

Phosphorrückgewinnung bei der kommunalen Abwasserreinigung



gefördert durch das



**Ministerium für
Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen**

-Kurzbericht-

Wissenschaftlicher Leiter: Prof. Dr.-Ing. M. Lohse

Bearbeiter: Dipl.-Ing. M. Gieske
Dr.-Ing. G. Becker
Dipl.-Ing. T. Böning

März 2005

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1	Einleitung 4
2	Zielsetzung 6
3	Versuchsaufbau 6
4	Ergebnisse 8
5	Literaturverzeichnis 13

1 Einleitung

Phosphor ist ein Nährstoff, der im kommunalen Klärschlamm in Konzentrationen von 1 bis 5 % der Trockensubstanz vorkommen kann. Nach WERNER (zit. in LOLL et al., 2001) werden die Rohphosphatvorräte in der Welt nur noch etwa 30 Jahre reichen. Der wirtschaftliche Abbau von Phosphorgesteinen wird zudem erheblich erschwert werden. Probleme bereiten der ansteigende Grad an Verunreinigungen in den Erzen, z. B. an Cadmium oder anderen Schwermetallen [CORNEL, 2002] und steigende Gewinnungskosten aufgrund niedrigerer P_2O_5 -Gehalte in den zudem tiefer liegenden Gesteinen. Mit dem bundesweit im Klärschlamm anfallenden Phosphor (2,7 Mio. t TS Klärschlamm mit etwa 2 % P, d. h. jährlich etwa 54.000 t P) könnten rund 30 % des jährlichen P-Mineraldüngers ersetzt werden (LOLL et al., 2001). Dementsprechend fordert das Umweltbundesamt (2001), die Rückgewinnung von schadstofffreiem Phosphor als Düngemittel aus Klärschlamm und Abwasser zu forcieren.

Im Zuge der sich derzeit in der Diskussion befindlichen Anpassung von Bodenschutz-, Düngemittel- und Abfallrecht ist eine Verschärfung der Anforderungen an eine landwirtschaftliche, landbauliche sowie landschaftsbauliche Klärschlammverwertung zu erwarten. Esch und Loll [2001] gehen davon aus, dass ab 2002 lediglich 30 % der anfallenden Klärschlämme stofflich verwertet werden. Zukünftig wird Klärschlamm verstärkt der thermischen Entsorgung zugeführt werden.

Somit wird der Phosphorkreislauf unterbrochen und eine große Menge an Phosphor dem System entzogen. Da dieser Verlust ausgeglichen werden muss und eine Versorgung der Landwirtschaft durch Mineraldünger in absehbarer Zeit zunehmend unwirtschaftlicher wird, liegt die Betrachtung einer P-Rückgewinnung auf Abwasserreinigungsanlagen (ARA) nahe.

Der Phosphor wird bei der biologischen Abwasserreinigung im Wesentlichen über den Primär- und den Überschussschlamm dem Abwasserstrom entnommen. In der nachfolgenden Abbildung sind die Phosphorströme für übliche Überschuss- zu Primärschlammverhältnisse von 0,6 bis 1,3 und Phosphorgehalte im Überschussschlamm von 25 bis 35 mg/g TS (üblicher Wert für Anlagen mit biologischer Phosphorelimination) dargestellt.

