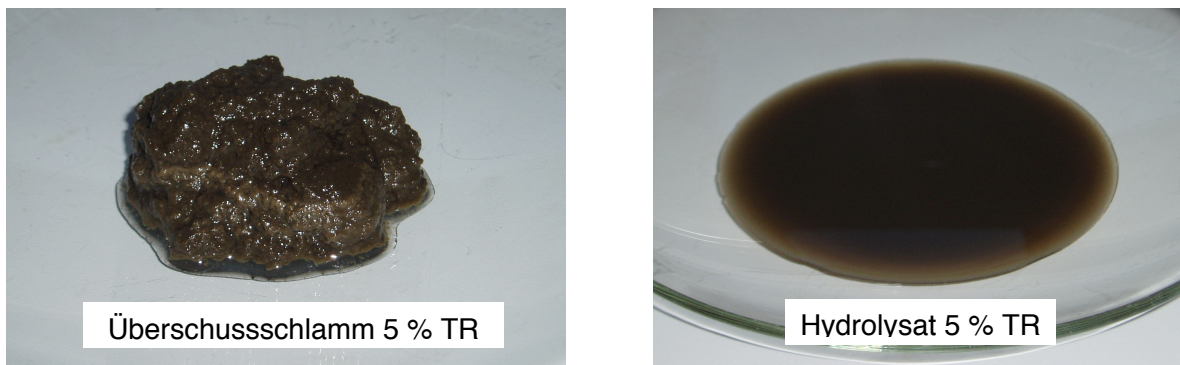


Abbildung 4-11: Vergleich von Überschussschlamm und Hydrolysat

Zur näheren Charakterisierung dieser Konsistenzunterschiede wurden mit den eingesetzten Überschussschlamm und den Hydrolysaten Messungen zur Viskosität und Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Die Ergebnisse zum Einfluss der Cambi-Hydrolyse mit einer Reaktionsdauer von 30 Minuten auf die Viskosität zeigt beispielhaft Abbildung 4-12. Bei einer Scherrate von 10 s⁻¹ ergibt sich durch die Hydrolyse von ÜS mit 5,0 % TR eine

Abnahme der Viskosität von 2,5 Pas auf 0,11 Pas. Dies entspricht einer Abnahme der Viskosität um 95,6% durch die desintegrative Wirkung der Cambi-Hydrolyse. Bei einer Scherrate von 100 s^{-1} ergibt sich durch die Hydrolyse eine Abnahme der Viskosität von 0,431 Pas auf 0,03 Pas. Dies entspricht einer Abnahme der Viskosität um 93%.

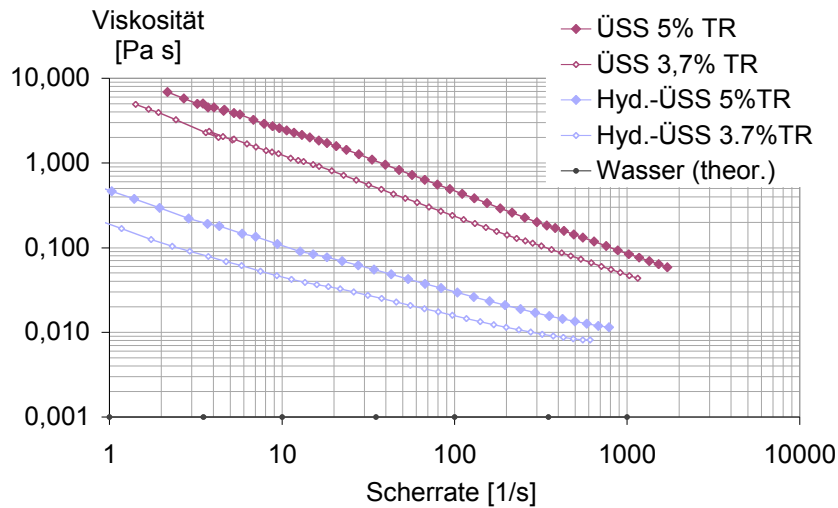


Abbildung 4-12: Viskosität von Überschussschlamm (ÜSS) und Hydrolysat (Hyd.-ÜSS) als Funktion der Scherrate (30 min Cambi-Hydrolyse)

4.2.3.4. Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung

Die Ergebnisse zur Veränderung der Partikelgrößenverteilung durch eine 30-minütige Cambi-Hydrolyse zeigt beispielhaft Abbildung 4-13. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass es während der Cambi-Hydrolyse neben einer Überführung von partikulärem zu gelöstem CSB auch zu einer deutlichen Verkleinerung der mittleren Partikelgrößen kommt.

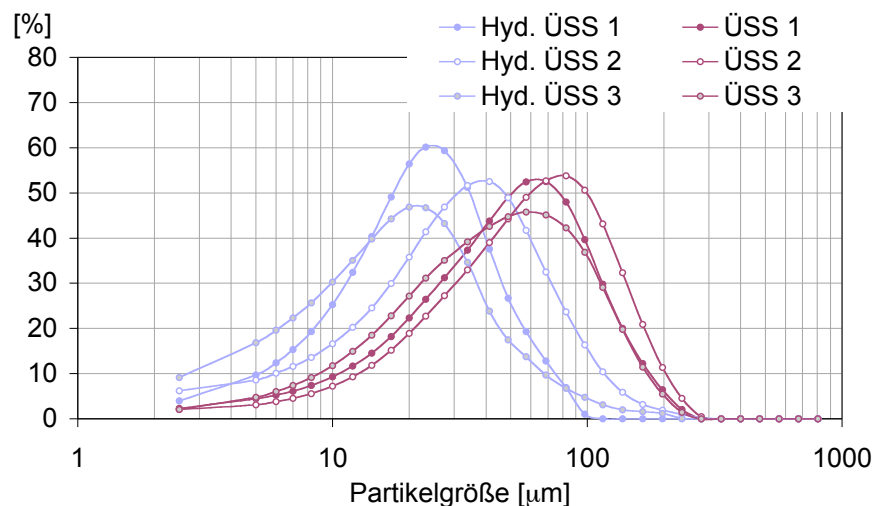


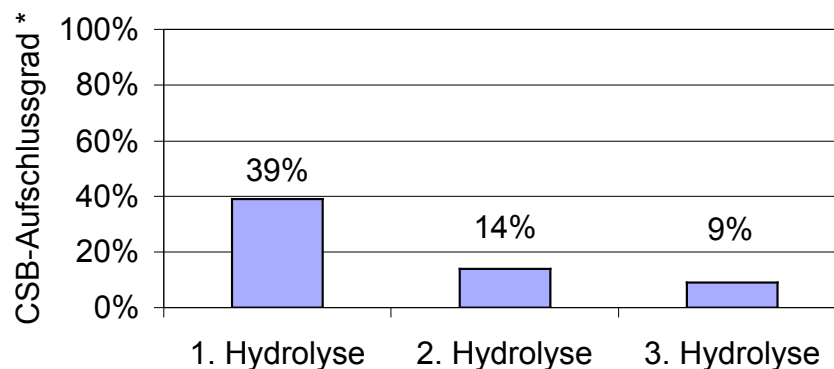
Abbildung 4-13: Partikelgrößenverteilung (Dichteverteilung) von Überschussschlamm (ÜSS) und Überschussschlamm-Hydrolysat (Hyd.-ÜSS)

Die Ergebnisse verdeutlichen, warum die erhaltenen Hydrolysate auch bei hohen TR-Gehalten noch gut pump- und rührfähig sind. Die reduzierte Viskosität und die vergrößerung der Oberfläche führen zudem zu einem verbesserten Stoffübergang an der Phasengrenze Mikroorganismus-Substrat, so dass damit auch die biologische Abbaugeschwindigkeit positiv beeinflusst wird. Diese Eigenschaft (neben dem hohen Hydrolysegrad) war der Grund für zusätzliche Untersuchungen mit anaeroben Hochleistungssystemen.

4.2.3.5. Einfluss der Hydrolyseintensität

In diesen Untersuchungen sollte geklärt werden, ob durch eine Wiederholung der Hydrolyse eine weitere Steigerung des CSB-Auflösungsgrades erreicht werden kann. Hierbei sollte insbesondere untersucht werden, ob die nach einer 30-minütigen Hydrolyse noch im Hydrolysat verbleibenden Feststoffe durch eine wiederholte 30-minütige Hydrolyse weiter aufgeschlossen werden können.

Dazu wurden nach der 1. Hydrolyse von Überschussschlamm zunächst der CSB-Auflösungsgrad bestimmt und nachfolgend die im Hydrolysat enthaltenen Feststoffe abzentrifugiert. Diese Feststoffe wurden dann einer 2. Hydrolyse unterzogen und wiederum die Zunahme des CSB-Auflösungsgrades bestimmt. Anschließend wurde diese Prozedur ein 3. Mal durchgeführt. Die folgende Abbildung 4-14 zeigt die CSB-Auflösungsgrade der Feststoffe nach der jeweils vorangegangenen Hydrolysebehandlung.



* bez. a. den Feststoff-CSB des ÜSS bzw. des Hydrolysats

Abbildung 4-14: CSB Auflösungsgrad von ÜSS und Hydrolysat-Feststoff

Die Ergebnisse zeigen, dass der CSB-Auflösungsgrad der Feststoffe des Überschussschlammes mit 39% nach der 1. Hydrolyse am effektivsten erfolgt. Die nachfolgenden Hydrolysen ergaben nur noch einen deutlich geringeren weiteren Aufschluss mit 14% nach der 2. Hydrolyse und 9% nach der 3. Hydrolyse des in den Hydrolysaten verbleibenden Feststoffanteils.

Bezieht man diese durch wiederholte Hydrolyse der verbliebenen Feststoffe zusätzlich gelösten CSB-Anteile auf den Gesamt-CSB des Überschussschlammes, so ergeben sich die in der Abbildung 4-15 gezeigten CSB-Auflösungsgrade.

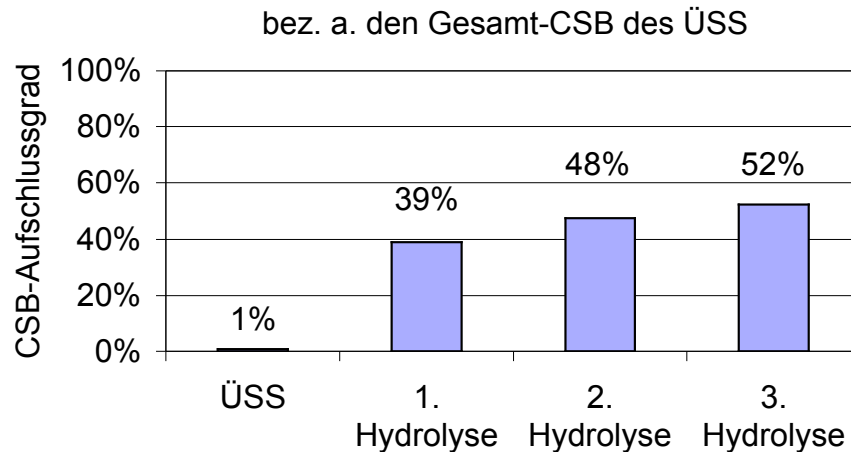


Abbildung 4-15: CSB-Aufschlussgrad nach wiederholter Hydrolyse der Feststoffe

Durch die wiederholte Hydrolyse der nach der ersten Hydrolyse verbleibenden Feststoffe wurde der CSB-Aufschlussgrad des Überschussschlammes von 39% auf 48% erhöht. Eine weitere Hydrolysebehandlung ergab eine Erhöhung auf insgesamt 52%.

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihe ist abzusehen, dass durch weitere Wiederholungen des Hydrolysevorgangs (welche gleichbedeutend mit einer Verlängerung der Hydrolysezeit sind) keine Steigerungen des CSB-Aufschlussgrades auf Werte von deutlich über 55% zu erwarten sind. Vielmehr stellt sich dann die Frage, ob der energetische Aufwand eines wiederholten oder längeren Hydrolysevorgangs in einem ökonomisch vertretbaren Verhältnis zu dem zusätzlich aufgeschlossenen CSB-Anteil steht.

4.3. Untersuchungen zur Faulung – Batchversuche

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Hydrolyse auf die Faulgasproduktion wurden sowohl diskontinuierliche Versuchsreihen (Batchversuche) als auch kontinuierliche Versuche zur Faulung durchgeführt. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Batchversuche beschrieben. Die Ergebnisse aus diesen Versuchen erlauben erste belastbare Aussagen zum Gasertragspotential der untersuchten Schlämme und sind geeignet qualitative und quantitative Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Substraten anzustellen.

4.3.1. Versuchsaufbau

Die diskontinuierlichen Versuche wurden mit einer Eigenentwicklung des Institutes, der so genannten Gasmesszelle durchgeführt. Abbildung 4-16 zeigt die Gasmesszelle am Beispiel von 9 bzw. 6 parallel betriebenen Batch-Reaktoren. Die Gasmesszelle ist an anderer Stelle /SCHLÄ 2005/ ausführlich beschrieben, so dass hier eine Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte erfolgt.

Die Temperatur wird mit Hilfe eines thermostatisierten Wasserbades konstant gehalten, wobei eine lückenlose Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufes erfolgt. In einer Weiterentwicklung wird aus Wartungs- und Sicherheitsgründen ein thermostatisierter Aluminium-Block verwendet.

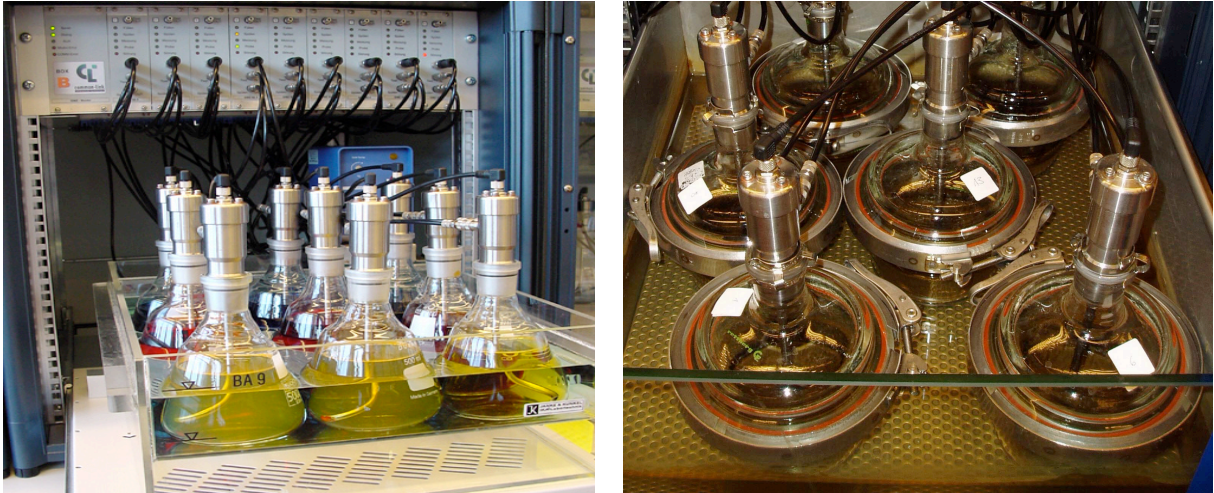


Abbildung 4-16: Versuchsanlage für diskontinuierliche Faulungsversuche

Das Volumen des Gases wird in einem geschlossenen System mit sensorischer Differenzdruckregelung über Ventilschaltungen kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Über das Volumen des geschlossenen Systems wird die Auflösung festgelegt. Diese liegt bei der Gasmesszelle im Mikroliterbereich und damit wesentlich höher, als bei vergleichbaren Systemen. Ein weiterer Vorteil ist die Kompaktheit des Messsystems, die zu einer Anordnung der Volumenmessung auf einer elektronischen Leiterplatte geführt hat.

Die Messzelle wurde für einige Proben um eine online Messung mit Aufzeichnung der Konzentrationen an Kohlendioxid und Methan erweitert. Die Verfolgung der Gaskonzentrationen ermöglicht eine erheblich bessere Beobachtung und Interpretation des Verfaulungsablaufes.

Die Volumenmessung erfolgt unter Umgebungsdruck, der ebenfalls kontinuierlich gemessen wird. Bevor das Volumen des Biogases ausgemessen wird, erfolgt eine Trocknung des Gases durch einen so genannten Peltierkühler. Dieser ist am Kopf des Faulbehälters angeordnet und das Kondensat tropft somit direkt in den Behälter zurück. Die Unsicherheit bezüglich der temperaturabhängigen Wasserdampfkonzentration im Faulgas und die damit verbundene Korrektur von Messdaten werden vermieden. Bei der Umrechnung auf Normbedingungen wird der gemessene Umgebungsdruck berücksichtigt.

Das Rührsystem wurde als oben angeordneter Rührer ausgeführt, um höhere Drehmomente bei größeren Viskositäten und damit auch gleich bleibende Durchmischungsbedingungen zu gewährleisten. Die Form des Motorgehäuses gleicht dem in der VDI-Norm 4630 gezeigten Stopfen, so dass hier hohe Anforderungen an Gasdichtigkeit erfüllt werden.

Mögliche Fehlerquellen, die bei unsachgemäßer Anwendung von Sperrflüssigkeiten bestehen, werden bei der Gasmesszelle von vornherein vermieden.

Nachfolgend wird beispielhaft die Reproduzierbarkeit von wiederholten Verfaulungsversuchen aufgezeigt. Hierzu wurden dreimal im wöchentlichen Abstand drei gleiche Probe angesetzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-17 zusammengefasst. Die mittleren Standardabweichungen der Parallelversuche (jeweils Ansätze A, B, C) betragen 3,62 (7.6.2006), 2,20 (14.06.2006) und 3,85 NL/kg (21.06.2006). Die Gesamtstandardabweichung aller

Versuchsansätze beträgt 5,36 NL/kg. Dies entspricht einer prozentualen Abweichung von ca. 1,8 %. Die mittleren Gasausbeuten liegen bei 305,8, 299,6 und 312,7 NL/kg, der Mittelwert daraus beträgt 306 NL/kg.

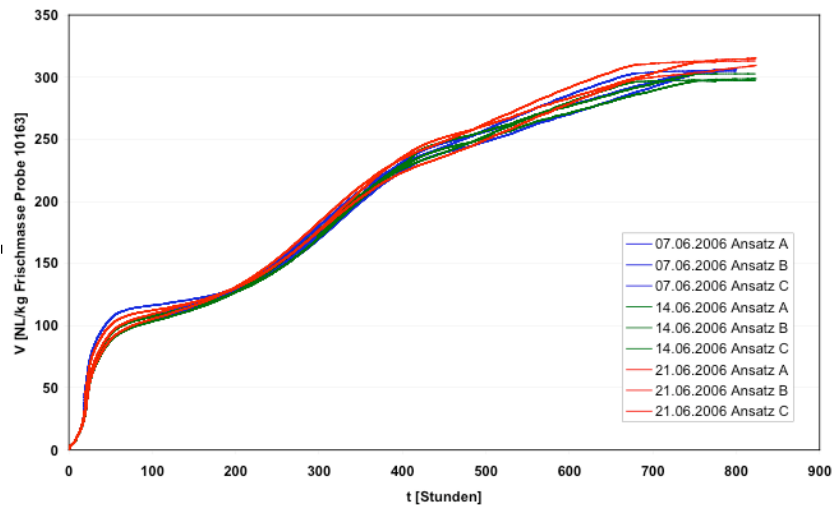


Abbildung 4-17: Verlauf der Gasproduktion von drei mal drei Wiederholungsversuchen

4.3.2. Versuchsdurchführung

Die Batch-Versuche erfolgten in 400 ml-Ansätzen und es wurde pro Probe jeweils eine 3-fach-Bestimmung durchgeführt. In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 wurden bei allen Einzelansätzen ein oTR-Verhältnis (Substrat/Inokulum) von 0,5 sowie ein Gesamt-TR des Ansatzes < 10% eingehalten. Als Inokulum wurde ein ausgefauter Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage eingesetzt.

Parallel zu den Batch-Gärversuchen mit der Gasmesszelle wurden einige Versuchsreihen auch noch mit einem konventionellen Versuchsaufbau durchgeführt. Hierbei wurde die in den Gäransätzen entstehende Gasmenge in diffusionsdichten Gasbeuteln zwischengespeichert und in bestimmten Zeitintervallen (je nach Gasanfall alle 1-3 Tage) volumetrisch vermessen.

4.3.3. Ergebnisse

Der spezifische Gasertrag und der organische Abbaugrad der Hydrolysate wurden zunächst im Vergleich zu unbehandeltem Primär- und Überschussschlamm untersucht. Die aus mehreren Einzelversuchen gemittelten spezifischen Gaserträge sowie der Abbaugrad der organischen Schlammanteile der einzelnen Substrate sind in der Abbildung 4-18 zusammengefasst. Die im Folgenden angegebenen spez. Gas- und Methanerträge beziehen sich auf den jeweils zugeführten Substrat-oTR.

