

Innovationsplattform ExtraPhos® der
Chemische Fabrik Budenheim KG

**Entwicklung eines effizienten ressourcenschonenden
Verfahrens der Kohlendioxid-Extraktion zur nachhaltigen
Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm
(Labortechnische Phase)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert durch
die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Az: 31590

von

Dr. Rainer Schnee & Eva Opitz, M.Sc.

Budenheim, 17.07.2019

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31590	Referat	23	Fördersumme	390.000 €
Antragstitel	Entwicklung eines effizienten ressourcenschonenden Verfahrens der Kohlendioxid-Extraktion zur nachhaltigen Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm (Labortechnische Phase)				
Stichworte	Ressource, Verfahren, Phosphor, Extraktion				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
62 Monate	29.06.2014	05.09.2019	1		
Zwischenberichte (vertraulich)	07.06.2018	29.04.2019	17.05.2019		
Bewilligungsempfänger	Chemische Fabrik Budenheim KG Rheinstr. 27 55257 Budenheim			Tel	06139 – 89 0
				Fax	06139 89 264
				Projektleitung	Hr. Dr. Schnee
				Bearbeiter	Fr. Opitz
Kooperationspartner					

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Mai 2014 setzte die Europäische Kommission Phosphor als einen von 20 Stoffen auf die Liste der kritischen Rohstoffe. Phosphor wird in Deutschland zu nahezu 100% importiert und überwiegend als Dünge- und Futtermittel eingesetzt. Phosphor liegt aber auch in biologischen Reststoffen wie z.B. Klärschlamm in konzentrierter Form vor. Bislang erfolgte die Nutzung dieser Phosphor-Ressourcen in erster Linie durch direkte Aufbringung des Klärschlammes auf landwirtschaftliche Flächen. Wegen der enthaltenen Schadstoffe soll dies eingeschränkt werden, der bestehende Entsorgungsweg für Klärschlamm ist somit die reine Klärschlamm- oder Mitverbrennung. Bei reiner Klärschlammverbrennung entsteht in der Regel eine phosphorreiche Asche aus der die Rückgewinnung des Phosphors möglich, aber mit hohem Aufwand verbunden ist. Wesentlich geringer ist der Aufwand bei Abreicherung des Phosphors aus Abwasser und Faulschlamm bereits in der nassen Phase. Enthält entwässerter Klärschlamm weniger als 20 g Phosphor je Kilogramm Klärschlamm-Trockenmasse, ist sowohl die reine Klärschlammverbrennung als auch der Weg in die Mitverbrennung möglich. Das Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung eines ressourcenschonenden, möglichst einfachen Verfahrens zur Abreicherung von Phosphor aus der Nassphase, welches zur Phosphor-Rücklösung CO₂ einsetzt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Nach bereits durchgeführten Labor- und Technikumsversuchen soll das Verfahren direkt an Kläranlagen getestet werden. Hierzu wurde beim Betrieb einer Pilotanlage getestet, ob das Verfahren kontinuierlich in den Kläranlagenprozess eingebunden werden kann. Dabei soll die Wirksamkeit des Verfahrens bei unterschiedlichen Klärschlämmen, z.B. bei unterschiedliche Arten der Phosphor-Elimination (Bio-P, Fe) untersucht werden. Die betriebene Pilotanlage ist mobil in zwei Seecontainer gebaut und kann so an verschiedenen Kläranlagen zum Einsatz kommen.

Ergebnisse und Diskussion

Mit der Pilotanlage ließ sich an den untersuchten Kläranlagen ein kontinuierlicher Betrieb des Verfahrens realisieren. Zu Beginn der Versuche kam es zu unterschiedlichen Betriebsproblemen. Besonders kritisch waren dabei vor allem Verzopfungen, hervorgerufen durch Fremdkörper im Faulschlamm. Aufgrund des relativ geringen Rohrleitungsdurchmessers in der Pilotanlage führten diese zu häufigen Stillständen. Durch nachträglichen Einbau eines Zerkleinerers (Mazerators) im Anlagenzulauf konnte das Problem behoben werden. Auch musste die Art der Druckhaltung im System „Faulschlamm-CO₂-Wasser“ mehrfach angepasst werden. Durch Einbau eines druckluftbetriebenen Quetschventils konnten schließlich Versuche mit Drücken bis 10 bar sicher durchgeführt werden.

Beim alleinigen Einsatz von CO₂ zur Phosphor-Rücklösung wurden bei einer gleichzeitigen Verdünnung des Schlammes Rücklöseraten von bis zu 30% bezogen auf die Klärschlamm-Trockenmasse erreicht. Im Vergleich dazu führte die alleinige Verdünnung zu keiner signifikanten Phosphor-Rücklösung. Liegen im Schlamm schwer lösliche Phosphor-Bestandteile, wie Eisenphosphat (bei Fe-Elimination) oder Struvit (bei Bio-P) vor, ist die Rücklösung alleine durch den Einsatz von CO₂ erschwert.

Die gesetzlichen Vorgaben zur Phosphor-Rückgewinnung konnten jedoch sicher durch Kombination des CO₂ mit Konditionierungsmittel erreicht werden. Je nach Schlammzusammensetzung wurden dabei im Pilotanlagenbetrieb etwa 80% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors zurück gelöst. Im Labor lag die Rücklöserate zuverlässig bei ca. 70%.

Durch anschließende Fällung des gelösten Phosphors durch Zugabe von Calciumverbindungen wurde nahezu der gesamte gelöste Phosphor ausgefällt. Dieser steht der Rückführung in den Wertstoffkreislauf z.B. in Form von Düngephosphat zur Verfügung.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Präsentationen und Messen:

2018 wurden die Forschungsinhalte bei der Sommerakademie der DBU präsentiert. Außerdem erfolgte 2018 die Teilnahme an der IFAT in München am Gemeinschaftsstand der DBU. In 2018 erfolgten weitere Vorträge bei der Essener Tagung, Berliner Klärschlammkonferenz und einer Dechema-Tagung in Frankfurt. 2017 wurde das Vorhaben bei P-Rück in Stuttgart und bei der CMM-Tagung in Karlsruhe vorgestellt. Das Projekt wurde darüber hinaus bereits 2016 bei der Woche der Umwelt im Schloss Bellevue präsentiert, ebenso in 2016 erfolgte die erste Teilnahme an der IFAT.

Publikationen:

Publikationen des ExtraPhos[®]-Verfahren erfolgten u.a. im Springer-Buch „Phosphorus Recovery and Recycling“ (2019) und im IWA-Buch „Phosphorus: Polluter and Resource of the Future - Removal and Recovery from Wastewater“ (2018).

Fazit

Die Rückgewinnung von Phosphor aus der nassen Klärschlammphase ist möglich. Es wurde gezeigt, dass > 80% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphor zurück gelöst und durch Zugabe von Calcium-Verbindungen wieder ausgefällt werden. Die so gewonnenen Phosphate können z.B. in Form von Düngemittel verwendet werden und substituieren somit konventionell abgebaute und importierte Phosphate. Im Markt besteht ein großes Interesse an solchen Nassverfahren, die bei Abreicherung des Phosphor-Gehaltes im Klärschlamm die thermische Verwertung sowohl in der reinen Klärschlamm- als auch in der Mitverbrennung ermöglichen. Um Aussagen über den erforderlichen Betriebsmitteleinsatz und die damit verbundenen Kosten treffen zu können, muss eine individuelle Betrachtung des zu behandelnden Schlammes erfolgen.

Inhalt

1. Abbildungsverzeichnis.....	5
2. Glossar.....	6
3. Abkürzungsverzeichnis	6
4. Zusammenfassung.....	7
5. Einleitung.....	8
6. Durchgeführte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten	11
6.1. Beschreibung des ExtraPhos®-Verfahrens.....	11
6.2. Planung und Bau einer mobilen Pilotanlage	12
6.2.1. Aufbau der Pilotanlage	12
6.2.2. Problemstellungen und -behebung.....	14
6.3. Pilotversuche mit Faulschlamm aus chemischer Phosphor-Elimination.....	16
6.3.1. Angewandte Methoden.....	16
6.3.2. Ergebnisse.....	17
6.3.3. Diskussion.....	20
6.4. Pilotversuche mit Faulschlamm aus Bio-P-Behandlung.....	21
6.4.1. Angewandte Methoden.....	21
6.4.2. Ergebnisse.....	21
6.4.3. Diskussion.....	23
6.5. Laborprojekt zu Kombination von CO ₂ und Konditionierungsmittel.....	24
6.5.1. Angewandte Methoden.....	24
6.5.2. Ergebnisse.....	25
6.5.3. Diskussion.....	27
6.6. Fällung und Abtrennung des gelösten Phosphors	28
6.6.1. Angewandte Methoden.....	28
6.6.2. Ergebnisse.....	28
6.6.3. Diskussion.....	29
7. Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung und Umweltentlastung .	30
8. Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	32
9. Fazit.....	33
10. Literaturverzeichnis	34
11. Anhang.....	35

1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema ExtraPhos [®] -Verfahren.....	11
Abbildung 2: ExtraPhos [®] -Pilotanlage	13
Abbildung 3: Vergleich der gelösten Phosphor-Anteile vor und nach Behandlung	17
Abbildung 4: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Druck im Rohrreaktor	18
Abbildung 5: Zusammenhang zwischen CO ₂ -Menge und pH-Wert im Rohrreaktor.....	18
Abbildung 6: Veränderung der Rückbelastung durch CO ₂ -Behandlung.....	19
Abbildung 7: Anteil gelöster Phosphor im Ausgangsschlamm.....	21
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt und Phosphor-Rücklösung	22
Abbildung 9: Phosphor-Rücklösung bei Konditionierungsmittel-Zugabe	22
Abbildung 10: Autoklav zur CO ₂ -Behandlung	24
Abbildung 11: Konditionierungsmittel-Screening.....	25
Abbildung 12: Phosphor-Rücklöserate und Rest-Phosphor-Gehalt im Feststoff	26
Abbildung 13: Phosphor-Gehalt vor und nach Fällung mit Magnesium-Verbindungen	28
Abbildung 14: Phosphor-Gehalt vor und nach Fällung mit Calcium-Verbindungen	29
Abbildung 15: Verhältnis von anorganischem zu organischem Schlammanteil.....	31

2. Glossar

Vermeht biologische Phosphor-Elimination	Phosphor-Entfernung aus Abwasser mittels Bakterien
Chemische Phosphor-Elimination	Phosphor-Entfernung aus Abwasser durch Zugabe von Eisen- und/oder Aluminiumverbindungen
Chemischer Sauerstoffbedarf	Wert für die Schmutzfracht des Abwassers
Design of Experiment (DOE)	Statistische Versuchsplanung
Einwohnerwerte	Wert der Ausbaugröße von Kläranlagen
Faulschlamm	Abfall der Abwasserreinigung zwischen Faulung und Entwässerung
Klärschlamm	Faulschlamm nach der Entwässerung
Klärschlammmitverbrennung	Thermische Klärschlamm-Verwertung mit weiteren Brennstoffen oder in Industrieanlagen
Klärschlammverbrennung	Thermische Klärschlamm-Verwertung in einer reinen Klärschlammverbrennungsanlage (früher Monoverbrennung)
Phosphor-Elimination	Entfernung des im Abwasser gelösten Phosphor an Kläranlagen
Rückbelastung	Zusatzbelastung einer Kläranlage durch die mit dem Zentrat der Klärschlamm-Entwässerung zum Kläranlagenzulauf geförderte Nährstofffracht
Struvit	Magnesium-Ammonium-Phosphat

3. Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
Bio-P	Vermeht biologische Phosphor-Elimination
Ca	Calcium
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EW	Einwohnerwerte
KM	Konditionierungsmittel
KS-TM	Klärschlamm-Trockenmasse
Mg	Magnesium
P	Phosphor

4. Zusammenfassung

Ziel des Vorhabens ist die Weiterentwicklung des ExtraPhos®-Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm, unter Einsatz von CO₂ zur Phosphor-Rücklösung. Im Anschluss an Labor- und Technikumsversuche wurde hierzu das Verfahren in einer mobilen Pilotanlage an unterschiedlichen Kläranlagen getestet. Mit der Pilotanlage ließ sich an den untersuchten Kläranlagen ein kontinuierlicher Betrieb des Verfahrens realisieren. Zu Beginn der Versuche kam es zu unterschiedlichen Betriebsproblemen, die alle behoben werden konnten.

Bei Schlamm aus chemischer Phosphor-Elimination wurde bei gleichzeitiger Verdünnung des Klärschlammes eine Phosphor-Rücklöserate von bis zu 30% bezogen auf die Klärschlamm-Trockenmasse erreicht. Im Vergleich dazu führte die alleinige Verdünnung ohne Einsatz von CO₂ zu keiner signifikanten Phosphor-Rücklösung. Liegen im Klärschlamm schwer lösliche Phosphor-Bestandteile, wie Eisenphosphat (bei Fe-Elimination) oder Struvit (bei Bio-P) vor, ist die Rücklösung ausschließlich durch CO₂-Zugabe erschwert.

