Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm

Christian Adam

1. Verschiedene Ansätze zur Rückgewinnung von Phosphat 166

1.1. P-Rückgewinnung integriert auf der Kläranlage 170
1.1.1. Struvitfällung im Faulschlamm ohne forcierte Rücklösung 171
1.1.2. Struvitfällung aus dem Zentrat nach forcierter Rücklösung mittels Wasstrip und Lysotherm-Hydrolyse 172
1.1.3. Struvitfällung nach Aufschluss des Klärschlamms mit Schwefelsäure (Stuttgarter Verfahren) 173
1.2. Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen 174
1.2.1. Das nasschemische TetraPhos-Verfahren 176
1.2.2. Das nasschemische EcoPhos-Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure 177
1.2.3. Das thermochemische AshDec-Verfahren 178

2. Zusammenfassende Betrachtung 179

3. Literatur 182

Die natürlichen Nährstoffkreisläufe werden durch anthropogene Einflüsse, wie das Einbringen von Schadstoffen in nährstoffreiche Stoffströme, und die ungünstige lokale Verteilung der Nährstoffe (z.B. im Zuge der Intensivtierhaltung), erheblich gestört. Es sind lokale Unter- und Überversorgungen mit Nährstoffen zu beobachten. Gelangen die Nährstoffe in Gewässer, kommt es zum bekannten Phänomen der Eutrophierung. Hierbei ist der Nährstoff Phosphat meist der limitierende Faktor und es bestehen große Bestrebungen den anthropogenen Eintrag in Fließgewässer, Seen und Binnenmeere zu unterbinden. Der Schutz der Ostsee vor Nährstoffeinträgen ist beispielsweise ein sehr wichtiges Thema geworden und wird u.a. von der *Baltic Sea Action Group* verfolgt. Weitere Auswirkungen des bestehenden Systems sind Entzüge aus dem Nährstoffkreislauf, wie etwa bei der Deponierung phosphor- aber gleichzeitig auch schadstoffhaltiger Klärschlammaschen oder bei der Mitverbrennung von Klärschlamm in Müllverbrennungsanlagen, Kraftwerken oder Zementwerken. Hier wird das Phosphat ebenfalls als Bestandteil von Aschen deponiert oder in Form von Baustoffen einer sinnvollen stofflichen Nutzung entzogen. Gegen diese Art des Verlusts von Phosphat aus dem Nährstoffkreislauf hat der Gesetzgeber mit der Novellierung der Klärschlammverordnung reagiert, die am 3. Oktober 2017 in Kraft getreten ist und u.a. Regelungen zur Rückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm und Klärschlammasche enthält. Klärschlämme aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen ab einer genehmigten

Ausbaugröße von über 100.000 bzw. über 50.000 Einwohnerwerten (EW) dürfen nach einer Übergangsfrist ab dem 1. Januar 2029 bzw. 2032 nicht mehr in der Landwirtschaft oder im Landschaftsbau verwertet werden. Die Betreiber dieser Anlagen sind zur Rückgewinnung des im Schlamm enthaltenen Phosphors verpflichtet, wenn der Klärschlamm einen Phosphorgehalt von 20 g/kg Trockenrückstand (TR) oder mehr aufweist. Für Klärschlämme mit P-Gehalten > 40 g/kg TR reicht alternativ die Absenkung der P-Konzentration um 50 % aus. Die Rückgewinnung kann aus dem Schlamm oder aus der Verbrennungsasche des thermisch vorbehandelten Klärschlamms erfolgen. Aus der Asche müssen mindestens 80 % des Phosphoranteils zurückgewonnen werden. Anstelle einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen aus kleineren und mittelgroßen Abwasserbehandlungsanlagen (bis 50.000 EW) können diese Schlämme auch weiterhin zu Düngezwecken auf Böden ausgebracht werden, sofern die Anforderungen und insbesondere die Grenzwerte der Klärschlammverordnung und des Düngerechts eingehalten werden.

In der Abwasserreinigung wird der Makronährstoff Phosphor je nach Typ und Größe der Abwasserreinigungsanlage durch verschiedene Verfahren der Phosphatelimination weitgehend in die feste Phase, den Klärschlamm, überführt. Dies geschieht durch die Zugabe von Fällmitteln auf der Basis von Eisen- oder Aluminiumsalzen, oder durch das Verfahren der vermehrten biologischen Phosphorelimination (Bio-P). Das Phosphat liegt nun abhängig vom eingesetzten Verfahren als Bestandteil der gewachsenen Biomasse, als gefälltes Salz, adsorbiert an Eisen(oxi)hydroxiden oder im Falle der Bio-P Klärschlämme auch intrazellulär in Form von Polyphosphaten vor. Weitergehende Informationen hierzu sind im Beitrag von Kratz et al. *Pflanzenverfügbarkeit und agronomische Effizienz von klärschlamm-basierten Phosphor (P) – Recyclingdüngern* in diesem Buch zu finden [14]. Die Bindungsformen unterscheiden sich demnach nach Art der eingesetzten Technologie der Phosphatelimination erheblich und haben einen entscheidenden Einfluss auf die verschiedenen Möglichkeiten der P-Extraktion und Rückgewinnung.

1. Verschiedene Ansätze zur Rückgewinnung von Phosphat

In den verschiedenen Bereichen der Prozesskette der Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung bieten sich mehrere Ansatzpunkte für die Rückgewinnung von Phosphat. Ein vereinfachtes Schema einer (Bio-P)-Kläranlage mit den Möglichkeiten der Phosphatrückgewinnung ist in Bild 1 dargestellt. In Tabelle 1 sind vergleichende Informationen für verschiedene Stellen einer Kläranlage zu den zu behandelnden Massenströmen, den vorliegenden Phosphorkonzentrationen, den Bindungsformen des Phosphats und dem möglichen Potential für die Rückgewinnung des Phosphors angegeben.

Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass allein die Betrachtung der zu behandelnden Massenströme und P-Konzentrationen einen Rückschluss auf die Eignung für eine mögliche P-Rückgewinnung zulassen. Im Ablauf einer Kläranlage müsste der gesamte Volumenstrom behandelt werden der in die Kläranlage gelangt. Dies entspricht einer Menge von

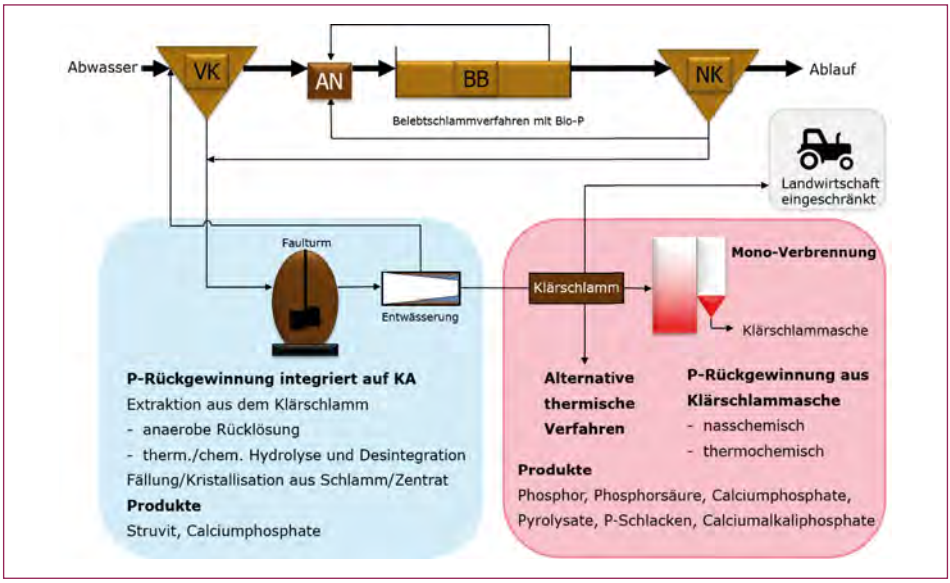


Bild 1: Vereinfachtes Schema einer Abwasserreinigungsanlage und Darstellung der möglichen Optionen für die Phosphorrückgewinnung

Tabelle 1: Vergleich der Massenströme, P-Konzentrationen, P-Bindungsformen und P-Rückgewinnungspotentiale an verschiedenen Stellen einer Kläranlage

	Volumen-/ Massenstrom	relativer Massenstrom (Ablauf = 100 %)	Phosphor Konz.	relative P-Konz. (Ablauf=1)	Phosphor Bindungs-form	Potential P-Rückgewinnung (bez. Zulauf KA)
KA-Ablauf (Hauptstrom)	150 l/(E • d)	100 %	< 5 mg/l	1	Ionen gelöst	max. 55 % (KA ohne P-elim.)
Schlammwässer ohne forcierte Rücklösung	1 - 10 l/(E • d)	0,7 - 7 %	20 - 200 mg/l	4 - 40	Ionen gelöst	5 - 15 % (nur Bio-P)
Zentrat nach therm./chem. Hydrolyse und Desintegration	1 - 10 l/(E • d)	0,7 - 7 %	100 - 400 mg/l	20 - 80	Ionen gelöst	15 - 40 %* (nur Bio-P)
Klärschlamm (entwässert)	0,15 l/(E • d)	0,1 %	~ 10 g/kg	2.000	org./anorg. P-Formen	~ 90 %
Klärschlamm-asche	0,03 kg/(E • d)	0,02 %	80 g/kg	16.000	anorg. P-Formen	~ 90 %