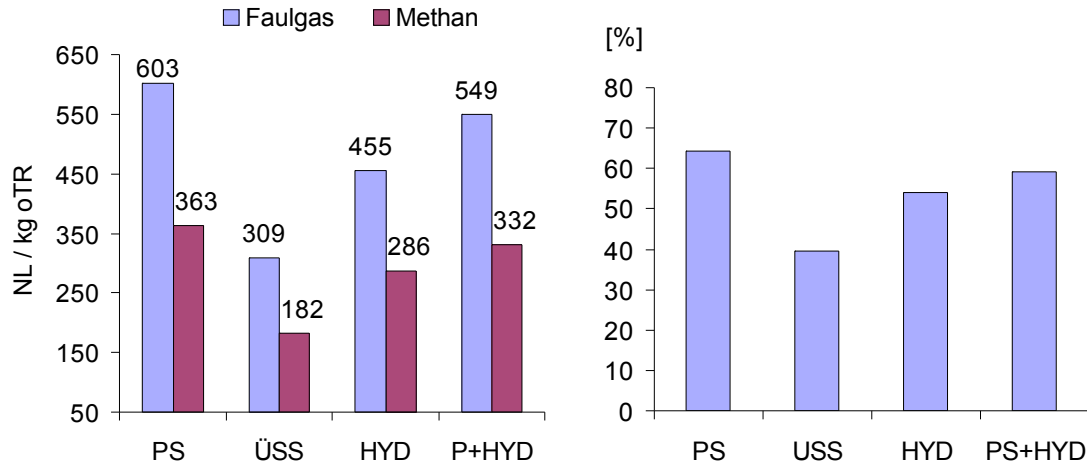


Abbildung 4-18: Spez. Gaserträge (links) und organischer Abbaugrad (rechts) von Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS), Hydrolysat (HYD) und einer Mischung von PS und HYD

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die vorgeschaltete Cambi-Hydrolyse die spezifische Faulgas- und Methanausbeute von Überschussschlamm um ca. 50 % gesteigert wurde. Der bestimmte oTR-Abbaugrad erhöhte sich dementsprechend von ca. 40 % auf 55-60%. Eine vergleichbare Erhöhung des spez. Gasertrages aus dem hydrolysierten Überschussschlamm zeigte sich auch bei der gemeinsamen Verfaulung von Hydrolysat mit Primärschlamm. Die Mischung von Primärschlamm und Hydrolysat (im oTR-Verhältnis von 1:1) ergab einen um ca. 22% höheren spez. Faulgas- und Methanertrag als die theoretische Mischung von Primär- und Überschussschlamm.

Eine zweite Batch-Versuchsreihe sollte Aufschluss darüber geben, aus welchen CSB-Anteilen (Gelöst-CSB u. Feststoff-CSB) der Hydrolysate welche spezifischen Gaserträge resultieren. Hierzu wurden in parallelen Ansätzen die Gaserträge von Überschussschlamm, Hydrolysat und die durch Abzentrifugieren erhaltenen Hydrolysatfraktionen (Klarphase und Feststoff) miteinander verglichen.

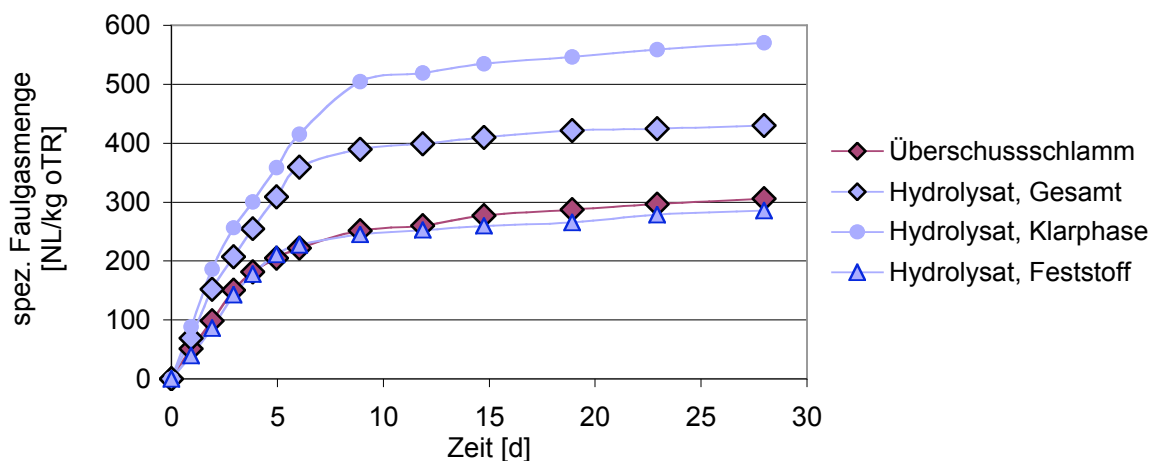


Abbildung 4-19: Spez. Gaserträge einzelner Hydrolysatfraktionen

Die Abbildung 4-19 verdeutlicht, dass die erhöhte Gasproduktion und Abbaugeschwindigkeit des Hydrolysats im Wesentlichen auf den hohen Anteil an gelöstem CSB zurückzuführen ist. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass der Feststoffanteil des Hydrolysates bei dieser Versuchsreihe einen in etwa gleich hohen spez. Gasertrag aufweist wie der unbehandelte Überschussschlamm. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese Feststofffraktion bei der Zentrifugation auf einen TR von ca. 19% eingedickt wurde und somit noch einen gewissen Anteil an gelöstem CSB im Schlammwasser enthält. Eine theoretische Abschätzung des spez. Gasertrags der reinen Feststofffraktion (wasserfrei) anhand der Messergebnisse ergab einen Wert von ca. 200-250 NL/kg oTR. Bei dem organischen Anteil dieser Fraktion handelt es sich offensichtlich um Inhaltsstoffe, die auch nach thermischer Hydrolysevorbehandlung unter anaeroben Bedingungen nur schwer abbaubar sind.

4.4. Untersuchungen zur Faulung – kontinuierliche Versuche

Zur Ermittlung einer Vielzahl prozesstechnischer Kennwerte hinsichtlich einer Verfahrens- bzw. Anlagenauslegung sind sowohl die Versuchsbedingungen als auch die erreichbaren Ergebnisse von Batchversuchen nicht ausreichend bzw. nicht geeignet. Eine genauere Untersuchung bestimmter Prozessbedingungen während des Faulungsprozesses kann nur durch einen kontinuierlichen Versuch erfolgen. Zu diesen prozesstechnischen Kennwerten und Einflussgrößen gehören u. a. die maximal erreichbaren organischen Raumbelastungen (B_R), hydraulische Verweilzeiten, Prozessinstabilitäten oder –hemmungen, Einfluss von Stoffwechselzwischenprodukten und Störstoffen auf die Prozessstabilität, Akkumulation von Abbauprodukten sowie erreichbare Ablaufqualitäten.

Bezüglich des Einflusses der vorgeschalteten thermischen Hydrolyse von Überschussschlämmen auf den Faulungsprozess wurden in mehreren Versuchsphasen kontinuierliche Versuche in unterschiedlichen Reaktoren zu verschiedenen Fragestellungen durchgeführt.

In dem **ersten Versuchsabschnitt** wurden zur Bestätigung der in den Batchversuchen ermittelten spez. Gaserträge kontinuierliche Faulungsversuche mit hydrolysierten Überschussschlamm, Mischungen aus Primär- und hydrolysierten Überschussschlamm sowie Mischungen aus Primär- und unbehandeltem Überschussschlamm als Referenz durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden zunächst niedrige Raumbelastungen bei hydraulischen Verweilzeiten von 30-40 Tagen eingestellt, um den in der Praxis zumeist vorherrschenden Faulungsbedingungen zu entsprechen. Die aktive Biomasse (Mikroorganismen) war bei diesen Versuchen suspendiert im Reaktor verteilt.

In dem **zweiten Versuchsabschnitt** sollten im Hinblick auf das in Kap.3 beschriebene Verfahrenskonzept die Vorteile einer separaten Faulung des hydrolysierten Überschussschlammes (hoher Gelöst-CSB, geringe Viskosität, hohe PO_4 -P-Konzentrationen) in einem anaeroben Hochleistungssystem untersucht werden. Da die angestrebten hohen organischen Raumbelastungen bei relativ kurzen hydraulischen Verweilzeiten in einem Suspensionsreaktor ein Auswaschen der aktiven Biomasse zur Folge hätte, wurden spezielle „Pellets“ (auf porösen anorganischen Aufwuchskörpern immobilisierte Mikroorganismen) eingesetzt, die durch entsprechende gestaltete Überläufe im Reaktor zurückgehalten werden. Diese Pellets hatten eine linsenförmige Form mit Durchmessern von durchschnittlich 2-5 mm (s. Abbildung 4-20).



Abbildung 4-20: Ansicht der eingesetzten Anaerobpellets

In konventionellen Faulbehältern wird ein großer Anteil der durch den anaeroben Abbau freigesetzten Phosphate durch Refixierung an im System zumeist in ausreichenden Konzentrationen gelösten vorliegenden Metallionen (Ca, Mg, Fe, Al) wieder in den Feststoff eingebunden und stehen damit einer anschließenden Rückgewinnung aus dem Schlammwasser nicht mehr zur Verfügung. Die kontinuierlichen Faulversuche sollten somit Erkenntnisse bringen, ob durch die separate Verfaulung von ÜSS-Hydrolysat diese Refixierung von Phosphaten beeinflusst wird.

4.4.1. Versuchsaufbau

Die Untersuchungen zur Ermittlung der o. g. Parameter erfolgten in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 und wurden in annähernd baugleichen Laborfermentern mit einem Volumen von jeweils 5 - 10 L durchgeführt. Den prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt die Abbildung 4-21.

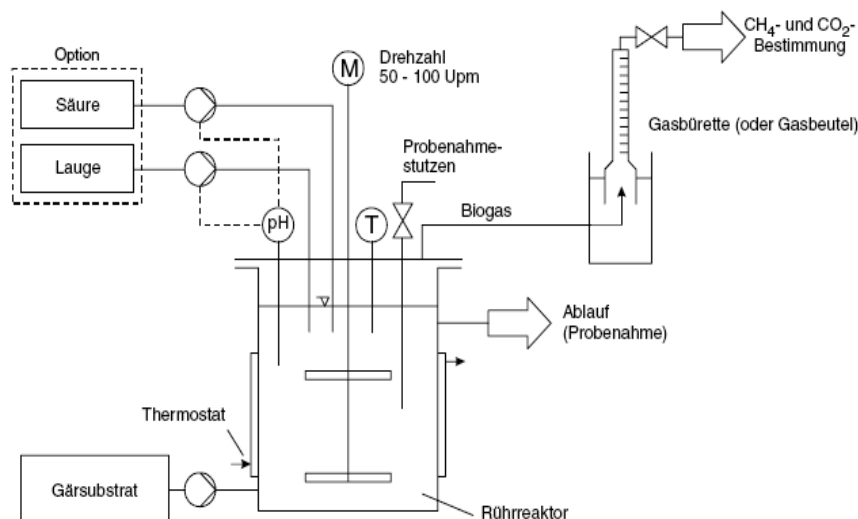


Abbildung 4-21: Prinzipieller Versuchsaufbau der Laborreaktoren

Diese gasdichten und temperierbaren Reaktoren besitzen jeweils einem Zu- und Ablauf, einem Gasentnahmestutzen zur Messung des gebildeten Faulgases, einem Probenahmestut-

zen sowie Messeinrichtungen zur Überwachung von Temperatur und pH-Wert. Der Reaktorinhalt wird zur vollständigen Durchmischung bei Drehzahlen von 50-100 UpM kontinuierlich oder intermittierend (z. B. stündlich jeweils drei Minuten) gerührt.

Die Zugabe der Substrate erfolgt quasikontinuierlich über eine zeitschaltgeregelte Schlauchpumpe mit Fütterungszyklen im 1-2 Stundenintervall. Die Substratvorlagen werden täglich neu befüllt, die zugeführten Tagesmengen kontrolliert und ggf. ausgeglichen. Um den Füllstand in den Reaktoren auf einem konstanten Niveau zu halten wird täglich einmal eine bestimmte Menge an Faulschlamm über das Ablaufventil entnommen. Während der gesamten Versuchsdauer wurde in regelmäßigen Abständen der aus den Reaktoren ausgetragene Faulschlamm beprobt und analysiert.

Das entstehende Faulgas wird in speziellen Gasbeuteln zwischengespeichert und einmal täglich über ein Gasvolumenmessgerät entnommen und mit einem IR-Gasanalysator (Methan- und Kohlendioxidkonzentration) analysiert.

Die für den ersten Versuchsabschnitt eingesetzten Suspensionsreaktoren sowie die während des zweiten Versuchsabschnitts genutzten Pelletreaktoren zeigt die folgende Abbildung 4-22.

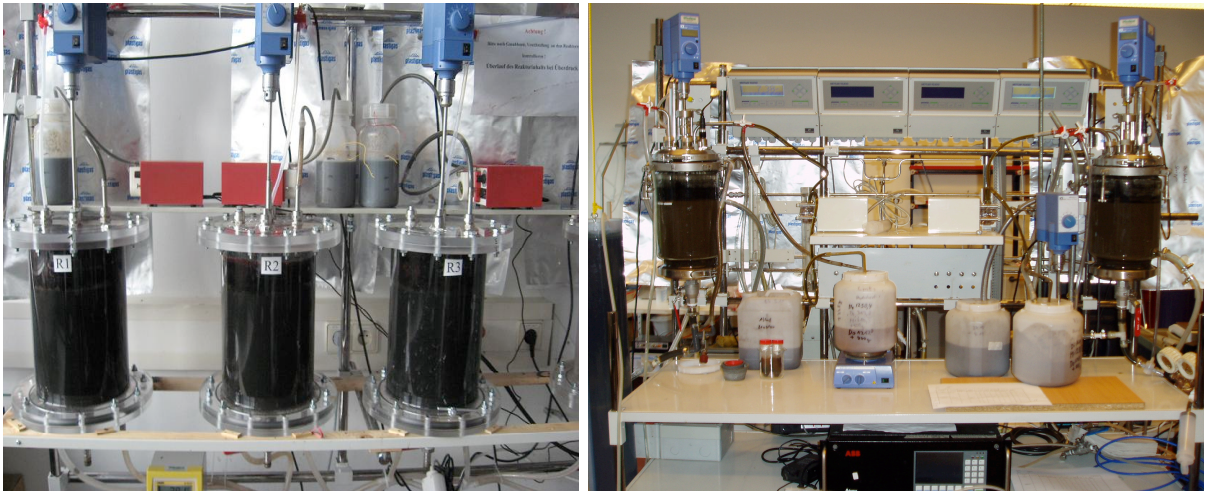


Abbildung 4-22: Ansicht der kontinuierlich betriebenen Anaerobreaktoren (linkes Bild: Suspensionsreaktoren; rechtes Bild: Pellet-Reaktoren)

4.4.2. Versuchsdurchführung

In dem ersten Versuchsabschnitt wurden über einen Zeitraum von 8 bzw. 13 Wochen folgende Substrate in vier parallel betriebenen Reaktoren eingesetzt:

- Mischung von Primärschlamm mit unbehandeltem Überschussschlamm im oTR-Verhältnis von 1,0 : 0,63 (PS : ÜS) als Referenz
- Mischung von Primärschlamm mit hydrolysiertem Überschussschlamm im oTR-Verhältnis von 1,0 : 0,63 (PS : hyd. ÜS)
- Unbehandelter Überschussschlamm als Referenz
- Hydrolysiertes Überschussschlamm

Der verwendete Primärschlamm enthielt bei diesen Versuchen einen zusätzlichen Fettanteil von etwa 4% (bez. a. den oTR des Primärschlammes), da oftmals die in den Fettabscheidern anfallenden Schlämme in den Faulbehältern von Kläranlagen mitbehandelt werden. Die o. g. Mischungsverhältnisse von PS, Fett und ÜS wurden mengenproportional entsprechend den Verhältnissen auf der Kläranlage, von der die einzelnen Schlämme bezogen wurden, angesetzt.

Die Substrate wurden bei einer organischen Raumbelastung von ca. 1 g oTR/ L*d unter (quasi-) kontinuierlicher Beschickung in den Laborreaktoren verfault. Die mittleren hydraulischen Verweilzeiten lagen bei 30-40 Tagen. Als Impfschlamm wurde zu Beginn der Versuche jeweils Faulschlamm aus der Kläranlage eingesetzt, aus der auch die für die Versuche verwendeten Primär- und Überschussschlämme bezogen wurden. Während der gesamten Versuchsdauer wurden die produzierte Gasmenge und –zusammensetzung sowie die Zusammensetzung des ausgetragenen Faulschlammes analysiert.

Die eingesetzten Substrate wurden während des Versuchszeitraums einmal wöchentlich als Mischprobe auf der Kläranlage gezogen, analysiert und während der Versuche kühl gelagert. Am gleichen bzw. am Folgetag der Anlieferung erfolgte auch die thermische Hydrolyse des Überschussschlammes in dem Technikumsreaktor. Wegen der Verdünnung des Schlammes durch die CAMBI-Hydrolyse wurde der Überschussschlamm zunächst von ca. 5% TR auf ca. 7-9% TR weiter eingedickt, damit der TR des Schlammes nach der Hydrolyse wieder bei ca. 5% lag.

Im zweiten Versuchsabschnitt wurde nur die Faulung von hydrolysiertem Überschussschlamm untersucht. Anstelle von Faulschlamm wurden hierbei spezielle Anaerob-Pellets eingesetzt, die auch in technischen Pelletreaktoren (UASB-Reaktoren) verwendet werden.

Die ersten Vorversuche zum Betriebsverhalten von Pelletreaktoren mit den an der Technikumsanlage hergestellten Hydrolysaten wurden an einem 20-Liter-Reaktor durchgeführt. Aufgrund von Durchmischungsproblemen bei diesem Reaktor sowie der Notwendigkeit einer besseren Bilanzierbarkeit wurden die folgenden Versuche an zwei baugleichen Labor-Pelletreaktoren mit einem Schlammvolumen von jeweils 4 L fortgesetzt.

Diese Reaktoren wurden über eine Gesamtversuchszeit von ca. 6 Monaten unter schrittweiser Erhöhung der organischen Raumbelastung betrieben. Nach einer Versuchszeit von 6 Wochen wurde in einem der beiden Reaktoren ein Substratwechsel von Gesamthydrolysat auf die abzentrifugierte feststoffarme Hydrolysatphase vorgenommen.

4.4.3. Ergebnisse

Die in dem ersten Versuchsabschnitt für die Substratmischungen aus Primär- und unbehandeltem (PS+ÜS) bzw. hydrolysierten Überschussschlamm (PS+hyd.ÜS) gemessenen Tageswerte für den spezifischen Gasertrag sowie des Methangehaltes zeigt die Abbildung 4-23. Die im Folgenden angegebenen spez. Gas- und Methanerträge beziehen sich auf den jeweils zugeführten Substrat-oTR bzw. Substrat-CSB.

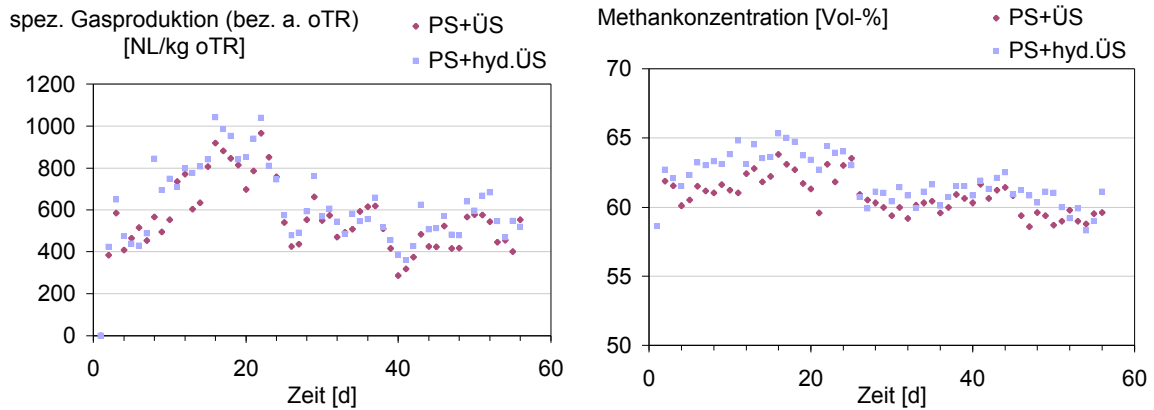


Abbildung 4-23: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Mischungen aus PS + ÜS und PS + hyd.ÜS

In beiden Reaktoren stieg die tägliche spez. Gasproduktion während der ersten 20 Versuchstage von ca. 400 NL/kg oTR auf über 900 NL/kg oTR an und pendelte sich im weiteren Versuchsverlauf auf Werte im Bereich von 400-600 NL/kg oTR ein. Dieser anfängliche Anstieg auf relativ hohe spez. Gaserträge (Tag 12 – 22) lässt sich möglicherweise durch eine unzureichende Adaption oder evtl. auch eine Hemmung der Biozönose zu Versuchsbeginn erklären. Eine Akkumulation von zu Beginn der Versuche nicht abgebautem Substrat in den Reaktoren führt in der Folge durch den dann einsetzenden verstärkten Abbau zu einem überproportional hohen spez. Gasertrag. Dieser Effekt trat jedoch bei beiden Reaktoren in gleichem Umfang auf, so dass die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Reaktoren auch während dieser Versuchsphase gegeben war.