Die gesetzlichen Vorgaben zur Phosphor-Rückgewinnung konnten jedoch sicher bei Kombination von CO₂ mit Konditionierungsmittel erreicht werden. Je nach Klärschlammzusammensetzung und Zugabemenge an Konditionierungsmittel konnten dabei im Pilotanlagenbetrieb etwa 80% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors zurück gelöst werden. Im Labor lag die Rücklöserate zuverlässig bei ca. 70%. Durch Fällung des gelösten Phosphors durch Zugabe von Calciumverbindungen wurde nahezu der gesamte gelöste Phosphor in Form von Calciumphosphat wieder ausgefällt. Dieses Calciumphosphat steht der Rückführung in den Wertstoffkreislauf z.B. als Dünger zur Verfügung.

Die Rückgewinnung von Phosphor aus der nassen Klärschlammphase ist somit möglich. Um exakte Aussagen über den erforderlichen Betriebsmitteleinsatz und die verbundenen Kosten treffen zu können, muss eine individuelle Betrachtung des zu behandelnden Klärschlammes erfolgen.

Das Vorhaben wurde durch eine Förderung der Deutsche Bundesstiftung Umwelt unterstützt. Wir bedanken uns an dieser Stelle bei der DBU für die Förderung, die unkomplizierte Abwicklung und die stete und rasche Hilfe bei allen organisatorischen Fragen.

5. Einleitung

Mit dem Inkrafttreten der Novelle der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) am 03.10.2017 sind Kläranlagenbetreiber verpflichtet, Phosphor aus Klärschlamm zu gewinnen. Außerdem schreibt die Verordnung allen Kläranlagen ab Ausbaugröße 4b, also ≥ 50.000 Einwohnerwerten (EW) eine thermische Verwertung des Klärschlammes vor. Bei Erfüllung der Düngemittelverordnung können Kläranlagen mit einer Ausbaugröße < 50.000 EW Klärschlamm weiterhin in der Landwirtschaft verwerten. Die Umsetzungsfrist der Verordnung für Kläranlagen > 100.000 EW endet am 01.01.2029, für Kläranlagen > 50.000 EW am 01.01.2032.

Phosphor gilt als rückgewonnen, wenn 50% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors extrahiert werden oder der Klärschlamm auf einen Gehalt von weniger als 20 Gramm Phosphor (P) je Kilogramm Klärschlamm-Trockenmasse (KS-TM) abgereichert wird. Somit haben Kläranlagen, deren Klärschlamm einen Phosphor-Gehalt von unter 20 Gramm P aufweist, keine Verpflichtungen aus der Verordnung. Alle Klärschlämme mit weniger als 20 Gramm P je Kilogramm KS-TM können thermisch sowohl in der Klärschlammverbrennung als auch in der Mitverbrennung verwertet werden. Liegt der Phosphor-Gehalt jedoch über 20 Gramm P je kg KS-TM, muss die thermische Verwertung in einer Klärschlammverbrennungsanlage erfolgen. Die Verordnung enthält keine Vorgaben, wie und aus welchem Ausgangsstoff die Rückgewinnung des Phosphors zu erfolgen hat.

Aus Sicht des Umweltschutzes ist die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm äußerst sinnvoll. Im Mai 2014 setzte die Europäische Kommission Phosphor als einen von 20 Stoffen auf die Liste der kritischen Rohstoffe. Auch vor dem Hintergrund der planetaren Belastungsgrenzen der Erde besitzt Phosphor eine wesentliche Bedeutung. Von neun planetaren Grenzen sind vier inzwischen überschritten. Hierzu gehören neben Klimawandel, Biodiversität und Landnutzung auch die biogeochemischen Kreisläufe, insbesondere der Stickstoff- und der Phosphor-Kreislauf [Roc09].

Bislang wird in Deutschland etwa ein Drittel der Klärschlämme direkt zur landwirtschaftlichen Düngung genutzt [UBA18]. Klärschlamm enthält jedoch als Abfall der Abwasserreinigung auch Schwermetalle und unter Umständen pharmakologisch wirksame Substanzen, Krankheitserreger und Keime. Je nach Klärschlammzusammensetzung kann es so zu Schadstoffanreicherungen im Boden kommen. In einigen Bundesländern ist die

direkte Klärschlamm-Ausbringung daher bereits untersagt und wird mit der Novelle der AbfKlärV weiter eingeschränkt.

Das im Vorhaben erforschte ExtraPhos[®]-Verfahren beinhaltet mehrere umweltrelevante Aspekte. Durch Rückgewinnung des Phosphors aus der nassen Klärschlammphase können Phosphorressourcen einer lokalen Nutzung zugeführt werden. Ziel ist, es Kläranlagen zu ermöglichen einen schadstofffreien Phosphordünger oder Düngierzuschlagsstoff zu produzieren, zu vermarkten und die gesetzlichen Vorgaben einzuhalten.

Ein weiterer Vorteil der Abreicherung des Phosphors aus der nassen Klärschlammphase vor der Verbrennung ist die Möglichkeit Klärschlämme weiterhin in bestehenden (Mit-) Verbrennungsanlagen zu verwerten. Somit wäre der Bau nur weniger bis keiner neuen Klärschlammverbrennungsanlagen erforderlich.

Bei dem hier erforschten Verfahren soll zur Rücklösung der Phosphate hauptsächlich CO₂ zum Einsatz kommen. Dieses CO₂ kann aus sekundären Quellen, z.B. Kraftwerksabgasen stammen. Somit könnte klimaschädliches CO₂ einer erneuten Nutzung zugeführt werden. Zudem kann das CO₂ im Prozess aufgefangen, verdichtet und erneut zur Klärschlammbehandlung eingesetzt werden.

Zur Abreicherung von Phosphor aus Klärschlamm haben sich mehrere Wege als vielversprechend herausgestellt. Im Folgenden wird der Stand der Technik unterteilt nach Ausgangsstoffen beschrieben, aus denen die Phosphor-Rückgewinnung erfolgt. Beim Ansatz im Abwasserstrom kann bereits gelöst vorliegender Phosphor gefällt und abgetrennt werden. Andere Verfahren nutzen den im Schlammwasser nach der Klärschlamm-Entwässerung gelöst vorliegenden Phosphor zur Fällung und Abtrennung. Besonders bei vermehrt biologischer Phosphor-Elimination (Bio-P) können diese Verfahren hohe Wirkungsgrade aufweisen. Es existieren bereits mehrere Anlagen im großtechnischen Maßstab. Allerdings wird der entwässerte Klärschlamm dabei nicht zusätzlich an Phosphor abgereichert und zur Rückgewinnung steht ausschließlich der Anteil an bereits gelöstem Phosphor zur Verfügung.

Bei Klärschlammverbrennung oder –vergasung entsteht eine phosphorreiche Asche, aus der die Rückgewinnung des Phosphors möglich ist. Einige Verfahren beschäftigen sich mit diesem Ansatz und befinden sich aktuell im Pilotmaßstab, großtechnische Umsetzungen sind geplant. Ein weiterer thermischer Ansatz ist die Verwertung von Klärschlämmen

mittels Pyrolyse. Bei diesem Verfahren entsteht eine phosphorreiche Klärschlammkohle, aus der anschließend Phosphor herausgelöst werden kann.

Es gibt vergleichsweise wenige Verfahren zur Abreicherung des Phosphors aus Faulschlamm vor der thermischen Behandlung. Bei den gängigen Verfahren wird der pH-Wert des Schlammes durch Säurezugabe herabgesetzt, wodurch Phosphor rückgelöst wird. Nach anschließender Schlamm-Entwässerung befindet sich im Schlammwasser deutlich mehr gelöster Phosphor als ohne vorherige pH-Absenkung. Dieser gelöste Phosphor kann durch anschließende pH-Anhebung in Form von Phosphaten ausgefällt und abgetrennt werden. Solche Verfahren wurden bislang im Pilotmaßstab getestet. Das im Forschungsvorhaben untersuchte ExtraPhos[®]-Verfahren fällt in diese Kategorie.

Ziel des Vorhabens ist die Weiterentwicklung des umweltfreundlichen, ressourcenschonenden und effizienten ExtraPhos[®]-Verfahrens zur Abreicherung von Phosphor aus Faulschlamm. Das Verfahren wurde bislang im Labor- und Technikumsmaßstab im Batch-Betrieb getestet. Ein Ziel des Vorhabens ist die Umstellung auf kontinuierlichen Betrieb.

Bei hauptsächlichem Einsatz von CO₂, dessen Kreislaufführung und den Verzicht auf Mineralsäuren entstehen keine umweltschädlichen Abwasser- oder Abluftströme. Es soll ermittelt werden, ob und unter welchen Bedingungen das ExtraPhos[®]-Verfahren für kommunale Kläranlagen geeignet ist. Daher werden Versuche an mehreren Kläranlagen durchgeführt, im Fokus sind dabei Kläranlagen mit Bio-P-Behandlung und chemischer Phosphor-Elimination.

Der an Phosphor abgereicherte Klärschlamm kann getrocknet als Rohstoffsubstitut in der Industrie eingesetzt werden. Unter diesem Aspekt soll überprüft werden, ob durch die Entfernung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors Energieeinsparungen in den nachfolgenden Schritten Trocknung und Verbrennung erreicht werden können.

Der Projektplan sieht die Planung und den Bau einer Pilotanlage zur Durchführung der Versuche vor Ort bei unterschiedlichen Kläranlagen vor. Dabei werden die in den Labor- und Technikumsversuchen gewonnenen Erkenntnisse berücksichtigt. Somit folgt mit dem Vorhaben in der Verfahrensentwicklung der dritte Skalierungsschritt. Bei den Tests an den unterschiedlichen Kläranlagen soll überprüft werden, ob und mit welchem Betriebsmitteleinsatz die geforderten Phosphor-Abreicherungsquoten erreicht werden. Auch soll ermittelt werden, welche Auswirkungen das Verfahren auf den Kläranlagenbetrieb hat.

6. Durchgeführte Forschungs- und Entwicklungsarbeiten

Im Folgenden wird zunächst das im Vorhaben untersuchte ExtraPhos[®]-Verfahren beschrieben. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der zur Forschung eingesetzten Pilotanlage. Anschließend erfolgt die Schilderung der im Projektzeitraum durchgeführten Arbeiten, untergliedert in folgende vier Forschungsabschnitte:

- Pilotversuche mit Klärschlamm aus chemischer Phosphor-Elimination
- Pilotversuche mit Klärschlamm aus Bio-P-Behandlung
- Laborprojekt zu Kombination von CO₂ und Konditionierungsmittel
- Fällung und Abtrennung des gelösten Phosphors

Zu jedem der vier Abschnitte werden jeweils die Vorgehensweise und die Forschungsergebnisse beschrieben und kritisch diskutiert.

6.1. Beschreibung des ExtraPhos[®]-Verfahrens

Beim ExtraPhos[®]-Verfahren wird Faulschlamm zwischen Faulturm und Entwässerung mit CO₂ behandelt, wodurch Phosphor rückgelöst wird. Die Beaufschlagung mit CO₂ erfolgt bei einem Druck von maximal 10 bar. Nach der Druckbehandlung wird die Faulschlamm-/CO₂-Suspension entspannt. Das eingesetzte CO₂ wird hierbei gasförmig und kann verdichtet und dem Prozess wieder zugeführt werden. Nach anschließender Fest-/Flüssig-/Trennung des Klärschlamms wird der im Schlammwasser enthaltene Phosphor gefällt und abgetrennt (siehe Abbildung 1).