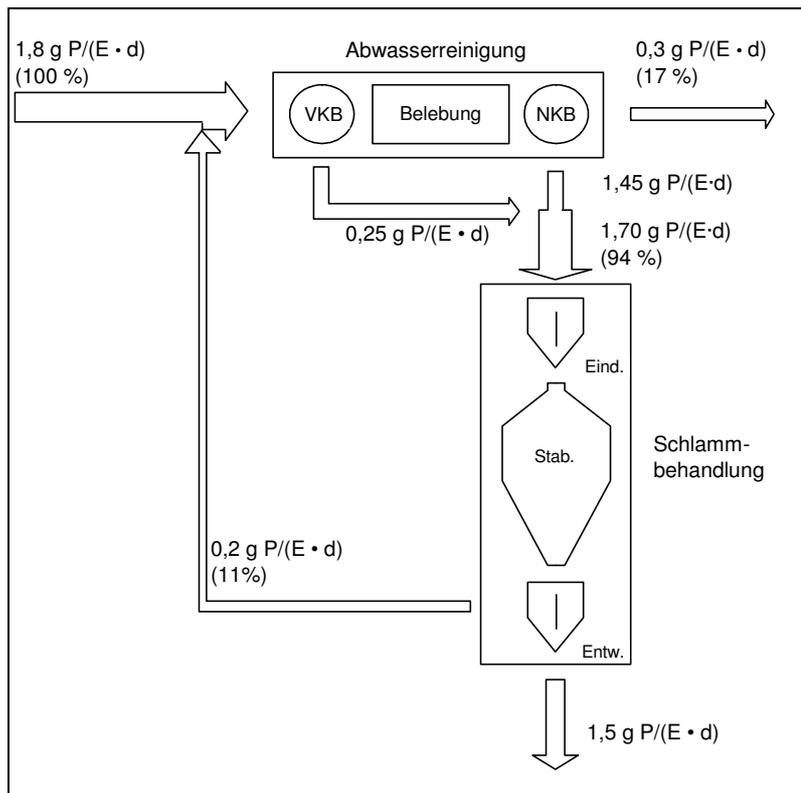


Abb. 1: Schematische Darstellung der wesentlichen Phosphorströme bei Anlagen mit biologischer P-Elimination (Durchschnittswerte) (verändert nach JARDIN, 1995)

Für die Rückgewinnung von Phosphor bei der kommunalen Abwasserbehandlung bieten sich grundsätzlich drei Möglichkeiten an:

- Entnahme von Phosphor aus dem Abwasser- bzw. Rücklaufschlammstrom,
- Entzug von Phosphor aus dem Klärschlamm,
- Rückgewinnung des Phosphors aus der bei der Klärschlammverbrennung entstehenden Asche.

Insbesondere für kleinere kommunale Abwasserreinigungsanlagen erscheint es sinnvoll, eine Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm anzustreben, da abwasserseitig relativ große Volumenströme mit kleinen P-Konzentrationen, schlammseitig jedoch relativ kleine Schlammmengen mit wesentlich höheren Konzentrationen vorliegen. Weiterhin ist eine Rückgewinnung aus der Asche oft nicht möglich, da der Klärschlamm i. d. R. nicht in einer Klärschlamm-Monoverbrennung entsorgt wird.

In dem im vorliegenden Kurzbericht dargestellten Forschungsvorhaben wurde daher die **Phosphorrückgewinnung aus der Schlammphase**, insbesondere aus dem Überschussschlamm, untersucht.

2 Zielsetzung

Im Hinblick auf eine Phosphorrückgewinnung soll eine gezielte Rücklösung des im Schlamm gebundenen Phosphors und damit eine Aufkonzentrierung des Phosphatgehaltes im Schlammwasser erreicht werden. Der in Lösung gebrachte Phosphor kann anschließend durch Fällung gewonnen werden, um ihn als Düngemittel und für Industriezwecke einzusetzen.

Für die Rücklösung wurden zwei Verfahrensansätze geprüft:

- gezielte Hydrolyse der Polyphosphate aus dem Bio-P-Prozess
- Zellaufschluss mittels Ultraschall.

Die Erarbeitung ist in folgenden Projektstufen vorgesehen:

1. Untersuchungen an halbtechnischer Anlage (hier behandelt),
2. Untersuchungen an Container-Anlage (im Anschluss an Stufe 1),
3. Großtechnische Umsetzung (im Anschluss an Stufe 2).

In der hier dargestellten ersten Projektstufe wurde die Effektivität beider Verfahren unter verschiedenen Randbedingungen und in Abhängigkeit unterschiedlicher Einflussfaktoren untersucht. Darüber hinaus wurden Abschätzungen der Auswirkungen auf den Reinigungsprozess, das Entwässerungsverhalten und die Schlammeigenschaften sowie der Kosten vorgenommen.