Die Tageswerte für den spezifischen Gasertrag sowie die Methangehalte der Reaktoren die nur mit unbehandeltem (ÜS) und hydrolysierten Überschussschlamm (hyd.ÜS) beschickt wurden, zeigt die Abbildung 4-24.

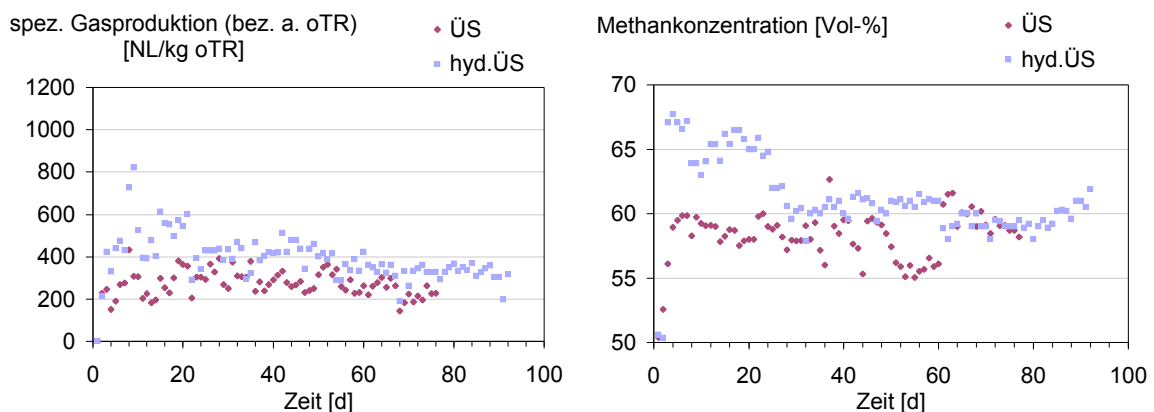


Abbildung 4-24: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Mischungen aus ÜS und hyd.ÜS

Die teilweise recht starken Schwankungen der täglich gemessenen Gasmengen der einzelnen Reaktoren sind auf folgende versuchsbedingte Einflussfaktoren zurückzuführen:

- die tägliche Entleerung der Gasbeutel konnte nicht jeden Tag zu exakt der gleichen Uhrzeit erfolgen,
- durch die z. T. inhomogene Konsistenz des Substrates kam es durch die eingesetzten Schlauchpumpen zu einer nicht immer gleichmäßig über den Tag verteilten automatischen Fütterung; in den Vorlagen verbliebene Restsubstratmengen mussten teilweise vor der täglichen Neubefüllung der Vorlagen manuell in die Reaktoren gefördert werden. D.h die zeitliche Verteilung der Substratzugabe während eines Tages unterlag gewissen Schwankungen, nicht aber die täglich zugegebene Substratmenge.

Insofern sind die einzelnen Tagesgaserträge, sowie die aus ihnen und der täglich zugeführten organischen Substratmenge berechneten spez. Gaserträge einzeln betrachtet nur bedingt aussagekräftig. Durch eine Kumulierung mit anschließender Durchschnittswertbildung dieser Einzelwerte über einen längeren Versuchszeitraum konnten aber deutliche Unterschiede zwischen den Gaserträgen der Reaktoren festgestellt werden. Die folgende Tabelle 4.1 zeigt die über den gesamten Versuchszeitraum gemittelten spez. Faulgaserträge, Methangehalte und spez. Methanerträge der Reaktoren.

Tabelle 4.1: Mittlere spez. Faulgaserträge, Methangehalte und spez. Methanerträge der im ersten Versuchsabschnitt eingesetzten Substrate

	PS+ÜS (Referenz)	PS+hyd.ÜS	ÜS (Referenz)	hyd.ÜS
spez. Gasertrag [NL/kg oTR]	564	628	288	428
Steigerung gegenüber der Referenz		11,3%		48,6%
mittl. CH₄-Gehalt [Vol-%]	60,9	62,2	57,9	62,1
Steigerung gegenüber der Referenz		2,1%		7,3%
spez. CH₄-Ertrag [NL/kg oTR]	343	390	169	265
Steigerung gegenüber der Referenz		13,7%		56,8%

Für die Substratmischungen aus Primärschlamm und Überschussschlamm wurde durch die vorgeschaltete thermische Hydrolyse des Überschussschlammes eine Steigerung des spez. Faulgasertrages von 11,3 % gegenüber der Mischung mit unbehandeltem Überschussschlammanteil erreicht. Durch den um ca. 2,1% höheren Methangehalt ergab sich für den letztendlich energetisch verwertbaren Methanertrag eine Steigerung um fast 14%. Dabei muss berücksichtigt werden, dass in diesen Mischungen der oTR-Anteil aus dem Überschussschlamm nur etwa knapp 40% des Gesamt-oTR's betrug und dass durch den zusätzlichen Fettanteil der spez. Gasertrag aus dem Primärschlamm erhöht wurde.

Bei der alleinigen Faulung von Überschussschlamm ist der Einfluss der thermischen Hydrolyse weitaus deutlicher zu erkennen. Hier wurde durch die Hydrolyse eine Steigerung des spez. Faulgasertrags von 288 auf 428 NL/kg oTR um fast 50% erreicht und auch der Methangehalt hatte mit 62 Vol-% einen um 7,3% höheren Wert als die Referenz. Der spez. Methanertrag erhöhte sich in diesem Fall um fast 57%. Die Ergebnisse dieses Ver-

suchsabschnittes zeigen auch eine relativ gute Übereinstimmung mit den in den vorangegangenen Batchversuchen ermittelten Werten.

Die Tabelle 4.2 zeigt die zu Versuchsende in den Faulschlämmen der einzelnen Reaktoren bestimmten Ammonium- und Phosphat-Konzentrationen.

Tabelle 4.2: Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen der Faulschlämme

	PS+ÜS (Referenz)	PS+hyd.ÜS	ÜS (Referenz)	hyd.ÜS
Phosphat-P [mg/L PO₄-P]	162	189	350	540
Steigerung gegenüber der Referenz		16,7%		54,3%
Ammonium-N [mg/L NH₄-N]	900	1.100	1.550	2.300
Steigerung gegenüber der Referenz		22,2%		48,4%

Bei den Versuchen mit den Substratmischungen wiesen die Schlämme mit dem hydrolysierten Überschussschlammanteil mit 189 mg/L PO₄-P und 1100 mg/L NH₄-N etwas höhere Phosphat- und Ammoniumwerte auf als bei der Referenzmischung. Im Vergleich dazu enthielten die Faulschlämme der reinen Überschussschlammfäulung deutlich höhere Werte. Die Faulschlämme des hydrolysierten Überschussschlammes lagen bei den Phosphatkonzentrationen mit 540 mg/L PO₄-P um 54% und bei den Ammoniumkonzentrationen mit 2300 mg/L NH₄-N um 48% höher als die Referenz.

Im zweiten Versuchsabschnitt wurden die Anreicherung von Phosphat und Ammonium im Faulschlamm, die Abbauleistung und der spez. Gasertrag bei Steigerung der organischen Raumbelastung mit hydrolysiertem Überschussschlamm in zwei parallel betriebenen Pelletreaktoren näher untersucht.

Die folgende Abbildung 4-25 zeigt den Verlauf des spez. Faulgasertrags und der Methankonzentrationen während der ersten 100 Tage dieses Versuchsabschnittes.

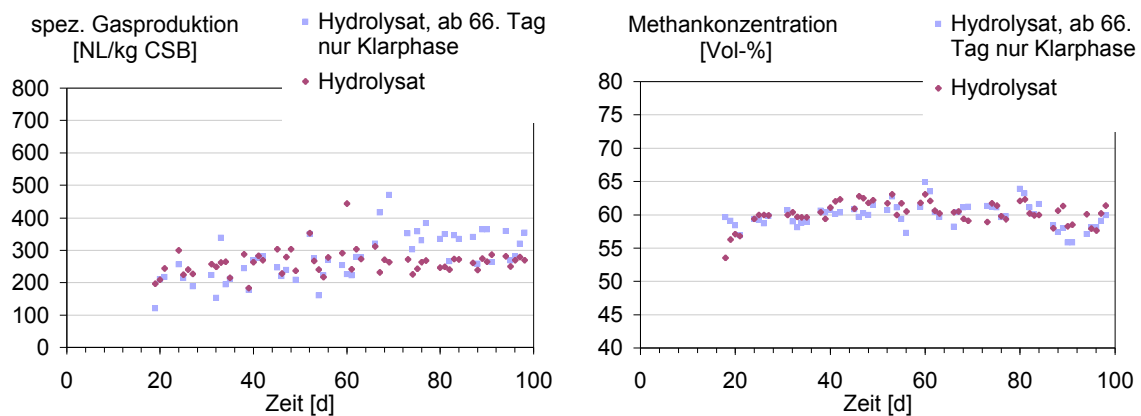


Abbildung 4-25: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Pelletreaktoren während der ersten 100 Versuchstage

Bei diesen Versuchen wurden die spez. Faulgaserträge auf den Substrat-CSB bezogen, da nur anhand der CSB-Werte der Input- und Outputmassenströme eine genauere Bilanzierung der Reaktoren möglich ist. Die Umrechnung der spez. Faulgaserträge auf den Substrat-oTR kann mit einem Faktor von etwa 1,5 (CSB/oTR) erfolgen, welcher durch regelmäßige Substratanalysen überprüft wurde.

Während einer Einfahrphase in den ersten 15 Tagen wurde mit einem definierten und schnell abbaubarem Substrat (Natriumacetat) die Bilanzierbarkeit der Reaktoren nachgewiesen. Die täglich über die Natriumacetatdosierung zugegebenen CSB-Frachten deckten sich bis auf Differenzen im Bereich von etwa 2-5 % mit den aus täglich bestimmter Gasmenge und Methangehalt errechneten CSB-Fracht des Faulgases. Der Ablauf-CSB blieb während dieser Zeit konstant, so dass von einer hinreichend genauen Bilanzierbarkeit der Reaktoren ausgegangen werden konnte.

Anschließend wurden die auf den Pellets immobilisierten Mikroorganismen an das Hydrolysat adaptiert. Beide Reaktoren wurden zunächst mit einer org. Raumbelastung von ca. 3 g CSB/L*d bei einer mittleren hydraulischen Verweilzeit von 15 Tagen betrieben. In dieser Phase lag die spezifische Gasproduktion bei ca. 240 NL/kg CSB (360 NL/kg oTR) bei einem CSB-Abbaugrad von ca. 40 %. Da auch bei diesen Versuchen die einzelnen Tageswerte gewisse Schwankungen aufwiesen, wurden für die Auswertungen ebenfalls Durchschnittswerte über mehrere Versuchstage gebildet.

Ab dem 42. Versuchstag wurde die org. Raumbelastung auf etwa 5 – 6 g CSB/L*d erhöht. Die mittlere hydraulische Verweilzeit verkürzte sich dadurch auf 10 Tage. Die spezifische Gasproduktion stieg gleichzeitig auf etwa 280 NL/kg CSB (420 NL/kg oTR) und der Abbaugrad auf 50 – 55% an.

Die zu Beginn des Versuchs vergleichsweise geringe Gasproduktion wurde auf eine unzureichende Adaption der Mikroorganismen zurückgeführt. Der anschließende Anstieg der spez. Gasproduktion bei gleichzeitiger Erhöhung der org. Raumbelastung zeigt jedoch, dass das Hydrolysat innerhalb einer Verweilzeit von 10 Tagen relativ schnell zu etwa 50% abgebaut wird.

Um festzustellen, ob dieser schnelle Abbau eines Teils des Hydrolysates im wesentlichen auf den gelöst vorliegenden Anteil des Hydrolysates zurückzuführen ist, wurde ab dem 66. Versuchstag die Beschickung des einen Reaktors ausschließlich auf die feststofffreie bzw. feststoffarme Hydrolysatphase umgestellt. In der Folge stieg die spez. Gasproduktion in diesem Reaktor auf 350 NL/kg CSB an und der Abbaugrad erhöhte sich auf über 60%.

Die folgende Abbildung 4-26 zeigt den Verlauf der Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen in den Reaktoren während der ersten 100 Versuchstage.

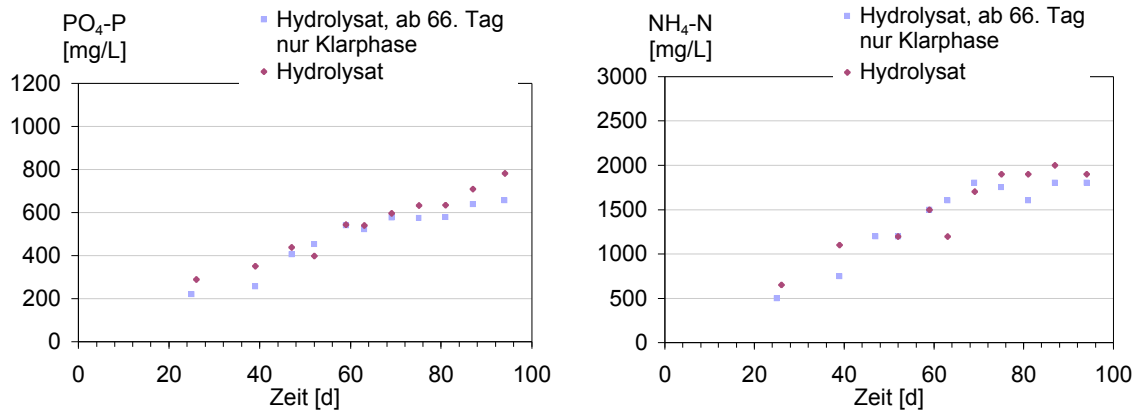


Abbildung 4-26: Verlauf der Ammonium- und Phosphatkonzentrationen während der ersten 100 Versuchstage

Die Ammonium- und Phosphatkonzentration im Ablauf der Reaktoren stieg seit Versuchsbeginn kontinuierlich auf Werte von ca. 800 mg/L $PO_4\text{-P}$ und ca. 2.000 mg/L $NH_4\text{-N}$ an.

Nach einer Versuchsunterbrechung (Umbauarbeiten zur Optimierung der Reaktoren: Verbesserung der Durchmischung, Substratzufuhr, Rückhalt der Pellets, Vergleichmäßigung des Ablaufs, etc.) wurden die Reaktoren am 130. Tag wieder neu in Betrieb genommen. Zunächst wurde wieder über 10 Tage die Bilanzierbarkeit der Reaktoren mit Essigsäure als Substrat überprüft. Anschließend wurde am 140. Versuchstag die Beschickung des einen Reaktors mit Hydrolysat bei einer org. Raumbelastung von zunächst 4 g CSB/L*d und des zweiten Reaktors mit der abzentrifugierten Klarphase des Hydrolysates bei einer org. Raumbelastung von 2 g CSB/L*d wieder aufgenommen.

Die Abbildung 4-27 zeigt den Verlauf des spez. Faulgasertrags und der Methankonzentration vom 140. Versuchstag bis zum Ende dieses Versuchsabschnittes.

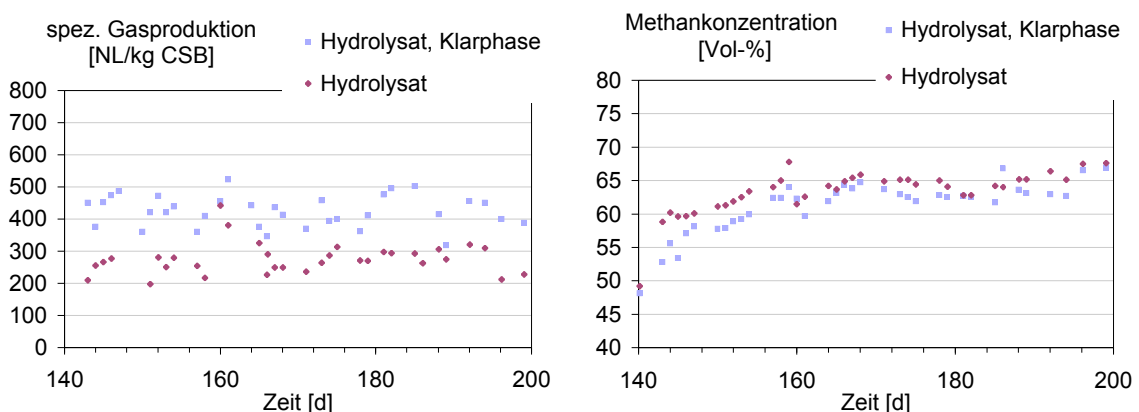


Abbildung 4-27: Verlauf des täglichen spez. Gasertrags und des Methangehalts der Pelletreaktoren ab dem 140. Versuchstag

In dem Zeitraum vom 165. bis zum 180. Versuchstag wurde die org. Raumbelastung in dem Reaktor mit dem Substrat Gesamthydrolysat allmählich wieder von 4 auf 6 CSB/L*d

angehoben, so dass ab dem 180. Versuchstag in beiden Reaktoren eine hydraulische Verweilzeit von ca. 10 Tagen vorlag.

Im Mittel lag in diesem Zeitraum der spez. Faulgasertrag für das Hydrolysat bei ca. 300 NL/kg CSB und für die Klarphase des Hydrolysates bei ca. 420 NL/kg CSB. Die CSB-Abbaugrade des Hydrolysates betragen ca. 50% und die der Klarphase bei 65-70%.

Den Verlauf der Ammonium- und Phosphatkonzentration während dieser Phase zeigt die folgende Abbildung 4-28.

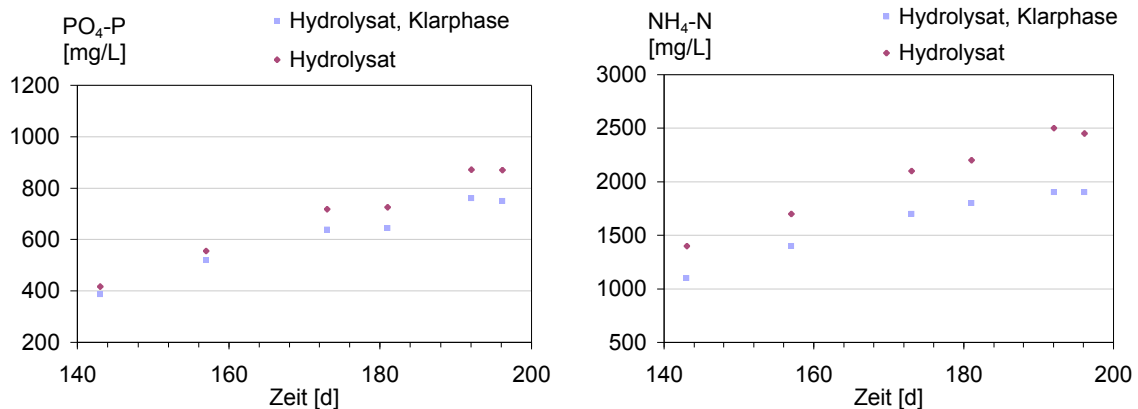


Abbildung 4-28: Verlauf der Ammonium- und Phosphatkonzentrationen ab dem 140. Versuchstag

Die Ammonium- und Phosphatkonzentration im Ablauf der Reaktoren stiegen auch in dieser Versuchsphase auf Werte von ca. 800 mg/L PO₄-P und 2.000-2.500 mg/L NH₄-N an.

Die in den durchgeführten kontinuierlichen Versuchen zur separaten Faulung von hydrolysierten Überschussschlämmen (Bio-P) gewonnenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

- Durch die thermische Hydrolyse wird der Faulgasertrag gegenüber unbehandelten Überschussschlämmen um ca. 50% gesteigert,
- Die spezifischen CSB-Abbaugrade der Hydrolysate liegen bei mittleren hydraulischen Verweilzeiten von 10 Tagen bei 50-55%,
- Der spezifische Faulgasertrag liegt bei 420-450 NL/kg oTR_{ZU} mit einem Methan-gehalt von 62-63%,
- Die bei einem TR des eingesetzten Hydrolysates von 5-6% erreichten Phosphat-Konzentrationen im Schlammwasser lagen bei ca. 800 mg/L PO₄-P, die Ammonium-Konzentrationen bei ca. 2.300 mg/L NH₄-N.
- Die im Faulschlamm als PO₄-P bzw. NH₄-N gelöst vorliegenden Anteile am Gesamt-P bzw. Gesamt-N-Gehalt liegen für Phosphor bei ca. 40-45 % und für Stickstoff bei ca. 50%.