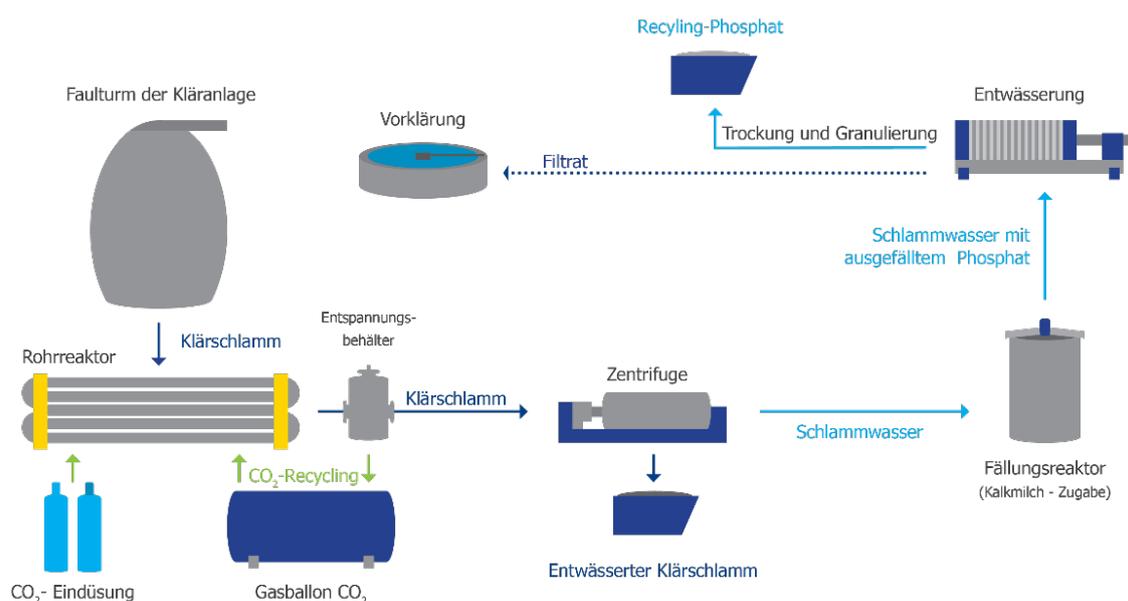


Abbildung 1: Verfahrensschema ExtraPhos[®]-Verfahren

Somit unterteilt sich das Verfahren in fünf Hauptverfahrensschritte:

1. Rücklösung von Phosphor aus Faulschlamm
2. Entspannung der Suspension
3. Fest-/Flüssig-Trennung
4. Fällung des im Schlammwasser gelösten Phosphors als Phosphat
5. Abtrennung der gefällten Phosphate

In den Labor- und Technikumsversuchen hat sich gezeigt, dass die Behandlung im Anschluss an die Entspannung zeitkritisch ist und möglichst rasch zu erfolgen hat. Beim Verfahrensschritt der Phosphatfällung hat sich die Zugabe von Calciumverbindungen (z.B. Kalkmilch) als effektiv gezeigt.

6.2. Planung und Bau einer mobilen Pilotanlage

Zu Beginn des Projektes wurde, basierend auf den vorangegangenen Labor- und Technikumsversuchen eine Pilotanlage geplant und gebaut. Um die spätere, möglichst reibungslose Einbindung des Verfahrens in Kläranlagen zu gewährleisten, wurde das Verfahren dabei von Batch-Betrieb auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Dies beinhaltete eine komplette Neugestaltung der Einheit zur CO₂-Beaufschlagung. Im Labor- und Technikumsmaßstab wurden hierfür druckfeste Behälter genutzt, an der Pilotanlage kommt ein kontinuierlich betriebener Rohrreaktor zum Einsatz.

6.2.1. Aufbau der Pilotanlage

Die Pilotanlage ist in zwei mobilen Containern untergebracht und hat einen Faulschlamm-Durchsatz von maximal 2 m³ pro Stunde. Durch die Mobilität der Pilotanlage ist es möglich, das ExtraPhos[®]-Verfahren mit geringen Aufwand an unterschiedlichen Kläranlagen zu testen. Außerdem bietet sie durch zahlreiche Anschlüsse, variable Leitungen und verschiedene Möglichkeiten der Stoffstromführung hohe Freiheitsgrade für die Verfahrensentwicklung.

Der Durchsatz von 2 m³ Klärschlamm pro Stunde entspricht bei einem täglichen 8-Stunden-Betrieb einer Kläranlagenausbaugröße von ca. 10.000 bis 20.000 EW. Zur Aufstellung werden ca. 60 m² plus Stellfläche für einen CO₂-Tank benötigt.



Abbildung 2: ExtraPhos®-Pilotanlage

Folgende Betriebsmittel werden für den Betrieb benötigt:

- Faulschlamm
- Flockungsmittel zu Schlamm-Entwässerung
- Betriebs- oder Trinkwasser
- CO₂
- Strom

Die Pilotanlage besteht aus folgenden Hauptkomponenten, mit den jeweiligen Funktionen:

- Mazerator
 - ➔ Bestandteile im Faulschlamm werden zerkleinert.
- Vorlagebehälter
 - ➔ Der Feststoffgehalt im Faulschlamm wird gemessen und eingestellt.
- Rohrreaktor
 - ➔ Faulschlamm und CO₂ werden unter Druck vermischt.
- Entspannungsbehälter
 - ➔ Das Faulschlamm-/ CO₂-Gemisch wird auf Umgebungsdruck entspannt.
- Dekanter
 - ➔ Das Faulschlamm-/ CO₂-Gemisch wird entwässert, dabei entsteht entwässerter Klärschlamm und Zentrat.

- Fällungsbehälter
 - ➔ Im Zentrat wird Phosphor durch pH-Anhebung und Kalkmilch-Zugabe zu Calciumphosphat ausgefällt.
- Filter
 - ➔ Das ausgefällte Calciumphosphat wird mittels Filter abgetrennt.

Nebeneinrichtungen, die der Sicherheit oder der Lagerung von Betriebsstoffen dienen sind:

- Schaumfalle
 - ➔ Bei der Entspannung evtl. entstehender Schaum wird zerstört/abgetrennt.
- Gasüberwachung im Container und im Abgasstrom
 - ➔ Sicherheitseinrichtung, um evtl. CO₂-Leckagen zu detektieren.
- Kalkmilchvorlagebehälter
 - ➔ Kalkmilch wird aus Feststoff und Wasser gemischt.

In allen Behältern sind Rührwerke verbaut, die eine homogene Durchmischung der Medien gewährleisten. Die Pilotanlage verfügt über 13 Pumpen unterschiedlicher Bauweise, die Klärschlamm, Kalkmilch, Wasser, Zentrat und Filtrat fördern. Eine Kreislaufpumpe fördert Faulschlamm im Rohrreaktor im Kreis. Über den hier eingestellten Durchfluss lässt sich die Verweilzeit des Faulschlammes im Rohrreaktor variieren. Alle Behälter verfügen zudem über Füllstandsmessungen. Diese sind, wie Druck- und pH-Messungen, im Prozessleitsystem hinterlegt und können erfasst und gesteuert werden.

6.2.2. Problemstellungen und -behebung

Bei den an der Pilotanlage durchgeführten Versuchen an den einzelnen Kläranlagen traten unterschiedliche anlagentechnische Probleme auf. Zu Beginn war das gravierendste Problem die Verstopfung der Anlage durch sich im Faulschlamm befindliche Störstoffe. Da bei den Technikumsversuchen im Vorfeld nur kleine Mengen von maximal 50 Liter behandelt wurden, waren in diesem Versuchsstadium keine Probleme aufgrund von Störstoffen aufgetreten. Bei der Pilotanlage traten massive Verstopfungen auf, da hier der maximale Durchsatz an Faulschlamm mit 2 m³/ Stunde etwa um Faktor 20 höher liegt. Zur Behebung des Problems wurde ein Mazerator nachgerüstet. Dabei handelt es sich um ein im Anlagenzulauf sitzendes Aggregat, welches die Bestandteile des Faulschlammes zerkleinert, bevor diese in die Pilotanlage gefördert werden.

Ein weiteres Problem hing mit der Druckhaltung im Rohrreaktor zusammen. Mit den in der Anlage verbauten federgespannten Ventilen war es nicht möglich den Druck im Rohrreaktor über die Versuchsdauer konstant zu halten. Die Ventile schlossen nach Durchfluss der Suspension mit den darin enthaltenen Partikeln nicht dicht ab. Um das Problem zu beheben wurde zunächst ein Membranventil eingebaut, das jedoch die gleiche Problematik aufwies. Bei beiden Ventilarten schwankte der Druck im Rohrreaktor permanent zwischen 0 und 10 bar. Ein geregelter Versuchsbetrieb war erst nach dem Einbau eines mit Druckluft beaufschlagten Quetschventils möglich. Es konnten eine zuverlässige Druckhaltung gewährleistet werden und Versuche mit konstantem Druck im Rohrreaktor gefahren werden.

Die in den Rohrleitungen eingebauten pH-Elektroden führten zu weiteren Betriebsstörungen. Durch die anfangs massiv in die Anlage eingetragenen Störstoffe bildeten sich Pfropfen an den pH-Elektroden. Das Anstauen dieser Pfropfen sorgte schließlich dafür, dass die pH-Elektroden in den Rohrleitungen zerbrachen. Nach Einbau des Mazerators und Austausch der defekten pH-Elektroden trat dieses Problem nicht erneut auf.

Bei der ersten Kläranlage gab es keine Möglichkeit den entwässerten Klärschlamm über einen längeren Zeitraum zu sammeln. Der entwässerte Klärschlamm wurde in Eimer gefördert, die während des Versuchsbetriebes regelmäßig händisch in einen größeren Container entleert werden mussten. Am zweiten Standort wurde ein Container für den entwässerten Klärschlamm nachgerüstet. So konnte die gesamte Menge an entwässertem Klärschlamm über einen Versuchstag gesammelt werden und anschließend komfortabel mittels Stapler abtransportiert werden.

An allen Standorten war die ursprünglich vorgesehene Nutzung von Flüssig-CO₂ nicht möglich. Die Leitung zwischen CO₂-Tank und Rohrreaktor war zu lang und das CO₂ verdampfte bereits in der Schlauchverbindung.

Trotz der beschriebenen Probleme konnte an allen Standorten ein stabiler Versuchsbetrieb eingestellt werden. Leider kam es im Versuchsablauf dennoch zu unerwarteten Verzögerungen, weshalb einige der ursprünglich geplanten Versuche nicht durchgeführt werden konnten.

6.3. Pilotversuche mit Faulschlamm aus chemischer Phosphor-Elimination

6.3.1. Angewandte Methoden

Um in relativ kurzer Zeit belastbare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurde die Methodik des „Design of experiments“ (DOE), auch statistische Versuchsplanung, angewandt. Dabei wird mit Hilfe eines Computerprogramms ermittelt, wie mit möglichst geringem Versuchsaufwand möglichst aussagekräftige und umfassende Versuchsergebnisse erzielt werden können.

Zur Erstellung des optimalen Versuchsplanes werden die bei den Versuchen variablen Parameter benötigt. Diese sind bei der ExtraPhos[®]-Pilotanlage:

- Druck im Rohrreaktor
- Eingesetzte CO₂-Menge
- Versuchsdauer (Variation durch Kreislaufführung)
- Feststoffgehalt des Faulschlammes (Verdünnungsgrad)

Ein Element von DOE ist die Durchführung von Versuchen mit gleichen Einstellungen an unterschiedlichen Tagen von unterschiedlichen Personen. Hierdurch sollen systematische Fehlerquellen vermieden und eine höhere Genauigkeit der Versuchsergebnisse erreicht werden. Beispielhaft befinden sich drei Versuchspläne im Anhang A1 – A3.

Bei Kläranlagen mit chemischer Phosphor-Elimination wird der im Abwasserstrom gelöst vorliegende Phosphor durch Zugabe von Eisen- und/oder Aluminium-Verbindungen gefällt. Die so entstehenden Phosphate werden mit dem Überschussschlamm aus der Nachklärung in den Faulturm befördert.

Bei der ersten Kläranlage werden zur Phosphor-Elimination ausschließlich Eisen-Verbindungen eingesetzt. Die Einbindung der ExtraPhos[®]-Pilotanlage erfolgte zwischen dem sogenannten Krählwerk (Überlaufbecken des Faulturms) und der Schlammentwässerung. Der Faulschlamm wird direkt aus dem Krählwerk in die Pilotanlage gefördert. Daneben folgte die Versorgung mit dem zur Klärschlamm-Entwässerung erforderlichen Flockungsmittel ebenfalls direkt aus dem Ansatz- und Reifebehälter der Kläranlage.

Neben der automatischen Erfassung relevanter Messgrößen erfolgt bei jedem Versuch die Dokumentation aller Einstellungen in einem Versuchsprotokoll.

6.3.2. Ergebnisse

6.3.2.1. Beurteilung des Ausgangsschlammes

Typisch für Kläranlagen mit chemischer Phosphor-Elimination ist der geringe Anteil an gelöstem Phosphor im Schlammwasser ohne Behandlung. Die folgende Abbildung 3 zeigt den Vergleich der prozentualen Phosphor-Abreicherung mit und ohne CO₂-Behandlung im verdünnten Faulschlamm. Diese steigt von knapp 2% auf über 30% bezogen auf den Gesamt-Phosphor-Gehalt im Klärschlamm.