* Potential P-Rückgewinnung > 50 % durch chem. Aufschluss mit H_2SO_4 (keine Beschränkung auf Bio-P Kläranlagen)

etwa 150 Litern pro Einwohner und Tag und kann damit bei großen Kläranlagen Dimensionen von mehr als 200.000 Kubikmetern am Tag erreichen. Wird eine Kläranlage ohne zusätzliche P-Elimination betrieben, so wird durch das Wachstum des Klärschlamms im Belebungsverfahren knapp 50 % des Phosphats im Klärschlamm fixiert. Etwas mehr als 50 % würden demnach etwa die Kläranlage über den Ablauf verlassen und stünden dort für ein P-Rückgewinnungsverfahren zur Verfügung. Das Phosphat liegt zwar

als gelöstes Ion leicht zugänglich für Fällungsreaktionen vor, die Phosphatkonzentrationen im Ablauf einer Kläranlage ohne jegliche P-Eliminationstechnologie wären mit < 5 mg/L aber äußerst gering, sodass sich für ein P-Rückgewinnungsverfahren schlechte Bedingungen ergeben. Aus diesem Grund wurde von weiteren Entwicklungen zur P-Rückgewinnung aus dem Hauptstrom einer Kläranlage abgesehen.

Im Falle der Bio-P Kläranlagen, mit einem System aus vorgeschaltetem Anaerobreaktor, anoxen und aeroben Belebungszonen, können hoch P-haltige Nebenströme auf der Kläranlage erzeugt werden, die für die P-Rückgewinnung geeignet sind. Neben den hohen P-Konzentrationen sind im Vergleich zum Hauptstrom auch weitaus geringere Volumenströme zu behandeln (siehe Tabelle 1). Entsprechend ist in Bild 1 die Option der in die Kläranlage integrierten Phosphorrückgewinnung dargestellt. In Bio-P Kläranlagen bildet sich aufgrund der speziellen Anlagenkonfiguration eine komplexe Lebensgemeinschaft an Mikroorganismen, von denen einige einen intrazellulären Polyphosphatspeicher in der aeroben Zone aufbauen (Polyphosphat akkumulierende Organismen, PAO), welchen sie unter Abgabe von Phosphationen in der anaeroben Zone als Energiequelle nutzen. Dieses mikrobiologische System ermöglicht damit die Fixierung der Phosphate im Klärschlamm in Form relativ leicht hydrolisierbarer Polyphosphate. Wird der Klärschlamm in Faultürmen unter Produktion von Biogas anaerob behandelt, so wird ein Teil des Phosphats rückgelöst und kann im Faulschlamm oder aus dem Zentratwasser gefällt werden. Diese Art der Phosphatrücklösung hat in der Vergangenheit in Bio-P Kläranlagen zu massiven Betriebsproblemen geführt. Neben hohen Phosphatkonzentrationen liegen hohe Gehalte an Magnesium und Ammonium, sowie geeignete pH-Werte für die Ausfällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit) vor. Das so gebildete Struvit lagert sich an Rohrwandungen, Krümmern und in Pumpen ab und führt dort zu massiven Betriebsstörungen. Aus diesem Problem heraus entstanden die ersten Anlagen zur gezielten Fällung und Separation von Struvit. Ein Beispiel hierfür ist die Bio-P Kläranlage in Berlin Waßmannsdorf [8]. Hier wurde ein separater Fällungsreaktor errichtet, welcher die Bildung von unerwünschten Inkrustrationen und damit Betriebsstörungen verhindert. Mit dieser Art der Nebenstrombehandlung werden allerdings nur < 10 % des Phosphors bezogen auf den Kläranlagenzulauf zurückgewonnen. Das Rückgewinnungspotential kann allerdings deutlich gesteigert werden, wenn Techniken zum Einsatz kommen, die die Rücklösung des Phosphats im Faulturm oder in separaten Reaktoren durch chemische und/oder thermische Hydrolyse und Desintegration deutlich erhöhen. Die Verfahren sind mit Ausnahme der Extraktion mit Schwefelsäure (sog. Stuttgarter Verfahren) und mit Kohlendioxid (Entwicklung der Firma Budenheim, ExtraPhos®) alle auf den Einsatz auf Bio-P Kläranlagen beschränkt. Hierbei muss angemerkt werden, dass nur ein geringer Anteil des Abwassers in Deutschland durch reine Bio-P Kläranlagen behandelt wird (eigene Schätzung < 20 %). Die verschiedenen auf Kläranlagen integrierten Verfahren zur P-Rückgewinnung werden in Kapitel 1.1. näher beschrieben.

Eine weitere Reduktion des zu behandelnden Volumenstroms ergibt sich für den entwässerten Klärschlamm. Da die Phosphateliminationsverfahren Fällung und Bio-P den Phosphor zu über 90 % in den Klärschlamm überführen (moderne, größere Kläranlagen), steigt auch dessen Konzentration im Vergleich zu den wässrigen Phasen

erheblich an. Allerdings liegt das Phosphat nun auch stärker gebunden in Form von festen organischen und anorganischen Phosphaten vor [14]. Ein weiterer Schritt der Konzentration des Phosphats erfolgt nach Entfernung des restlichen Wassers und des organischen Anteils aus dem Klärschlamm durch Verbrennung. Die resultierende Klärschlammasche (KSA) beinhaltet noch die gesamte Menge an Phosphat aus dem Klärschlamm mit Konzentrationen von bis zu 13 % P [16], der zu behandelnde Massenstrom beträgt aber nur noch 0,02 % des Kläranlagenzulaufes (siehe Tabelle 1). In den Klärschlammaschen liegen schwerlösliche Calciumphosphate wie Whitlockit und Aluminium- und Eisenphosphate vor [21]. Es wurden nasschemische Verfahren entwickelt, mit denen Phosphate aus Klärschlammaschen extrahiert und in verschiedene Produkte wie Phosphorsäure oder pflanzenverfügbare Calciumphosphate überführt werden (siehe Bild 1). Für die Separation von Phosphat und Schwermetallen und weiteren unerwünschten Bestandteilen kommen verschiedene Techniken wie Kationenaustausch, Membranfiltration, Solventextraktion, selektive Fällung und elektrochemische Verfahren zum Einsatz. Auch thermochemische Verfahren wurden zur Aufbereitung der Klärschlammaschen zu Düngemitteln entwickelt. Bei diesen Verfahren werden Schwermetalle über die Gasphase entfernt und der Phosphor in pflanzenverfügbare Verbindungen in der Asche oder einer Schlacke überführt. Die Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen bedingen eine vorhergehende Monoverbrennung. Sie werden in Kapitel 1.2. näher beschrieben.

Neben der Monoverbrennung wurden auch alternative Verfahren zur thermischen Verwertung von Klärschlamm mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung entwickelt. Die bereits in Betrieb befindlichen Vergasungsanlagen für Klärschlamm in Balingen und Mannheim stellen zwar eine Alternative zur Verbrennung dar, sie verfolgen aber nicht explizit das Ziel einer P-Rückgewinnung. Natürlich können aber auch die Vergasungsrückstände dieser Anlagen für die P-Rückgewinnung herangezogen werden. Für die Vergasung von Klärschlamm lässt sich allerdings zusammenfassend aussagen, dass der Betrieb aufgrund der komplexen Aufbereitung des energetisch verwertbaren Synthesegases recht anspruchsvoll ist. Die Anlage in Balingen läuft mit etwa 2.000 t TR/a zwar seit 2003 stabil, die etwas größere Anlage in Mannheim (~ 5000 t TR/a) hatte seit der Inbetriebnahme im Jahr 2011 allerdings massive Betriebsprobleme [22, 29].

Auch Anlagen zur Pyrolyse von Klärschlamm werden bereits seit einigen Jahren eingesetzt. Von der Firma Pyreg sind Anlagen an den Standorten Linz-Unkel und Homburg seit 2015 bzw. 2016 in Betrieb. Die Anlage in Homburg verarbeitet jährlich etwa 1.400 t Klärschlamm zu etwa 600 t Biokohle. Der direkte Einsatz dieser Materialien als Düngemittel wird derzeit als kritisch angesehen. Pyrolysate wurden direkt auf ihre Eignung als Düngemittel untersucht, sie erzielten im Gefäßversuch allerdings nur geringe bis mäßige Düngewirkung [14].

Das EuPhoRe®-Verfahren verwertet entwässerten Klärschlamm (mindestens 25 % TR) in einem zweistufigen thermischen Prozess. Die erste Stufe ist eine Pyrolyse bei 650 bis 750 °C, welcher unmittelbar eine Nachverbrennung bei 900 bis 1.100 °C folgt. Dies kann in zwei hintereinandergeschalteten Drehrohröfen erfolgen, wurde aber auch innerhalb eines Drehrohrofens umgesetzt. Im Gegenstrom können die HCl-haltigen Gase einer

Müllverbrennungsanlage durch den Drehrohrofen geführt und dort für die Erhitzung und Schwermetallentfernung durch Bildung flüchtiger Schwermetallchloride genutzt werden. Die möglichen Synergien einer solchen Verfahrenskombination werden in diesem Tagungsband näher beschrieben [13].