Diese experimentell ermittelten Ergebnisse wurden mit der in Kap. 3 beschriebenen Bilanzrechnung für eine Modellkläranlage verglichen, wobei in dieser Berechnung die versuchsbedingt gegenüber den Praxiswerten des CAMBI-Verfahrens geringere Voreindi-

ckung des Überschussschlammes sowie der höhere Heizdampfbedarf (höhere Verdünnung des Hydrolysates) für die Hydrolyse im Technikumsreaktor berücksichtigt wurde.

Die Versuchsergebnisse ergaben eine relativ gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellrechnung. Unter Berücksichtigung der bekannten P-Zulaufmengen und der ermittelten Abbaugrade liefert die theoretische Bilanzrechnung Phosphat-Konzentrationen im Schlammwasser in Höhe von ca. 850 mg/L PO₄-P. Ein Vergleich der berechneten mit der gemessenen P-Konzentration im Schlammwasser zeigt, dass die o. g. Phosphat-Refixierung bei der separaten Faulung von ÜSS-Hydrolysat nur im begrenzten Umfang von ca. 10 % stattfindet. Diesen Daten liegen oTR-Abbaugrade von ca. 55 % des Überschussschlammes und eine entsprechend proportionale Phosphatphosphor-Rücklösung zugrunde.

Da die Modellrechnung durch die Versuchsergebnisse relativ gut validiert wurde, ist davon auszugehen, dass bei höherer Aufkonzentrierung der Schlämme bzw. Hydrolysate durchaus die genannten Phosphatphosphorkonzentrationen von über 1.500 mg/L PO₄-P im Schlammwasser zu erwarten sind.

4.5. Untersuchungen zur Entwässerung

Es wurden nach Beendigung des ersten Versuchsabschnitts der kontinuierlichen Faulung (vgl. Kap. 4.4.3) Entwässerungsversuche mit den Faulschlämmen der zwei Reaktoren, die mit den Substratmischungen aus Primärschlamm und hydrolysiertem bzw. unbehandeltem Überschussschlamm beschickt wurden, durchgeführt. Die beiden Reaktoren wurden parallel mit gleichem Material beschickt, wobei der Überschussanteil in der Mischung des einen Reaktors unbehandelt (Referenz) und der des anderen Reaktors zuvor nach dem CAMBI-Verfahren hydrolysiert wurde.

Die Faulschlammproben wurden nach einem ca. 8-wöchigen Betrieb entnommen und der auf der Kläranlage üblichen Flockung unterworfen. Die Analysendaten dieser Proben und die Ergebnisse eines 20-minütigen Zentrifugationsversuchs bei 1.300g sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Vergleich der Analysendaten und Entwässerungsergebnisse von Faulschlammproben verschiedener Hydrolysate.

Nr.	ÜS-Hydrolyse	TR g/kg	oTR g/kg	oTR %	CSB hom. g/L	CSB zentr. g/L	NH ₄ -N Klarph. mg/L	PO ₄ -P Klarph. mg/L	mit Flockung	ohne Flockung
									TR entwässert z = 1.300 g %	TR entwässert z = 40.000 g %
1	keine (Referenz)	19,4	13,1	67,5	20	1,2	900	162	18,7	8,4
2	CAMBI	19,3	12,6	65,3	18,2	1,9	1100	189	20,7	9,2

Die Ergebnisse zeigen, dass der Faulschlamm mit dem CAMBI-Hydrolysat um ca. 2 % TR-Punkte besser entwässerbar ist als die Referenzprobe. Der Zentrifugationsversuch mit dem geflockten Schlamm wurde dabei über eine vergleichbare Schleuderziffer und Dauer der Zentrifugation so angepasst, dass das technische Entwässerungsergebnis von ca. 20

%TR auf der Kläranlage mit der Referenzprobe ungefähr erreicht wurde. Die TR-Werte in dem Zentrat des Faulschlammes mit CAMBI-Hydrolysat lagen hingegen etwas höher als bei der Referenz.

Die Verbesserung der Entwässerbarkeit des Faulschlammes mit Cambi-Hydrolysat wurde auch durch einen Zentrifugationsversuch bei 40.000 g ohne Zugabe von Flockungsmitteln in etwa gleicher Größenordnung bestätigt.

Zu beachten ist bei diesen Untersuchungen jedoch, dass keine Optimierung der Flockung für den Faulschlamm mit Hydrolysatanteil stattfand. Das Optimierungspotenzial wird nachfolgend qualitativ aufgezeigt anhand der Flockenanalyse während der Flockung (siehe Abbildung 4-29).

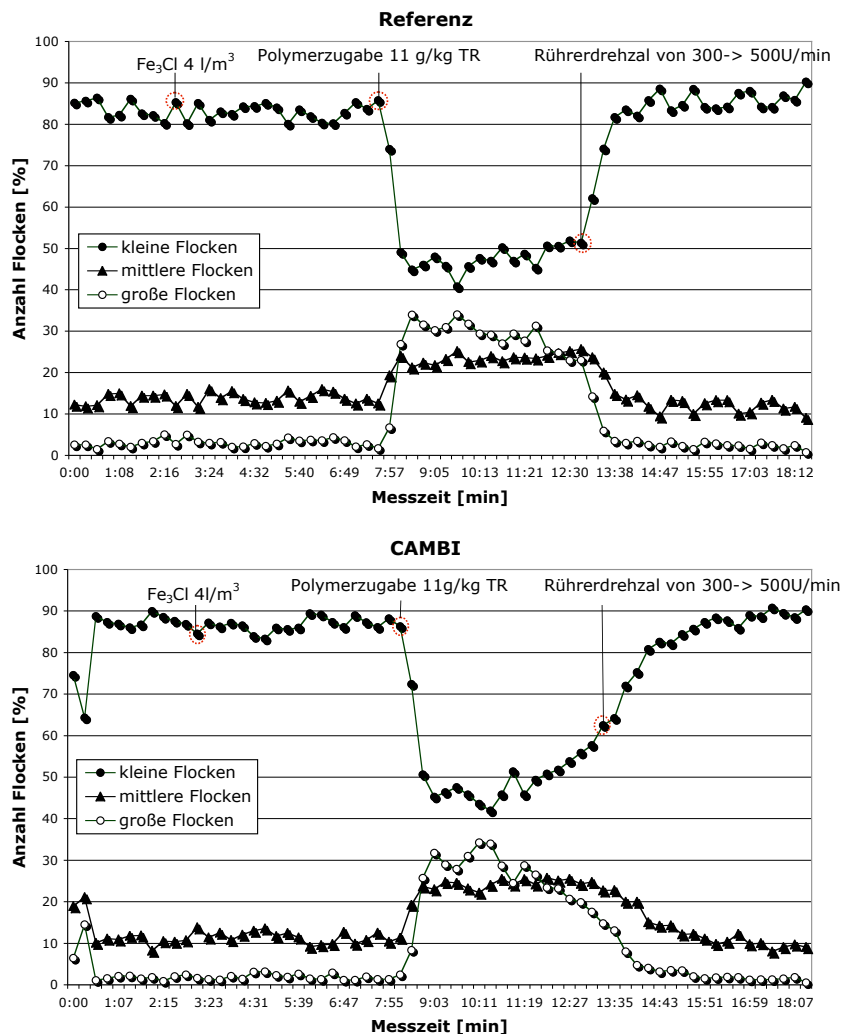


Abbildung 4-29: Verlauf der Flockengrößen für kleine, mittelgroße und große Flocken vor, während und nach der Flockung.

Die Ladungstitration ergab für den Faulschlamm mit dem Hydrolysatanteil mit 0,21 Coulomb / g Probe ein etwas höheres Ladungspotenzial als die Referenz mit 0,20 Coulomb / g Probe. D.h., die Desintegration bzw. Hydrolyse hat das Ladungspotenzial des Faulschlammes geringfügig erhöht. Beide Schlämme wurden aber nach dem gleichen Schema

und der gleichen Menge an Polymer geflockt. Bei beiden Proben nahm der Anteil der kleinen Flocken (Anzahl) kleiner $280\ \mu\text{m}$ sofort nach Zugabe von Polymer schlagartig von ca. 80 % auf ca. 45-50 % ab. Gleichzeitig nahmen sowohl der Anteil der großen als auch der Anteil der mittelgroßen Flocken schlagartig zu. Während in der Referenzprobe sehr scherstabile Flocken produziert wurden, die bis zu der Erhöhung der Rührerdrehzahl von 300 auf 500 U/min stabil waren, konnte bei dem Faulschlamm mit Hydrolysatanteil eine Abnahme der Scherstabilität der Flocken bereits vor der Erhöhung der Rührerdrehzahl festgestellt werden. Diese im Vergleich zur Referenz deutlich früher beginnende Zerstörung der Flocken ist an der Zunahme der kleinen und der Abnahme der großen Flocken zu erkennen. Dies ist bemerkenswert, weil der Faulschlamm mit Cambi-Hydrolysat trotz des negativen Einflusses der Flockenzerstörung die besseren Entwässerungsergebnisse gezeigt hat. Es stellt sich die Frage, inwieweit eine Anpassung der Flockung (Mischenergie, Polymertyp, Polymermenge) durch Vermeidung einer Flockenerosion weitere Verbesserungen ermöglicht.

Parallel zu diesen Entwässerungsversuchen wurde zu Vergleichszwecken von einem externen Labor die Entwässerbarkeit der gleichen Schlammproben untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte bei einer unterschiedlichen, auf die jeweiligen Schlammeigenschaften angepassten Polymerdosierung für den Faulschlamm mit Hydrolysatanteil eine um plus 4% TR-Punkte bessere Entwässerbarkeit gegenüber der Referenz erreicht werden. Der für die Entwässerung von Faulschlämmen mit Hydrolysatanteilen gegenüber Schlämmen mit unbehandelten Überschussschlammanteilen etwas erhöhte Polymerbedarf wurde mit ca. 1-2 kg / t TR angegeben.

4.6. Untersuchungen zur P- und N-Rückgewinnung

4.6.1. Phosphatfällung

Unter Berücksichtigung der in der Literatur bereits umfangreich untersuchten MAP-Fällung wurden ergänzende Fällungsversuche mit höher konzentrierten Schlammwässern und synthetischen Lösungen durchgeführt.

Stöchiometrisch ist für die Fällung von MAP ein Molverhältnis von 1:1:1 für $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ erforderlich, wobei diese Ionen dann unter Einlagerung von Wasser zu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$ reagieren. Mit einer Dichte von $1,711\ \text{g}/\text{cm}^3$ weist Struvit gute Absetzeigenschaften auf. In den durchgeführten Versuchen konnte nach Kristallisationszeiten von kleiner 10 min und einer Sedimentationsdauer von ca. 30 min das Fällprodukt vollständig abgetrennt werden. Da Ammonium im Überschuss im Schlammwasser vorliegt, muss nur Magnesium z.B. in Form von MgCl_2 oder MgO zudosiert werden. Die Abbildung 4-30 zeigt die Ergebnisse der MAP-Fällungsversuche mit synthetisch hergestellten Lösungen bei unterschiedlichen Stöchiometriefaktoren (Mg:P) und pH-Werten.

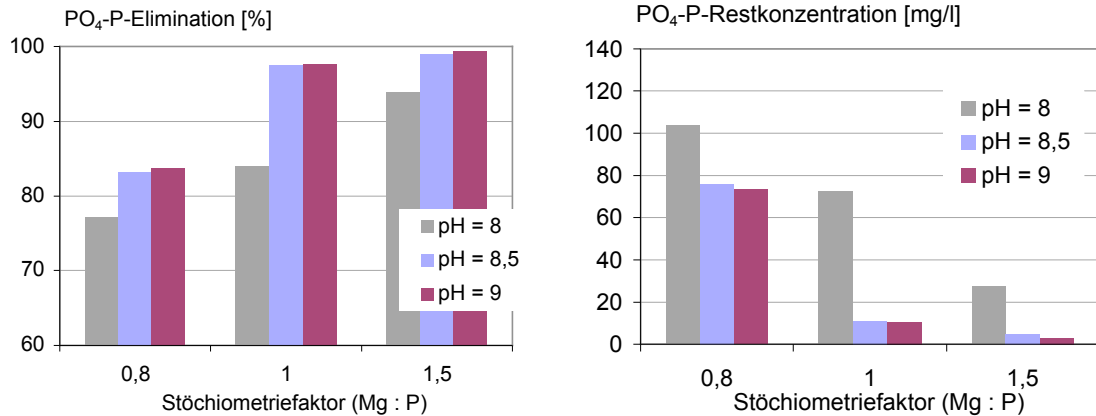


Abbildung 4-30: P-Eliminationsrate und -Restkonzentrationen nach MAP-Fällung mit MgCl₂ aus synthetischen Lösungen mit einer Phosphatkonzentration von 450 mg/L PO₄-P).

Bei diesen Versuchen wurde bei einem Stöchiometrieffaktor von 1,0 (Mg:P) eine PO₄-P-Elimination von 84% bei pH 8 und von ca. 97% ab pH-Werten von > 8,5 erreicht.

Die Ergebnisse der MAP-Fällungen mit den abzentrifugierten Schlammwässern aus den kontinuierlichen Faulungsversuchen (vgl. Kap. 4.4.3) bei verschiedenen Stöchiometrieffaktoren zeigt die Abbildung 4-31.

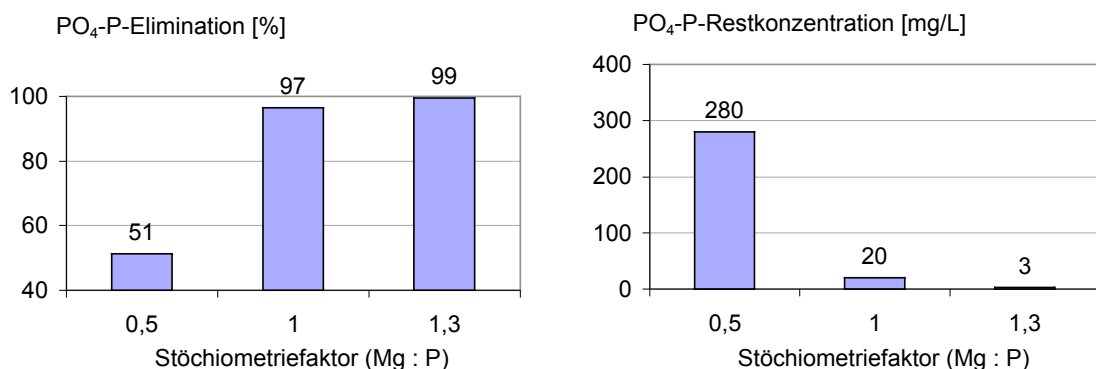


Abbildung 4-31: P-Eliminationsrate und -Restkonzentrationen nach MAP-Fällung mit MgO aus Zentrat (CAMBI + Bio-P) mit einer Phosphatkonzentration von 575 mg/L PO₄-P bei pH=9).

Sowohl die Versuche mit den synthetischen Lösungen als auch mit den Zentraten verdeutlichen, dass abweichend von dem in der Literatur für eine weitgehende Phosphatfällung genannten β -Faktor von 1,3 bis 1,5 : 1 für Mg:P in den eigenen Versuchen bei einem β -Faktor von 1 ca. 97% des gelösten Phosphates in einem pH-Wert-Bereich von 8,5 - 9,0 ausgefällt wurden. Die Ergebnisse weisen deshalb auf eine um ca. 30 % bessere Fällmittelausnutzung bei den vorliegenden hohen Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen gegenüber den in der Literatur beschriebenen MAP-Fällungen bei deutlich niedrigeren Konzentrationen hin. Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Magnesiumverbindungen ergaben eine geringfügig bessere Fällmittelausnutzung für Magnesiumchlorid

($MgCl_2$) gegenüber Magnesiumoxid MgO . Die Erklärung hierfür liegt vermutlich in der schlechteren Löslichkeit von MgO , so dass es bereits vor der vollständigen Auflösung des Fällungsmittels zu einer Ausfällung von MAP auf der Oberfläche von MgO -Partikeln kommt und damit ein Teil der so eingekapselten Magnesiumionen nicht mehr für die Fällungsreaktion verfügbar ist.

In weiteren Fällungsversuchen wurde der Frage nachgegangen, ob durch die Anwesenheit von weiteren Metallionen (Ca, Fe, Al) in den Zentraten der Faulschlämme zusätzlich zu MAP weitere Fällprodukte entstehen. Anhand von Elementaranalysen (ICP-OES) der in den Fällprodukten enthaltenen Elemente Mg, P u. N konnte MAP mit einem Massenanteil ca. 95% als das Hauptprodukt der Fällung identifiziert werden. Die Abbildung 4-32 zeigt die Konzentrations- und Mol-Verhältnisse der einzelnen Elemente Mg, P, N von reinem Magnesiumammoniumphosphat (MAP * 6 H₂O) im Vergleich zu den Fällprodukten.

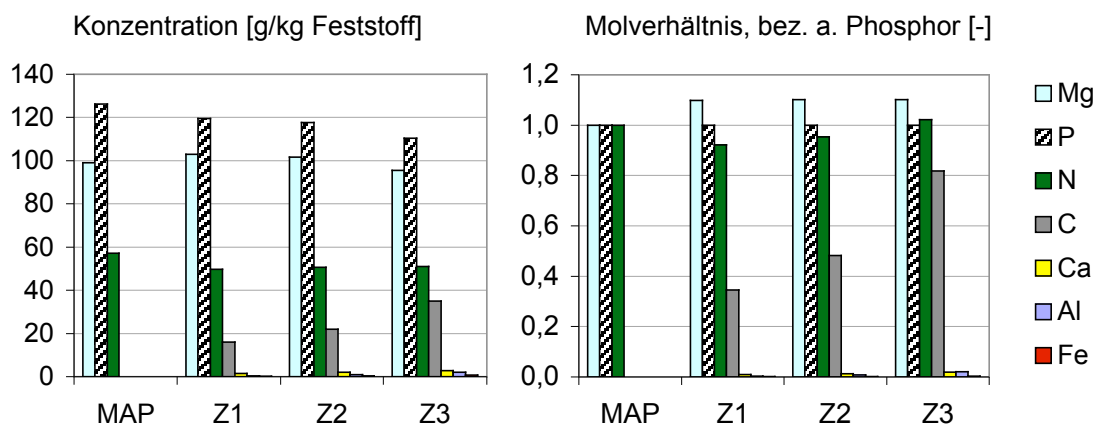


Abbildung 4-32: Konzentrations- und Mol-Verhältnisse der Elemente von reinem MAP im Vergleich zu den Fällprodukten aus den Zentraten (Z1 – Z3)

Die bei diesen Fällversuchen eingesetzten Zenträte wurden durch Zentrifugation von Faulschlamm aus den Versuchsreaktoren bei unterschiedlichen Schleuderziffern (Z1: 22.000 g; Z2: 9.000 g; Z3: 2.200 g) erhalten. Bei den Fällprodukten der drei Zenträte ergab sich eine annähernd gleiche Verteilung für die Elemente Mg, P, N wie bei der berechneten Verteilung von reinem MAP. Die Abweichungen der Molverhältnisse von Mg:P:N bei den Fällprodukten aus den Zenträten sind darauf zurückzuführen, dass neben MAP in geringem Umfang auch andere Fällprodukte mit abweichenden Molverhältnissen entstanden sind. Auffällig ist auch eine Zunahme des Kohlenstoffanteils im Fällprodukt der Zenträte Z2 und Z3, die mit geringerer Schleuderziffer zentrifugiert wurden und demzufolge einen höheren Anteil an organischen Partikeln enthielten. Der Gehalt von Verbindungen mit anderen Metallionen wie Ca, Fe, Al in den Fällprodukten lag bei weniger als 5 Ma-% bezogen auf den Magnesiumgehalt.

Das in den Versuchen ausgefällte MAP lag in feinkristalliner bzw. amorpher Form vor, wie die mikroskopische Aufnahme in Abbildung 4-33 zeigt.

