

Abschlussbericht zum Forschungsprojekt:

Einsatz der alkalischen Thermodruckhydrolyse (TDH) zur Gewinnung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) aus Faulschlamm

Datum: 2011-06-21
Az.: 107-89 570/2009-1#15



Berichtverfasser:
Abwasserbeseitigungsbetrieb
der Stadt Pirmasens
Schützenstraße 16
66953 Pirmasens

Dipl. Ing. (TU) Michael Maas
michaelmaas@pirmasens.de

Telefon: 06331/ 84-2465

Telefax: 06331/ 84-2462

in Kooperation mit dem

Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

Dipl. Chem. Dr. Thomas Fiehn

thomas.fiehn@pfi-biotechnology.de

Telefon: 06331 / 2490-844

Telefax: 06331 / 2490-888

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz in
Rheinland-Pfalz



Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Zielsetzung	3
2	Versuchsdurchführung zur Phosphorfreisetzung	4
2.1	Versuchsplanung	4
2.1.1	Phosphorlöslichkeit nach saurem Aufschluss	5
2.1.2	Phosphorlöslichkeit nach basischem Aufschluss	7
2.1.3	Phosphorlöslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	8
2.2	Rücklösung von Phosphor durch basischen Aufschluss	10
2.2.1	Laugemenge	10
2.2.2	Komplexierung.....	11
2.2.3	Temperaturabhängigkeit.....	12
2.3	Entwässerbarkeit und Rückbelastung.....	13
2.3.1	Entwässerbarkeit	13
2.3.2	Rückbelastung	14
2.4	Statische Gärtests	16
2.5	MAP-Fällungsversuche	17
2.6	Gesamtoptimierung der Aufschlussbedingungen.....	17
2.7	Großversuch zur biologischen Phosphoreliminierung	20
2.8	Großtechnische Versuche an der KA Blümeltal	21
3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	22
3.1	Investitionskosten.....	23
3.2	Szenarienauswahl	23
3.2.1	Szenario 1 – Geringer Chemikalieneinsatz bei Bio-P Schlamm.....	23
3.2.2	Szenario 2 – Reduzierter Chemikalieneinsatz bei „Normalschlamm“	23
3.2.3	Szenario 3 – maximale Phosphorrückgewinnung bei „Normalschlamm“	23
3.3	Einflussgrößen auf Betriebskosten	24
3.3.1	Aufschlusschemikalien.....	24
3.3.2	Neutralisationsmittel	24
3.3.3	Komplexbildner.....	24
3.3.4	Entwässerungsverhalten	25
3.3.5	CSB-Rückbelastung	25
3.3.6	Ammonium- und Phosphorrückbelastung.....	25
3.3.7	Energiebedarf	26
3.3.8	Fällmitteleinsatz in der Belebung.....	26
3.3.9	Düngermittelpreise	26
3.3.10	Produktcharakterisierung MAP	27
3.4	Stoffbilanzen	28
3.5	Phosphorrückgewinnungskosten.....	29
4	Zusammenfassung.....	31

1 Veranlassung und Zielsetzung

Die Phosphatrückgewinnung erlangt aufgrund der endlichen Ressourcen und den seit Jahren drastisch steigenden Weltmarktpreise für Phosphordünger, eine zunehmende Bedeutung. Seit einigen Jahren werden verstärkt Anstrengungen unternommen den Phosphor aus Klärschlamm zurückzugewinnen. Diese Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten werden fortlaufend von einer Arbeitsgruppe der Bundesländer diskutiert und bewertet. Aufgrund der langjährigen Erfahrung mit dem hydrothermalen Aufschluss (bis zu 140 °C) von Belebtschlamm an der Kläranlage Blümeltal in Pirmasens hat das rheinland-pfälzische Umweltministerium angeregt, dass in Pirmasens angewandte Verfahren in Hinblick auf die Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm zu modifizieren.

Durch das Vorhaben sollte zunächst ein Verfahrensansatz entwickelt werden, der es in absehbarer Zeit auf Kläranlagen ermöglicht, wirtschaftlich Phosphor aus Klärschlamm zu gewinnen, der aufgrund guter Pflanzenverfügbarkeit direkt als Düngermittel eingesetzt werden kann. Bei dieser Betrachtung stand eine neuartige Kombination aus Thermodruckhydrolyse (TDH) von Faulschlamm mit anschließender MAP-Fällung (Magnesiumammoniumphosphatfällung) im Fokus (siehe Abb. 1).