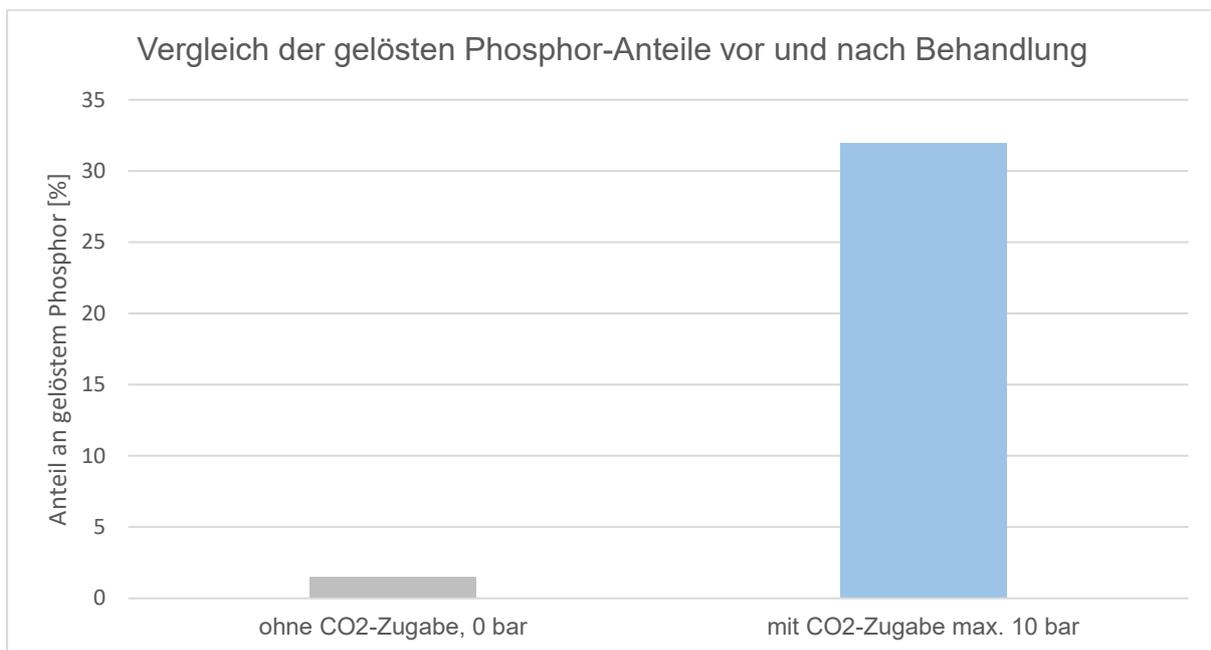


Abbildung 3: Vergleich der gelösten Phosphor-Anteile vor und nach Behandlung

6.3.2.2. Phosphor-Rücklösung

Um einen Überblick über die gesamten Versuchsergebnisse zu erhalten, sind in den folgenden Diagrammen die Parameter Druck und CO₂-Menge jeweils in Korrelation zum im Rohrreaktor erreichten minimalen pH-Wert aufgetragen. Je geringer der erreichte pH-Wert ist, desto höher ist das Potential zur Rücklösung von Phosphor aus Klärschlamm.

Abbildung 4 zeigt den Zusammenhang zwischen Druck im Rohrreaktor und pH-Wert im Rohrreaktor. Es ist deutlich zu erkennen, dass die größte pH-Absenkung ab einem Druck von ca. 5 bar erreicht wird. Hieraus lässt sich folgern, dass ein Druck größer 5 bar wenig bis keinen Einfluss auf den pH-Wert und damit auf die Phosphor-Abreicherung hat.

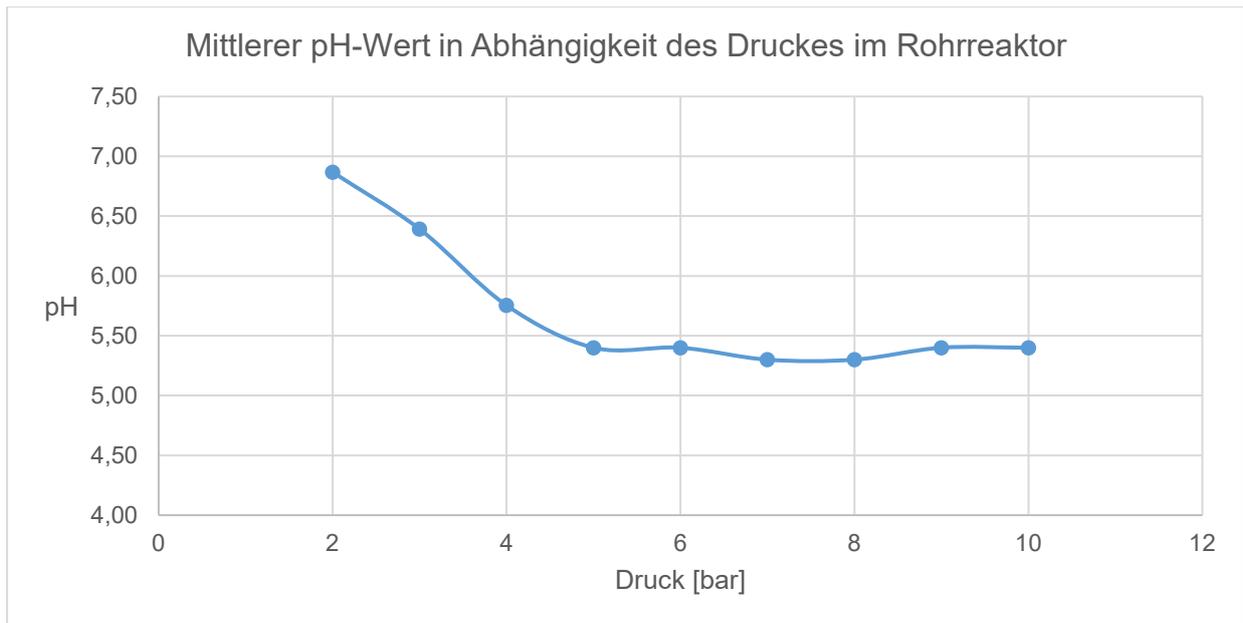


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen pH-Wert und Druck im Rohrreaktor

Die folgende Abbildung zeigt den pH-Wert im Rohrreaktor, abhängig von der eingesetzten CO_2 -Menge. Die eingesetzte Schlamm-Menge betrug bei allen Versuchen $1 \text{ m}^3/\text{h}$. Es lässt sich erkennen, dass bis zu einer CO_2 -Menge von ca. $5 \text{ m}^3/\text{h}$ eine pH-Abnahme stattfindet. Bei höheren CO_2 -Mengen ist erneut ein leichter Anstieg des pH-Wertes zu verzeichnen. Dies lässt darauf schließen, dass ein CO_2 -/Faulschlamm-/Verhältnis von maximal 5:1 für die ExtraPhos[®]-Behandlung ausreichend ist.

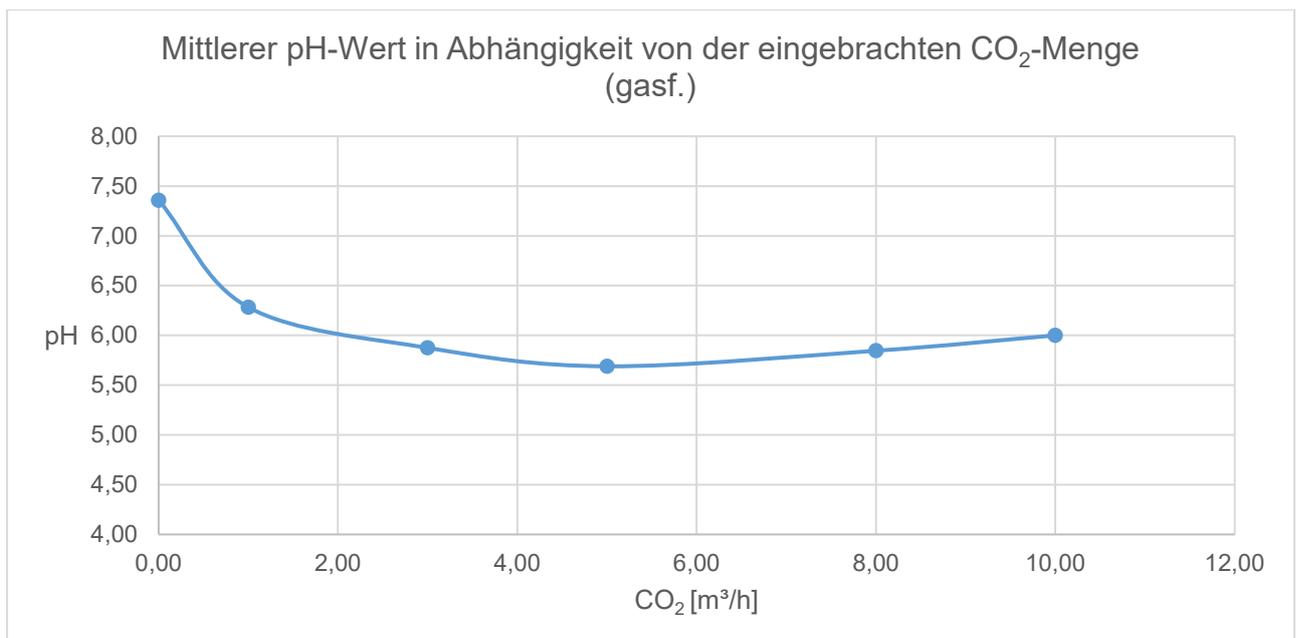


Abbildung 5: Zusammenhang zwischen CO_2 -Menge und pH-Wert im Rohrreaktor

6.3.2.3. Einfluss auf die Rückbelastung

Bei Kläranlagen wird die bei der Zentrifugation abgetrennte Flüssigkeit (Zentrat) dem Kläranlagenzulauf wieder zugeführt. Dieses Zentrat enthält in der Regel hohe Nährstoffkonzentrationen, vor allem Stickstoff und Phosphor. Diese Stoffe, die dem Abwasserreinigungsprozess erneut zugeführt werden, nennt man Rückbelastung.

Beim ExtraPhos[®]-Verfahren werden im Zentrat Phosphate gefällt und abfiltriert. Die verbleibende Flüssigkeit, das Filtrat, entspricht dem an der Kläranlage anfallenden Zentrat. Aus dem Vergleich der beiden Stoffströme, lässt sich ableiten, ob sich die Rückbelastung durch den Einsatz des ExtraPhos[®]-Verfahrens verändert.

In der folgenden Grafik sind Zentrat der Kläranlage und das Filtrat der ExtraPhos[®]-Anlage gegenübergestellt. Bei den Untersuchungen wurde besonderes Augenmerk auf die Stoffe, Calcium, Eisen, Stickstoff und Phosphor gelegt. Die jeweils im Zentrat der Kläranlage enthaltene Konzentration wurde auf 100% gesetzt und demgegenüber das Filtrat nach ExtraPhos[®] aufgetragen.

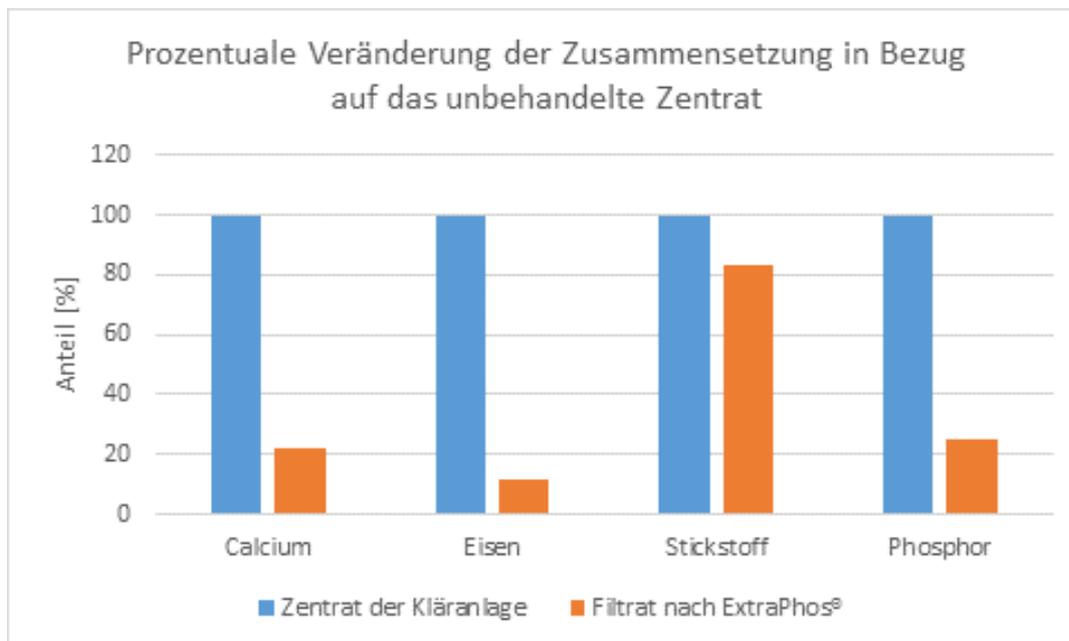


Abbildung 6: Veränderung der Rückbelastung durch CO₂-Behandlung

Man kann erkennen, dass bei Calcium, Eisen und Phosphor die Rückbelastung deutlich abnimmt. Dies hat positive Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb, da eine wesentlich geringere Belastung der zu behandelnden Abwässer vorliegt. Es ist denkbar bei weiteren Versuchen Stickstoff genauer zu betrachten, um die Stickstoff-Rückbelastung, z.B. durch Fällung von Struvit, ebenfalls zu verringern.