Die Verfahrensstufe zur Fällung des rückgelösten Phosphates sowie die Auswirkungen auf das Faulverhalten waren nicht Gegenstand des Versuchsprogramms. Diese Aspekte sind für die zweite Projektstufe vorgesehen.

3 Versuchsaufbau

Die Untersuchungen wurden im halbtechnischen Maßstab über einen Zeitraum von zwölf Monaten am Standort einer kommunalen ARA durchgeführt. Da die zu testenden Verfahren i. W. auf den in den Zellen vorliegenden Phosphor ausgerichtet sind, bei Bio-P-Anlagen aber in der Praxis i. d. R. zusätzlich eine Simultanfällung praktiziert wird, wurden bei den Versuchen Schlämme aus zwei unterschiedlichen Abwasserreinigungsanlagen (eine ARA mit und eine ARA ohne Simultanfällung) eingesetzt.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen und die jeweils berücksichtigten Einflussgrößen.

Tab. 1: Überblick über die durchgeführten Versuche

Untersuchungen:	Einflüsse:
biologische Rücklösung	Verweilzeit
	Temperatur
	Substratzugabe
	TS-Gehalt
	Simultanfällung
Ultraschall- desintegration	Beschallungsdauer
	Intensität
	TS-Gehalt
	Simultanfällung
Verfahrens- kombinationen	Biologische Rücklösung vor Desintegration
	Desintegration vor biologischer Rücklösung
	Desintegration und biologische Rücklösung im Kreislaufbetrieb

Für die biologische Rücklösung wurden zwei beheizbare, mit einem Rührwerk ausgestattete Reaktoren aus nichtrostendem Stahl (Fassungsvermögen 120 Liter) als Rücklösereaktoren eingesetzt. Der Überschussschlamm wurde jeweils über die Verweildauer von etwa 1 Woche unter anaeroben Bedingungen (ohne Durchmischung) gehalten und die induzierte Rücklösung über den zeitlichen Verlauf ermittelt. Vor jeder Probenahme wurde der Reaktorinhalt durchmischt.

Für die Versuche zur Ultraschall-desintegration wurde ein Aggregat der Firma Hielscher (UIP 2000) eingesetzt. Der Schallwandler hat eine Leistung von 2.000 W. Eine Leistungsregelung kann über die Amplitudenmodulation im Bereich von 50 bis 100 % erfolgen. Die Frequenz der eingesetzten Desintegration liegt bei 20 kHz, wodurch besonders starke Kavitationen hervorgerufen werden können.

Neben der getrennten Betrachtung der beiden Verfahren wurde als erweitertes Verfahrenskonzept zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm eine Kombination aus anaerober Phosphor-Rücklösung in Verbindung mit kurzzeitiger Desintegration untersucht.

4 Ergebnisse

Der Erfolg der Behandlung im Hinblick auf eine möglichst umfangreiche P-Rückgewinnung wurde an Hand der Konzentration an gelöstem Phosphat ($P_{\text{gel.}}$) sowie dem P-Rückgewinnungspotential ($P_{\text{gel.}}$ [%] von $P_{\text{ges.}}$) im Überschussschlamm ermittelt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der mit den verschiedenen Verfahren ermittelten Rückgewinnungspotentiale zusammengefasst. Die dargestellten Phosphorrückgewinnungspotentiale beziehen sich dabei auf den in der gelösten Probe vorliegenden Gesamtphosphor. Durch eine anschließende, zur Rückgewinnung des Phosphors notwendige Fällungsstufe (z. B. MAP-Fällung) wird je nach Menge des eingesetzten Fällmittels ein Wirkungsgrad von ca. 70 % erreicht. Die in der Praxis tatsächlich erreichbare Phosphorrückgewinnung wird somit, abhängig von den eingesetzten Fällmitteln und Fällmittelmengen, um etwa 30 % niedriger als die dargestellten Rückgewinnungspotentiale liegen. Untersuchungen insbesondere zur Nachfällung mit alternativen Fällmitteln werden derzeit im Rahmen des vom MUNLV NRW geförderten F+E-Vorhabens „Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“ am ISA der RWTH Aachen durchgeführt.