In einem zweiten Schritt sollte eine Pilotanlage zur MAP-Gewinnung aus Faulschlamm konzipiert und eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zum Betreib an der Kläranlage Blümeltal vorgenommen werden. Auf der Grundlage dieser Konzeption soll in einem weiteren Projekt die Pilotanlage an der Kläranlage Blümeltal in Pirmasens aufgebaut werden. Die verfahrenstechnische Optimierung der Pilotanlage soll durch Forschungsarbeiten der TU Kaiserslautern und des Prüf- und Forschungsinstitutes Pirmasens erfolgen. Eine Förderung der Pilotanlage und der begleitenden Forschungsaktivitäten durch Förderprogramme des Bundesumweltministeriums wird angestrebt.

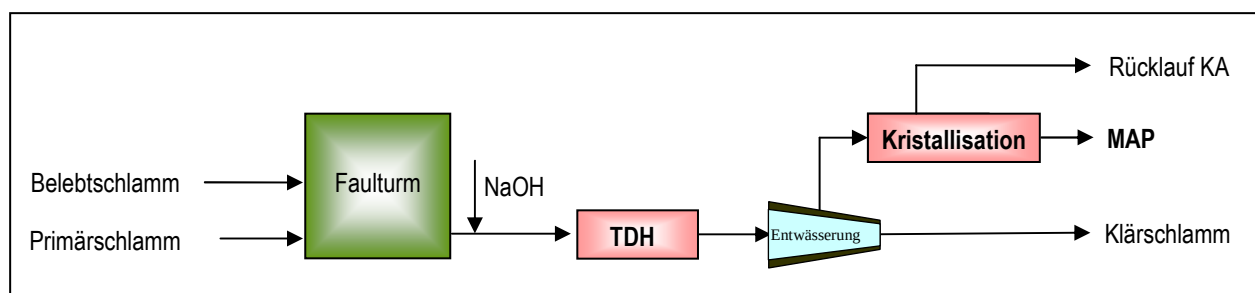


Abb. 1 Verfahrensansatz zur alkalischen TDH von Faulschlamm mit MAP-Kristallisation

2 Versuchsdurchführung zur Phosphorfreisetzung

2.1 Versuchsplanung

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass bei der Behandlung von Faulschlamm sowie einer Mischung aus Primär- und Belebtschlamm mit mäßiger Säure-/Basezugabe (Bereich pH 4-10) auch mittels Thermodruckhydrolyse nur geringe Mengen an Phosphat in Lösung gebracht werden konnten. Die P-Konzentration überstieg dabei nicht 150 mg/L, was z.B. bei einer Gesamtmenge von 39 g/kg TM im Faulschlamm nur einem gelösten Anteil von ca. 10 % entspricht. Sie ist zwar für eine Fällung als MAP ausreichend, da der unbehandelte Faulschlamm aber bereits 5-6 % an gelöstem P enthält ist die zusätzlich in Lösung gebrachte Menge nur gering.

In folgenden Versuchen sollte deshalb der pH-Wert weiter bis auf pH 2 gesenkt werden, um größere Mengen, darunter auch anorganisch gebundenen Phosphor zu lösen (Verfahren wie z.B. SEABORNE oder KEPRO arbeiten bei $\text{pH} < 3$). Als Säure diene in den nachfolgenden Versuchen Salpetersäure, da andere gebräuchliche Säuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure korrosiv sind bzw. zusätzlichen Schwefel in den Faulturm der Kläranlage eintragen.

Weitere Versuche sollten mit NaOH bei $\text{pH} > 10$ erfolgen. Dabei erfolgt im Basischen die Freisetzung von Ammoniak, wodurch die Rückbelastung der Anlage mit Ammonium erheblich verringert wird.