6.3.2.4. Weitere Effekte der CO₂-Behandlung auf den Kläranlagenbetrieb

Neben der Abreicherung an Phosphor konnten weitere Auswirkungen der CO₂-Behandlung auf den Klärschlamm beobachtet werden. Eine entscheidende Veränderung bezieht sich auf die Entwässerbarkeit des Klärschlammes. Der Trockenmassegehalt des entwässerten Klärschlammes konnte durch die CO₂-Behandlung um ca. 2% erhöht werden.

Des Weiteren konnte beobachtet und belegt werden, dass ein geringerer Einsatz an polymeren Flockungsmitteln zur Klärschlamm-Entwässerung benötigt wird. Es konnte eine Flockungsmittelleinsparung von ca. 9% erzielt werden.

6.3.3. Diskussion

Im Schnitt wurden bei chemischer Phosphor-Elimination Rückgewinnungsraten von ca. 30% bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt im Schlamm erzielt. Ursachen können im Schlamm vorliegende schwer lösliche Eisenverbindungen sein. Wird statt einer Abreicherung von 50% P bezogen auf den Gesamt-Phosphor-Gehalt im Schlamm eine Phosphor-Abreicherung auf unter 20 Gramm P/kg KS-TM angestrebt, ist das ExtraPhos[®]-Verfahren für Kläranlagen mit schwer löslichen Verbindungen im Schlamm, aber vergleichsweise niedrigen Phosphor-Gehalten interessant.

Drücke über 5 bar, sowie CO₂-Zugabemengen größer 5 m³ CO₂/m³ Faulschlamm werden nicht als sinnvoll erachtet. Die Rückbelastung der Kläranlage konnte in Bezug auf die Elemente Calcium, Eisen und Phosphor signifikant verringert werden. Stickstoff wird im Fällungsprozess nur minimal abgereichert und verbleibt im Schlammwasser. Ein möglicher Ansatz zur Reduzierung der Stickstoff-Rückbelastung könnte die Fällung von Struvit, statt Calciumphosphat sein.

Interessant ist die Behandlung von Faulschlamm mit CO₂ im Hinblick auf Veränderungen der Entwässerungseigenschaften. So konnte der erreichbare Trockenrückstand im entwässerten Klärschlamm um ca. 2% gesteigert werden und gleichzeitig der erforderliche Flockungsmittelverbrauch um ca. 10% gesenkt werden. Dies kann für Kläranlagen zu Einsparungen bei Entwässerung und Klärschlamm-Entsorgung führen.

6.4. Pilotversuche mit Faulschlamm aus Bio-P-Behandlung

6.4.1. Angewandte Methoden

Wie bei den Versuchen an der Kläranlage mit chemischer Phosphor-Elimination wurde auch hier ein DOE erstellt. Außerdem wurde ergänzend zu den Auswertungen eine umfangreiche Stoffstrombilanz erstellt. Da zur vollständigen Erfassung alle Stoffströme einige Messstellen fehlten, wurden diese vor der Inbetriebnahme nachgerüstet. Es handelt sich dabei um einige Durchflussmessungen und eine Waage für den entwässerten Klärschlamm. Beispielhaft befinden sich eine ausführliche Bilanz und eine Kurzbilanz in Anhang A4 und A5.

6.4.2. Ergebnisse

6.4.2.1. Beurteilung des Ausgangsschlammes

Im folgenden Diagramm sind die prozentualen Mengen an bereits gelöstem Phosphor im Zentrat ohne Behandlung bezogen auf den Gesamt-Phosphor-Gehalt dargestellt.

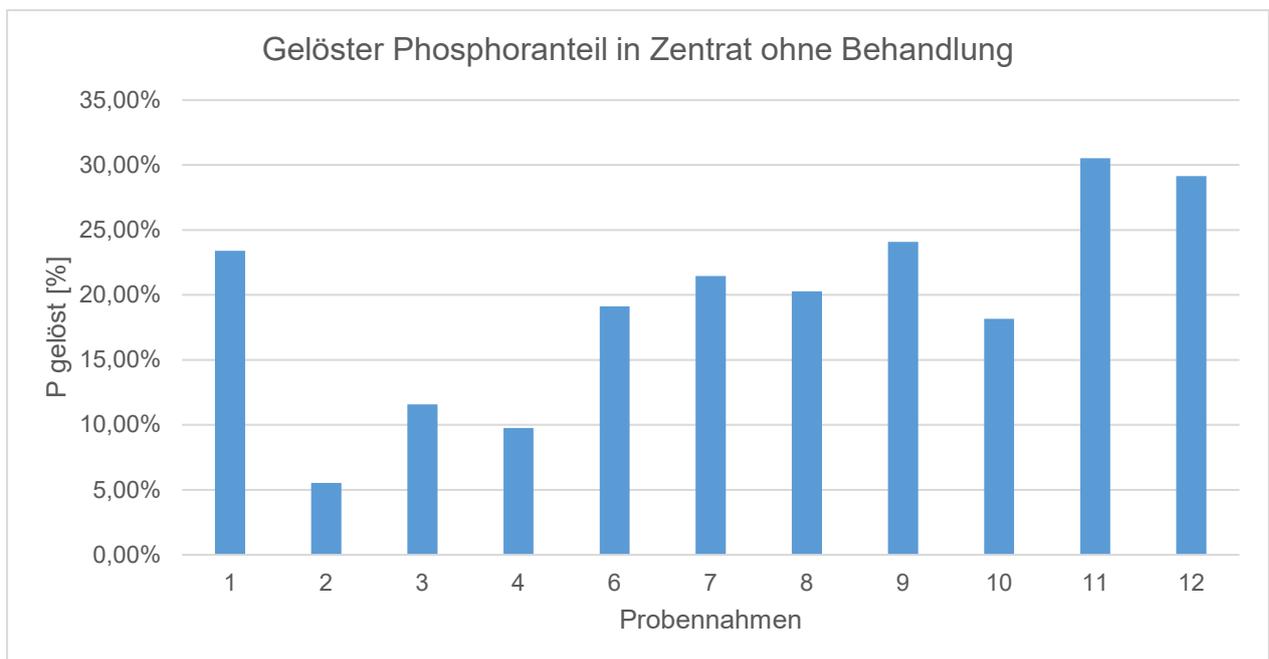


Abbildung 7: Anteil gelöster Phosphor im Ausgangsschlamm

Vergleicht man die Gehalte an bereits gelöstem Phosphor im Zentrat bei chemischer-Phosphor-Elimination (siehe Abbildung 3) und Bio-P, sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei chemischer P-Elimination sind ca. 2 % des Phosphors im Zentrat gelöst, bei Bio-P sind es im Mittel ca. 20%. Jedoch schwanken die Werte bei Bio-P sehr stark, wie Abbildung 7 zeigt.

6.4.2.2. Phosphor-Rücklösung

Parallel zu den schwankenden Ausgangsgehalten an gelöstem Phosphor, schwanken auch die Versuchsergebnisse der CO₂-Behandlung stark. Abbildung 8 zeigt die Phosphor-Rücklöseraten zusätzlich zu dem bereits gelöst vorliegenden Phosphor im Schlammwasser in Abbildung 7.

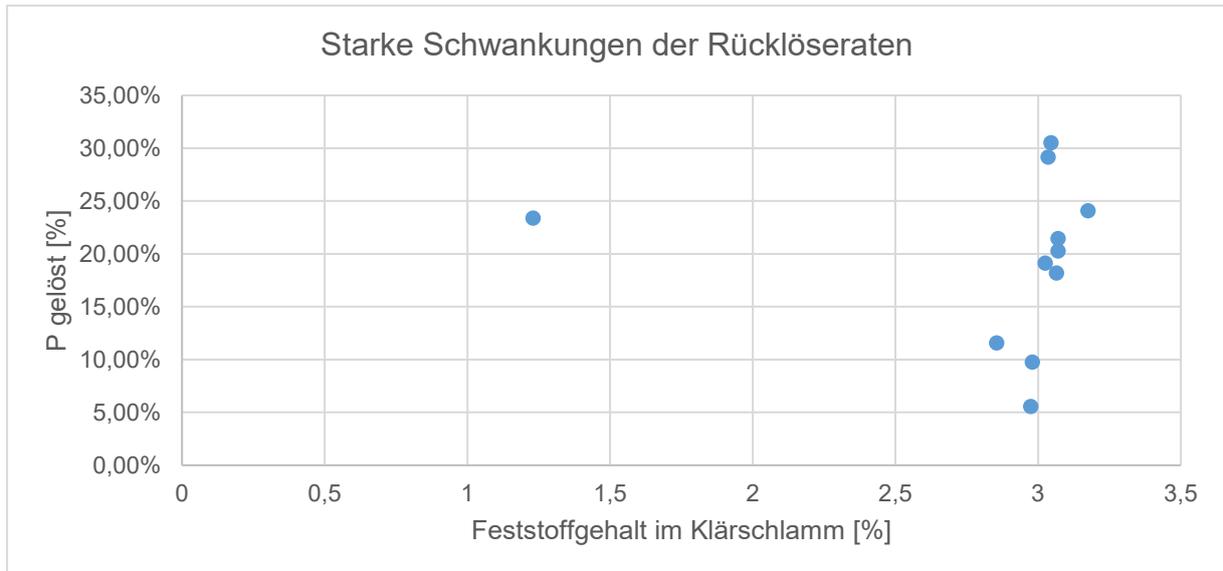


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Feststoffgehalt und Phosphor-Rücklösung

Neben dem reinen Einsatz von CO₂ wurde auch die Kombination mit einem Konditionierungsmittel getestet. Bereits bei ersten Tests konnte damit die Phosphor-Rücklöserate auf > 80% gesteigert werden.

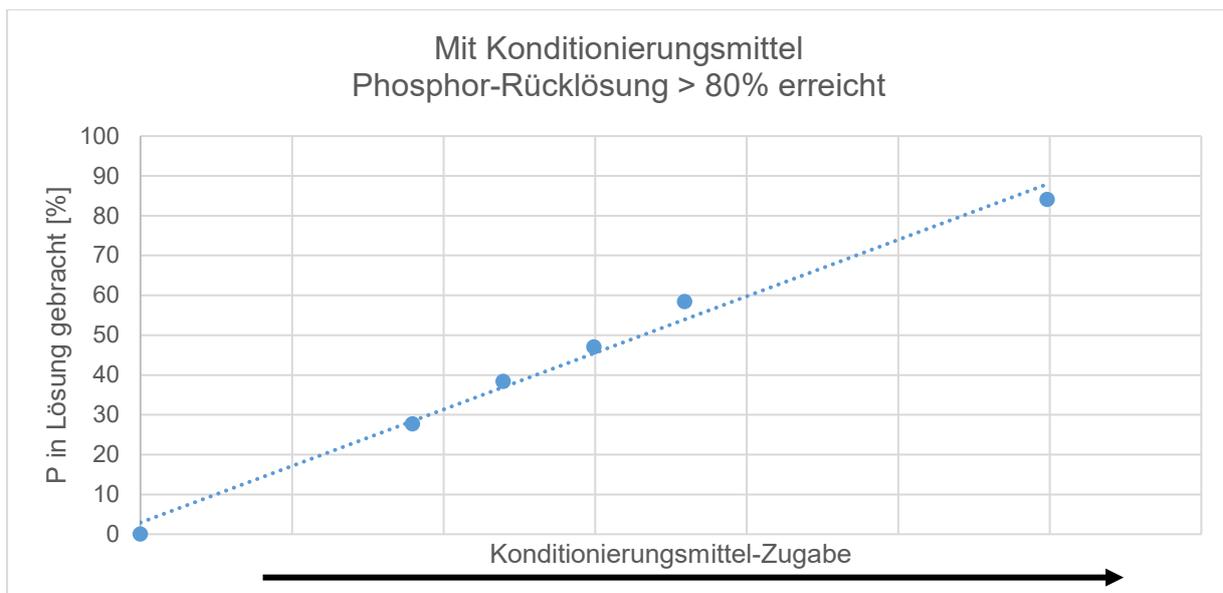


Abbildung 9: Phosphor-Rücklösung bei Konditionierungsmittel-Zugabe

6.4.2.3. Weitere Effekte der CO₂-Behandlung auf den Kläranlagenbetrieb

Wie bereits an der ersten Kläranlage wurde auch am zweiten Standort der Einfluss von CO₂ auf die Klärschlamm-Entwässerung untersucht. Auch hier zeigte sich, dass nach CO₂-Behandlung eine geringere Menge an polymeren Flockungsmitteln zur Klärschlamm-Entwässerung benötigt wird. Es konnte eine Flockungsmittelleinsparung von ca. 10% erzielt werden. Ebenso erfolgte auch bei Bio-P-Schlamm eine Erhöhung des erreichbaren Trockenmassegehaltes im entwässerten Schlamm.