Eine direkte Gegenüberstellung aller untersuchten Verfahren zur P-Rückgewinnung ist Abb. 2 zu entnehmen.

Bei der **biologischen Rücklösung** von Überschussschlamm (ÜSS) wurde ein Anstieg der $P_{\text{gel.}}$ -Konzentration mit einem Sättigungsverlauf ermittelt. Der maximale Phosphatgehalt wurde i. d. R. nach einer Verweilzeit von etwa vier Tagen erreicht.

Bezüglich der Temperatur wurde festgestellt, dass bei mesophilen Verhältnissen teilweise ein schnellerer Umsatz des in den Zellen gespeicherten Phosphors, in einigen Fällen auch eine gesteigerte spezifische Phosphat-Rückgewinnung erfolgte.

Durch eine Zugabe von Primärschlamm als Substrat konnte eine Steigerung der TS-spezifischen Rücklösung (bezogen auf den TS-Gehalt des ÜSS) und damit auch der P-Rückgewinnung bewirkt werden. Weiterhin wurde ein geringfügig schnellerer Umsatz des in den Zellen des ÜSS eingelagerten Phosphates festgestellt.

Eine Erhöhung des TS-Gehaltes (ausgehend von einem ÜSS-TS-Gehalt von 0.5 %) bewirkte zwar eine deutliche Steigerung der absoluten Phosphat-Konzentration, die TS-spezifische Rücklösung und das Phosphat-Rückgewinnungspotential waren jedoch geringer.

Bereits durch die Zugabe von geringen Fällmitteldosierungen in Form einer Simultanfällung wird eine P-Rückgewinnung durch biologische Rücklösung eingeschränkt.

Bei den Versuchen zur **Ultraschalldesintegration** von Überschussschlamm wurden in Abhängigkeit von der Beschallungsdauer CSB-Aufschlussgrade (A_{CSB}) von bis zu 50 % (bei sehr hohem Energieeintrag bis zu 80 %) erzielt.

Mit zunehmender Beschallungsdauer (Energieeintrag) wurde zunächst ein Anstieg der $P_{gel.}$ -Konzentrationen festgestellt; dieser flachte nach einer Beschallungsdauer von etwa 3 bis 5 Minuten ab. Die CSB-Werte (filtrierte Probe) stiegen nahezu linear an. Das unterschiedliche Rücklöseverhalten von Organik und Phosphat ist voraussichtlich auf im Abwasser vorhandene Natrium-, Calcium-, Eisen- und Aluminiumverbindungen zurückzuführen. Es ist zu vermuten, dass das bereits in Lösung gegangene Phosphat durch „natürliche“ Adsorptionsvorgänge sofort wieder chemisch gebunden wird und damit für eine anschließende Fällung nicht verfügbar ist.

Eine Abhängigkeit von der Amplitudenhöhe konnte eindeutig für den CSB-Wert (und damit den Aufschlussgrad) nachgewiesen werden. Ein Einfluss auf die $P_{gel.}$ -Konzentration wurde nur bei Schlämmen der ARA mit Simultanfällung festgestellt.

Durch eine Steigerung des TS-Gehaltes des ÜSS konnte kein energetisch effektiverer Einsatz des Ultraschalldesintegrators erreicht werden. Bei höherem Feststoffanteil wurden zwar höhere $P_{gel.}$ -Konzentrationen ermittelt, die TS-bezogene P-Freisetzung (und auch das P-Rückgewinnungspotential) war aber selbst bei gleichem TS-spezifischen Energieeintrag geringer.

Auch bei der Ultraschalldesintegration wirkte sich die Simultanfällung ungünstig in Form von niedrigeren Phosphat-Rückgewinnungspotentialen aus.