Zusätzlich zum Aufschluss mit Säure bzw. Base bei Raumtemperatur sollten die Schlämme mittels TDH bei 140 °C behandelt werden, um den Einfluss der hydrothermalen Behandlung in Verbindung mit einer Säure- bzw. Laugenzugabe zu untersuchen. Es sollte auch geklärt werden, ob nach dem Aufschluss die Fest-/ Flüssig-Trennung bei höheren Temperaturen (70 – 80 °C) die Abtrennung des gelösten Phosphats in der Flüssigphase verbessern kann.

Von den eingesetzten Schlämmen wurden pH, TS, oTS gemessen, sowie der Gehalt an gelöstem und Gesamt-P mittels ICP bestimmt. Nach der Behandlung wurden die pH-Werte kontrolliert und die Filtrate auf ihren P-Gehalt untersucht.

Darüber hinaus wurden bei bestimmten Versuchsansätzen auch die Kationen Calcium, Eisen, Magnesium, Zink und Aluminium bestimmt, die mit dem Phosphat chemisch reagieren und damit die MAP-Fällung beeinflussen können.

2.1.1 Phosphorlöslichkeit nach saurem Aufschluss

Faulschlamm der KA Blümeltal wurde mit HNO_3 65% auf die pH-Werte 2, 2,5 und 3 eingestellt. Die Ansätze wurden jeweils halbiert, und die eine Hälfte im Autoklaven für 45 Minuten auf 135 °C erhitzt. Ca. 4 h nach der Säurezugabe wurde der Schlamm bei noch 70 °C heiß abfiltriert. Die zweite Hälfte der Schlämme wurde bei Raumtemperatur belassen und zeitgleich filtriert. Als Referenz diente Faulschlamm ohne Säurezugabe, der unter identischen Bedingungen behandelt und aufgearbeitet wurde.

Aufschlussversuch	Phosphor, gelöst in mg/L	% ges-P in Lösung
Faulschlamm (FS)		
TDH bei 135 °C		
FS ohne pH-Korrektur	161	9,7%
FS pH 3	158	9,5%
FS pH 2,5	168	10,1%
FS pH 2	724	43,4%
Raumtemperatur		
FS ohne pH-Korrektur	84	5,1%
FS pH 3	302	18,1%
FS pH 2,5	317	19,0%
FS pH 2	1288	77,3%

Wie in der Tabelle ersichtlich, hat der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Menge an gelöstem Phosphor. Dabei ist insbesondere zu beachten, dass die Werte für pH 3 und pH 2,5 fast identisch sind, aber die weitere Absenkung auf pH 2 eine deutliche Verbesserung bedeutet. Dies ist sowohl für die Schlämme bei Raumtemperatur als auch für die TDH-Behandlung der Fall. Höhere Werte bei der Filtration in der Hitze, wie man sie durch einen besseren Aufschluss und erhöhte Löslichkeit der Phosphatsalze erwarten sollte, sind nur beim Schlamm ohne Säurezugabe zu beobachten. Bei allen angesäuerten Proben ist indes das Gegenteil der Fall. Die nicht erhitzten Schlämme enthalten doppelt so viel gelösten Phosphor wie die mit TDH-Behandlung. Eine Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus, es konnte jedoch in mehreren Versuchen reproduziert werden. Um dies weiter zu untersuchen, wurden die TDH-Schlämme nach Abkühlen auf Raumtemperatur nochmals filtriert, wobei sich die Werte nur geringfügig erhöhten. Dies ist der längeren Einwirkzeit der Säure zuzuschreiben, da nach 24 h alle Werte nochmals erkennbar anstiegen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass durch Zugabe von Salpetersäure auf pH 2 nach 4 h bis zu 80 % des im Faulschlamm enthaltenen Phosphats in Lösung gebracht werden kann. Eine Analyse mittels Küvettentest Hach/Lange zeigt, dass es zu 90 % als für die MAP-Fällung geeignetes ortho-Phosphat vorliegt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, inwieweit der TS-Gehalt des Faulschlammes einen Einfluss auf den Anteil an gelöstem Phosphat hat. Bei einer Verdünnung sollten mehr der schlecht löslichen Salze wie Calcium- oder Eisenphosphate, dessen Kationen natürlich im Schlamm vorhanden sind in Lösung gehen. Dies erfolgte auch im Hinblick auf eine zukünftige Verringerung des in Moment bei 4 % liegenden TS-Gehaltes des Faulschlammes an der KA Blümeltal.