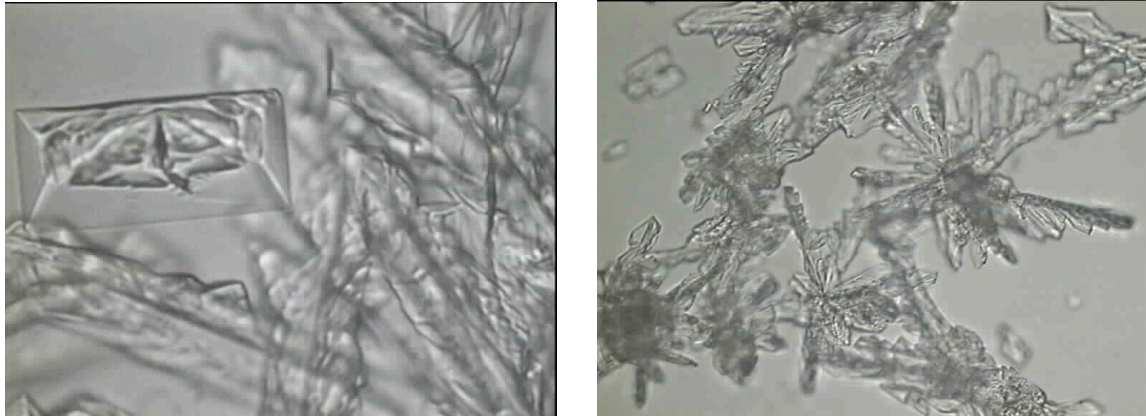


Abbildung 4-33: Mikroskopische Aufnahme von MAP gefällt mit MgO bei hohen P- und N-Konzentrationen

Es erfolgte nur vereinzelt eine Ausbildung größerer Kristalle, was an einer Fällung oberhalb des metastabilen Kristallisationsbereiches sowie an der in den Lösungen in ausreichender Zahl vorhandener Kristallisationskeime lag. Die Partikelgrößen der in den durchgeführten Versuchen erhaltenen Fällungsprodukten lagen in einem Bereich von etwa 5 – 30 μm . In den Reaktionsgefäßen stark anhaftende Beläge oder Verkrustungen wurden nicht festgestellt.

Die Ammoniumkonzentration in den untersuchten Schlammwässern betrug ein Vielfaches der für die MAP-Fällung stöchiometrisch notwendigen Konzentration. Die nach der Fällung in den Zentraten verbleibende Ammoniumstickstoffkonzentration betrug deshalb noch deutlich mehr als 1.500 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$.

4.6.2. Ammoniakstrippung

Die Abtrennung von Ammonium bzw. Ammoniak aus wässrigen Lösungen durch Luft- oder Dampfstrippung ist bereits vielfach untersucht und in der Literatur beschrieben worden (vgl. Kap.2.3.1). Es existieren bereits zahlreiche technische Anwendungen im Bereich der industriellen Prozesswasseraufbereitung sowie auch einige Anlagen zur Aufbereitung von Prozesswässern aus der Faulschlammmentwässerung /GRÖ 2006/. In den meisten Fällen werden hierbei zur Verschiebung des NH_4/NH_3 -Dissoziationsgleichgewichtes in Richtung des flüchtigen Ammoniaks zum Teil nicht unerhebliche Mengen an Natronlauge zugegeben.

Im Rahmen der durchgeführten Laborversuche zur Luft- und Dampfstrippung von Ammoniak sollte untersucht werden, in welchem Umfang aus den in den kontinuierlichen Faulungsversuchen erhaltenen Schlammwässern auch ohne zusätzliche Alkalisierung eine Abtrennung von Ammoniumstickstoff möglich ist. Insbesondere sollte der Einfluss einer zuvor in den Schlammwässern erfolgten MAP-Fällung einbezogen werden, für die ebenfalls alkalische Bedingungen eingestellt werden müssen. Die Einstellung dieser Bedingungen für die MAP-Fällung (pH 8–10) können z.B. durch eine Laugenzugabe oder durch die Fällmittelzugabe (z. B. MgO) selbst erfolgen. Da die Schlammwässer durch den Faulprozess eine hohe Sättigung mit Hydrogencarbonat bzw. Kohlensäure besitzen, kann durch ein Ausstrippen von Kohlendioxid ebenfalls eine pH-Wert-Anhebung erfolgen. Die

Ausnutzung dieses Effektes wird bereits beim AIRPREX®-Verfahren gezielt zur MAP-Fällung genutzt.

Die Abbildung 4-34 zeigt die Laborversuchsanlage, mit der die Versuche zur Luft- und Dampfstrippung von Ammoniak aus Zentratwässern durchgeführt wurden.



Abbildung 4-34: Laborversuchsanlage zur Ammoniakstrippung mit Luft und Dampf

Der Versuchsaufbau verfügte über einen Druckluftanschluss zur Luft- sowie einem Dampferzeuger zur Dampfstrippung von Ammoniak. Das untersuchte Zentratwasser wurde aus einem temperierbaren Vorlagegefäß über eine Glaskolonne im Kreislauf geführt. Die Versuche wurden im Batchbetrieb durchgeführt. Für die Versuche wurden die durch Abzentrifugieren der Faulschlämme aus den Versuchsreaktoren erhaltenen Zenträte zunächst einer MAP-Fällung unterzogen. Die Phosphat- und Ammonium-Konzentrationen der Zenträte nach der MAP-Fällung lagen bei 1.800 – 2.100 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ und 20 – 50 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$. Der pH-Wert dieser Lösungen lag im Bereich von 7,8 – 8,5.

Ergebnisse Luftstrippung

Die folgende Abbildung 4-35 zeigt die Ammoniumstickstoffkonzentrationen in den Zenträten vor und nach der Luftstrippung bei unterschiedlichen Vorlagentemperaturen. Die Zeitdauer dieser Versuche lag bei ca. 5 Std. bei einem Luftvolumenstrom von ca. 50 L/h. Die Vorlagenmenge betrug 300 ml.

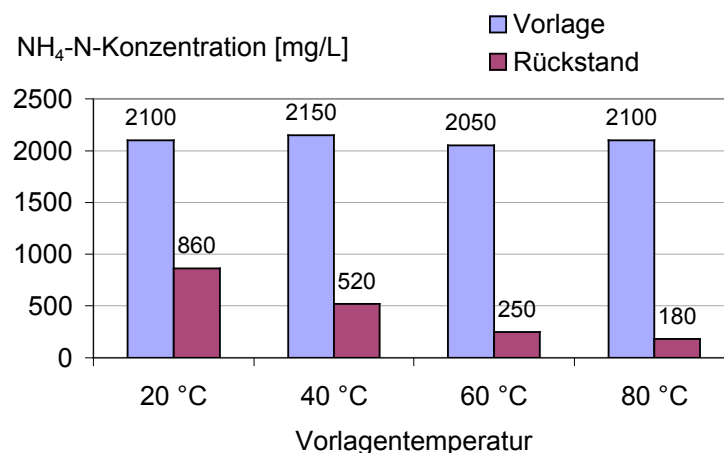


Abbildung 4-35: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zentratwasser vor und nach der Ammoniakstrippung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Versuchsergebnisse zeigen deutlich den Temperatureinfluss auf die Verschiebung der NH_4/NH_3 -Gleichgewichte und damit auf die Rest-Ammoniumkonzentrationen im Zentrat (Rückstand). Bei diesen Versuchen wurde etwa ab einer Temperatur von 60°C eine 90%ige Abtrennung von $\text{NH}_4\text{-N}$ aus den Zentraten erreicht. Zu Beginn der einzelnen Versuche wurde bei einigen Proben deutlich ein Anstieg des pH-Wertes um 0,5 bis 1,0 durch das Ausstrippen von CO_2 beobachtet. Allerdings kam es im weiteren Versuchsverlauf zumeist wieder zu einem Abfall des pH-Wertes. Die Ursache hierfür ist in der fortschreitenden Protonenfreisetzung durch die Ammoniakstrippung zu sehen, die nicht mehr durch die verbleibende Alkalität bzw. Pufferkapazität des Zentrates abgefangen werden kann.

Ergebnisse Dampfstrippung

Die Ergebnisse der Versuche zur Dampfstrippung zeigt die Abbildung 4-36.

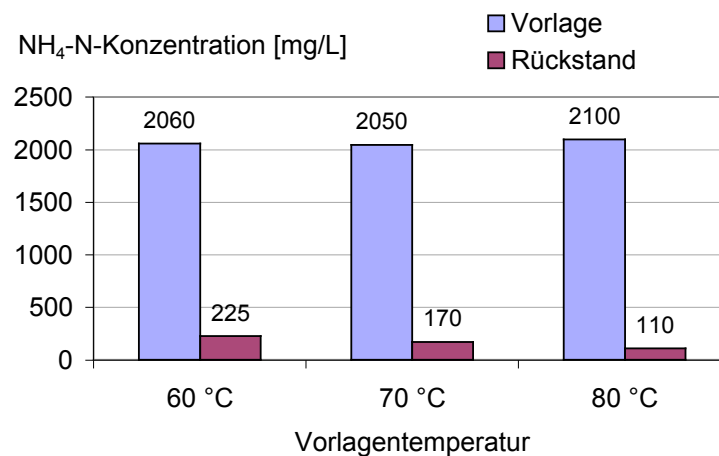


Abbildung 4-36: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Zentratwasser vor und nach der Ammoniakstrippung mit Luft bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei diesen Versuchen wurde die Zentratvorlage (400 ml) zunächst auf die jeweilige Temperatur vorgewärmt. Anschließend wurde über eine Vakuumpumpe der zu der jeweils gewählten Sattdampf Temperatur gehörende Unterdruck ($60^\circ\text{C}/200\text{hPa}$; $70^\circ\text{C}/310\text{hPa}$; $80^\circ\text{C}/470\text{hPa}$) eingestellt und mit der Dampfzufuhr (ca. 1 kg/h) begonnen. Die Versuchsdauer jedes Einzelversuchs lag bei 15-20 min. Auch bei diesen Versuchen wurde ab einer Temperatur von ca. 60°C eine Reduzierung des Ammoniumgehaltes der Zentrates von mehr als 90% erreicht.

Insgesamt haben die Laborversuche sowohl zur Luft- als auch zur Dampfstrippung von Ammoniak gezeigt, dass die Ammoniumstickstoffkonzentration der untersuchten Zentrates von ca. 2.000 mg/L auf 150 – 250 mg/L um etwa 90% reduziert werden können. Hierbei wurde auf eine zusätzliche pH-Wert-Anhebung durch Laugenzugabe verzichtet. Die für die Ammoniakstrippung notwendige Verschiebung des NH_4/NH_3 -Dissoziationsgleichgewichtes erfolgte ausschließlich durch Ausnutzung der Restalkalität nach der MAP-Fällung, dem pH-Anstieg durch CO_2 -Ausstrippung sowie der Anhebung der Stripptemperatur über ca. 60°C .

5. Auswirkungen des Verfahrenskonzeptes auf den Kläranlagenbetrieb

Die Auswirkungen des entwickelten Verfahrenskonzeptes auf den Betrieb von Kläranlagen sind relativ komplex und erfordern hinsichtlich der Umsetzung bestimmte Voraussetzungen auf der Kläranlage. Zu diesen Voraussetzungen zählen insbesondere eine Belebungsstufe mit biologischer Phosphorelimination und eine anaerobe Schlammstabilisierung. Darüber hinaus spielen standortspezifische Gegebenheiten, wie Faulraumkapazitäten, getrennte Erfassung von Primär- und Überschussschlamm, vorhandene Technik zur Schlammverdickung und Verwertung des Faulgases eine wesentliche Rolle für die Umsetzung des Konzeptes unter technisch und ökonomisch vertretbarem Aufwand.

Es ist an dieser Stelle explizit darauf hinzuweisen, dass in diesem Zusammenhang die Anwendung des CAMBI-Verfahrens ökonomisch im wesentlichen aus Gründen der Reduzierung anfallender Faulschlammengen und Steigerung des Faulgasertrags erfolgt und nicht als ein adaptiertes Verfahren zur Nährstoffrückgewinnung bzw. zur Verringerung der Kläranlagenrückbelastung angesehen werden darf. Vielmehr sollen durch das Verfahrenskonzept Möglichkeiten und Synergieeffekte aufgezeigt werden, die sich bei Anwendung einer thermischen Hydrolyse von Überschussschlamm für eine integrierte Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung ergeben.

5.1. Auswirkungen auf Stoffstrom- und Energiebilanzen

Die im Folgenden beschriebenen Auswirkungen des erarbeiteten Verfahrenskonzeptes auf die Stoff- und Energiebilanzen von Kläranlagen werden unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse beispielhaft anhand von Modellrechnungen für eine 100.000 EW-Kläranlage (mit Bio-P) erläutert. Auch bei diesen Berechnungen wird davon ausgegangen, dass nur der Überschussschlamm nach dem Cambi-Verfahren behandelt wird.

5.1.1. Thermische Hydrolyse (CAMBI-Verfahren)

Die wesentlichen Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf den Kläranlagenbetrieb wurden bereits in Kap. 2.1 bzw. in Kap. 3 genannt. Die anhand der Modellrechnungen (s. Anhang) erhaltenen Ergebnisse für die Veränderung der Stoffströme zeigt die folgende Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf die Volumenströme der 100.000- EW-Modellkläranlage

Stoffstrom	ohne Cambi-Hydrolyse		mit Cambi-Hydrolyse		Veränderung [%]
	m ³ /d	TR [%]	m ³ /d	TR [%]	
Rohschlamm	153	5,0	109	6,9	-29
PS	70	5,0	70	5,0	0
ÜSS	83	5,0	39*	10,4*	-53
Faulschlamm (FS)	150	3,5	106	4,3	-29
entwässerter FS	20	26,0	15	30,0	-23
Zentrat	131	0,1	91	0,1	-30
Faulgas	2.197	-	2.673	-	+22

* ÜSS-Hydrolysat

Durch den höheren ÜSS-Eindickgrad bei der Cambi-Hydrolyse von 5 auf ca. 10%TR kommt es zu einer deutlichen Verringerung des zu verfaulenden Rohschlammvolumens um ca. 29%. Der durch die vorgeschaltete Hydrolyse erhöhte oTR-Abbaugrad des ÜSS-Anteils im Faulbehälter sowie die um ca. 4%-Punkte bessere Entwässerbarkeit des Faulschlammes (vgl. Kap.4.5) führen zu einer Reduzierung des anfallenden Faulschlammvolumens um 29% bzw. des entwässerten Faulschlammvolumens um ca. 23%. Die erzeugte Faulgasmenge steigt durch die Cambi-Hydrolyse um ca. 22%. Hierbei wurde ein oTR-Abbaugrad des Primärschlammes von 60% und des Überschussschlammes von 35% (ohne Hydrolyse) bzw. 55% (mit Hydrolyse) angenommen.

Die Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf die energetische Situation der Modellkläranlage sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst. Durch den mit einer Temperatur von ca. 100 °C die Hydrolyse verlassenden Überschussschlamm kann das Speisewasser für die Dampferzeugung auf ca. 85°C sowie der Primärschlamm auf die erforderliche Faultemperatur von 37-40°C vorgewärmt werden. Die bisher notwendige thermische Energie für die Rohschlammerwärmung und Faulraumbeheizung wird eingespart und steht für eine anderweitige Nutzung zur Verfügung (z. B. Heizung von Betriebsgebäuden, Schlamm Trocknung, etc.).

Die durch den höheren Abbaugrad der organischen Schlammanteile um ca. 22% gesteigerte Faulgasmenge führt zu einer entsprechenden Erhöhung der BHKW-Eigenstrom- und -wärmeerzeugung. Ebenfalls in die Berechnung einbezogen wurden der gegenüber dem konventionellen Betrieb zusätzliche Energieverbrauch für die höhere ÜSS-Eindickung sowie die zusätzlich erforderliche Belüftungsenergie der Belebungsbecken wegen der höheren Kläranlagenrückbelastung durch das Cambi-Verfahren.

Tabelle 5.2: Vergleich von Energieverbrauch und –einsparung der Modellkläranlage durch den Einsatz der thermischen Hydrolyse

Energiebedarf und -einsparung	Fall 1* [kWh/a]	Fall 2** [kWh/a]
Elektrische Energie		
Strombedarf CAMBI-Prozess	8.213	8.213
zusätzlicher Strombedarf für ÜSS-Eindickung	3.614	3.614
zusätzlicher Strombedarf für Belüftung durch erhöhte Rückbelastung	37.823	37.823
zusätzliche BHKW-Stromerzeugung aus erhöhter Faulgasproduktion	-395.155	-395.155
zusätzliche Faulgasverstromung durch Wegfall der Fermenterheizung (nur bei bisheriger Faulraumbeheizung über Gaskessel)	-603.244	-
Gesamt:	-948.750	-345.506
Thermische Energie		
Dampferzeugung für CAMBI-Prozess über Abhitzekeessel BHKW	1.408.685	1.408.685
eingesparte Fermenterheizung	-	-1.551.199
zusätzliche BHKW-Wärme aus erhöhter Faulgasproduktion	-564.507	-564.507
zusätzliche Wärmeerzeugung bei der Faulgasverstromung durch Wegfall der Fermenterheizung (nur bei bisheriger Faulraumbeheizung über Gaskessel)	-861.777	-
Gesamt:	-17.599	-707.021

* Fall 1: Schlamm erwärmung und Faulbehälterbeheizung erfolgte bisher über einen Gaskessel

** Fall 2: Schlamm erwärmung und Faulbehälterbeheizung erfolgte bisher über die Nutzung von BHKW-Abwärme

Beide der in Tabelle 5.2 angeführten Fallunterscheidungen weisen eine deutliche Reduzierung des Gesamtenergieverbrauchs der Modellkläranlage auf. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass auf vielen Kläranlagen die für die Beheizung des CAMBI-Prozesses eingesetzte Abwärme des BHKW-Abgases bisher noch ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird.

5.1.2. Separate Überschussschlammfäulung

In der Tabelle 5.3 sind nochmals die sich durch die thermische Hydrolyse ergebenden Schlammvolumenströme aufgeführt und den sich bei Durchführung einer separaten ÜSS-Fäulung ergebenden Veränderungen bezüglich der benötigten Faulraumkapazitäten gegenübergestellt.

Tabelle 5.3: Auswirkungen der separaten ÜSS-Fäulung auf die Volumenströme und Faulraumkapazitäten der Modellkläranlage

Verfahren	Rohschlamm-Input			mittl. hydr. Verweilzeit (HRT) d	Faulraumvolumen m ³	
	PS m ³ /d	ÜSS m ³ /d	Gesamt m ³ /d			
a) konventionell						
PS+ÜSS-Fäulung	70	83	153	30	4.580	
b) mit Cambi						
PS+ÜSS-Fäulung	70	39	109	30	3.274	-29%
c) mit Cambi + sep. ÜSS-Fäulung						
PS-Fäulung	70		70	30	2.100	
seperate ÜSS-Fäulung		39	39	15	587	-41%

Diese Aufstellung zeigt, dass sich bei gemeinsamer Fäulung von Primär- und Überschussschlamm bei mittleren hydraulischen Verweilzeiten von 30 Tagen das notwendige Faulraumvolumen durch die Cambi-Hydrolyse um ca. 30% verringert. Vorhandene Faulraumkapazitäten können somit entweder durch entsprechend längere Faulzeiten oder durch die zusätzliche Annahme von Co-Substraten besser ausgelastet werden. Hierdurch ergibt sich ein erhebliches Potential zur weiteren Steigerung der Faulgasproduktion in den vorhandenen Faulbehältern und damit die Möglichkeit, den energetischen Eigenversorgungsgrad der Kläranlage zu erhöhen.

Eine weitere Reduzierung des benötigten Faulraumvolumens ergibt sich durch die separate Fäulung von hydrolysiertem Überschussschlamm. Wie die durchgeführten Versuche gezeigt haben, ist der Überschussschlamm durch die thermische Vorbehandlung deutlich schneller anaerob abbaubar, so dass eine mittlere hydraulische Verweilzeit von ca. 15 Tagen als ausreichend angesehen wird. Da in diesem Fall eine vom Primärschlamm getrennte ÜSS-Fäulung durchgeführt wird, kann diese in einem entsprechend kleiner dimensionierten Faulbehälter erfolgen. Das insgesamt benötigte Faulraumvolumen (für PS und ÜSS) reduziert sich nun auf ca. 60% des Faulraumes der konventionellen Schlammfäulung.

Die Auswirkungen einer getrennten ÜSS-Fäulung auf die energetische Situation der Kläranlage können hingegen stark in Abhängigkeit von den jeweils vorhandenen Gegebenheiten auf der Kläranlage variieren (vorhandene Faulbehälteranzahl und -volumina, anlagen- und maschinentechnische Ausstattung, Rohrleitungsverläufe, etc.). Im Allgemeinen kann jedoch auch bei der getrennten ÜSS-Fäulung von den in der Tabelle 5.2 gezeigten Größenordnungen für die Auswirkungen auf den Verbrauch bzw. Einsparung von elektrischer und thermischer Energie ausgegangen werden.