Im Vergleich zu der durch biologische Rücklösung erzielbaren Rückgewinnung lag das mit Ultraschall erzielte P-Rückgewinnungspotential deutlich niedriger. Eine Steigerung kann voraussichtlich durch die Reduzierung der im Abwasser enthaltenen Metallionen erzielt werden. Dies wäre jedoch u. U. mit aufwendigen Extraktionsvorgängen bzw. dem Einsatz von Ionentauschern verbunden.

Für die untersuchten **Verfahrenskombinationen** (vgl. Tab. 1) kann festgehalten werden, dass ausschließlich durch die Verfahrensanordnung einer Ultraschalldesintegration im Zulauf zu einem biologischen Rücklösebehälter eine Steigerung des Phosphor-Rückgewinnungspotentials erreicht werden konnte. Bei den beiden anderen Verfahrensvarianten wurde kein positiver Einfluss durch die Kombination festgestellt.

In Abb. 2 und 3 erfolgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die beiden betrachteten Abwasserreinigungsanlagen. Die Diagramme stellen die durch die unterschiedlichen Verfahrensstufen erreichbaren P-Rückgewinnungspotentiale direkt gegenüber.

Sie wurden mit den in den Versuchen jeweils maximal erreichbaren $P_{\text{gel.}}$ -Konzentrationen und den Massenströmen der jeweiligen ARA berechnet.

Bezogen auf den im ÜSS enthaltenen Phosphor-Gehalt entspricht das maximale Rückgewinnungspotential (nach Beschallung und Rücklösung) bei den betreffenden Anlagen einer Rücklösequote etwa:

- ARA ohne Simultanfällung: 48,5 % von $B_{D, P-\text{ÜSS}}$
- ARA mit Simultanfällung: 23,7 % von $B_{D, P-\text{ÜSS}}$

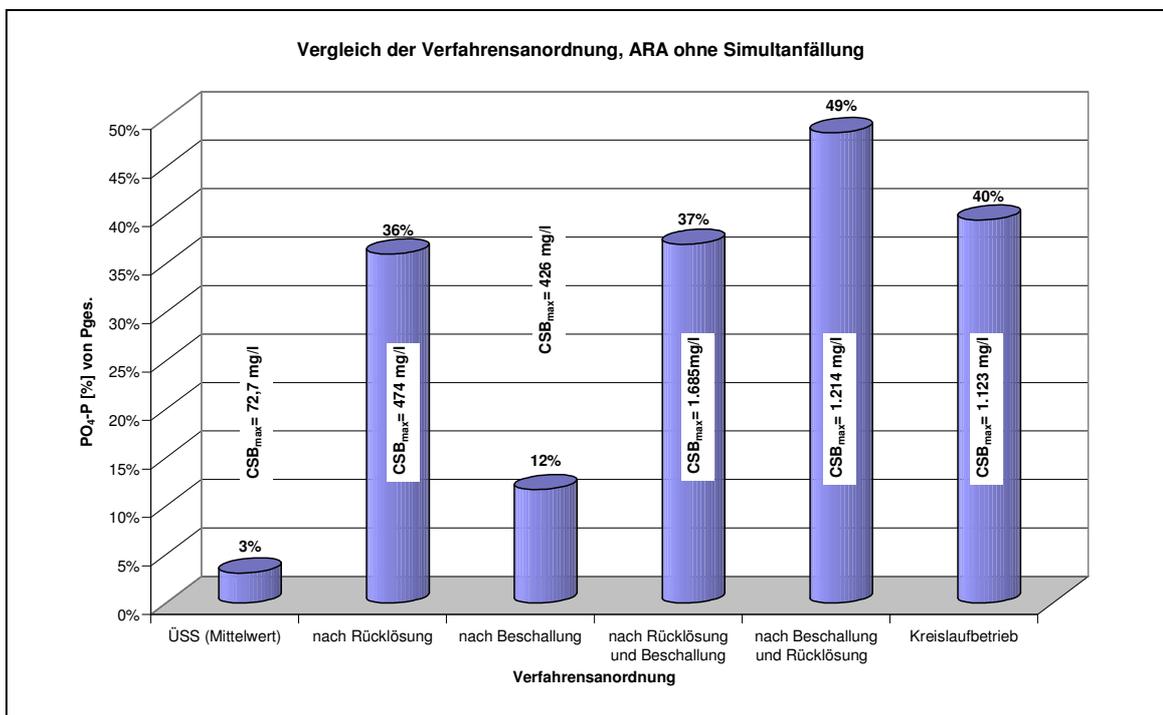


Abb. 2: P-Rückgewinnungspotential bei unterschiedlicher Verfahrensordnung (ARA ohne Simultanfällung)