Das sogenannte Mephrec-Verfahren ist eine Schmelzvergasung, bei der sowohl getrockneter Klärschlamm, als auch Klärschlammasche und deren Mischungen zum Einsatz kommen können. Der Phosphor wird in einem Schachtofen bei Temperaturen von bis zu 2.000 °C überwiegend in eine Schlacke überführt, die als Düngemittel zum Einsatz kommen kann. Ein unbestimmter Teil des Phosphors gelangt allerdings über die Gasphase in den Filterstaub und kann dort herausgelöst werden. Das Verfahren wird in diesem Tagungsband näher beschrieben [6].

1.1. P-Rückgewinnung integriert auf der Kläranlage

Die P-Rückgewinnung aus Teilströmen mit erhöhten P-Gehalten kann direkt in den Kläranlagenbetrieb integriert werden und führt dort in vielen Fällen zu betrieblichen Vorteilen (Vermeidung von Inkrustrationen, Verminderung der P-Rückbelastung, Verbesserung der Entwässerbarkeit etc.). Sie ist in der Regel auf Bio-P Kläranlagen beschränkt, da hier die anaerobe P-Rücklösung initiiert und genutzt werden kann. Durch die reine P-Rücklösung durch Schaffung anaerober Bedingungen ist allerdings das Potential der Rückgewinnung auf 5 bis 15 % der Zulauffracht limitiert (siehe Tabelle 1). Durch Fällung aus einem Zentrat werden höhere Rückgewinnungsgrade erzielt, als durch die Fällung im Schlamm, da ein Teil der Fällungsprodukte im Schlamm verbleibt. Mit dem Ziel der deutlichen Erhöhung der P-Rückgewinnung wurden verschiedene Verfahren mit forcierter Rücklösung entwickelt, mit denen bis zu 40 % des Phosphors, bezogen auf den Kläranlagenzulauf, zurückgewonnen werden können. Als Verfahren mit forcierter P-Rücklösung sind Lysogest/Lysotherm-Hydrolyse, Pondus-Hydrolyse, Wasstrip, Haarslev-Hydrolyse und CalPrex zu nennen. Diese Verfahren kommen teilweise sogar kombiniert zum Einsatz. Die P-Rückgewinnung geschieht anschließend in verschiedenen Modulen. Für die direkte Fällung aus dem Klärschlamm wurden die Verfahren AirPrex, PhorWater und EloPhos entwickelt. Nach dem Prinzip der Fällung oder Kristallisation aus dem Zentrat oder Schlammwasser arbeiten die großtechnisch mehrfach umgesetzten Verfahren Pearl, NuReSys und Phospaq. Weltweit sind bereits mehr als 40 großtechnische Anlagen zur Rückgewinnung von Struvit aus Abwasser in Betrieb [12]. Diese Anlagen gewinnen zwischen 5 und 25 % des Phosphors der entsprechenden Kläranlagen zurück. Stellvertretend für die auf der Kläranlage integrierten Verfahren werden im Folgenden unter Kapitel 1.1.1. das einfache Verfahren ohne forcierte P-Rücklösung und Fällung im Faulschlamm mit einem Rückgewinnungspotential von 5 bis 15 % vorgestellt, sowie in Kapitel 1.1.2. eine etwas aufwändigere Verfahrenskombination aus Wasstrip und Lysotherm-Hydrolyse, mit Struvitfällung aus dem Zentratwasser und einer P-Rückgewinnung von bis zu 40 %. An dieser Stelle sei angemerkt, dass selbst die Rückgewinnung von 40 % der Phosphorfracht einer Kläranlage nach den Regeln der neuen Klärschlammverordnung nicht ausreicht. Die Absenkung der P-Konzentration im Schlamm auf unter 20 g P/kg TR kann mit den

beschriebenen Verfahren in der Regel nicht gewährleistet werden. Eine Möglichkeit mittels anaerober Rücklösung mehr als 50 % des Phosphors aus dem Klärschlamm zurückzugewinnen, und damit die Anforderungen der Klärschlammverordnung zu erfüllen, verspricht die saure anaerobe Faulung nach dem CalPrex-Verfahren. Die P-Rücklösung ist aufgrund der geringen pH-Werte stark erhöht. Nach Zentrifugation wird das Calciumphosphat Brushit aus der flüssigen Phase durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ und $CaCl_2$ gefällt. Das Verfahren wird in diesem Tagungsband vorgestellt [20].

Eine weitere Steigerung der P-Rücklösung und damit des Potentials für die Rückgewinnung kann durch chemischen Aufschluss mit Schwefelsäure oder mit flüssigem Kohlendioxid erzielt werden. Mit dem sogenannten Stuttgarter Verfahren können so 50 % und mehr des Phosphats durch Extraktion mit Schwefelsäure zurückgewonnen werden. Eine Konformität mit der Klärschlammverordnung ist also möglich, allerdings mit stark erhöhtem Chemikalienbedarf. Das Stuttgarter Verfahren wird in Kapitel 1.1.3. vorgestellt. Alternativ dazu wird das Phosphat beim ExtraPhos®-Verfahren mit flüssigem Kohlendioxid extrahiert. Das Kohlendioxid kann prozessintern rezykliert werden. Das Verfahren wird in diesem Tagungsband detailliert vorgestellt [25].

Eine weitere technische Möglichkeit der P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm ergibt sich im Rahmen der hydrothermalen Carbonisierung als Vorstufe zur Trocknung. Die Firma TerraNova energy hat ein Verfahren zur hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm entwickelt, mit dem der nahezu quantitativ in das Carbonisat überführte Phosphor leicht eluiert werden kann. Aus dem Extrakt lässt sich das Phosphat an CSH-Phasen fixieren und es entsteht ein Produkt mit einer Konzentration von mehr als 16 % P_2O_5. Die Firma gibt an, dass mit dieser Verfahrensweise etwa 60 bis 80 % der Phosphorfracht einer Kläranlage zurückgewonnen werden können. Weitere Informationen zu diesem Verfahren sind in diesem Tagungsband zu finden [2].

1.1.1. Struvitfällung im Faulschlamm ohne forcierte Rücklösung

Die Fällung von Struvit im Faulschlamm erfolgt z.B. in einem separaten AirPrex-Reaktor durch Dosierung von Magnesiumchloridlösung und Anhebung des pH-Wertes. Die Anhebung des pH-Wertes wird durch Einblasen von Luft und damit Austrag von Kohlendioxid erzielt. Im Reaktor wachsen große Struvitkristalle bei einer Feststoffverweilzeit von 6 bis 8 h heran und können aufgrund der höheren Dichte am konisch geformten Reaktorboden abgeschieden werden. Aus der Lösung des Faulschlamms können bei überstöchiometrischer Mg-Dosierung etwa 90 bis 95 % des Phosphats gefällt werden. Bei mehrstufigen Systemen können dann Abscheidegrade aus dem Schlamm von etwa 50 % erzielt werden. Bezogen auf die Gesamtphosphorfracht im zugeführten Rohschlamm ist eine Rückgewinnung von 5 bis 15 % erzielbar. Wie oben bereits erwähnt wurden die bisher großtechnisch laufenden Anlagen dieser Art nicht primär mit dem Ziel der Phosphatrückgewinnung installiert. Als Gründe für die Investitionen werden vielmehr die operativen Vorteile wie die verbesserte Entwässerbarkeit, die Verringerung des Polymerbedarfes, die Vermeidung von Inkrustrationen und damit Betriebsausfällen von Komponenten und die Verringerung der Rückbelastung der Kläranlage durch partielle Entfernung des Phosphats genannt. Diese Verfahren

arbeiten in der Regel kostendeckend ohne einen Erlös mit dem Verkauf des Struvits erzielen zu müssen. Weitere Informationen zur großtechnischen Anwendung dieses Verfahrens sind in diesem Buch zu finden [20]. Das Schema einer entsprechenden Anlage ist in Bild 2 dargestellt.