5.1.3. Phosphor- und Stickstoff-Rückgewinnung

Das Potential für eine Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus Prozesswässern der Schlammbehandlung hängt im Wesentlichen vom Rücklösegrad dieser Elemente während der Schlammfäulung ab. In der folgenden Tabelle 5.4 sind die Berechnungsergebnisse für die P- und N-Stoffströme der Modellkläranlage für a) die konventionelle Fäulung von PS mit ÜSS, b) Fäulung von PS mit hydrolysiertem ÜSS und c) getrennter Fäulung von PS und hydrolysiertem ÜSS zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Auswirkungen der thermischen Hydrolyse auf die Phosphor- und Stickstoffströme der 100.000 EW-Modellkläranlage (Bio-P)

Stoffstrom	Phosphor (Pges.)			Stickstoff (Nges.)		
	Mg/a	mg/L	g/EW*d	Mg/a	mg/L	g/EW*d
Kläranlagenzulauf	69	10	1,9	402	55	11
Rohschlamm	62		1,7	142		3,9
PS	7		0,2	29		0,8
ÜSS	55		1,5	113		3,1
Faulschlamm						
a) konventionell						
entwässerter FS	52,1		1,43	108		3,0
Zentrat	9,9	208*	0,27	34	717**	0,9
b) mit Cambi						
entwässerter FS	45,6		1,25	95		2,6
Zentrat	16,4	494*	0,45	47	1.422**	1,3
c) mit Cambi + sep.ÜSS-Fäulung						
entwässerter FS	45,1		1,24	98		2,7
Zentrat (aus PS-Fäulung)	0,5	23*	0,01	11	467**	0,3
Zentrat (aus sep. ÜSS-Fäulung)	16,4	1.532*	0,45	34	3.166**	0,9

* nur PO₄-P; ** nur NH₄-N

Von der Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs werden während der Abwasserbehandlung ca. 90% des Phosphors (1,7 g P/EW*d) und ca. 35% des Stickstoffs (3,9 g N/EW*d) größtenteils über den Überschussschlamm in den anfallenden Rohschlamm überführt. Bei der konventionellen anaeroben Schlammstabilisierung wird durch den mikrobiellen Abbau organischer Schlamminhaltsstoffe ein Teil des enthaltenen Phosphors und Stickstoffs als Phosphat und Ammonium zurück gelöst. Die berechneten Konzentrationen im Zentrat nach der Faulschlammmentwässerung liegen bei ca. 200 mg/L PO₄-P und 700 mg/L NH₄-N. Dies entspricht einer einwohnerspezifischen Fracht von ca. 0,27 g P/EW*d und 0,9 g N/EW*d. Durch die vorgeschaltete Hydrolyse des bis auf ca. 10% eingedickten Überschussschlammes und dem daraus resultierenden erhöhten oTR-Abbau sowie der besseren Entwässerbarkeit des Faulschlammes steigen die P- und N-Frachten im Zentrat auf ca. 0,45 g P/EW*d und 1,3 g N/EW*d bei Konzentrationen von ca. 500 mg/L PO₄-P und 1.400 mg/L NH₄-N an. Die separate Fäulung von Überschuss- und Primärschlamm führt zu einem weiteren Anstieg der Konzentrationen auf über 1.500 mg/L PO₄-P und 3.000 mg/L NH₄-N im Zentrat aus der Faulschlammmentwässerung der ÜSS-Fäulung. Die Zentrates aus der PS-Fäulung hingegen sind mit 23 mg/L PO₄-P und ca. 500 mg/L NH₄-N relativ gering belastet.

In dieser Modellrechnung wurden bewusst konservative Annahmen für den erreichbaren Rücklösegrad von Phosphat aus dem Gesamt-P-Gehalt des Überschussschlammes während der anaeroben Stabilisierung angenommen, da es auch bei einer separaten Über-

schussschlammfäulung in gewissem Umfang zu einer Refixierung von freigesetztem Phosphat an im Schlammwasser vorhandenen Metallionen bzw. -verbindungen kommt. Dies wurde indirekt auch durch die durchgeführten Fäulungsversuche bestätigt, da die Gelöst-P-Konzentrationen des Faulschlammes aus der reinen Hydrolysat-Fäulung nur etwa 10 - 20% über den Phosphat-P-Konzentrationen des als Substrat eingesetzten Hydrolysates lagen, obwohl der Hydrolysat-oTR während der Fäulung zu über 50% abgebaut und dabei theoretisch deutlich mehr zusätzlich freigesetztes Phosphat in gelöster Form hätte vorliegen müssen. Somit ist auch bei den in der Literatur häufig genannten theoretischen P-Rückgewinnungspotentialen aus Schlammwässern von ca. 40-50% (bezogen auf Zulaufmenge der Kläranlage; entspr. 0,7-0,9 g P/EW*d) zu berücksichtigen, dass unter realen Bedingungen dieses Potential für Rückgewinnungsverfahren mit Phosphat-Fällung in der Regel deutlich geringer ist.

Insgesamt tritt diese Phosphatrefixierung jedoch bei der reinen ÜSS-Fäulung in deutlich geringerem Maße auf als bei der gemeinsamen Fäulung von ÜSS und PS. Dem entsprechend ist bei der separaten ÜSS-Fäulung auch mit einer deutlich geringeren Neigung zu unkontrollierten MAP-Ausfällungen und -Verkrustungen in den Anlagenteilen der Faulschlammwässerung zu rechnen.

Bei einem Wirkungsgrad der MAP-Fällung von etwa 90-95% und der ausschließlichen Behandlung des Zentrates aus der ÜSS-Fäulung ergibt sich für das Verfahrenskonzept eine zurückgewonnene Phosphormenge von ca. 0,4 g P/EW*d. Zur Rückgewinnung dieser Phosphormenge ist jedoch im Vergleich zur insgesamt anfallenden Schlammwassermenge aus der Faulschlammwässerung nur die Behandlung eines um den Faktor 3 – 4 kleineren Prozesswasserstroms bei geringerem Fällmitteleinsatz erforderlich. Nach dem PRISA-Verfahren ist beispielsweise bei gleicher Kläranlagengröße in der MAP-Fällungsstufe eine mehr als 10-fach größere Prozesswassermenge zu behandeln.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch für die Abtrennung bzw. Rückgewinnung des Ammonium-Stickstoffs aus dem Zentrat der ÜSS-Fäulung. Von der Gesamtstickstoffrückbelastung der Kläranlage liegen ca. 75% in diesem relativ geringen Zentratvolumenstrom bei Konzentrationen von über 3.000 mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$ vor. Das Potential für eine Stickstoffrückgewinnung aus diesem Prozesswasserteilstrom liegt bei etwa 1 g N/EW*d.

Erfolgt die P- und N- Rückgewinnung nur aus dem Prozesswasserteilstrom des Zentrates der separaten ÜSS-Fäulung, so verbleibt eine Kläranlagenrückbelastung von 0,36 g N/EW*d und 0,06 g P/EW*d. Dies entspricht einer Reduzierung der Kläranlagenrückbelastung des Cambi-Verfahrens um ca. 85 % für Phosphat und ca. 70 % für Ammonium. Die Jahresmenge an ausgefällten MAP beträgt in diesem Beispiel 117 Mg/a (ca. 15 Mg P/a).

Der Bedarf an elektrischer Energie für die MAP-Fällung (Pumpen, Rührwerke, etc.) wurde anhand von Literaturwerten /MURL 1999, UBA 2007/ für die bei diesem Verfahren zu behandelnde Prozesswassermenge von 29 m³/d mit ca. 15.000 kWh/a abgeschätzt. Für den Energieaufwand einer Dampfstrippung von NH_3 aus dieser Prozesswassermenge wurde nach /GRÖ 2003, GEB 1994/ ein Strombedarf von 34.000 kWh/a und ein thermischer Energiebedarf von 420.000 kWh/a ermittelt. Diesem zusätzlich anfallenden Energiebedarf für die P- und N-Rückgewinnung sind die im Folgenden beschriebenen Einsparungen für die Entlastung der Kläranlage durch die reduzierte Rückbelastung gegenüber zu stellen.

5.1.4. Belüftungsenergie und Faulgasproduktion

Durch die Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung aus den Zentratwässern der ÜSS-Faulung wird die Gesamt-Stickstoffrückbelastung der Kläranlage von 1,3 g N/EW*d auf 0,36 g N/EW*d reduziert (vgl. Kap. 5.1.3). Dies entspricht einer Fracht von 34 Mg N/a (ca. 9% des Kläranlagenzulaufs) die nicht mehr in der Belebungsstufe der Kläranlage zusätzlich abgebaut werden muss. Hierdurch ergeben sich Einsparung an elektrischer Belüftungsenergie von ca. 45.000 kWh/a für die vermiedene Nitrifikation und Denitrifikation dieser Stickstofffracht.

Insbesondere bei ungünstigen N/BSB₅-Verhältnissen im Zulauf der Kläranlage kann dies zu einer deutlichen Entlastung der vorhandenen Denitrifikationskapazitäten führen sowie ggf. auf die Zugabe externer oder interner Kohlenstoffquellen verzichtet werden. Nicht mehr für die Denitrifikation benötigte interne C-Quellen können nun in der anaeroben Schlammstabilisierung zur Erhöhung der Faulgasproduktion genutzt werden. In diesem Fall ergibt sich für die Modellkläranlage eine zusätzliche Faulgasmenge von 146 Nm³/d (ca. 1,4 L/EW*d). Die Verstromung dieser Faulgasmenge führt zu einer Steigerung der Eigenenergieerzeugung von 121.000 kWh/a an elektrischer und 173.000 kWh/a an thermischer Energie.

In der folgenden Tabelle 5.5 sind die Energieverbräuche und die -einsparungen durch die P- und N-Rückgewinnung für die Modellkläranlage gegenübergestellt.

Tabelle 5.5: Energieverbrauch und -einsparung durch die P- und N-Rückgewinnung der Modellkläranlage

Energiebedarf und -einsparung	elektr. Energie [kWh/a]	therm. Energie [kWh/a]
<i>P- und N-Rückgewinnung</i>		
MAP-Fällung aus Zentrat der sep. ÜSS-Faulung	15.000	-
NH ₃ -Dampfstrippung aus Zentrat der sep. ÜSS-Faulung	34.000	420.000
<i>Auswirkungen auf Kläranlage</i>		
Einsparungen an Belüftungsenergie	-45.000	
zusätzliche Faulgasproduktion*	-121.000	-173.000
Gesamt:	-117.000	247.000

*nur bei Wegfall der Zufuhr interner C-Quellen in der Denitrifikation

Diese Tabelle verdeutlicht, dass der Energieaufwand für die P- und N-Rückgewinnung zum Teil durch Einsparungen in der Abwasserbehandlung kompensiert wird. Unter günstigen Rahmenbedingungen kann sogar eine Reduzierung des elektrischen Gesamtenergieverbrauchs der Kläranlage eintreten, wenn freiwerdende Kohlenstoffquellen für die Faulung genutzt werden können. Der für die Dampfstrippung notwendige thermische Energiebedarf kann möglicherweise durch die Nutzung von überschüssiger BHKW-Restwärme reduziert werden.

5.1.5. Kapazität Bio-P-Elimination

Durch die Abtrennung bzw. Rückgewinnung von Phosphat als MAP aus dem Zentrat der ÜSS-Faulung wird die P-Rückbelastung der Modellkläranlage mit ca. 15 Mg P/a um 85% reduziert. Dies entspricht etwa 22% der jährlichen Kläranlagenzulauffracht. Für die biologische Phosphorelimination bei der Abwasserbehandlung ergibt sich dadurch eine deutli-

che Entlastung, so dass zusätzliches Phosphat aus dem Abwasserstrom eliminiert werden kann. Großtechnische Umsetzungen (z.B. auf dem Klärwerk Berlin Waßmannsdorf) haben bereits gezeigt, dass durch die Reduzierung der P-Rückbelastung auf eine zusätzliche Simultan- o. Nachfällung von Phosphat im Hauptstrom der Kläranlage bei Ablaufwerten von $< 0,5 \text{ mg P/L}$ vollständig verzichtet werden kann /PCS 2009/. Dies führt neben der Einsparung von Fällmitteln auch zu einer Vermeidung von zusätzlich anfallendem Fällschlamm.

5.2. Ökonomische Auswirkungen

Entscheidendes Kriterium ist – neben technischen Kriterien – das wirtschaftliche Anwendungspotenzial des neuen Verfahrensansatzes. Nachfolgend werden deshalb Kostenabschätzungen auf Basis von Literaturangaben und eigenen Berechnungen für die einzelnen Verfahrensstufen vorgenommen und mit den Kosten anderer Verfahren verglichen.

5.2.1. Kosten der Phosphor-Rückgewinnung

Die gegenwärtigen Bestrebungen zur Rückgewinnung von Phosphor in Kläranlagen hängen neben der Umsetzung des Kreislaufwirtschaftsprinzips insbesondere auch mit der Preisentwicklung für Düngemittel in den letzten Jahren zusammen. In Abbildung 5-1 ist beispielhaft die Düngerpreisentwicklung für Stickstoff, Phosphat und Kali aufgeführt. Hintergrund dieser Preisentwicklung ist, dass die Preise für die zur Düngemittelherstellung benötigten Rohstoffe (Rohphosphate etc.) um ein Vielfaches gestiegen sind. Dadurch hat sich auch die Erlössituation für die auf Kläranlagen zurückgewinnbaren Phosphate geändert. Während vor einigen Jahren bestenfalls eine kostenlose Abgabe von MAP möglich war, werden heute bereits 50 - 100 Euro pro Tonne MAP gezahlt /NIE 2009, UBA 2007/. Voraussetzung ist allerdings ein unbelastetes Produkt.

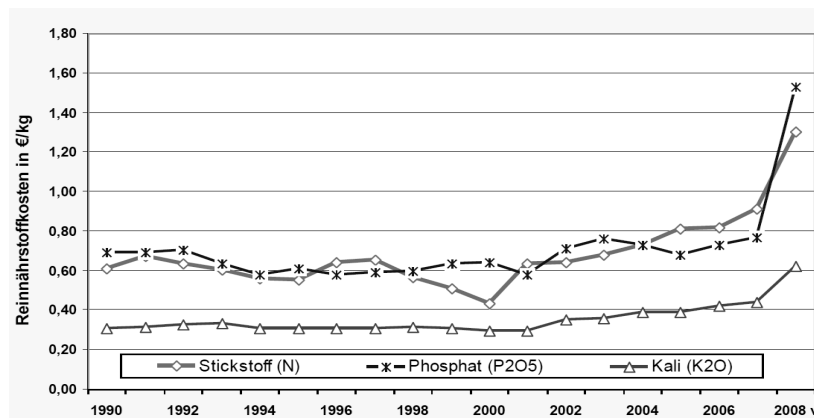


Abbildung 5-1: Düngerpreisentwicklung für Stickstoff, Phosphat und Kali

Die gezeigten Rohnährstoffkosten sind zwar in 2009 wieder ungefähr auf das Niveau von Anfang 2008 gefallen, doch es ist abzusehen, dass aufgrund des weltweit steigenden Bedarfs an Phosphat auch der Preis wieder ansteigen wird. Da die abbauwürdigen Phosphatreserven begrenzt sind und die Qualität der Rohphosphate abnehmen wird, ist schon jetzt von einer Preisentwicklung auszugehen, die zukünftig eine möglicherweise wirtschaftliche Phosphatrückgewinnung aus Reststoffströmen erwarten lässt.

Für die im Folgenden angestellten Kostenabschätzungen zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm bzw. Schlammwässern wurden zu Vergleichszwecken Kostenangaben und Betriebsmittelverbräuche verschiedener in der Literatur beschriebener Verfahren ausgewertet. Bei den meisten dieser Verfahren handelt es sich um Fällungsverfahren (z.B. PRISA-, Phostrip-, Seaborne-Verf., u. a.). Bei einer Fällung von Phosphat mit einem Metallsalz benötigt im Allgemeinen jedes Verfahren einen Rührbehälter, eine Dosierstation und eine Feststoffabtrennung des gefällten Produktes.

Die Kosten für die unterschiedlichen Verfahren werden im Wesentlichen durch 1) die Art der Phosphorrücklösung, d.h. durch den Aufwand der getrieben werden muss, um gelöstes ortho-Phosphat in höherer Konzentration im Wasser zu erzielen, 2) die Wassermenge, die behandelt werden muss, 3) die Höhe der Phosphatkonzentration, die durch die Art der Rücklösung beeinflusst wird und 4) das eingesetzte Metallsalz beeinflusst. Den meisten Verfahren ist weiterhin gemeinsam, dass die Betriebskosten zum größten Teil aus den Ausgaben für Fällungschemikalien bestehen.

Nachfolgend werden zunächst nur die Ausgaben für Fällungschemikalien mit den Einnahmen für das Fällungsprodukt verglichen. Einen wesentlichen Einfluss auf die Chemikalienkostenbilanz hat neben der Wahl des Fällungsmittels der erforderliche β -Faktor. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass unabhängig vom Verfahren zur P-Rücklösung/-freisetzung durch eine Reduzierung des β -Faktors von 1,5 auf 1,0 eine deutliche Verbesserung der Chemikalienkostenbilanz erreicht wird. Bei diesem Vergleich wurde zunächst ein Verkaufserlös von 50 €/Mg MAP angesetzt. Bei ansteigenden Erlösen für MAP wird zuerst beim β -Faktor von 1 eine ausgeglichene Kostenbilanz bezüglich des Chemikalien- ein- und -verkauf eintreten.

Tabelle 5.6: Chemikalienein- und -ausgaben für P-Rückgewinnung mit MgO bzw. MgCl₂ bei verschiedenen β -Faktoren.

β -Faktor	Mg-Quelle	1,5		1,0		
		MgO	MgCl ₂	MgO	MgCl ₂	
<i>spezifische Kosten</i>						
	Fällmittelkosten	€/kgP	-0,68	-0,96	-0,45	-0,64
	MAP-Erlöse	€/kgP	0,40	0,40	0,40	0,40
	Differenz	€/kgP	-0,28	-0,56	-0,05	-0,24
<i>Jahreskosten Modellkläranlage</i>						
	Fällmittelkosten	€/a	-9.951	-14.153	-6.634	-9.435
	MAP-Erlöse	€/a	5.833	5.833	5.833	5.833
	Differenz	€/a	-4.119	-8.320	-801	-3.602

Bei einer nur teilweisen biologischen Phosphorelimination sind durch die reduzierte P-Rückbelastung zusätzliche Einsparungen durch einen verringerten Fällmitteleinsatz im Hauptstrom der Kläranlage möglich. Für Bio-P-Anlagen mit Simultan- oder Nachfällung wird in /ATV 2004/ ein durchschnittlicher Erfahrungswert für den β -Faktor von ca. 0,3 (Me:P) sowie spezifische Fällmittelkosten von ca. 0,4 bzw. 0,6 €/kg P für zwei- bzw. dreiwertige Metallsalzlösungen angegeben (jeweils bezogen auf die P-Fracht im KA-Zulauf!). Bezieht man diesen Fällmitteleinsatz nicht auf die P-Zulauffracht, sondern auf die tatsächlich zum Erreichen von Ablaufkonzentrationen < 1 mg P/L zu eliminierende Phosphatrestmenge im Abwasser, so ergibt sich auch hier ein β -Faktor von deutlich über 1,5. Für die Modellkläranlage ergeben sich anhand dieser Erfahrungswerte Fällmittelkosten von ca. 27.600 €/a (mit Fe II-Salzen) bzw. 41.400 €/a (mit Al/Fe III-Salzen), die durch die reduzierte P-Rückbelastung teilweise oder ggf. auch vollständig eingespart werden können.

nen. Werden diese Fällmitteleinsparungen im Hauptstrom zusätzlich bei den in Tabelle 5.6 angegebenen spez. Kosten anteilig berücksichtigt, so wäre bei den derzeitigen MAP-Verkaufserlösen die P-Rückgewinnung aus dem Schlammwasser von separat hydrolysiertem und verfaultem Überschussschlamm in Bezug auf die Chemikalienkostenbilanz insgesamt bereits positiv.

Die Produktionskosten der MAP-Fällung sind in erheblichem Umfang von der vorliegenden $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration und der Menge der zu behandelnden Prozesswässer abhängig. Die Gründe dafür sind im Wesentlichen in den erforderlichen Reaktorgrößen, der maschinentechnischen Ausstattung sowie der bei höheren $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen verbesserten Fällmittelausnutzung zu sehen. Eine in /DOC 2007/ durchgeführte Kostenvergleichsrechnung verdeutlicht qualitativ die bei steigenden Phosphatkonzentrationen im Zentratwasser degressiv verlaufende Entwicklung der spezifischen MAP-Produktionskosten (vgl. Abbildung 5-2). Diese Kostenrechnung enthielt sämtliche Investitions- und Betriebskosten der notwendigen Anlagentechnik, jedoch nicht die Verkaufserlöse des produzierten MAPs. Für die MAP-Fällung mit MgO wurde in diesem Beispiel mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1,2 (Mg:P) und für Meerwasser mit einem Verhältnis von 1,0 gerechnet.