Zur Verringerung des TS-Gehaltes wurde der Faulschlamm zuerst 1:1 mit Wasser verdünnt. Bei Bedarf wurde der pH mit Salpetersäure eingestellt und dann ein Teil im Autoklaven behandelt.

Aufschlussversuch FS	Phosphor, gelöst	% ges-P in Lösung
1:1 Verdünnung mit Wasser	in mg/L	
TDH		
FS ohne pH-Korrektur	137	8,2%
FS pH 2	547	69,1%
Raumtemperatur		
FS ohne pH-Korrektur	86	10,9%
FS pH 2	688	86,9%

Die Phosphorkonzentration im Filtrat liegt bei allen Proben unter den Werten der unverdünnten Schlämme. Da sich durch die Verdünnung die Gesamtmenge an P jedoch halbiert hat, ist der Anteil an gelöstem Phosphor in allen Fällen gestiegen und beläuft sich beim auf pH 2 angesäuerten Schlamm auf 87 %. Hier stellt sich jedoch die Frage, inwieweit eine zusätzliche Verdünnung des Schlammes mit der damit einhergehenden Vergrößerung der Menge technisch umsetzbar und sinnvoll ist. Sofern aber der TS-Gehalt des Faulschlammes verfahrensbedingt sinkt, ist hier mit einem positiven Effekt zu rechnen. Die TDH-Behandlung verschlechtert die Phosphatfreisetzung aus Faulschlamm im Vergleich zu einem Säureaufschluss bei Raumtemperatur.

2.1.2 Phosphorlöslichkeit nach basischem Aufschluss

Neben der Verwendung von Säure wurde wie anfangs beschrieben ebenso Natronlauge als Zusatz eingesetzt. Dazu wurden der Faulschlamm mit 10M NaOH auf die pH-Werte 11, 12 und 13 eingestellt und im Autoklaven auf 135 °C erhitzt. Zum Vergleich wurden die Versuche auch bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aufschlussversuch	P gel nach 4 h	Anteil an ges-P
Faulschlamm	mg/L	
Raumtemperatur		
FS bei pH11	288	17,2%
FS bei pH12	585	34,8%
TDH bei 135 °C kaltfiltriert		
FS bei pH11	852	50,7%
FS bei pH12	909	54,1%
TDH bei 140 °C heißfiltriert (70 °C)		
FS bei pH12	1050	65,1%
FS bei pH13	1286	79,7%

Die Menge an gelöstem Phosphor liegt beim Aufschluss mit Natronlauge deutlich unter den bei Säurezugabe erhaltenen Werten (Versuche an der Universität Stuttgart/ RWTH Aachen ergaben ähnliche Ergebnisse). Die TDH-Behandlung verbessert die Löslichkeit des Phosphors. Durch Anhebung des pH-Werts auf pH 13 und Heißfiltration konnte die Menge an gelöstem Phosphor auf fast 80 % gesteigert werden.

Aufgrund des hohen pH-Wertes erfolgt während der Behandlung eine Ausgasung von Ammoniak. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur sinkt der Gehalt an Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) von 2000 mg/L auf 1500 mg/L, nach weiteren 22 h ist er sogar auf ca. 200 mg/L gesunken. Dieser Effekt kann zur Einstellung der optimalen Ammoniumkonzentration für die MAP-Kristallisation und damit zur Reduzierung der Ammoniumrückbelastung der Kläranlage genutzt werden. Der abgetrennte Ammoniak kann in Verbindung mit Schwefelsäure (z. B. aus der biologischen Faulgasentschwefelung) als Stickstoffdünger Ammoniumsulfat genutzt werden.

2.1.3 Phosphorlöslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert

In diesem Versuch sollte geklärt werden, wie sich die Konzentration von gelöstem Phosphor und weiteren relevanten Elementen bei der pH-Verschiebung auf den für die MAP-Kristallisation erforderlichen Wert verhält. Dazu wurden jeweils Aufschlüsse mit HNO_3 und NaOH durchgeführt und die erhaltene Zentrante anschließend mit NaOH bzw. HNO_3 schrittweise auf einen pH-Bereich von 8,5 bis 9,5 eingestellt.