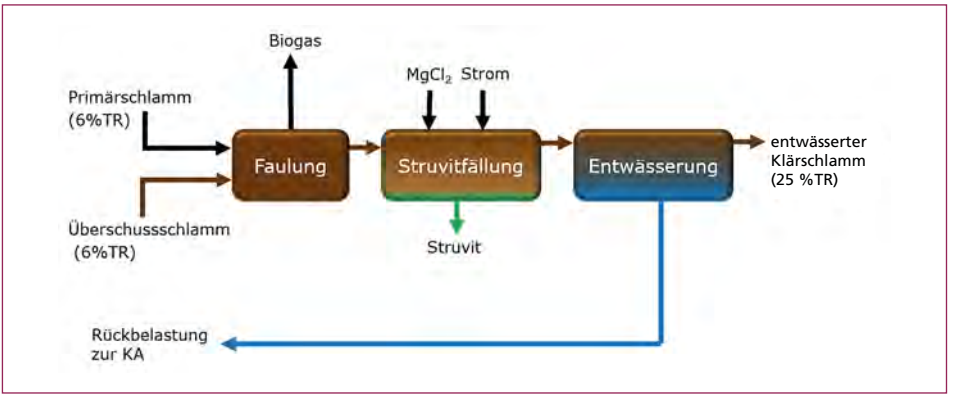


Bild 2: Schema einer Struvitfällung im Faulschlamm ohne forcierte P-Rücklösung (nach [15])

1.1.2. Struvitfällung aus dem Zentrat nach forcierter Rücklösung mittels Wasstrip und Lysotherm-Hydrolyse

Als Beispiel für ein auf der Kläranlage integriertes Verfahren mit relativ hohem P-Rückgewinnungspotential wird hier die technische Lösung der Kläranlage Amersfoort (Niederlande) vorgestellt. Ein Schema der Schlammbehandlung mit P-Rückgewinnung ist in Bild 3 dargestellt. Im sogenannten Wasstrip-Reaktor (Ostara Nutrient Recovery Technologies, Inc.) werden im Mischschlamm zunächst optimale Bedingungen für eine P-Rücklösung eingestellt. Nach einer Vorentwässerung auf etwa 10 % TR wird der Faulschlamm in einem Faulturm behandelt, welcher durch eine Hydrolyseeinheit (Lysotherm) im Nebenstrom unterstützt wird. Durch die Hydrolyse wird die Phosphatfreisetzung stark erhöht. Darüber hinaus wird mehr Biomasse zu Biogas umgesetzt und durch den Abbau der Biomasse Ammonium freigesetzt. Die Zentrate der Vorentwässerung und der finalen Entwässerung werden zusammengeführt und in einem Struvitfällungsreaktor behandelt. Neben der höheren P-Rückgewinnung von bis zu 40 % des zugeführten Rohschlamms ergeben sich die gleichen Vorteile wie bei der oben beschriebenen Struvitfällung im Faulschlamm. Darüber hinaus kommt allerdings eine Erhöhung des Abbaus von Biomasse durch Desintegration und Hydrolyse hinzu, die zu einer Verringerung der zu entsorgenden Menge an Klärschlamm führt. Als Nachteil der Hydrolyse erweist sich eine höhere Rückbelastung der Kläranlage mit Ammonium und refraktären organischen Substanzen die sich im erhöhten CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) im Ablauf der Kläranlage widerspiegelt. Trotz der erhöhten P-Rückgewinnung verbleiben etwa 25 g P/kg TR im Schlamm. Demnach ist auch diese technische Lösung nicht geeignet, um auf die Regelungen der neuen Klärschlammverordnung zu reagieren.

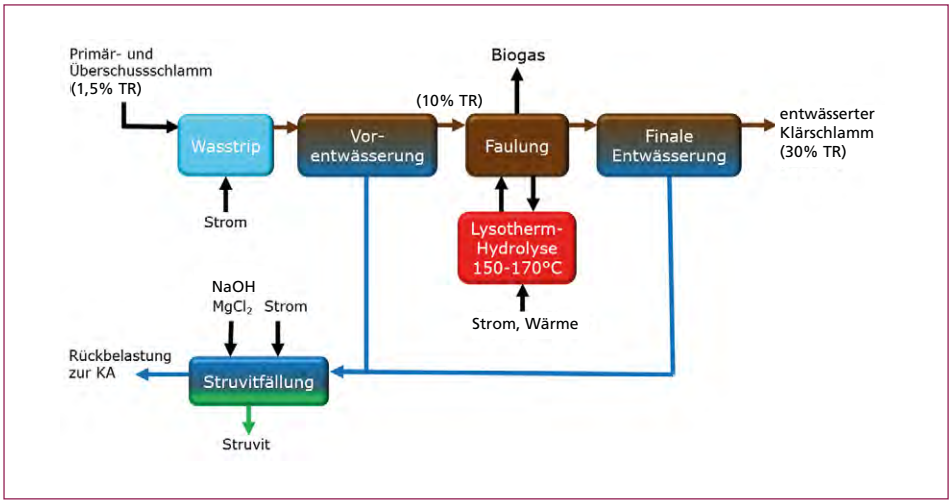


Bild 3: Struvitfällung aus dem Zentratwasser einer Faulung mit forcierter P-Rücklösung durch Vorbehandlung des Mischschlamms mit Wasstrip-Reaktor und Faulschlammhydrolyse mittels Lysotherm-Behandlung (nach [15])

1.1.3. Struvitfällung nach Aufschluss des Klärschlamms mit Schwefelsäure (Stuttgarter Verfahren)

Zur Entfernung des Phosphoranteils aus dem Klärschlamm mit dem Ziel Massenanteile < 20 g P/kg TR im behandelten Klärschlamm zu erreichen, ist eine Extraktion mit anorganischen Säuren wie Schwefelsäure geeignet. Aufgrund der Matrix des Klärschlamms ist hierfür allerdings ein hoher Chemikalienaufwand erforderlich. In Bild 4 ist das Stuttgarter Verfahren als Schema abgebildet. Dieses Verfahren wurde im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren bisher nicht großtechnisch umgesetzt. Seit einigen Jahren wird jedoch auf der Kläranlage Offenburg eine Pilotanlage betrieben. Die Firma MSE vermarktet dieses Verfahren als MSE-Verfahren. Weitergehende Informationen zu Betriebsergebnissen aus Großversuchen sind in diesem Tagungsband zu finden [28]. Der Klärschlamm aus der Faulung wird in einem Reaktor mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Es sind etwa 3,8 Liter 75 prozentige Schwefelsäure pro Kubikmeter Faulschlamm erforderlich, wobei ein pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt wird. Mit der Zugabe der Menge an Schwefelsäure kann der Anteil an extrahiertem Phosphat eingestellt werden. Prinzipiell können mit dem Stuttgarter Verfahren Bio-P Schlämme und Klärschlämme aus Kläranlagen mit chemischer P-Fällung verarbeitet werden, wobei die Herkunft des Klärschlamms Auswirkung auf die benötigte Menge an Schwefelsäure hat. Der aufgeschlossene Klärschlamm wird auf einen TR von etwa 26 % entwässert. Das Zentrat wird mit Zitronensäure versetzt, um die ebenfalls gelösten Metallionen zu Komplexieren und damit eine spätere unerwünschte Fällung im Struvitreaktor zu verhindern. Zuvor passiert das so behandelte Zentrat eine Ultrafiltrationsanlage, welche Störstoffe abtrennt, die in den Lösungsreaktor zurückgeführt werden. Das saure Permeat aus der Ultrafiltration wird im Struvitfällungsreaktor mit

Natronlauge und Magnesiumsalz versetzt, um den pH-Wert einzustellen und die nötigen Reaktionspartner für die Fällung von Struvit bereitzustellen. Mit diesem Verfahren kann über die Menge der zugegebenen Schwefelsäure die Rückgewinnung an Phosphat und damit die im behandelten Klärschlamm verbleibende Phosphatkonzentration eingestellt werden. Restgehalte von < 20 g P/kg TR sind damit also zu erzielen und die Vorgaben der Klärschlammverordnung können eingehalten werden. Die Auswirkung des Verfahrens auf nachgelagerte Schritte wie die Entwässerung, die Rückführung von Metallionen in die Kläranlage und die weitere Verarbeitung des sauren Klärschlamms, z.B. in einer Verbrennungsanlage, sollten weiter untersucht werden. Die Betriebskosten des Stuttgarter Verfahrens werden im Vergleich als sehr hoch eingeschätzt. Dies liegt vor allem am hohen Verbrauch an Chemikalien (Schwefelsäure, Zitronensäure, Natronlauge, Magnesiumoxid). Allein zwei Drittel dieser Kosten entstehen durch den Verbrauch an Zitronensäure zur Komplexierung der durch Einsatz der Schwefelsäure gelösten Metallionen [15].