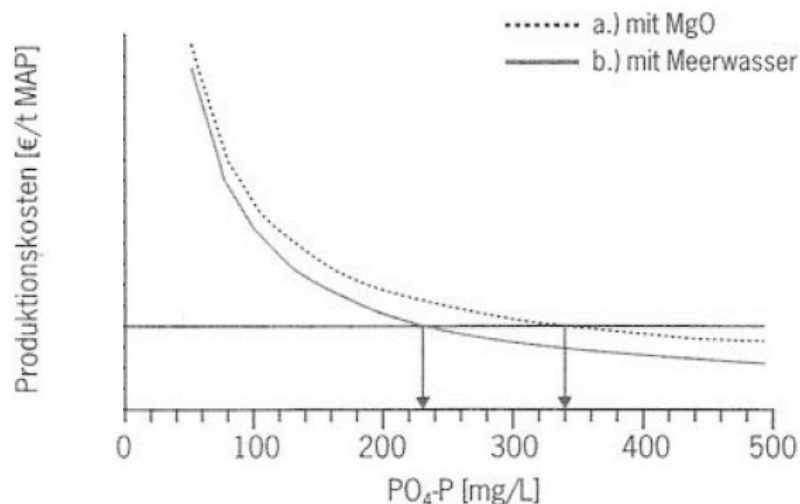


Abbildung 5-2: Spezifische Produktionskosten der MAP-Fällung in Abhängigkeit der Konzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentratwasser (aus /DOC 2007/, geändert)

Für das PRISA-Verfahren wurden beispielsweise bei $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen von 50 – 100 mg/L und überstöchiometrischen Fällmittelzugaben (MgO) von ca. 1,5 (Mg:P) spezifische Produktionskosten von 7,4 €/kg P (entspr. ca. 740 €/t MAP bei einem P-Gehalt von 10%) angegeben /UBA 2007/.

Zur Ermittlung der spezifischen MAP-Produktionskosten der nach dem Verfahrenskonzept vorgesehenen ausschließlichen Behandlung des Zentrates aus der ÜSS-Faulung wurde eine Investitions- und Betriebskostenabschätzung der Fällungsstufe für die 100.000 EW-Modellkläranlage durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit zu anderen Verfahrenskonzepten zu ermöglichen, wurden die Kosten der Cambi-Hydrolyse sowie die separate ÜSS-Faulung nicht in die Jahreskostenberechnung der MAP-Gewinnung einbezogen. Dies ist insofern sinnvoll, da die Anwendung der thermischen Hydrolyse im Wesentlichen auf eine Optimierung der Faulung und Schlammmentwässerung abzielt und sich demzufolge auch

durch die Einsparungen bzw. den Erträgen aus diesen Bereichen wirtschaftlich tragen muss.

Die folgende Tabelle 5.7 zeigt die Investitions- und Betriebskosten der MAP-Gewinnung nach dem vorgestellten Verfahrenskonzept.

Tabelle 5.7: Investitions- und Betriebskostenabschätzung der MAP-Gewinnung aus dem Zentrat der separaten ÜSS-Faulung für eine 100.000 EW-Kläranlage

Bezeichnung		Einheit	Preis/Einheit	Gesamtpreis
Investitionskosten				385.385
Bautechnik				188.100
Fällungsbehälter	2 Behälter je 35 m ³ (1 Behälter 1 Charge pro Tag, 2. Behälter als Sammelbehälter)	70 m ³	500	35.000
Maschinen- u. Apparatehalle		170 m ²	800	136.000
<i>Fällungsbehälter</i>		60 m ²		
<i>Pumpen</i>		10 m ²		
<i>Feststofffilter</i>		20 m ²		
<i>Fällmittel</i>	<i>Dosierstation</i>	10 m ²		
<i>MAP-Separation</i>	<i>Beutelfilter</i>	60 m ²		
<i>EMSR-Raum</i>		10 m ²		
Unvorhergesehenes	10% der Bautechnekkosten			17.100
Maschinentechnik				162.250
Feststofffiltration	Tuchfilteranlage	1	30.000	30.000
Rührwerke	je Behälter	2	10.000	20.000
Pumpwerke	Excenterschneckenpumpen	3	7.500	22.500
Fällmitteldosierung	Lager, Pumpen, Rohrleitungen	1	20.000	20.000
CO ₂ -Strippung	DL-Anschluss, Belüftereinbauten	2	10.000	20.000
MAP-Separation	Beutelfilteranlage	1	15.000	15.000
Rohrleitungen, Armaturen		2	10.000	20.000
Unvorhergesehenes	15% der Maschinentechnikkosten			14.750
EMSR-Technik				35.035
	10% der B. u.-M.-technikkosten			35.035
Jahreskosten				58.923
Betriebskosten				21.138
Fällmittel	MgCl ₂ -Lsg. (33%ig)	134 Mg	70	9.388
Strom				1.500
Wasser				1.000
Verbrauchsmaterial	Filtertücher/-beutel, etc.			2.500
Personalaufwand		0,15	45.000	6.750
Kapitalkosten				37.785
Bautechnik	Zinssatz 5%			12.236
Maschinen- u. EMSR-Technik	Abschreibung 30 Jahre			25.549
spezifische Produktionskosten				4,0 €/kg P

Nach dieser Kostenabschätzung ergeben sich jährliche Kosten von ca. 59.000 € für die Rückgewinnung von Phosphor aus dem Zentratwasser der ÜSS-Faulung. Etwa 2/3 dieser Kosten werden durch die Kapitalkosten der Bau- und Anlagentechnik mit einem Investitionsvolumen in Höhe von ca. 385.000 € verursacht. Die reinen Betriebskosten der Anlage werden im Wesentlichen durch die Fällmittelkosten mit ca. 40% und den Personalkosten mit ca. 30% bestimmt. Die auf den zurück gewonnenen Phosphor bezogenen Jahreskosten liegen bei 4,0 €/kg P.

Ein Vergleich mit den gegenwärtig erzielbaren MAP-Erlösen von ca. 0,5 – 1 €/kg P zeigt, dass die Wirtschaftlichkeit einer MAP-Fällung zum alleinigen Zweck der Phosphorrückgewinnung auch mit diesem Verfahrenskonzept nicht erreicht werden kann. Werden in die

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen allerdings Synergieeffekte der MAP-Fällung auf den Kläranlagenbetrieb mit einbezogen, so kann sich die Situation für eine prozessintegrierte P-Rückgewinnung erheblich verändern. Diese in den vorangegangenen Kapiteln bereits beschriebenen Synergieeffekte (Fällmitteleinsparungen und verringerter Fällschlammanteil im Hauptstrom, Vermeidung von Betriebsstörungen durch Verkrustungen, Verbesserung der Schlammentwässerbarkeit) können vom monetären Gegenwert her die derzeitigen Erlöse aus der MAP-Vermarktung bei weitem übersteigen, so dass eine wirtschaftliche Phosphorrückgewinnung nach diesem Verfahrenskonzept unter bestimmten Voraussetzungen jetzt schon gegeben ist. In diesem Zusammenhang kann noch erwähnt werden, dass durch die MAP-Fällung aus dem Schlammwasser ein, wenn auch verhältnismäßig geringer, Anteil an Ammonium-N mitgefällt wird, der in diesem Beispiel zu einer Minderung der N-Rückbelastung der Kläranlage um ca. 15% führt.

5.2.2. Kosten der Stickstoff-Elimination

Die Kosten für eine Rückgewinnung von Stickstoff aus dem Zentrat der ÜSS-Faulung wurden überschlägig anhand eigener Berechnungen und Literaturangaben abgeschätzt. Die in /GRÖ 2003/ angegebenen Investitionskosten der erforderlichen Bau- und Anlagentechnik für die Dampf- und Luftstrippung von Ammoniak wurden unter Berücksichtigung einer degressiven Kostenentwicklung bei steigenden Anlagengrößen auf die nach dem Verfahrensansatz zu behandelnde Zentratmenge von ca. 30 m³/d angepasst. Die Tabelle 5.8 zeigt das Ergebnis dieser Investitions- und Jahreskostenabschätzung.

Tabelle 5.8: Investitions- und Betriebskostenabschätzung der einer Stickstoffrückgewinnung aus dem Zentrat der separaten ÜSS-Faulung für eine 100.000 EW-Kläranlage

Bezeichnung		Dampfstrippung*	Luftstrippung
Investitionskosten		352.000	330.000
Bautechnik		100.000	100.000
Maschinenteknik		220.000	200.000
EMSR-Technik		32.000	30.000
Jahreskosten		71.340	61.291
Kapitalkosten	Zinssatz 5%	39.140	36.291
Bautechnik	Abschreibung 30 Jahre	6.505	6.505
Maschinen- u. EMSR-Technik	Abschreibung 10 Jahre	32.635	29.786
Betriebskosten		32.200	25.000
Elektrische Energie	0,10 €/kWh	3.400	5.000
Thermische Energie	0,04 €/kWh	16.800	3.500
Schwefelsäure (78%)	80 €/t	-	7.500
Personalaufwand		12.000	9.000
spezifische Betriebsskosten		1,3 €/kg N	1,0 €/kg N
spezifische Jahreskosten		2,9 €/kg N	2,5 €/kg N

* Reduzierte Invest- und Betriebskosten durch vorhandene Cambi-Dampferzeugung

Es ergeben sich für die Stickstoffrückgewinnung jährliche Aufwendungen für die Dampfstrippung von 71.340 €/a und für die Luftstrippung 61.291 €/a, wobei der Kapitalkostenanteil allein ca. 55-60% dieser Kosten beträgt. Der Grund hierfür ist im Gegensatz zu biologischen Eliminationsverfahren in einem festen, von der zu behandelnden Prozesswassermenge unabhängigen Kostenanteil für die Anlagentechnik zu sehen. Demzufolge haben diese Investitionskosten einen besonders ausgeprägten Einfluss auf die Jahreskosten bei der Behandlung von geringen Prozesswasservolumenströmen. Bei den Inves-

titionskosten der Dampfstrippung wurde in diesem Fall berücksichtigt, dass die bereits wegen des Cambi-Verfahrens auf der Kläranlage vorhandene Technik zur Dampferzeugung genutzt werden kann und nicht neu errichtet werden muss. Die auf den zurück gewonnenen Stickstoff bezogenen spezifischen Jahreskosten liegen bei 2,9 €/kg N (Dampfstrippung) und 2,5 €/kg N (Luftstrippung).

Die reinen spez. Betriebskosten der Stickstoffrückgewinnung liegen für die Dampfstrippung bei 1,3 €/kg N und für die Luftstrippung bei 1,0 €/kg N. Kann für den Heizenergiebedarf dieser Prozesse zusätzlich noch auf der Kläranlage anfallende Restwärme genutzt werden, ist eine Reduzierung der spez. Betriebskosten auf < 1,0 €/kg N möglich.

Diesen Kosten können auf der Einnahmenseite Erlöse für den Verkauf der zurück gewonnenen Stickstoffmengen (Ammoniakwasser bzw. Ammoniumsulfat) sowie Einsparungen durch die vermiedene Kläranlagenrückbelastung gegenüber gestellt werden. Der Marktwert für stickstoffhaltige Düngemittel liegt gegenwärtig bei ca. 0,3 – 0,5 €/kg N. Die durch die verringerte N-Rückbelastung eingesparten Betriebskosten der Kläranlage liegen in einem Bereich von ca. 0,2 – 0,6 €/kg N (Belüftungsenergie, Einsparung C-Quelle).

Diese Zahlen verdeutlichen, dass auch hier eine wirtschaftliche Rückgewinnung von Stickstoff nur im Zusammenhang der erzielbaren Erlöse aus dem Verkauf der abgetrennten Rohstoffe mit Einsparungen bzw. Effizienzsteigerungen durch Anwendung dieses Verfahrenskonzeptes auf der Kläranlage erreicht werden kann.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde der Einfluss der thermischen Hydrolyse mit Nährstoffrückgewinnung auf die Stoffstrom- und Energiebilanz von Kläranlagen untersucht. Es wurde ein Verfahrensansatz zur separaten Hydrolyse und separaten Faulung von Überschussschlamm entworfen. Dieses Verfahren schafft mit der Bildung hoher Nährstoffkonzentrationen in einer kleinen Prozesswassermenge günstige Voraussetzungen für eine Nährstoffrückgewinnung.

Zur Ermittlung der Einflussgrößen einer thermischen Hydrolyse von Überschussschlamm auf die separate Faulung sowie die Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung aus konzentrierten Prozesswasserströmen wurden Versuchsanlagen im Labor- und Technikumsmaßstab errichtet und betrieben. An diesen Anlagen wurden Untersuchungen zum Aufschlussgrad und der Nährstoffrücklösung durch die thermische Hydrolyse, zu den Prozessbedingungen der separaten Überschussschlammfäulung und zur Effizienz der Nährstoffrückgewinnung durchgeführt.

Die Versuche zur thermischen Hydrolyse von eingedicktem Überschussschlamm (ca. 7-9% TR) haben gezeigt, dass der CSB-Aufschlussgrad bei 40 – 50% liegt und die zugehörige Phosphatrücklösung etwa 40% des Gesamtphosphorgehaltes im Schlamm beträgt. Zudem wurde durch die thermische Hydrolyse (a) die Viskosität des Schlammes um 90 – 95% reduziert und (b) eine Erhöhung der Stoffoberfläche partikulärer Feststoffe durch Verringerung der mittleren Partikelgröße um 65 % erreicht. Insgesamt wurde aufgrund der genannten Effekte sowohl in diskontinuierlichen als auch in kontinuierlichen Parallelansätzen eine um bis zu 57 % erhöhte Methanproduktion gegenüber dem unbehandeltem Überschussschlamm nachgewiesen. Ergänzende Versuche mit Hochleistungsreaktoren haben gezeigt, dass bei hydraulischen Verweilzeiten von 10 Tagen organische Abbaugrade von 55% erreicht werden. Die im Schlammwasser gelöst vorliegenden Nährstoffkonzentrationen betragen über 800 mg/L PO₄-P und 2.300 mg/L NH₄-N. Diese Werte sind jedoch noch als gering einzuschätzen, weil mit der Technikumsanlage nur geringere Eindickgrade gegenüber dem technischen Prozess der Cambi-Hydrolyse erreicht wurden.

Bei den Versuchen zur MAP-Fällung konnte der Fällmittelbedarf an Magnesiumsalzen bei einem Phosphorrückeliminationsgrad von > 95% um etwa ein Drittel von einem β -Faktor von 1,5 auf 1,0 gesenkt werden. Die Versuche zur Luft- und Dampfstrippung zeigten, dass eine 90%ige Stickstoffabtrennung aus den untersuchten Prozesswässern ohne zusätzliche Chemikalien möglich ist. Weiterhin konnte durch die thermische Hydrolyse eine Verbesserung der Schlammentwässerung um ca. 4%-Punkte erreicht werden.

Die Auswirkungen des erarbeiteten Verfahrensansatzes auf die Stoff- und Energiebilanzen von Kläranlagen wurden unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse für eine 100.000 EW-Modellkläranlage berechnet. Da ein Großteil der im Rohschlamm enthaltenen Nährstoffe Phosphor und Stickstoff im Überschussschlammanteil fixiert sind, können diese durch die separate Faulung des Hydrolysats in konzentrierter Form erhalten bleiben. Gegenüber einer bisher anfallenden Prozesswassermenge von ca. 153 m³/d bei gemeinsamer Primär- und Überschussschlamm-Fäulung sind nun etwa 90% der gesamten Phosphor- und 75% der Stickstoffrückbelastung in einer Prozesswassermenge von 40 m³/d enthalten (Mengenreduktion 75%). Durch eine Nährstoffabtrennung mittels MAP-Fällung und Ammoniakstrippung können aus diesem Prozesswasserteilstrom ca. 0,4 g P/EW*d und etwa 1 g N/EW*d zurück gewonnen werden.

Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden für diesen Verfahrensansatz spezifische Jahreskosten der Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung mit 4,0 €/kg P und 2,5-2,9 €/kg N ermittelt. Diesen Kosten stehen jedoch Erlöse aus der P- und N-Vermarktung und Einsparungen durch Ausnutzung von Synergieeffekten auf der Kläranlage gegenüber. Eine wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrenskonzeptes kann unter bestimmten Voraussetzungen bereits gegeben sein. Dies ist jedoch für jede Kläranlage einzeln zu ermitteln. Prinzipiell ermöglicht die integrierte P- und N-Rückgewinnung folgende im Einzelfall zu prüfende Entlastungen der Kläranlage:

- Einsparung von Belüftungsenergie durch reduzierte N-Rückbelastung,
- Zunahme der Faulraum- und Beckenvolumenkapazität,
- Verringerung der für die Denitrifikation erforderlichen BSB-Menge,
- Nutzung dieser ggf. nicht benötigte BSB-Menge zur Erhöhung der Faulgasproduktion (indirekt über das erforderliche Mindestschlammalter),
- Erhöhung der Kapazitäten für die BIO-P-Elimination durch die wegfallende P-Rückbelastung, so dass Kläranlagen, die nur teilweise eine Bio-P durchführen, die Möglichkeit haben, die BIO-P-Eliminationsrate deutlich zu erhöhen und damit Fällmittel einzusparen (aufgrund unterschiedlicher β -Faktoren).

Bezüglich der Auswirkungen auf die Energieeffizienz der Kläranlage kann festgestellt werden, dass durch die Einsparung an Belüftungsenergie, die Intensivierung der Faulung und der Transfer von nicht aerob bzw. anoxisch veratmetem BSB in die Faulung der energetische Eigenversorgungsgrad der Kläranlage erheblich verbessert wird.

7. Ausblick

Das Vorhaben hat am Beispiel der Nährstoffrückgewinnung auf Kläranlagen eine Möglichkeit aufgezeigt, Ressourcenschutz mit einer Verbesserung der Energieeffizienz zu kombinieren. Die Verbesserung der Energieeffizienz resultiert aus der Summe von Steigerung der Faulgasproduktion, Einsparung an Belüftungsenergie und reduziertem Energieeinsatz für die P- und N-Rückgewinnung.

Im Gegensatz zu vielen Energieeinsparmaßnahmen dürfte der vorgeschlagene Ansatz zu einer Erhöhung der Sicherheit im Abwasserbehandlungsprozess führen. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, denn das „Reinigen von Abwasser“ ist und bleibt die Hauptaufgabe der Abwasserbehandlungsanlage, die auch durch Energiesparmaßnahmen nicht gefährdet werden darf.

Der Ansatz ist bisher noch nicht in der Praxis untersucht worden. Vor einer Umsetzung in die Praxis sind jedoch wissenschaftliche Untersuchungen im technischen Maßstab unerlässlich. Dies ist nicht nur zur Erprobung und Demonstration des neuen Verfahrensansatzes und verschiedener Anlagenkomponenten erforderlich, sondern insbesondere wegen des komplexen Zusammenspiels zwischen der Abwasserbehandlung und der Schlammbehandlung und der gegenseitigen Rückkopplungseffekte. Nur mit wissenschaftlichen Untersuchungen im technischen Maßstab und entsprechendem Analysenaufwand zur Bilanzierung lässt sich die gezeigte Verbesserung der Anlagensicherheit, der Energieeffizienz, der Erhöhung der Bio-P-Kapazität sowie die unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen mögliche Nährstoffrückgewinnung absichern und quantifizieren.