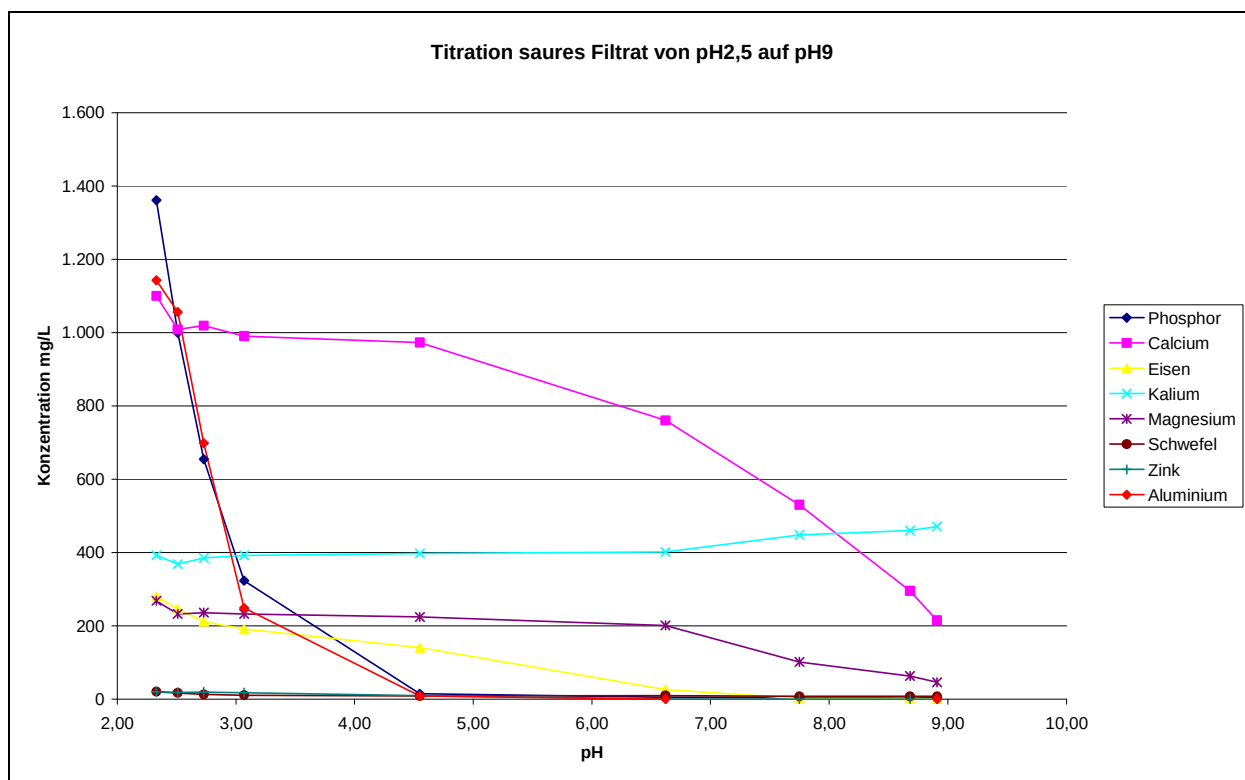


Abb. 2 Konzentrationsverlauf nach pH-Anhebung auf 9 beim Säureaufschluss

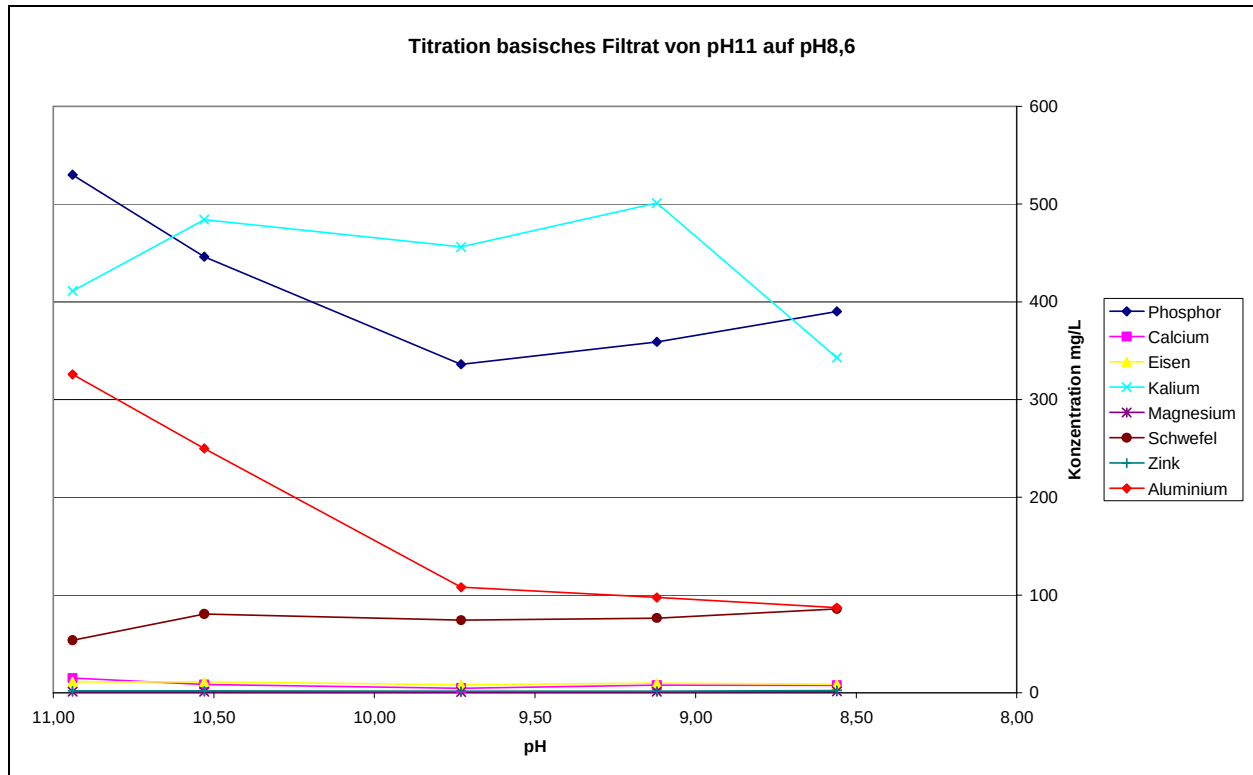


Abb. 3 Konzentrationsverlauf nach pH-Absenkung auf 8,5 beim Laugenaufschluss

Die Versuche zeigen dass die Konzentration an gelöstem Phosphor nach einem alkalischen Aufschluss und einer pH-Einstellung auf 8,5 nur um ca. 26 % von der Ausgangskonzentration (nach Aufschluss) abfällt. Nach einem Säureaufschluss und pH-Anhebung auf 8,5 ist nahezu der gesamte zuvor gelöste Phosphor wieder ausgefallen. Am Konzentrationsverlauf des Aluminiums sieht man auch, dass beim Ausfällen hauptsächlich Aluminiumphosphat entsteht. Das Aluminium wurde zuvor im Belebungsbecken als Fällmittel zugegeben.

Wie der Phosphoreliminierungsversuch an der Kläranlage Felsalb gezeigt hat, lässt sich durch verfahrenstechnische Änderung (TS-Umstellung von ca. 3 g/ l auf ca. 5 g/ l, Steuerung auf eine minimale Regelgröße Nitrat, Verlängerung der Denitrifikationszyklen) über biologische Phosphoreliminierung der Einsatz des Aluminiumfällmittels deutlich reduzieren (87 %). Dadurch konnte die Pflanzenverfügbarkeit des gebundenen Phosphors auf 77 % angehoben werden. Der Schluss liegt nahe, dass bei einer Reduktion der Aluminiumfällung und einer biologischen Phosphoreliminierung der alkalische TDH-Aufschluss noch effektiver Phosphor in Lösung bringen kann, ohne dass dieser bei einer pH-Korrektur (für die MAP-Fällung) wieder ausgefällt wird.

2.2 Rücklösung von Phosphor durch basischen Aufschluss

Wie die Vorversuche gezeigt haben, bietet ein basischer Aufschluss des Faulschlammes Vorteile in der Prozessführung. Daher wurden weitere Versuche durchgeführt, in denen der Einfluss der Laugemenge und Temperatur untersucht wurde.