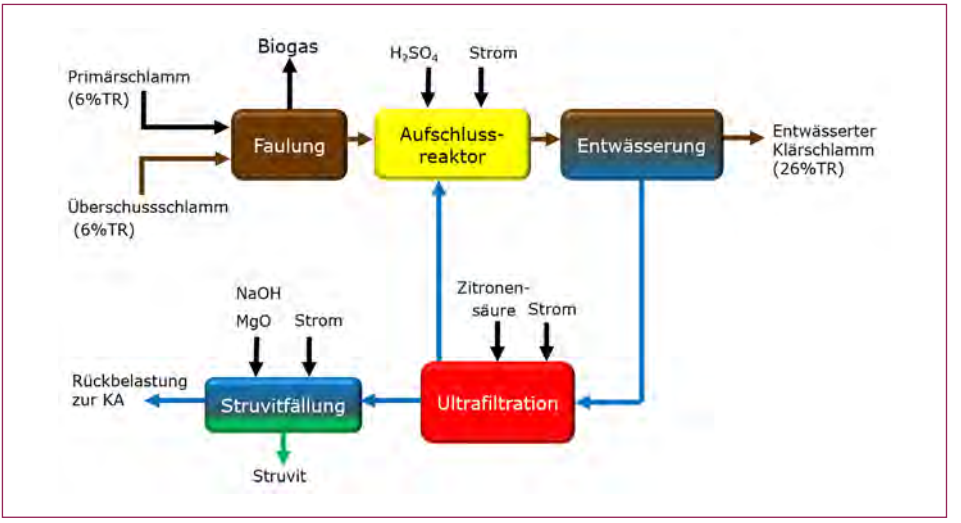


Bild 4: Schema der Struvitfällung aus dem Zentrat nach dem Stuttgarter Verfahren [15]

1.2. Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen

Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche greifen nahezu auf das volle Rückgewinnungspotential einer Kläranlage zu, da das Phosphat im Belebtschlammverfahren durch die Maßnahmen der P-Elimination gezielt in die feste Phase überführt werden. Die hohen P-Konzentrationen in kommunalen Klärschlammaschen von durchschnittlich 9 % [17] sind zudem attraktiv für Rückgewinnungsverfahren. Allerdings ist die Voraussetzung für diese Verfahren eine Mono-Verbrennung der Klärschlämme, welche energetisch betrachtet Nachteile gegenüber einer Mitverbrennung im Kohlekraftwerk aufweist, was sich bei ökobilanziellen Betrachtungen auch widerspiegelt. Klärschlammaschen bestehen hauptsächlich aus den Elementen Calcium, Silizium, Eisen, Phosphor und Aluminium, die in oxidischer Form vorliegen [17].

Typische mineralische Phasen in Klärschlammaschen sind Quarz, Hämatit, Calcit, Anhydrit, Whitlockit und Aluminiumphosphat [21]. Die Phosphate befinden sich in den Klärschlammaschen über alle Partikelgrößen verteilt und lassen sich nicht durch mechanische oder nassmechanische Klassier- oder Sortierverfahren separieren [4]. In der Regel müssen die stabilen anorganischen Phosphate in Klärschlammaschen durch Zugabe von Chemikalien zerstört werden, um sie aus der Aschematrix separieren zu können. Dies geschieht auf nasschemischem oder thermochemischem Wege. Der nasschemische Aufschluss schwerlöslicher Phosphate mit anorganischen Säuren entspricht weitgehend der Vorgehensweise der konventionellen Düngemittelproduktion auf Basis der Rohphosphate. In Deutschland verarbeitet die Firma ICL Fertilizers jährlich etwa 100.000 t Rohphosphat zu wasserlöslichen Superphosphaten durch Aufschluss mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure. ICL Fertilizers hat sich zum Ziel gesetzt bis 2025 auf alternative Rohstoffe umzusteigen und Rohphosphat vollständig zu substituieren [18]. Neben Tiermehlaschen kommen auch Klärschlammaschen als Substitut in Betracht. Es wurden bereits Pilotversuche mit größeren Mengen an Klärschlammasche unternommen, die einen Teil des Rohphosphates ersetzten. Störend wirken höhere Gehalte an Eisen und Aluminium in den Klärschlammaschen. Es ist anzunehmen, dass auf der Basis der in Deutschland anfallenden eisen- und aluminiumhaltigen Klärschlammaschen und unter Beachtung der Qualitätskriterien für die Düngemittelproduktion lediglich etwa 15.000 Tonnen KSA pro Jahr in Ludwigshafen verwertet werden könnten [15].

Analog zum Säureaufschluss bei der konventionellen Düngemittelproduktion wurden Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammaschen entwickelt. Die einfachste Form der Behandlung ist der Aufschluss der Klärschlammasche mit Phosphorsäure und anschließender Granulation gegebenenfalls mit weiteren Nährstoffen (SeraPlant-Verfahren). Bei diesem Verfahren verbleiben allerdings alle in der Klärschlammasche enthaltenen Störstoffe (Eisen, Aluminium, weitere Schwermetalle) im Produkt. Aufgrund der Zusammensetzung von Klärschlammaschen wurden auch Verfahren mit weiteren Separationsschritten versehen, um unter anderem die hohen Frachten an Eisen und Aluminium abzutrennen. Zwei nasschemische Verfahren werden in den Folgekapiteln 1.2.1. und 1.2.2. exemplarisch vorgestellt – das TetraPhos Verfahren der Firma Remondis und das ecophos Verfahren der ECOPHOS Gruppe.

Als weiteres erfolgversprechendes nasschemisches Verfahren ist das sogenannte Ash2®Phos Verfahren der Firma EasyMining aus Schweden zu nennen. Es wurde im Jahr 2014 entwickelt und patentiert. Zu dem Prozess wurden bisher wenige Details veröffentlicht. Wie bei den Verfahren Ecophos und TetraPhos erfolgt ein saurer Aufschluss der Klärschlammasche. Als Säure wird allerdings nicht Phosphorsäure, sondern Salzsäure verwendet. Die Produkte des Prozesses sind Ammonium- oder Calciumphosphate, es können jedoch auch Phosphorsäure oder Superphosphatdünger hergestellt werden. Des Weiteren fallen Eisenchlorid oder Eisensulfat, Aluminiumsulfat, ein fester Rückstand (hauptsächlich Sand) und ein Schwermetallkonzentrat zur Entsorgung an. Weitere Informationen zum Verfahren sind in diesem Buch enthalten [11].

An der TU Bergakademie Freiberg wurde das sogenannte PARFORCE-Verfahren entwickelt. Eine gleichnamige Ausgründung vermarktet dieses nasschemische Verfahren.

Auch dieses Verfahren beruht auf einem Säureaufschluss der Klärschlammasche. Es können alternativ auch kalziniertes Struvit und Calciumphosphate als Ausgangsstoffe eingesetzt werden. Der Aufschluss erfolgt mit Salpeter- oder Salzsäure. Nach Abtrennung der gelaugten Reststoffe (im Wesentlichen Sand) durch Filtration kommt ein Elektrodialyseprozess zum Einsatz. Die Rohphosphorsäure im Permeat (10 bis 20 prozentig) wird in einem Verdampfer zum Endprodukt konfektioniert – eine handelsübliche etwa 75 prozentige Phosphorsäure. Weitergehende Informationen zu diesem Verfahren sind in [1] zu finden.

Neben den nasschemischen Verfahren wurden auch thermochemische Verfahren zur Behandlung von Klärschlammasche mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung entwickelt.

Das RecoPhos-Verfahren (InduCarb) ähnelt dem bereits beschriebenen Mephrec-Verfahren. Das Phosphat in der Klärschlammasche wird mit Koks als Reduktionsmittel so weit reduziert, dass elementarer Phosphor P_4 als Produkt gebildet wird. Dies geschieht in einem induktiv beheizten Schachtofen. Das Verfahren wurde im Rahmen des EU-Projekts RecoPhos in den Jahren 2012 bis 2015 untersucht und im Pilotmaßstab getestet (http://www.recophos.org/). Eine großtechnische Anwendung des Verfahrens ist derzeit nicht absehbar. Weitergehende Informationen zum Verfahren sind der Literatur zu entnehmen [26].

Das AshDec-Verfahren der Firma Outotec basiert auf einem thermochemischen Aufschluss der Phosphate unter gleichzeitiger Entfernung von Schwermetallen [10]. Im Unterschied zu allen anderen Verfahren verbleibt der Phosphor somit im Hauptstrom des Verfahrens und nur ein kleiner Teil an unerwünschten Stoffen (vor allem Arsen, Cadmium, Quecksilber, Blei, Thallium) wird abgetrennt und muss entsorgt werden. Das Verfahren wird in Kapitel 1.2.3. näher beschrieben.

1.2.1. Das nasschemische TetraPhos®-Verfahren

Beim TetraPhos®-Verfahren der Firma Remondis wird das in KSA enthaltene Phosphat mit einer 25 prozentigen technischen Phosphorsäure in Lösung überführt. Die Phosphorsäure für den Aufschluss stammt aus dem Prozess selbst. Neben dem Phosphat gehen auch Eisen, Aluminium, Calcium und weitere Metalle als Kationen in Lösung. Die Lösung von Schwermetallen ist beim Aufschluss mit Phosphorsäure anstelle von Salzsäure jedoch deutlich geringer [7]. Durch Zugabe eines Sulfids zum Aufschluss werden einige Schwermetalle sulfidisch gefällt und gelangen mit den nicht löslichen Bestandteilen, die hauptsächlich aus Sand bestehen, in die festen Rückstände. Nach Filtration wird aus der P-, Ca-, Fe- und Al-reichen Lösung Gips durch Zugabe von Schwefelsäure gefällt und damit nach erneuter Filtration der Calciumanteil aus der Lösung entfernt. Die noch verbliebenen Anteile an Eisen und Aluminium werden im Kationenaustauscher abgetrennt und es resultiert eine etwa 25 prozentige technische Phosphorsäure. Diese wird für den Aufschluss von KSA rezykliert und ein Teil wird einem Verdampfer zugeführt, welcher die Säure auf eine 75 prozentige technische H_3PO_4

als Marktprodukt aufkonzentriert. Es können mehr als 80 % des in KSA enthaltenen Phosphats in dieses Produkt überführt werden. Die vom Kationenaustauscher aufgenommenen Eisen- und Aluminiumfrachten werden mit Salzsäure wieder herausgelöst und der Kationenaustauscher damit regeneriert. Über eine Nanofiltration wird eine konzentrierte Eisen- und Aluminiumchloridlösung als Retentat erzeugt, welche auf der Kläranlage als Fällmittel für die P-Elimination eingesetzt werden kann. Das Permeat der Nanofiltration ist Salzsäure, welche wieder zur Regeneration des Kationenaustauschers eingesetzt wird. Das Verfahren wurde auf dem Gelände der Hamburger Monoverbrennungsanlage VERA erfolgreich pilotiert und eine großtechnische Anlage wird derzeit errichtet. Weiterführende Informationen zum TetraPhos®-Verfahren sind in diesem Buch zu finden [23].