8. Literaturverzeichnis

- /ANT 2009/ Ante A.; SUSAN – Large Scale considerations of the thermo-chemical heavy metal removal from sewage sludge for the safe recycle of Phosphorus. Tagungsband Bremer Colloquium „produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik“, Seite B11-B25, Universität Bremen, 2009.
- /ATV 2003/ ATV-DVWK; Phosphorrückgewinnung, Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK 1.1, KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6
- /ATV 2004/ ATV-DVWK; Kennzahlen zur gezielten P-Elimination in kommunalen Kläranlagen, Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe KA 8.2, KA – Abwasser, Abfall 2004 (51) Nr. 7
- /COR 2006/ Le Corre, K.; Understanding Struvite Crystallisation and Recovery, Dissertation, Cranfield University, 2006
- /DOC 2007/ Dockhorn, T.; Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren, Müll und Abfall, Ausgabe 8, 2007
- /GEB 1994/ Gebel, J.; Ammoniakrecycling aus den Prozesswässern der Schlamm-entwässerung – ein Beitrag zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit kommunaler Kläranlagen, Korrespondenz Abwasser Nr. 4/94
- /GRA 1999/ Grave, H., Klinke, G.; Entwicklung und technische Erprobung eines Rektifikations-/Kristallisations-Verfahren von kristallinem Ammoniumhydrogencarbonat in ausgefauter Gülle; BMBF-Forschungsvorhaben FKZ: 02WA9392/3; Ettlingen, GEA Wiegand GmbH, 1999
- /GRÖ 2003/ Grömping, M.; Stickstoffrückbelastung – Erfahrungen und Perspektiven der separaten Behandlung von Prozesswasser aus der Schlamm-entwässerung -, 5. Aachener Tagung zur Stickstoffrückbelastung, 2003
- /GRÖ 2006/ Grömping, M.; Stickstoffrückbelastung – Separate Behandlung der Stickstoffrückbelastung aus der Schlamm-entwässerung -, 6. Aachener Tagung zur Stickstoffrückbelastung, 2006
- /HOR 2007/ von Horn, J.; Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Überschussschlamm von Kläranlagen mit vermehrt biologischer Phosphatelimination; Schriftenreihe 18 des Lehrstuhls für Abfallwirtschaft und Siedlungswasserwirtschaft, Bauhaus-Universität Weimar, 2007
- /JAR 1995/ Jardin, N.; Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung, Dissertation TU Darmstadt 1995, Schriftenreihe WAR 87
- /KAL 2008/ Kalauch, B.; Ewert, W.; MAP-Kristallisation in der Schlammbehandlung, Tagungsband, 2. Moosburger Umwelttechnikforum „Effizienz auf Kläranlagen“, Moosburg, 13. Nov. 2008

- /MAI 2005/ Maier, W.; Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), Schlussbericht, DBU-AZ 21042, März 2005
- /MURL 1999/ Handbuch Energie in Kläranlagen, Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen, 1999
- /NIE 2009/ Niersverband, Jahresbericht 2009, November 2009
- /PCS 2009/ Interne Mitteilung des Kooperationspartners P.C.S. GmbH, 2009
- /PIN 2005/ Pinnekamp, J.; Stand der Phosphorrückgewinnung, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 198, 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Aachen, 2005
- /REI 2006/ Reichert, J.; Betriebsmitteleinsatz auf Kläranlagen im Lichte aktueller Anforderungen, Vortrag, 6. IFWW-Fachkolloquium in Haltern, 2006
- /ROE 2006/ Römer, W.; Vergleichende Untersuchungen der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger, KA-Abwasser, Abfall 2006 (53) Nr. 5
- /SAT 2001/ Sattler, K.; Thermische Trennverfahren, Wiley-VCH; Weinheim, 2001
- /SCHLÄ 2005/ Schläfer, O.; Entwicklung einer Gasmesszelle als empfindlicher Drucksensor; CUTEC-Schriftenreihe Nr. 62; Diss. TU Clausthal, 2005
- /STU 2009/ Stumpf, D.; Freudenberg, N.; Heinzmann, B.; Kraume, M.; Optimierung der MAP-Kristallisation und Abtrennung aus Faulschlamm in einem Airlift-Schlaufenreaktor zur P-Rückgewinnung; Tagungsband Bremer Colloquium „Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik“, Seite C1-C13, Universität Bremen, 2009.
- /TET 2007/ Tettenborn, F.; Behrendt, J.; Otterpohl, R.; Resource recovery and removal of pharmaceutical residues; Final report Task 7 of SCST-Project; TUHH, 2007
- /UBA 2007/ Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat - MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm, UBA-FB 001009, Texte 25/07, Dessau-Roßlau, September 2007
- /WAR 2005/ Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, 75. Darmstädter Seminar –Abwassertechnik- am 12./13. November 2005; Schriftenreihe WAR 167
- /WAV 2003/ Wave GmbH; Studie zum Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg-Möglichkeiten und Grenzen, im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Schlussbericht Oktober 2003

A Anhang

(Graphische Darstellungen der Berechnungen für die 100.000-EW-Modelkläranlage)

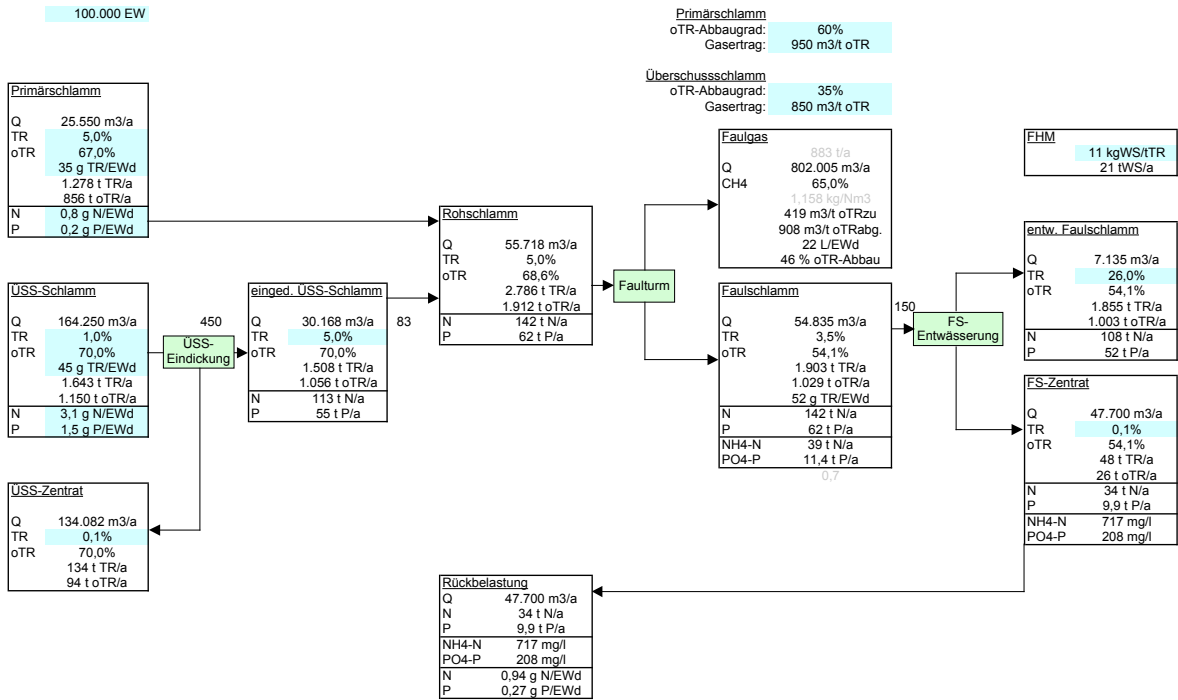


Abbildung A-1: Stoffmengenbilanz der konventionellen Schlammbehandlung ohne thermische Hydrolyse

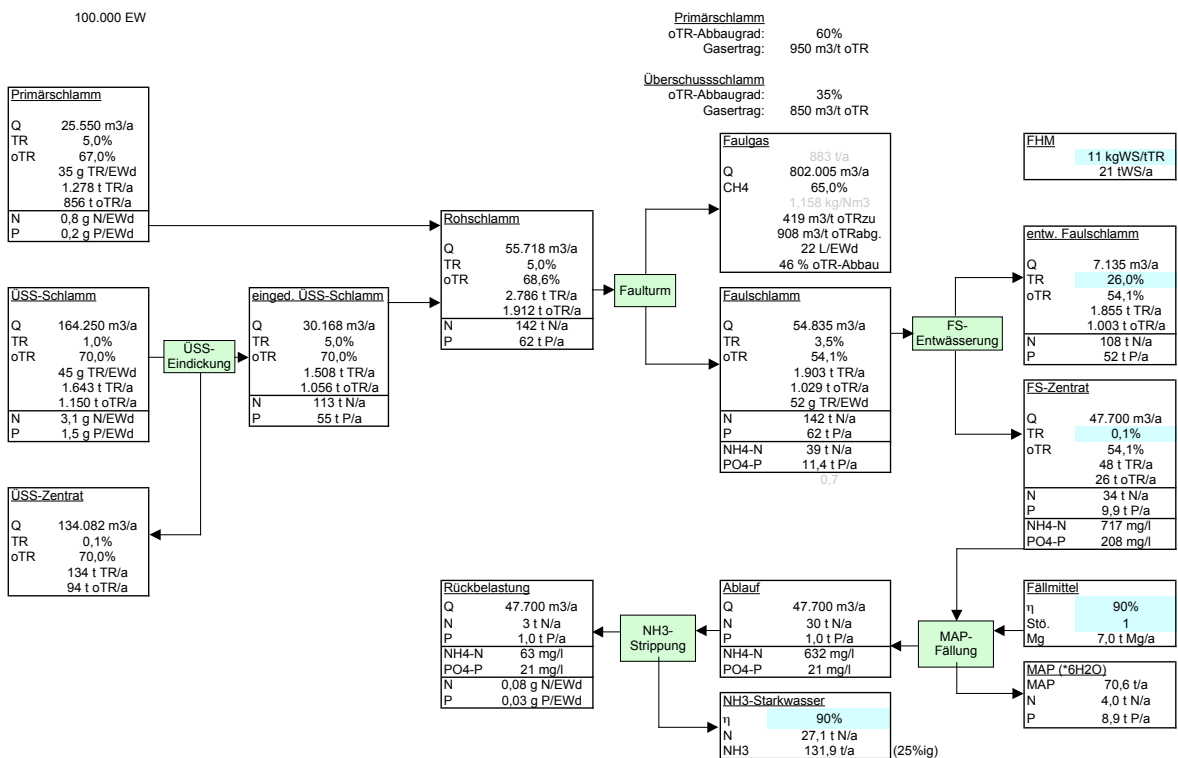


Abbildung A-2: Stoffmengenbilanz der konventionellen Schlammbehandlung mit Nährstoffrückgewinnung

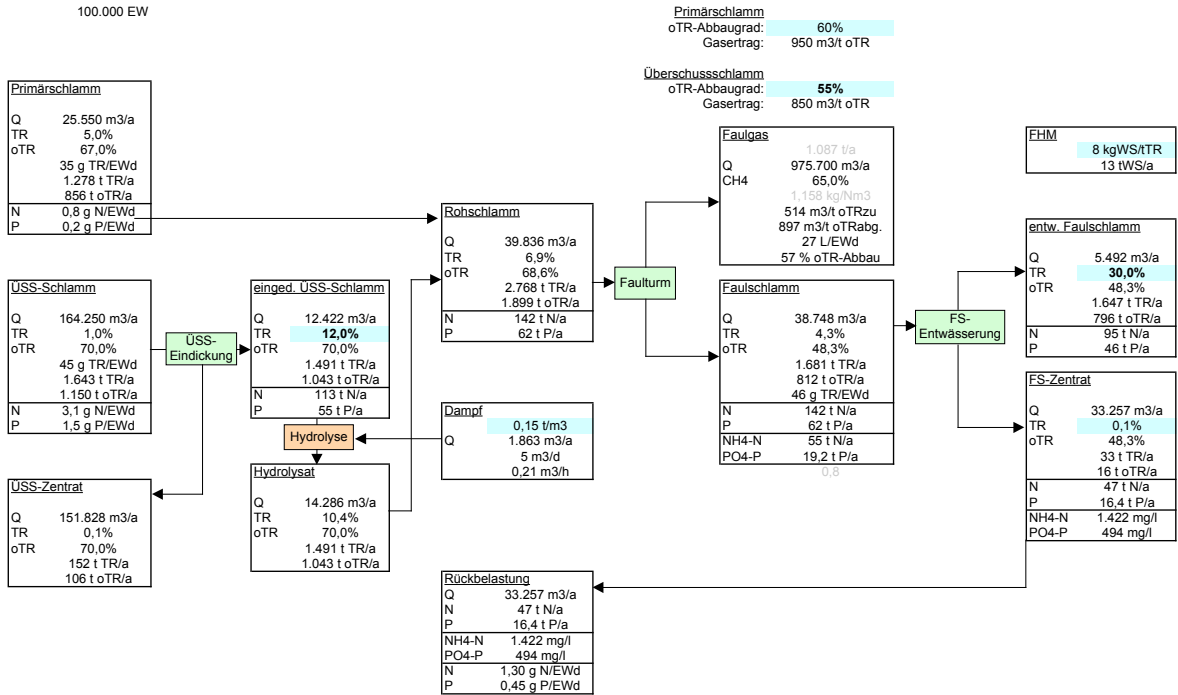


Abbildung A-3: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse

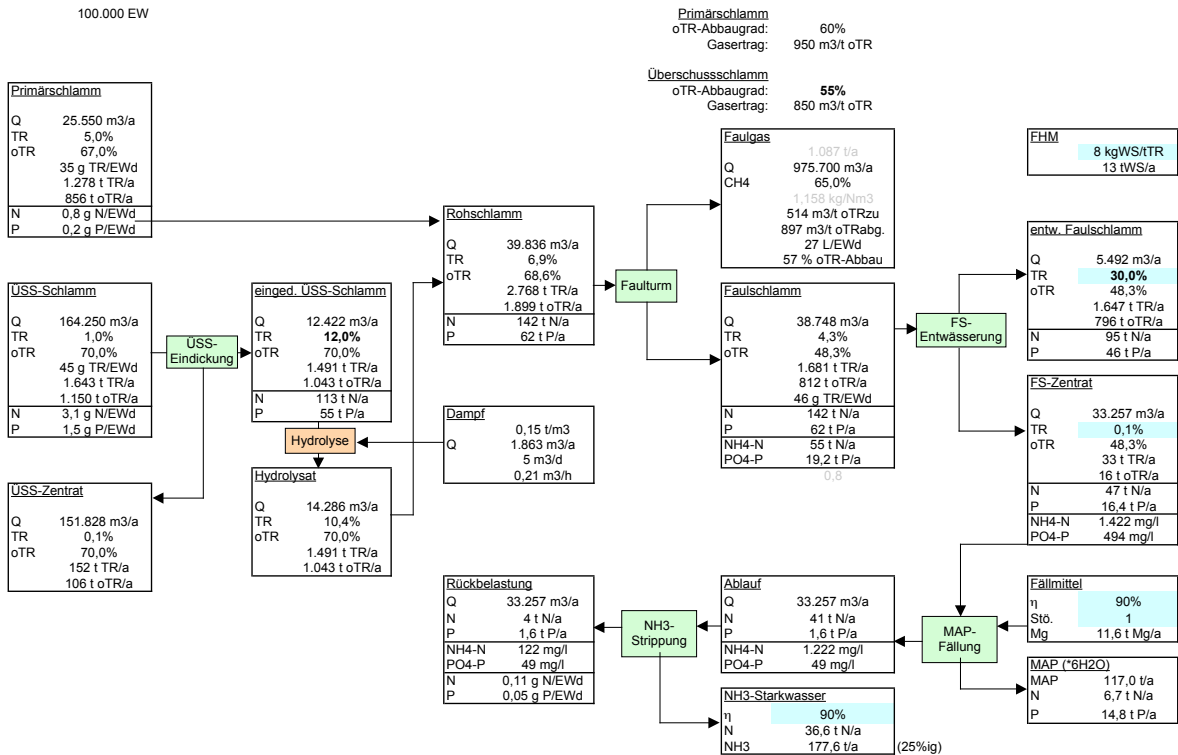


Abbildung A-4: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse und Nährstoffrückgewinnung

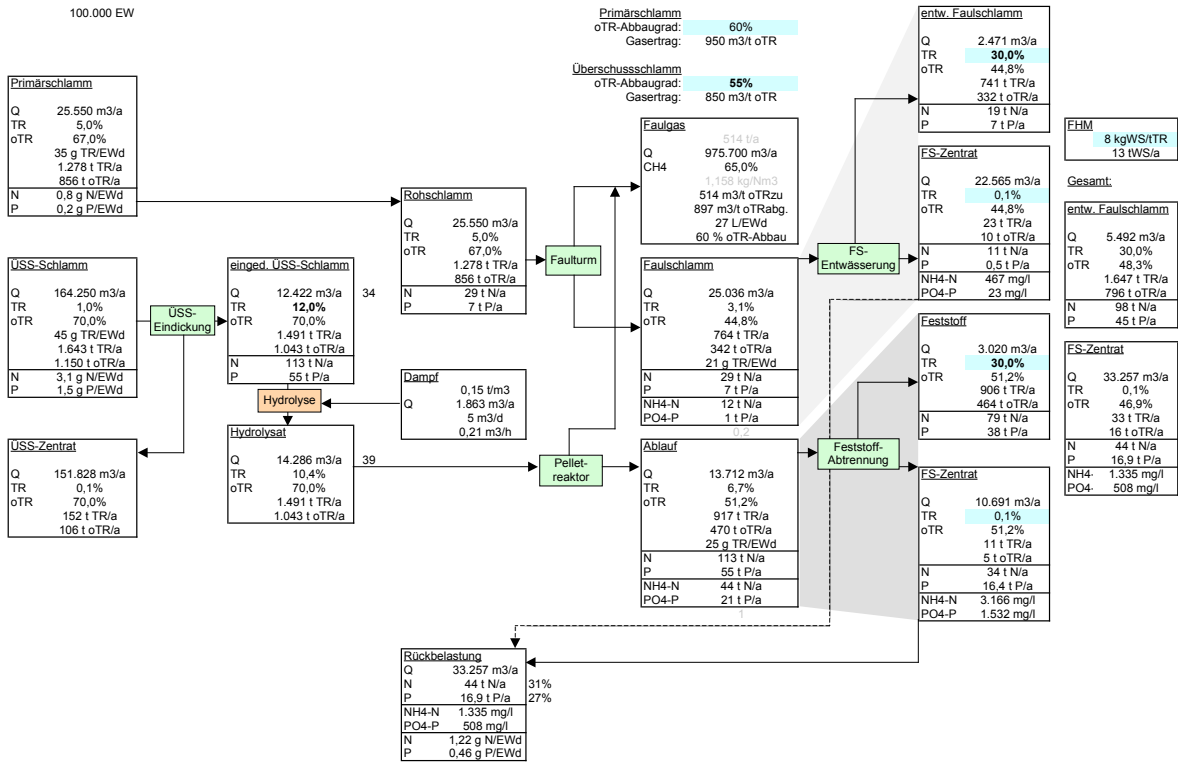


Abbildung A-5: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse und separater ÜSS-Faulung

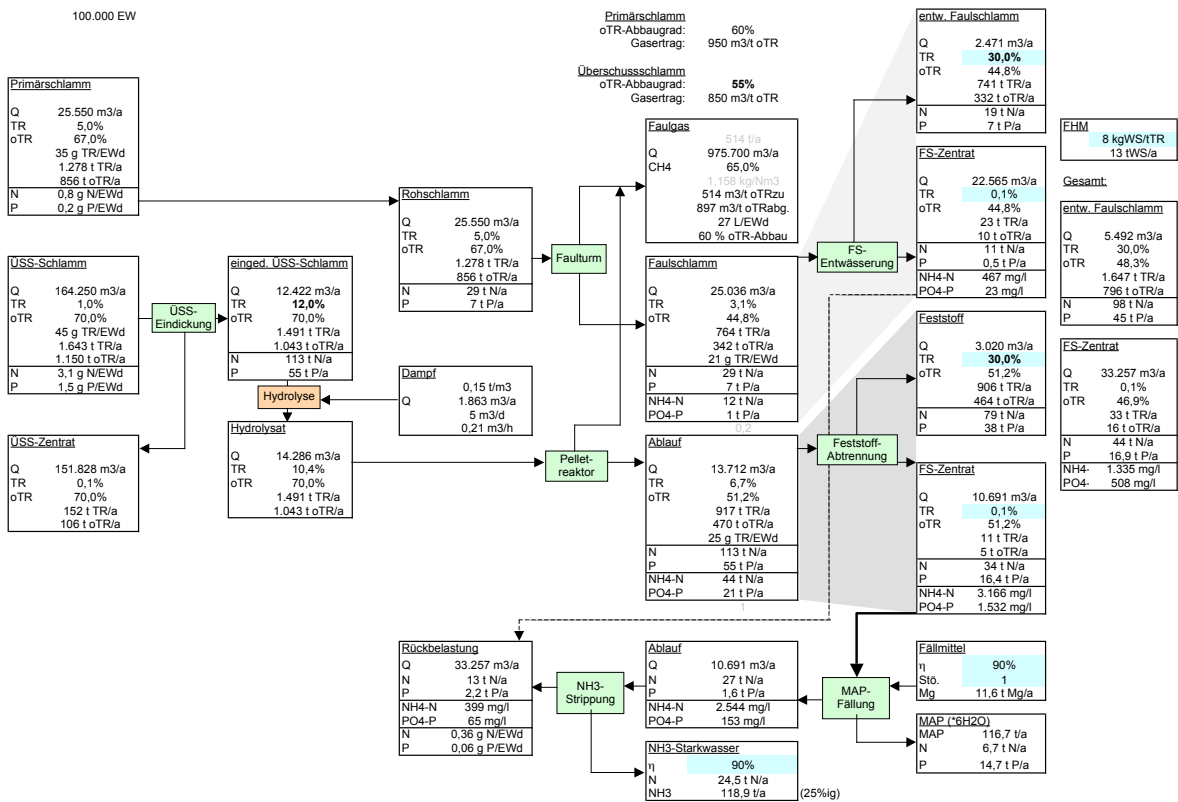


Abbildung A-6: Stoffmengenbilanz der Schlammbehandlung mit thermischer Hydrolyse, separater ÜSS-Faulung und Nährstoffrückgewinnung aus Zentrat der ÜSS-Faulung