6.4.3. Diskussion

Starke Schwankungen im Ausgangsklärschlamm und des bereits gelösten Anteils an Phosphor im Zentrat hängen bei Bio-P-Anlagen vermutlich mit unkontrollierter Struvit-Bildung zusammen. Unter bestimmten Bedingungen bilden sich im Faulturm und in den Rohrleitungen zwischen Faulturm und Klärschlamm-Entwässerung schwer lösliche Struvit-Kristalle. Diese Kristalle stehen der Rückgewinnung nicht zur Verfügung und werden stattdessen mit dem entwässerten Klärschlamm ausgetragen.

Zur effektiven Phosphor-Rückgewinnung sollten Betreiber von Bio-P Kläranlagen herausfinden, an welcher Stelle ihres Prozesses die höchste Menge an Phosphor gelöst vorliegt. Dort kann dann mit relativ geringem Aufwand, auch durch Behandlung mit CO₂ angesetzt werden, um ausreichend Phosphor rückzugewinnen zur Erfüllung der gesetzlichen Vorgaben.

Wie auch bei Schlamm aus der chemischen Phosphor-Elimination konnte ebenfalls ein reduzierter Flockungsmittel-Verbrauch und eine Erhöhung der Entwässerungsrate festgestellt werden.

Starke Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsschlammes und unregelmäßig auftretende Struvit-Kristalle führten zu schwer auswertbaren Ergebnissen. Struvit-Kristalle lassen sich unter den gegebenen Bedingungen alleine durch den Einsatz von CO₂ nicht rücklösen. Um das Problem zu lösen, wurde die Kombination von CO₂ mit einem Konditionierungsmittel getestet. Hierbei konnten bereits im ersten Versuch ca. 80% des im Schlamm enthaltenen Phosphors rückgelöst werden.

Ob die Kombination von CO₂ und Konditionierungsmittel sinnvoll ist, wurde im Anschluss an die Pilotversuche bei Bio-P im Labor untersucht. Die Durchführung und Ergebnisse dieser Versuche sind im Folgenden beschrieben.

6.5. Laborprojekt zu Kombination von CO₂ und Konditionierungsmittel

6.5.1. Angewandte Methoden

Im Labor wurde der Einfluss verschiedener Konditionierungsmittel auf die Phosphor-Rücklösung untersucht. Im Anschluss wurden Kombinationsversuche mit CO₂ durchgeführt, um auf eventuelle Wechselwirkungen zu schließen.

Neben der Wirkung auf den im Klärschlamm enthaltenen Phosphor wird ebenfalls der Effekt auf weitere Elemente betrachtet. Im Anschluss an die Laborversuche wird ermittelt, welchen Einfluss der Einsatz von CO₂ und eines Konditionierungsmittels auf den Kläranlagenbetrieb hat.

Bei den im Folgenden beschriebenen Laborversuchen wird Klärschlamm unverdünnt mit CO₂ und/oder Konditionierungsmittel versetzt. Zu Beginn des Versuches wird der ohne Behandlung bereits gelöste Phosphor-Gehalt bestimmt, dieser ist im Folgenden als Blindwert dargestellt.

Von jedem der Konditionierungsmittel wird die Menge zugegeben, die stöchiometrisch erforderlich ist, um 50% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors zurück zu lösen. Nach der Zugabe wird die Suspension zehn Minuten gerührt und anschließend in einem Autoklav bei 10 bar mit CO₂ versetzt (siehe Abbildung 10). In einer Becherzentrifuge werden im Anschluss die Feststoffe abgetrennt.



Abbildung 10: Autoklav zur CO₂-Behandlung

Zur Auswertung wird die gelöste Phosphormenge mit der im Klärschlamm enthaltenen Gesamtphosphor-Menge verglichen, um die Phosphor-Rücklöserate zu bestimmen. Bei einigen Versuchen wird neben der zurück gelösten Phosphormenge auch die Rest-Phosphormenge im entwässerten Klärschlamm bestimmt.

6.5.2. Ergebnisse

Die behandelte Klärschlammprobe hat einen Gesamt-Phosphor-Gehalt von 1400 ppm. Hiervon sind 240 ppm bereits ohne Behandlung gelöst (Blindwert), was ca. 17% des Gesamtphosphor-Gehaltes entspricht.

Abbildung 11 zeigt, dass bis auf Konditionierungsmittel 1 (KM1) bei allen zugegebenen Konditionierungsmitteln kein signifikanter Effekt auftritt, lediglich KM8 und KM9 erhöhen den Anteil an gelöstem Phosphor minimal. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei Zugabe von KM1 zum Klärschlamm der größte Effekt zu beobachten ist, der Anteil an gelöstem Phosphor steigt auf 728 ppm. Dies bedeutet, dass nach der Behandlung ca. 52% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors gelöst vorliegen.

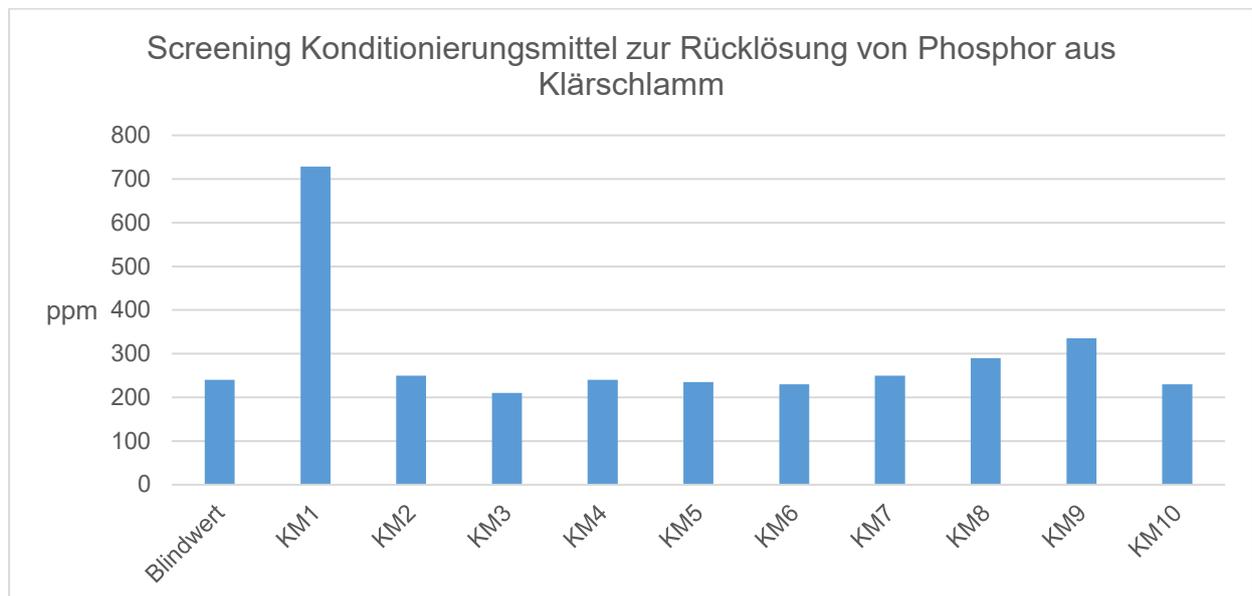


Abbildung 11: Konditionierungsmittel-Screening

Die folgende Abbildung 12 zeigt die Phosphor-Rücklöserate und den Rest-Phosphor-Gehalt im Feststoff bei steigender CO₂- und Konditionierungsmittelzugabe.

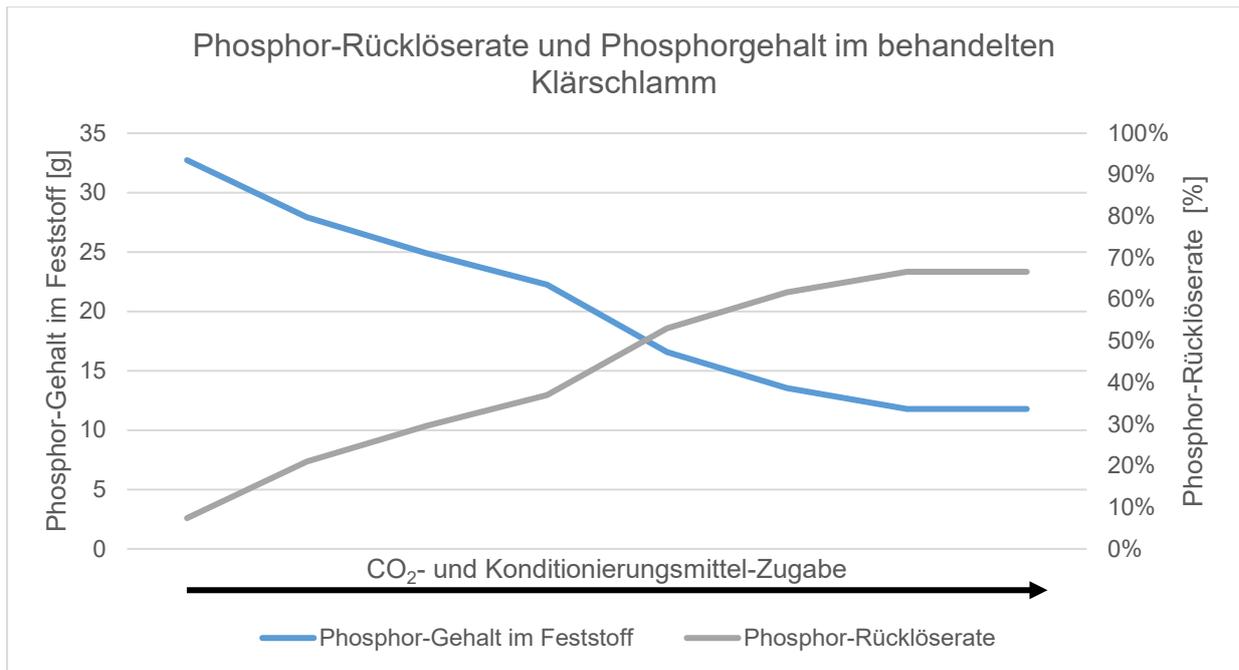


Abbildung 12: Phosphor-Rücklöserate und Rest-Phosphor-Gehalt im Feststoff

Beim Ziel, mindestens 50% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors rückzugewinnen, ist nicht nur die Rücklöserate, sondern auch die Ausfällung und Abtrennung der Phosphate zu berücksichtigen. Geht man von einer Fällungs- und Abtrennungs-Effektivität von insgesamt 80% aus, müssen demnach mindestens 65% des im Schlamm enthaltenen Phosphors zunächst rückgelöst werden. Abbildung 11 zeigt, dass hierfür eine höhere Zugabe-Menge erforderlich ist als zur Abreicherung des Phosphor-Gehaltes im Klärschlamm auf unter 20 g Phosphor/kg KS-TM.

6.5.2.1. Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb

In Laufe des Projektes wurden umfangreich die Auswirkungen einer CO₂-Behandlung des Faulschlammes auf den regulären Kläranlagenbetrieb untersucht. Diese sind:

- Verbesserung der Entwässerbarkeit (höhere erreichbarer Trockenmassegehalt im entwässerten Klärschlamm, geringerer Flockungsmittelbedarf)
- Reduzierung der Rückbelastung bei Fällung des gelösten Phosphors
- Keine Auswirkungen auf die Stickstoffströme innerhalb der Kläranlage

Wird zusätzlich zu CO₂ auch Konditionierungsmittel in den Klärschlamm eingebracht, sind die Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb erneut zu betrachten. Den größten Einfluss hat die Erhöhung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Kläranlage. Je nach erforderlicher Zugabe-Menge kann der Anstieg des zu behandelnden CSB zwischen 2 und

20% liegen. Viele Kläranlagen haben freie Kapazitäten, was die Behandlung von CSB betrifft. Allerdings ist zu beachten, dass mit dem Anstieg des CSB auch ein höherer Energieverbrauch zum Abbau dieser Schmutzfracht einhergeht.

6.5.3. Diskussion

Das Screening unterschiedlicher Konditionierungsmittel hat gezeigt, dass beim Einsatz von KM1 der größte Effekt auf die Phosphor-Rücklösung zu beobachten ist. Es konnten >70% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors gelöst werden.