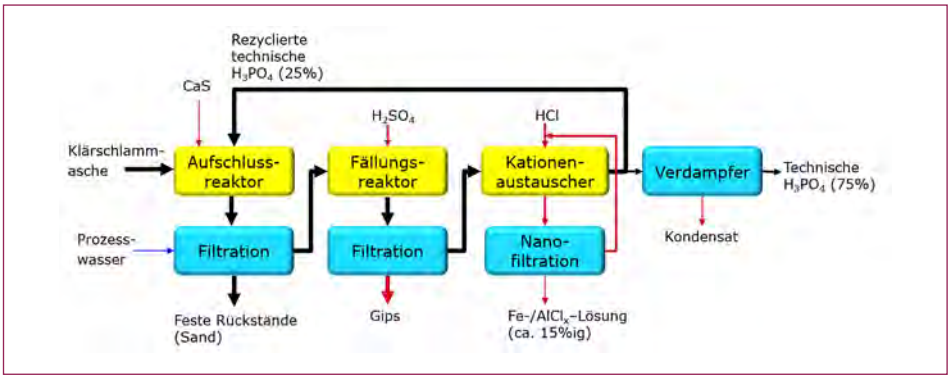


Bild 5: Schematische Darstellung des TetraPhos®-Verfahrens (nach [15])

1.2.2. Das nasschemische EcoPhos-Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäure

Die ECOPHOS-Gruppe bietet ein Verfahren an, welches ebenfalls den Phosphatanteil der Klärschlammasche mittels prozessintern rezyklierter Phosphorsäure herauslöst. Die unlöslichen Anteile werden abfiltriert und es resultiert eine Lösung die neben dem Phosphat auch die gelösten Metalle enthält. Anders als beim TetraPhos-Verfahren wird Calcium nicht als Gips gefällt, sondern wie alle anderen Kationen von einer Reihe selektiver Kationentauscher aus der Lösung entfernt und durch Protonen ersetzt. Es resultiert eine technische Phosphorsäure (25 prozentig), welche über einen Verdampfer zu einer 85 prozentigen technischen Phosphorsäure veredelt wird. Die selektiven Ionenaustauscher erzeugen drei Stoffströme, welche alle über Verdampfer aufkonzentriert werden. Es handelt sich um chloridische Lösungen, da die Ionenaustauscher mit Salzsäure regeneriert werden. Eine Fraktion besteht aus Magnesium- und Calciumchlorid Lösung. Wie beim TetraPhos®-Verfahren wird auch eine Eisen- und Aluminiumchloridlösung erzeugt, welche auf Kläranlagen für die P-Elimination eingesetzt werden kann. In einer dritten Fraktion sammeln sich verschiedene Metalle an. Weitere Informationen zu diesem Verfahren sind in diesem Buch zu finden [3].

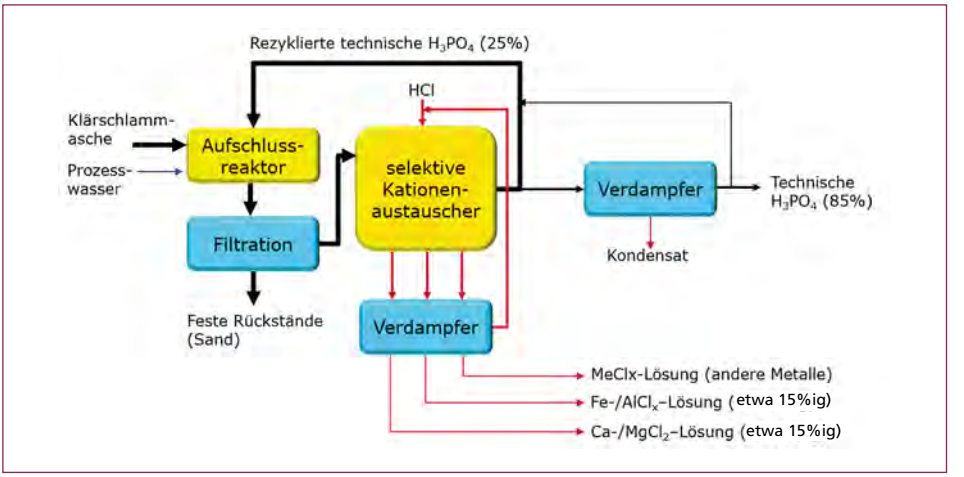


Bild 6: Schematische Darstellung des EcoPhos (H_3PO_4)-Verfahrens

1.2.3. Das thermochemische AshDec-Verfahren

Beim AshDec-Verfahren wird Klärschlammasche unter Zugabe von Alkaliadditiven wie Natriumsulfat oder Natriumcarbonat und getrocknetem Klärschlamm als Reduktionsmittel bei 850 bis 1.000°C in einem Drehrohrofen behandelt. Die Alkaliadditive reagieren mit den phosphathaltigen Komponenten der KSA und bilden $CaNaPO_4$, welches als sehr gut pflanzenverfügbare Verbindung bereits von den sogenannten Rhenania-Phosphaten bekannt ist. Die Zugabe der Alkalien muss überstöchiometrisch erfolgen, da diese auch mit anderen Komponenten der KSA reagieren [27]. Alternativ zu Natriumverbindungen können auch Kaliumverbindungen oder deren Mischungen im Prozess eingesetzt werden. Unter den reduzierenden Prozessbedingungen werden einige Schwermetalle wie Arsen, Blei, Cadmium, Quecksilber, Thallium und Zink teilweise

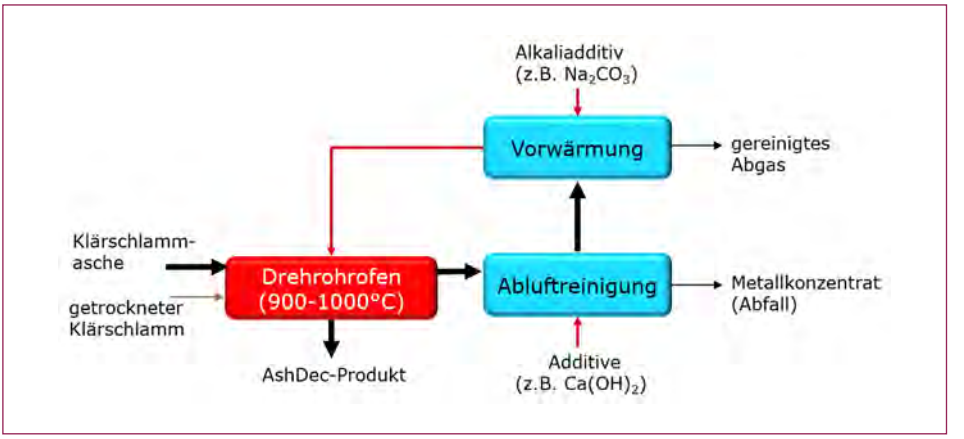


Bild 7: Schematische Darstellung des AshDec-Verfahrens (nach [15])

verdampft und in der Abluftreinigung abgeschieden. Somit wird der Hauptmassestrom durch das Verfahren in einen Düngemittelausgangsstoff überführt, während nur ein sehr kleiner Massenstrom von etwa 3 % der behandelten KSA zu entsorgen ist (eine Rückgewinnung von Metallen aus diesem Konzentrat scheint derzeit nicht wirtschaftlich zu sein). Das AshDec Verfahren wurde bisher nicht großtechnisch umgesetzt, es wurden jedoch Demonstrationsversuche erfolgreich durchgeführt [10]. Weitere Informationen zum Verfahren sind in diesem Buch zu finden [9].