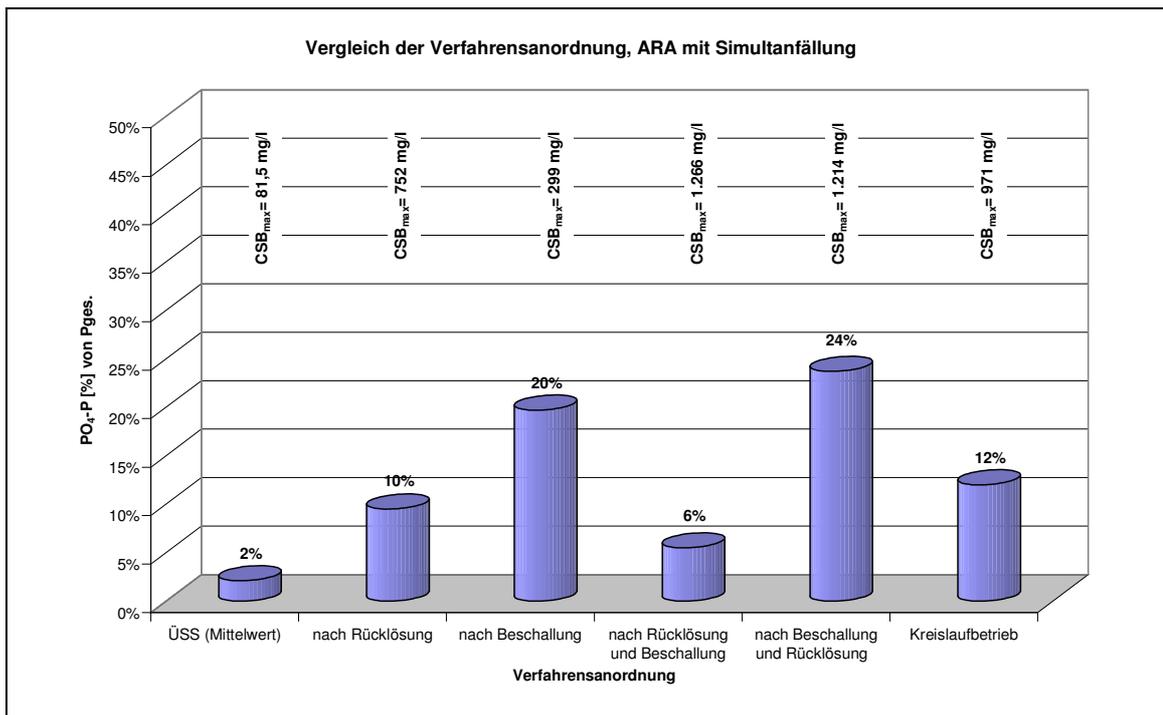


Abb. 3: P-Rückgewinnungspotential bei unterschiedlicher Verfahrensordnung (ARA mit Simultanfällung)

Fazit: Mit beiden untersuchten Verfahren lassen sich ausschließlich bei Bio-P-Anlagen **ohne** Simultanfällung relevante Phosphor-Rückgewinnungspotentiale erreichen. Je nach den örtlichen Gegebenheiten wäre eine Umstellung der Verfahrenstechnik der ARA durch Ergänzung einer Nachfällungsstufe erforderlich. Im Vergleich beider Verfahren war die Rückgewinnungsrate bei der biologischen Rücklösung höher als die mittels Desintegration.