Der Einsatz von Konditionierungsmitteln bietet interessante Möglichkeiten im Vergleich zur reinen CO₂-Behandlung. Über die Zugabe-Menge kann gesteuert werden, welche Menge an Phosphor rückgelöst wird. Ein weiterer Aspekt ist die Möglichkeit neben Phosphor auch gezielt Metalle zurück zu lösen, die anschließend mit dem Zentrat dem Abwasser zugeführt und erneut zur Phosphor-Elimination eingesetzt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem Eisen, in hohem Maße rückgelöst wird.

So kann das Verfahren individuell und optimal an unterschiedliche Kläranlagen und Klärschlämme angepasst und optimiert werden. Zum jetzigen Zeitpunkt kann noch nicht abgeschätzt werden, welches Verhältnis von CO₂ zu Konditionierungsmittel bei welchen Klärschlämmen ausreichend ist, um die gesetzlichen Vorgaben zu erfüllen.

Kläranlagenbetreiber sollten in jedem Fall prüfen, ob bei ihrem Klärschlamm eine Rückgewinnung von 50% des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors oder eine Abreicherung des Phosphor-Gehaltes im Klärschlamm auf unter 20 g /kg KS-TM sinnvoll ist. Die AbfKlärV lässt beide Varianten zur Erfüllung der Vorgaben zu.

Weiter zu betrachten sind die Auswirkungen eines solchen ExtraPhos®-Kombinationsverfahrens auf den Kläranlagenbetrieb. So kann ein relevanter Anstieg des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) erfolgen, der als Schmutzfracht zusätzlich zu behandeln ist. Viele Kläranlagen haben im Bereich CSB jedoch noch Kapazitäten frei.

Um Details dieser vielversprechenden Lösungsalternative zu ermitteln und Abschätzungen der Kosten vorzunehmen, kann die ExtraPhos®-Pilotanlage mit geringen Umbaumaßnahmen erneut vor Ort an Kläranlagen zum Einsatz kommen.

6.6. Fällung und Abtrennung des gelösten Phosphors

Bei der Rückgewinnung von Phosphor ist nicht nur die Rücklöserate, sondern auch die Ausfällung der gelösten Phosphate aus dem Zentrat zu betrachten. Ausschließlich ausgefällter und abgetrennter Phosphor reichert sich nicht innerhalb der Kläranlage an und kann dem Wertstoffkreislauf, z.B. in Form von Düngemittel wieder zugeführt werden.

6.6.1. Angewandte Methoden

Phosphor-Fällungen aus dem Zentrat werden durch Zugabe von Calcium- und Magnesium-Verbindungen durchgeführt. Der Ausgangsgehalt an gelöstem Phosphor im Zentrat ist in den folgenden Diagrammen mit „Zentrat“ benannt. Zur Bestimmung der Fällungseffektivität werden dem Zentrat jeweils drei unterschiedliche Calcium- und Magnesiumverbindungen zugegeben. Nach Ende der Reaktionszeit erfolgte die Abtrennung der gefällten Verbindungen aus dem Zentrat über einen Papierfilter. Im entstehenden Filtrat wird der Phosphor-Gehalt bestimmt. Je geringer der verbleibende Anteil an gelöstem Phosphor im Filtrat ist, desto erfolgreicher sind Ausfällung und Abtrennung.

6.6.2. Ergebnisse

Die folgende Abbildung 13 zeigt die vor und nach Zugabe und Abtrennung dreier unterschiedlicher Magnesiumverbindungen gelöste Phosphormenge.

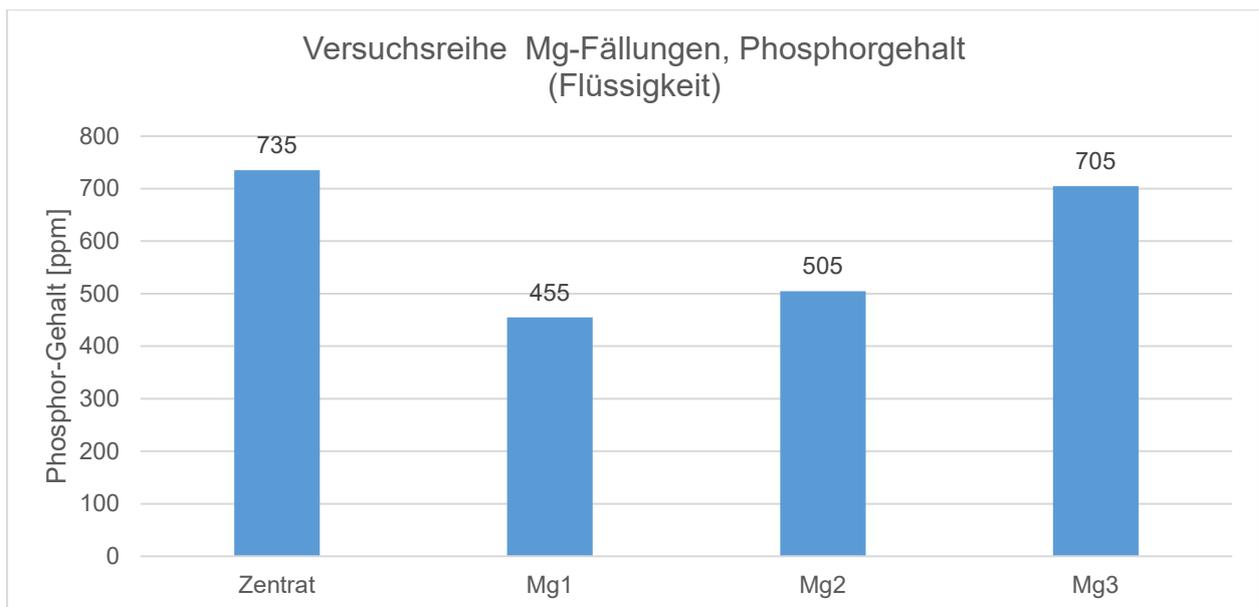


Abbildung 13: Phosphor-Gehalt vor und nach Fällung mit Magnesium-Verbindungen

Abbildung 14 zeigt analog die Versuchsergebnisse der Fällungen bei Zugabe dreier unterschiedlicher Calciumverbindungen.

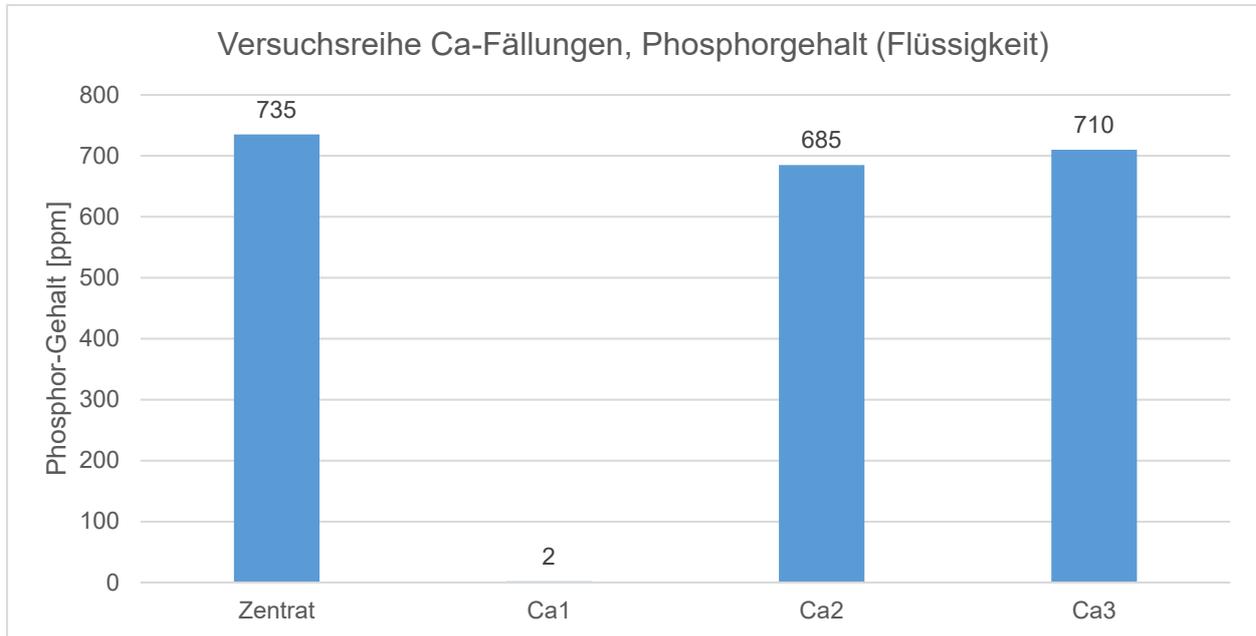


Abbildung 14: Phosphor-Gehalt vor und nach Fällung mit Calcium-Verbindungen

6.6.3. Diskussion

Bei Zugabe der Magnesiumverbindungen und anschließender Abtrennung der gefällten Verbindungen ist nur eine geringe Absenkung des Anteils gelöster Phosphor-Verbindungen festzustellen. Lediglich bei Zugabe von Mg1 fallen ca. 38% des zuvor gelösten Phosphors aus. Dies ist jedoch aus Sicht der Phosphor-Rückgewinnungsrate als zu gering einzuschätzen.

Bei Zugabe von Calciumverbindung (Ca) 1 fällt der Anteil an gelöstem Phosphor im Zentrat nach Fällung und Abtrennung von 736 ppm auf 2 ppm ab. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass hier eine nahezu vollständige Ausfällung und Abtrennung des gelösten Phosphors mit einer Effektivität von > 99% stattfindet. Sowohl bei Zugabe von Ca2 als auch bei Ca3 ist hingegen nur eine minimale Absenkung des gelösten Phosphor-Anteils zu beobachten.

Um eine ausreichende Phosphor-Ausbeute zu erreichen, sollte der Wirkungsgrad von Fällung und Abtrennung mindestens bei 80% liegen. Dies wurde in den durchgeführten Versuchen mit der Zugabe von Ca1 zum Klärschlamm-Zentrat erreicht.

7. Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung und Umweltentlastung

Aus ökologischer Sicht ist der Einsatz von CO₂ zur Behandlung von Klärschlamm äußerst sinnvoll. Dies gilt vor allem bei Nutzung von CO₂ aus sekundären Quellen, z.B. aus Kraftwerksabgasen. Zwar wird die Gesamtmenge der CO₂-Emissionen durch die Maßnahme nicht reduziert, jedoch kann das emittierte CO₂ so einer sinnvollen Nutzung zugeführt werden.

Die Einbindung der Pilotanlage in den kontinuierlichen Kläranlagenprozess hat in allen Fällen gut funktioniert. Beim ExtraPhos[®]-Verfahren kommen ausschließlich Technologien zum Einsatz, die an Kläranlagen bereits eingesetzt werden. Auch bei Kombination von CO₂ mit einem Konditionierungsmittel erhöht sich der technologische Aufwand nach jetzigem Kenntnisstand nur minimal.

Vor allem beim Verfahrensschritt der Klärschlamm-Entwässerung ergibt sich ein hohes Ressourceneinsparpotential. Durch die Behandlung mit CO₂ wurde eine Verringerung des zur Entwässerung benötigten Flockungsmittelverbrauches von ca. 10% beobachtet. Da aktuell eingesetzte Flockungsmittel erdölbasiert sind, kann diese Reduzierung zu einer erheblichen Umweltentlastung beitragen. In den betrachteten Kläranlagen liegt die benötigte Flockungsmittelmenge im Mittel bei 15 kg Wirksubstanz /t KS-TM. Rechnet man 10% Flockungsmittel-Einsparung um auf die Gesamt-Klärschlammmenge in Deutschland von ca. 1,8 Mio. Tonnen Trockenmasse [UBA18], liegt das Einsparpotential somit bei ca. 2.700 t Wirksubstanz pro Jahr. Mit Einsparung dieser Wirksubstanzmenge geht auch eine Reduzierung der erforderlichen Transportwege einher.

Ebenfalls reduzierte Transportwege ergeben sich aus der Erhöhung des Trockenmasse-Gehaltes im entwässerten Klärschlamm. In den Versuchen konnte eine Erhöhung von bis zu 2% gemessen werden.

Weitere Effekte betreffen die Veränderung des Verhältnisses zwischen organischem und anorganischem Klärschlammanteil (siehe Abbildung 15). Durch die Lösung anorganischer Verbindungen im Klärschlamm, verschiebt sich das Verhältnis zu Gunsten der organischen Fraktion. Dies sollte einen Anstieg des Brennwertes im entwässerten oder getrockneten Klärschlamm zur Folge haben. Wie hoch der Anstieg ist, wurde nicht untersucht. Außerdem kann davon ausgegangen werden, dass die bei der Verbrennung anfallende Aschemenge um ca. 3% abnimmt.