2. Zusammenfassende Betrachtung

Es wurden in den vergangenen Jahren viele verschiedene Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphat aus dem Abwasserstrom und seinen Folgeprodukten Klärschlamm und Klärschlammasche entwickelt (vgl. Tabelle 2). Aus naheliegenden Gründen wurden zunächst großtechnische Anlagen realisiert, die in die Kläranlage integriert sind und dort betriebliche Vorteile mitbringen. Dies ist der Fall auf Kläranlagenstandorten, die nach dem Prinzip der vermehrten biologischen Phosphorelimination arbeiten. Die Anwendung der gezielten Fällung und Separation des in der konventionellen Faulung rückgelösten Phosphats führt allerdings nur zu recht geringen Rückgewinnungsgraden von 5 bis 15 % und zu Restgehalten > 20 g P/kg TR im Klärschlamm. Auch die Verfahren zur Steigerung der Phosphorrücklösung in der Faulung durch verschiedene Methoden der chemischen und thermischen Hydrolyse und Desintegration erreichen in der Regel nicht die Vorgaben der neuen Klärschlammverordnung. Erschwerend kommt für diese Verfahren hinzu, dass neben dem herausgelösten Phosphat auch der Anteil an Biomasse durch die intensivierte Faulung abnimmt und somit die P-Konzentration im gefaulten Klärschlamm nicht gemäß des P-Entzugs abnimmt. Es kommen also integriert auf Kläranlagenstandorten nur wenige Verfahren in Frage, die den Vorgaben der P-Rückgewinnungspflicht nach der neuen Klärschlammverordnung gerecht werden. Für Bio-P Kläranlagen kann zukünftig möglicherweise das Ziel durch eine vorgeschaltete saure Faulung und/oder weitere Maßnahmen der Hydrolyse und Desintegration erreicht werden. Die Mehrheit der deutschen Kläranlagen wird jedoch mit einer chemischen P-Fällung betrieben. Für diese Anlagen ist eine ausreichend hohe P-Rückgewinnung aus dem Klärschlamm nur durch den Einsatz zusätzlich zugeführter anorganischer Säuren wie Schwefelsäure oder durch einen Aufschluss mit flüssigem Kohlendioxid zu erzielen. Es wird angenommen, dass sich mit diesen Verfahren mehr als 50 % der Zulauffracht einer Kläranlage sicher zurückgewinnen lassen. Der Aufschluss von Klärschlamm mit Schwefelsäure geht aber mit vergleichsweise hohen Umweltwirkungen sowie mit höheren Kosten im Vergleich zu anderen P-Rückgewinnungsverfahren einher [19, 15, 5].

Ein sehr hohes Potential der P-Rückgewinnung ist bei allen Verfahren gegeben, die als Rohstoff die Asche aus der Monoverbrennung verwerten. Der Aufschluss mit anorganischen Säuren ermöglicht die sichere P-Rückgewinnung von mehr als 80 % des Kläranlagenzulaufs. Die Verfahren sind zum Teil großtechnisch umgesetzt oder es befinden sich großtechnische Anlagen im Bau. Auch thermochemische Verfahren wurden entwickelt und deren Einsatzbereitschaft im großtechnischen Maßstab erfolgreich demonstriert.

Die Ergebnisse von Lebenszyklusanalysen haben gezeigt, dass viele der entwickelten P-Rückgewinnungsverfahren tatsächlich zu Umweltentlastungen führen [24, 5]. Die Kosten der Einführung einer P-Rückgewinnung liegen für die teuersten Technologien bei 10 EUR pro Einwohner und Jahr, für einige Verfahren aber auch lediglich bei etwa 1 bis 3 EUR pro Einwohner und Jahr [19, 5]. Damit sind die Voraussetzungen für die technische und ökonomische Umsetzbarkeit der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser in Deutschland gegeben.

Tabelle 2: Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm (KS) und Klärschlammasche (KSA)

Verfahren		Produkte	Entwicklungsstand	Voraussetzung	Rückgewinnung* %	Literatur
Auf Kläranlage integrierte Verfahren (P-Rückgewinnung aus KS)						
AirPrex	ohne forcierte Rücklösung, Fällung im Schlamm	Struvit	Großtechnik	Bio-P Kläranlage	5-15	[15, 20]
Lysogest	Hydrolyse, Fällung im Schlamm	Struvit	Großtechnik	Bio-P Kläranlage	5-15	[15]
Pearl, NuReSys, Phospaq	Fällung im Zentrat	Struvit	Großtechnik	Bio-P Kläranlage	~ 15	[15]
Wasstrip	Hydrolyse, Fällung im Zentrat	Struvit	Großtechnik	Bio-P Kläranlage	~ 30	[15]
Haarlslev	Hydrolyse, Fällung im Zentrat	Struvit	Pilotanlage, Großtechnik in Bau	Bio-P Kläranlage	~ 22	[15]
CalPrex	saure Faulung, Fällung im Zentrat mit $CaCl_2$	Brushit	Pilotanlage	Bio-P Kläranlage	> 50 techn. möglich	[15, 20]
Stuttgarter Verfahren	KS-Aufschluss mit H_2SO_4	Struvit	Pilotanlage	keine	> 50 techn. möglich	[15, 28]
ExtraPhos	KS-Aufschluss mit CO_2 im Druckreaktor	Brushit	Pilotanlage	keine	> 50 techn. möglich	[25]
P-Rückgewinnung aus KSA und alternative thermische Verfahren						
Mephrec	Schmelzvergasung von KS/KSA	P-Schlacke	Pilotanlage	keine	keine Angabe	[6]
EuPhoRe	thermische Behandlung (ox./red.) von KS im Drehrohrofen unter Zufuhr von Cl-Trägern	P-haltige Asche	Pilotanlage, großtechnische Versuche	keine	> 80	[13]
RecoPhos (InduCarb)	induktiv beheizte Schmelzvergasung von KSA	elementarer Phosphor oder H_3PO_4	Pilotanlage	Monoverbrennung	keine Angabe	[26]

Tabelle 2: Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm (KS) und Klärschlammasche (KSA) (Fortsetzung)

Verfahren		Produkte	Entwicklungsstand	Voraussetzung	Rückgewinnung* %	Literatur
SeraPlant	Aufschluss KSA mit H_3PO_4, keine Separation von Störstoffen	Aufgeschlossene KSA	Pilotanlage	Monoverbrennung, Aschen mit geringen Schadstoffgehalten.	> 80	[30]
konv. Düngerproduktion	saurer Aufschluss von KSA zusammen mit Rohphosphat, keine Separation von Störstoffen	Aufgeschlossene KSA	Versuche Großtechnik	Monoverbrennung, *Premiumaschen* mit geringen Fe- und Al-Gehalten	> 80	[15, 18]
PASCH-Verfahren der RWTH Aachen	saurer Aufschluss von KSA mit HCl, Separation mit Solventextraktion	Calciumphosphate	Pilotanlage	Monoverbrennung	> 80	[4]
EcoPhos	saurer Aufschluss von KSA mit H_3PO_4, Separation mit selektiven Ionenaustauschern	technische H_3PO_4 (75%ig), Fe-/Al-Salze, Ca-/Mg-Salze	Pilotanlage	Monoverbrennung	> 80	[3]
TetraPhos	saurer Aufschluss mit H_3PO_4, Separation mit Fällung und Ionenaustauschern	technische H_3PO_4 (75%ig), Gips, Fe-/Al-Salze	Pilotanlage, Großtechnik in Bau	Monoverbrennung	> 80	[23]
PARFORCE	saurer Aufschluss von KSA mit HCl oder HNO_3, Separation mit Elektrodialyse und Solventextraktion	technische H_3PO_4 (75%ig), Fe-/Al-Salze, Ca-/Mg-Salze	Pilotanlage	Monoverbrennung	> 80	[1]
Ash2Phos	saurer Aufschluss von KSA mit HCl oder H_2SO_4, Separation durch Fällungs- und Lösungsvorgänge	Ca-Phosphate, Ammoniumphosphate, H_3PO_4 (75%ig), Fe-/Al-Salze, Ca-/Mg-Salze	Pilotanlage	Monoverbrennung	> 80	[11]
AshDec	thermochemische Behandlung von KSA mit Alkaliverbindungen im Drehrohrofen	thermisch aufgeschlossene KSA mit Ca-Alkali-Phosphaten als P-Komponente	Pilotanlage	Monoverbrennung	> 80	[9, 10]

* Grad der P-Rückgewinnung bezogen auf Kläranlagenzulauf

3. Literatur

[1] Bertau, M.: Phosphatrecycling – Königsweg zu einer nachhaltigen Phosphorversorgung. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[2] Buttmann, M.: TerraNova®Ultra – Verfahren zur Klärschlammtrocknung mit Phosphorrückgewinnung. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[3] de Ruiter, R.: Der Ecophos®-Prozess. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[4] Doetsch, P., Pinnekamp, J., Rath, W., Grömping, M.: Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm. Abschlussbericht BMBF-Projekt FKZ 02WA0793, FKZ 02WA0794, FKZ 02WA0795, Aachen, Mai 2010.

[5] Egle, L., Zoboli, O., Amann, A., Krampe, J., Rechberger, H., Zessner, M.: Comparison of technologies for phopshorus recovery – identification of an ideal solution?. Chapter 31 in Phosphorus: Polluter and Resource of the Future, IWA Publishing, Edited by C. Schaum, London, 2018

[6] Hagspiel, B.: Regenerative Phosphor-Schmelzkonversion von Klärschlamm der Region Nürnberg. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[7] Hanßen, H., Lebek, M., Rak, A., Schurig, H.: Phosphorrecycling aus Klärschlammasche in Hamburg. Korrespondenz Abwasser, Abfall · 2016 (63) · Nr. 10

[8] Heinzmann, B, Lengemann, A.: Vom Betriebsproblem zum marktfähigen Produkt Berliner Pflanze, P – Rückgewinnung in der Kläranlage Waßmannsdorf. Vortrag Workshop P*hosphor für die Landwirtschaft, Strategien für eine endliche Ressource*. 11. Juni 2014, Potsdam-Bornim, Internetzugriff am 24.08.2018: https://www.atb-potsdam.de/fileadmin/docs/Temporaer/2014_Phospor/Heinzmann.pdf

[9] Herzel, H.: Herstellung neuer Düngemittelausgangsstoffe durch thermochemische Behandlung von Klärschlammaschen. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[10] Herzel, H., Krüger, O., Hermann, L., Adam, C.: Sewage sludge ash — A promising secondary phosphorus source for fertilizer production. In: Science of the Total Environment. 2016. 542, S. 1136–1143.