Bei ARA'n mit ausschließlich biologischer P-Elimination konnte durch die Behandlung des ÜSS im Hauptstrom Phosphor von bis zu 60 % der Zulaufkraft für eine Rückgewinnung in Lösung gebracht werden. Hiervon können in einer Nachfällungsstufe i. d. R. etwa 70 % gefällt werden. Bei einer der Rücklösestufe nachgeschalteten maschinellen Eindickung des Überschussschlammes verbleiben ca. 10 % des Wassers in der Schlammphase, so dass insgesamt durch eine großtechnische Anlage zur P-Rückgewinnung voraussichtlich eine Rückgewinnungsrate von ca. 30 % in Bezug auf die Gesamtposphor-Zulaufkraft realisierbar wäre. Da durch eine Fällungsstufe z. T. auch partikuläre Stoffe (z. B. organische- und Stickstoffverbindungen) aus der Wasserphase mit abgetrennt werden, ist je nach Abwasserzusammensetzung und eingesetzten Fällungsmittel für den Einzelfall zu prüfen, ob eine genügende Pflanzenverfügbarkeit zur Verwertung in der Landwirtschaft bzw. ein genügender Reinheitsgrad zur anschließenden Verwertung in der Phosphorindustrie vorliegt.

Die zusätzlich zu Phosphor in Lösung gegangenen organischen und N-Verbindungen müssen im Hinblick auf eine mögliche Rückbelastung der Abwasserreinigungsanlage berücksichtigt werden. Ausgehend von den gelöst vorliegenden Konzentrationen und einer Voreindickung auf 5 % TS wurden für die Rückbelastungen aus dem Schlammwasser in Bezug auf die Zulaufmengen einer ARA für den CSB 13 bis 19 %, für N_{ges} 28 bis 44 % rechnerisch ermittelt.

Für eine Anlage zur P-Rückgewinnung ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die P-Fällung des phosphatreichen Schlammwassers exakt dosiert werden muss, um eine die P-Rückgewinnung beeinträchtigende Rückführung an überschüssigem Fällmittel in den Zulauf zu vermeiden.

Exemplarische Untersuchungen zu den Auswirkungen der Ultraschall-Desintegration auf die Schlammeigenschaften ergaben bei hohem Energieeintrag eine Verschlechterung des Absetzverhaltens sowie auch der Entwässerungseigenschaften.

Des Weiteren sind die Auswirkungen beider Verfahren auf das Faulverhalten (P-Reduzierung des Schlammes, Zellaufschluss bei der Desintegration) noch zu untersuchen.

Nach einer groben Kostenbetrachtung liegen die Kosten für eine Rückgewinnung von Phosphor mit den untersuchten Verfahren mit etwa 30 bis 35 €/kg (ausschließlich biologische Rücklösung) bzw. 85 bis 90 €/kg (mit vorheriger Desintegration) um das 100 bis 200-fache höher als die Kosten für die Gewinnung von Phosphor aus Phosphat-Erz (etwa 0,40 €/kg). Neben den dargestellten Kosten für Phosphorrückgewinnung fallen je nach erreichter Produktqualität und Verwertungsart ggf. zusätzlich Kosten für die Produktaufbereitung an. Eine Wirtschaftlichkeit der untersuchten Verfahren ist damit derzeit nicht gegeben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Preise für Phosphordünger künftig ansteigen werden. Aufgrund der hohen Kosten für eine Phosphorrückgewinnung kann eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens langfristig nur durch eine Änderung der politischen Rahmenbedingungen erreicht werden.

5 Literaturverzeichnis

- ATV-DVWK
Arbeitsgruppe AK 1.6 Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlamm-Integration, KA 03/2001
- Cornel, P.,
Schaum, C. Phosphor in der Umwelt – Eine Übersicht, in Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlamm-Asche, Schriftenreihe WAR, Band 147, Institut WAR, TU Darmstadt, 2002
- Esch, B.,
Loll, U. Aktuelle Klärschlamm-mengen und -qualitäten sowie Entsorgungswege in Deutschland, in: KA Wasserwirtschaft-Abwasser-Abfall, 11/ 2001