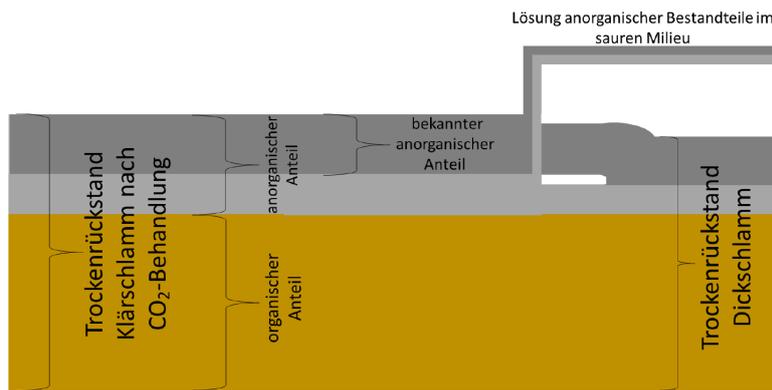


Abbildung 15: Verhältnis von anorganischem zu organischem Schlammanteil

Aus ökonomischer Sicht ist die Unterscheidung unterschiedlicher Szenarien sinnvoll. Bei Kläranlagen mit bereits hohen Anteilen an gelösten Phosphor nach der Faulung und Vorhandensein von sekundärem „Abfall-CO₂“ ist mit relativ geringen Kosten zu rechnen. Bei alleinigem CO₂-Einsatz und einer Kreislaufführung des CO₂ muss in eine Verdichter-Infrastruktur investiert werden, was mit Investitions- und Betriebskosten (v.a. für elektrische Energie) verbunden ist. Beim erforderlichen Zukauf von „Frisch-CO₂“ muss ebenfalls mit erhöhten Betriebskosten gerechnet werden.

Die Kombination von CO₂ und Konditionierungsmittel kann an bestimmten Kläranlagen die kostengünstigere Variante sein. Das Konditionierungsmittel hat den Vorteil, dass keine Druckhaltung erforderlich ist. Es kann mit relativ geringem Aufwand drucklos in den Faulschlamm eingemischt werden. Allerdings ist bei dieser Variante die Erhöhung des CSB und die damit einhergehenden Mehrkosten für die Belüftung im Belebungsbecken zu betrachten. Bei Kläranlagen mit einem hohen Anteil schwer löslicher Bestandteile im Faulschlamm, wie Struvit oder Eisenphosphat, ist mit einem höheren Einsatz von Konditionierungsmittel zu rechnen. Allgemein konnte beobachtet werden, dass bei Bio-P mit geringeren Betriebskosten zu rechnen ist als bei chemischer Phosphor-Elimination.

Auch nach den Pilotversuchen können die Kosten für das Verfahren nur grob abgeschätzt werden. Wie oben beschrieben, sind sie u.a. stark abhängig von der Zusammensetzung des Klärschlammes, der Art der Phosphor-Elimination und der Verfügbarkeit von sekundärem „Abfall-CO₂“.

8. Darlegung der Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

2018 wurden die Forschungsinhalte bei der Sommerakademie der DBU präsentiert. Außerdem erfolgte 2018 die Teilnahme an der IFAT in München am Gemeinschaftsstand der DBU. In 2018 erfolgten weitere Vorträge bei der Essener Tagung, Berliner Klärschlammkonferenz und einer Dechema-Tagung in Frankfurt. 2017 wurde das Vorhaben bei P-Rück in Stuttgart und bei der CMM-Tagung in Karlsruhe vorgestellt. Das Projekt wurde darüber hinaus bereits 2016 bei der Woche der Umwelt im Schloss Bellevue präsentiert, ebenso in 2016 erfolgte die erste Teilnahme an der IFAT.

Publikationen des ExtraPhos[®]-Verfahren erfolgten u.a. im Springer-Buch "Phosphorus Recovery and Recycling" (2019) und im IWA-Buch „Phosphorus: Polluter and Resource of the Future - Removal and Recovery from Wastewater" (2018).

Das ExtraPhos[®]-Verfahren ist in den Verfahrenskennblättern der Deutschen PhosphorPlattform (DPP) beschrieben. Diese stehen auf der Homepage der DPP zum Download bereit [DPP19].

9. Fazit

An allen Standorten konnte mit der ExtraPhos®-Pilotanlage ein stabiler kontinuierlicher Versuchsbetrieb eingestellt werden. Starke Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsschlammes mit unregelmäßig auftretenden schwer löslichen Phosphor-Verbindungen im Schlamm führten teilweise zu schwer auswertbaren Ergebnissen.

Um die schwer löslichen Phosphor-Verbindungen in Lösung zu bringen wurde die Kombination von CO₂ mit einem Konditionierungsmittel getestet. Hierbei konnten bereits im ersten Versuch ca. 80% des im Schlamm enthaltenen Phosphors rückgelöst werden. Im Labor lag die Rücklöserate zuverlässig bei ca. 70%.

Bei der anschließenden Fällung und Abtrennung des zuvor gelösten Phosphors wurde durch Zugabe von Calcium-Verbindungen eine Effektivität von über 90% erreicht. Die so gewonnenen Phosphate können z.B. in Form von Düngemittel verwendet werden und substituieren somit konventionelle Phosphatressourcen.

Der Einsatz von Konditionierungsmitteln bietet interessante Möglichkeiten im Vergleich zur reinen CO₂-Behandlung. Über die Zugabe-Menge kann gesteuert werden, welche Menge an Phosphor rückgelöst wird. Ein weiterer Aspekt ist die Möglichkeit neben Phosphor auch gezielt Metalle zurück zu lösen, die anschließend mit dem Zentrat dem Abwasser zugeführt und erneut zur Phosphor-Elimination eingesetzt werden können.

Im Markt besteht ein großes Interesse an Verfahren zur Phosphor-Abreicherung in der nassen Klärschlammphase, da sie die thermische Verwertung der Klärschlämme sowohl in der reinen Klärschlamm- als auch in der Mitverbrennung ermöglichen.

Um Aussagen über den erforderlichen Betriebsmitteleinsatz und die damit verbundenen Kosten treffen zu können, sollte eine individuelle Betrachtung des zu behandelnden Schlammes erfolgen.

Um die Kombination aus CO₂ und Konditionierungsmittel zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm weiter zu erforschen, sollten in Zukunft weitere Klärschlämme untersucht werden. Aus den Ergebnissen des vorliegenden Forschungsprojektes wird ersichtlich, dass bei Nassverfahren eine individuelle Anpassung der Verfahren an die jeweilige Kläranlage und den Klärschlamm unumgänglich ist.

10. Literaturverzeichnis

- [Roc09] Rockström et. al.: Planetary boundaries: exploring the safe operating space for humanity. In: Ecology and Society. Band 14, Nr. 2, 2009
- [UBA18] Umweltbundesamt, Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, 2018
- [DPP19] DPP Verfahrenskennblätter 2019, <https://www.deutsche-phosphorplattform.de/information/dokumente/>

11. Anhang

A1: Beispielhafter Versuchsplan, erstellt mit DOE (Langversion 1)

Versuchsnummer	Blöcke	Druck [bar]	CO ₂ Menge [m ³ /h]	Kreislauf [m ³ /h]
1	1	10	0,5	14
2	1	5,5	5,25	27,5
3	1	10	10	14
4	1	1	10	14
5	1	5,5	5,25	27,5
6	1	10	0,5	41
7	1	1	0,5	41
8	1	1	10	41
9	1	10	10	41
10	1	1	0,5	14
11	1	5,5	5,25	27,5
12	2	1	0,5	41
13	2	10	0,5	14
14	2	10	0,5	41
15	2	10	10	41
16	2	5,5	5,25	27,5
17	2	5,5	5,25	27,5
18	2	1	10	14
19	2	1	10	41
20	2	5,5	5,25	27,5
21	2	10	10	14
22	2	1	0,5	14
23	3	5,5	5,25	27,5
24	3	5,5	5,25	27,5
25	3	1	0,5	41
26	3	1	10	14
27	3	5,5	5,25	27,5
28	3	10	10	41
29	3	1	0,5	14
30	3	10	0,5	14
31	3	10	0,5	41
32	3	10	10	14
33	3	1	10	41

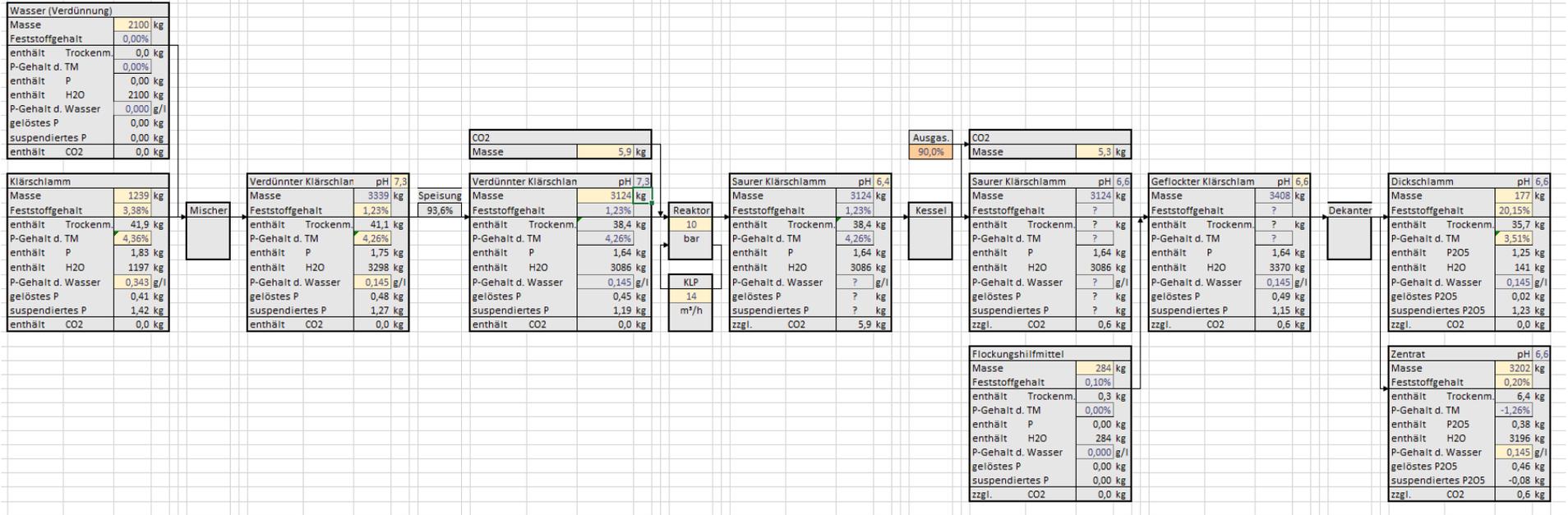
A2: Beispielhafter Versuchsplan, erstellt mit DOE (Langversion 2)

Versuchsnummer (zufällig sortiert)	Versuchsnummer (original)	Druck [bar]	CO ₂ Menge [m ³ /h]	Kreislauf [m ³ /h]	Feststoffgehalt [%]
1	7	2,8	2,5	30,75	2,875
2	11	5	0	20,5	1,75
3	1	2,8	2,5	10,25	1,125
4	18	5	5	20,5	1,75
5	6	2,8	7,5	10,25	2,875
6	5	8	2,5	10,25	2,875
7	19	5	5	20,5	1,75
8	16	5	5	20,5	3
9	12	5	10	20,5	1,75
10	4	2,8	7,5	30,75	1,125
11	17	5	5	20,5	1,75
12	14	5	5	41	1,75
13	10	10	5	20,5	1,75
14	3	8	2,5	30,75	1,125
15	21	5	5	20,5	1,75
16	9	0,4	5	20,5	1,75
17	2	8	7,5	10,25	1,125
18	20	5	5	20,5	1,75
19	13	5	5	0	1,75
20	15	5	5	20,5	0,5
21	8	8	7,5	30,75	2,875

A3: Beispielhafter Versuchsplan, erstellt mit DOE (Kurzversion)

Versuchsnummer (zufällig sortiert)	Versuchsnummer (original)	Druck [bar]	CO ₂ -Menge [m ³ /h]	Kreislauf [m ³ /h]	Feststoffgehalt [%]
1	7	2,8	2,5	30,75	2,875
2	11	5	0	20,5	1,75
3	1	2,8	2,5	10,25	1,125
4	18	5	5	20,5	1,75
9	12	5	10	20,5	1,75
12	14	5	5	41	1,75
13	10	10	5	20,5	1,75
20	15	5	5	20,5	0,5
-	-	10	10	41	0,5

A4: Beispielbilanz



A5: Vereinfachte Beispielbilanz