[11] Kabbe, C.: Ash2®Phos – Saubere kommerzielle Phosphatprodukte aus Klärschlammasche. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[12] Kabbe, C. und Kraus, F.: P-recovery: from evolution to revolution. In: Fertilizer International 479, July-August 2017

[13] Klose, S.: Thermo-chemische Klärschlammbehandlung Die Synergie mit Kraftwerken • Das EuPhoRe®-Verfahren. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[14] Kratz, S.: Bewertung der agronomischen Effizienz von P-Rezyklaten. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[15] Kraus, F., Zamzow, M., Conzelmann, L., Remy, C., Kleyböcker, A., Seis, W., Miehe, U., Hermann, L., Hermann, R., Kabbe, C., 2018. Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittelproduktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung (noch unveröffentlicht). Kompetenzzentrum Wasser gGmbH, Proman Management GmbH, Umweltbundesamt.

[16] Krüger, O., Adam, C.: Recovery potential of German sewage sludge ash. In: Waste Management 45, 2015, 400-406

[17] Krüger, O., Grabner, A., Adam, C.: Complete Survey of German Sewage Sludge Ash. In: Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 11811-11818

[18] Langeveld, K.: Marktchance für P-Recyclingprodukte. In: Tagungsband 30. Aachener Kolloquium für Abfall- und Ressourcenwirtschaft – Klärschlammentsorgung und Phopshorrecycling, 23.11.2017, Aachen

[19] Nättorp, A., Remmen, K.: Report on LCC of European P recovery processes. Deliverable D10.1 of the European P-REX project (Grant Agreement No. 308645). 11.09.2015. available at: http://doi.org/10.5281/zenodo.242550

[20] Ortwein, B.: Phosphorrückgewinnung – Geeignete Verfahren hinsichtlich der neuen Anforderungen. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018, S. x-y

[21] Peplinski B, Adam C, Michaelis M, Kley G, Emmerling F, Simon FG (2009) Reaction sequences in the thermo-chemical treatment of sewage sludge ashes revealed by X-ray powder diffraction - A contribution to the European project SUSAN. Zeitschrift für Kristallographie 30: 459-464

[22] Quicker, P. und Noel, Y.: Sachstand zu den alternativen Verfahren für die thermische Entsorgung von Abfällen. UBA Texte 17/2017

[23] Rak, A.: Das REMONDIS TetraPhos®-Verfahren. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[24] Remy, C.: Life Cycle Assessment of selected processes for P recovery from sewage sludge, sludge liquor, or ash. Deliverable D9.2 of the European P-REX project (Grant Agreement No. 308645). 11.09.2015. available at: http://doi.org/10.5281/zenodo.242550

[25] Schnee, R.: Das ExtraPhos®-Verfahren zur optimalen Klärschlammverwertung. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[26] Schönberg, A., Samiei, K., Raupenstrauch, H.: Der RecoPhos-Prozess – Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft. Ausgabe 11-12/2014

[27] Stemann, J., Peplinski, B., Adam, C.: Thermochemical treatment of sewage sludge ash with sodium salt additives for phosphorus fertilizer production - analysis of underlying chemical reactions. In: Waste Management 45, 2015, S. 385-390

[28] Turek, R.: Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm mit dem MSE-Verfahren – Betriebsergebnisse aus Großversuchen. In: Holm, O.; Thomé-Kozmiensky, E.; Quicker, P.; Kopp-Assenmacher, S. (Hrsg.): Verwertung von Klärschlamm. Neuruppin: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2018.

[29] Vodegel, S., Müller, F.: DBU-Grundsatzstudie: Technologiebewertung thermo-chemischer Konversionsverfahren von Klärschlamm als Alternative zur Verbrennung unter besonderer Berücksichtigung der Potenziale zur Nährstoffrückgewinnung. Abschlussbericht 2017

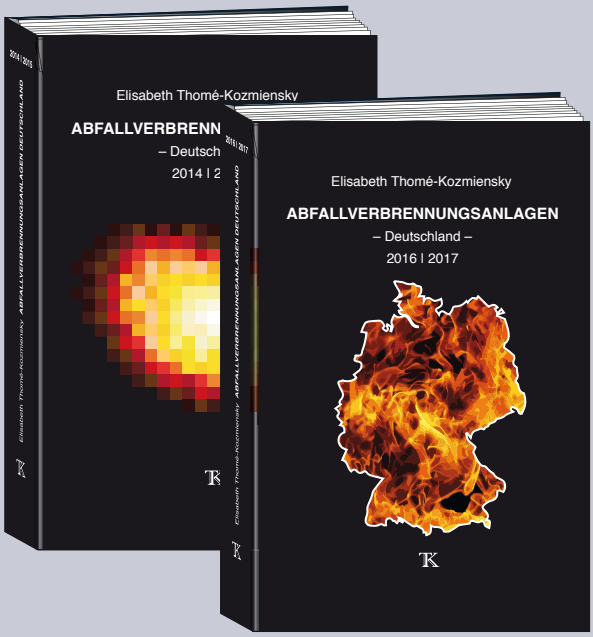
[30] https://www.dbu.de/projekt_33767_db_2409.html. DBU-Projekt Aktenzeichen 33767/01 *Effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Überführung von Klärschlammaschen in Hochleistungsdünger*. Abschlussbericht noch nicht verfügbar.

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Christian Adam
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereichsleiter Thermochemische Reststoffbehandlung
und Wertstoffrückgewinnung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin, Deutschland
+49 30 8104 5670
christian.adam@bam.de

Foto: Production Perig / fotolia.com
EU-Recycling
Das Fachmagazin für den europäischen Recyclingmarkt
w³.eu-recycling.com
RecyclingPortal
Das Fachportal für Abfall, Entsorgung, Recycling, Kreislaufwirtschaft und Märkte
w³.recyclingportal.eu
GLOBAL RECYCLING
The Magazine for Business Opportunities & International Markets
w³. global-recycling.info
MSV Mediaservice & Verlag GmbH • info@msvgmbh.eu • Fon: +49 (0) 81 41 / 53 00 19 • www.msvgmbh.eu

Abfallverbrennungsanlagen
– Deutschland –



2014 | 2015
ISBN: 978-3-944310-26-8
Hardcover: 581 Seiten,
mit farbigen Abbildungen
Preis: **45,00 EUR**

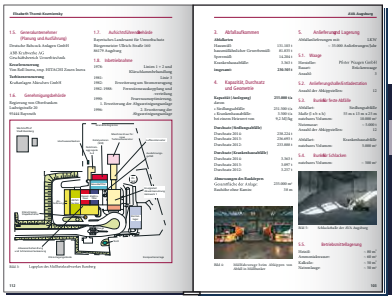
2016 | 2017
ISBN: 978-3-944310-38-1
Hardcover: 407 Seiten,
mit farbigen Abbildungen
Preis: **68,00 EUR**

Herausgeber: Elisabeth Thomé-Kozmiensky

In der aktuellen Ausgabe 2016 | 2017 wird die Dokumentation deutscher Abfallverbrennungsanlagen fortgeschrieben.
Zusammen mit dem ersten Band liegen uns nun zwei Werke vor, die sich gut ergänzen. Für den Leser ergibt sich bei Durchsicht der Bücher ein guter Überblick über den aktuellen deutschen Anlagenpark mit umfassenden Angaben zu Technik und Umweltauswirkungen der thermischen Behandlungsanlagen.
Neue Anlagen sind hinzugekommen – insbesondere sind nun auch Ersatzbrennstoffkraftwerke dokumentiert – die übrigen Anlagendaten sind aktualisiert worden. Alle publizierten Informationen wurden von den Betreibern geprüft und freigegeben.
Im aktuellen Buch werden insgesamt 41 Anlagen dargestellt, davon:

- 33 Siedlungsabfallverbrennungsanlagen
- 7 Ersatzbrennstoffkraftwerke
- 1 Sonderabfallverbrennungsanlage.

Die Veröffentlichungen sind als Zwischenbericht zu verstehen, die Arbeiten werden weitergeführt.



Bestellen Sie direkt beim TK Verlag oder unter www.vivis.de

TK Verlag GmbH
Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar

Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher (Hrsg.):

Verwertung von Klärschlamm

ISBN 978-3-944310-43-5 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Olaf Holm
Alle Rechte vorbehalten

Verlag:	Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018
Redaktion und Lektorat:	Dr.-Ing. Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout:	Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter, Sarah Pietsch, Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck:	Beltz Grafische Betriebe GmbH, Bad Langensalza

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.