2.2.1 Laugemenge

Bei der Zugabe von Natronlauge zum Faulschlamm kann der pH-Wert durch die kontinuierliche Ausgasung von Ammoniak aus dem Schlamm nicht einfach eingestellt werden und resultiert je nach Dauer u. U. in unterschiedlichen Dosierungsmengen. Deshalb wurden in weiteren Versuchen definierte Mengen an 65%iger Salpetersäure bzw. 33 %iger Natriumhydroxidlösung zugegeben und die Phosphorkonzentration in Lösung nach TDH-Behandlung, Zentrifugation und Heißfiltration gemessen.

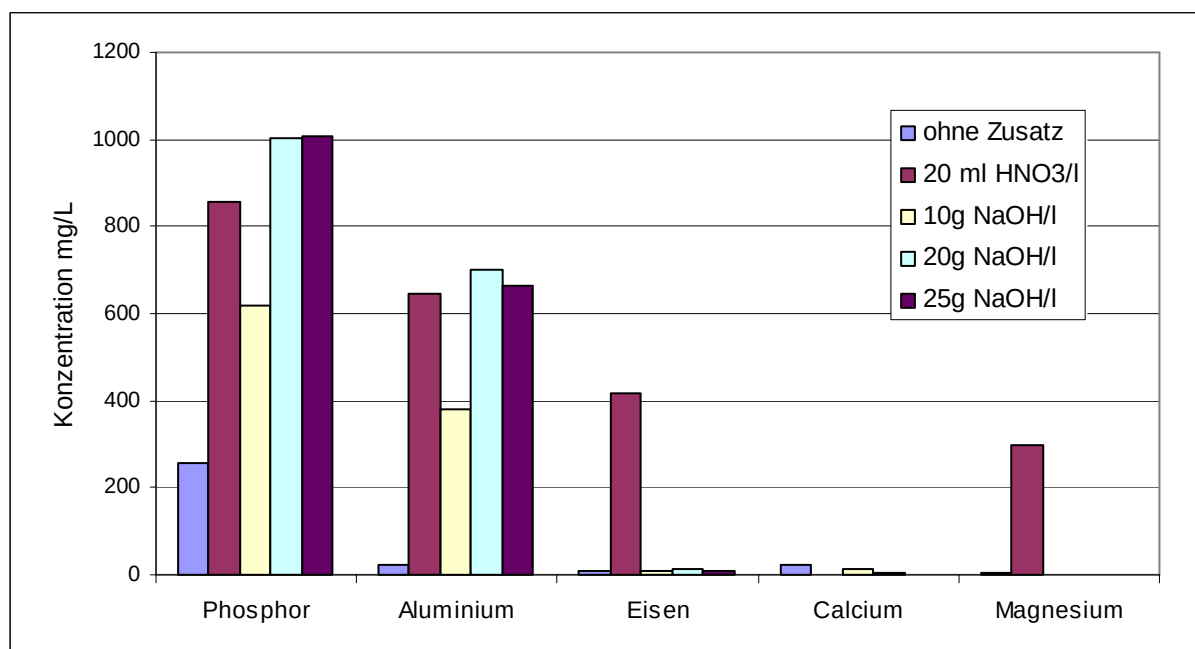


Abb. 4 Konzentrationen gelöster Elemente nach TDH und Heißfiltration

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von Phosphor und verschiedener relevanter Metallionen, die mit Phosphor schwerlösliche Verbindungen bilden können, von der eingesetzten Natriumhydroxidmenge dargestellt. Eine Natriumhydroxidmenge von 20 g/kg Faulschlamm (500 g/kg TS), was einem pH-Wert von >12,5 im Schlamm

entspricht, ist ausreichend um mehr als 60% des enthaltenen Phosphors in Lösung zu bringen. Eine weitere Erhöhung bewirkt nur noch einen geringen Anstieg der Phosphorkonzentration. Neben hohen Aluminiumkonzentrationen durch die Rücklösung des AlPO_4 , gehen die weiteren Metalle wie Eisen und Calcium durch den basischen Aufschluss im Gegensatz zur Säurebehandlung kaum in Lösung. Dies bietet den Vorteil dass sie vor der MAP-Kristallisation nicht komplexiert oder z.B. als Eisensulfid gefällt werden müssen.

2.2.2 Komplexierung

Um zu vermeiden, dass das im alkalischen Aufschluss gelöste Aluminium bei Absenken des pH-Werts auf pH 8,5 wieder als Aluminiumphosphat ausfällt, muss es vor der MAP-Fällung komplexiert werden.

Ausgehend von einem Filtrat (20g NaOH /kg Faulschlamm, TDH-Behandlung) wurden die Chemikalien Citronensäure, EDTA und Weinsäure auf ihre Fähigkeiten zur Komplexierung des rückgelösten Aluminiums getestet. 1,5 Äquivalente des Komplexbildners bezogen auf die Aluminiummenge wurden im Filtrat gelöst und die Lösung mit HNO_3 auf pH 8,5 eingestellt.

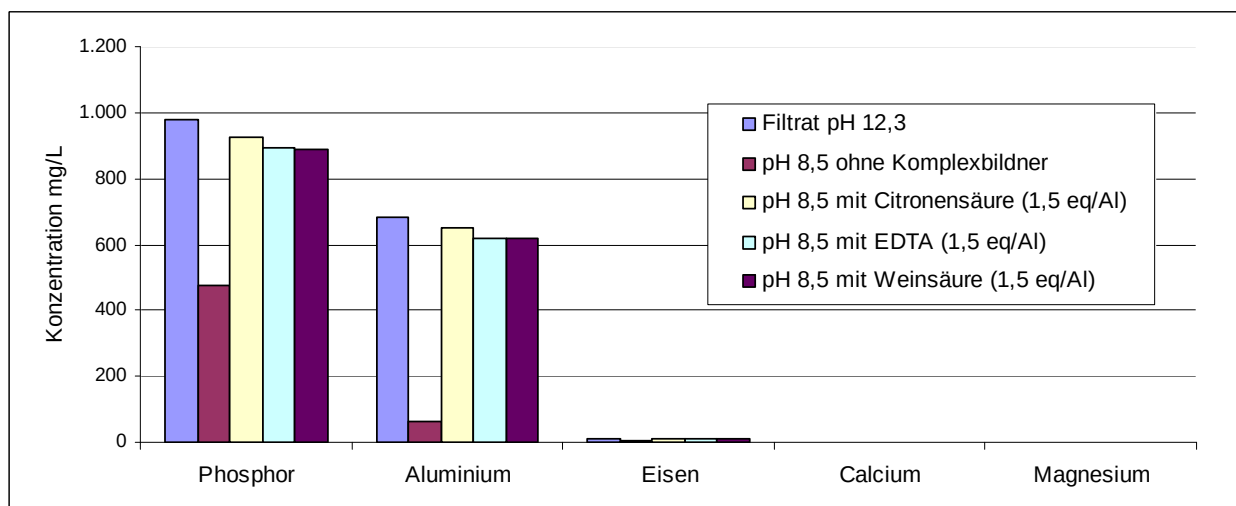


Abb. 5 Gelöste Elemente nach Zugabe von Komplexbildnern und pH-Einstellung auf 8,5

Während ohne Zusatz die Hälfte des Phosphors ausfällt, bleibt bei allen eingesetzten Komplexbildnern der Großteil des Phosphors und Aluminiums in Lösung, wobei Citronensäure die besten Ergebnisse zeigt.

In weiteren Versuchen wurde die Menge an Citronensäure variiert. Es zeigte sich, dass ein leichter Überschuss von 1,5 eq (entspricht 7,5 g /L Filtrat) ausreicht, da größeren Mengen zu keiner nennenswerte Erhöhung der Phosphorkonzentration führen.

Komplexbildner	Phosphor	Aluminium
	mg/L	mg/L
ohne	473	61
Citronensäure 1,5 eq	924	651
Citronensäure 2 eq	930	655
Citronensäure 3 eq	935	650

2.2.3 Temperaturabhängigkeit

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Phosphorrücklösung untersucht werden.

FS wurde mit 10 bzw. 20g NaOH (als 33%ige Lösung) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur vorbehandelt. Anschließend wurden die Proben 1 h auf die gegebenen Temperaturen erwärmt und nach einer Abkühlzeit von 30 min zentrifugiert.

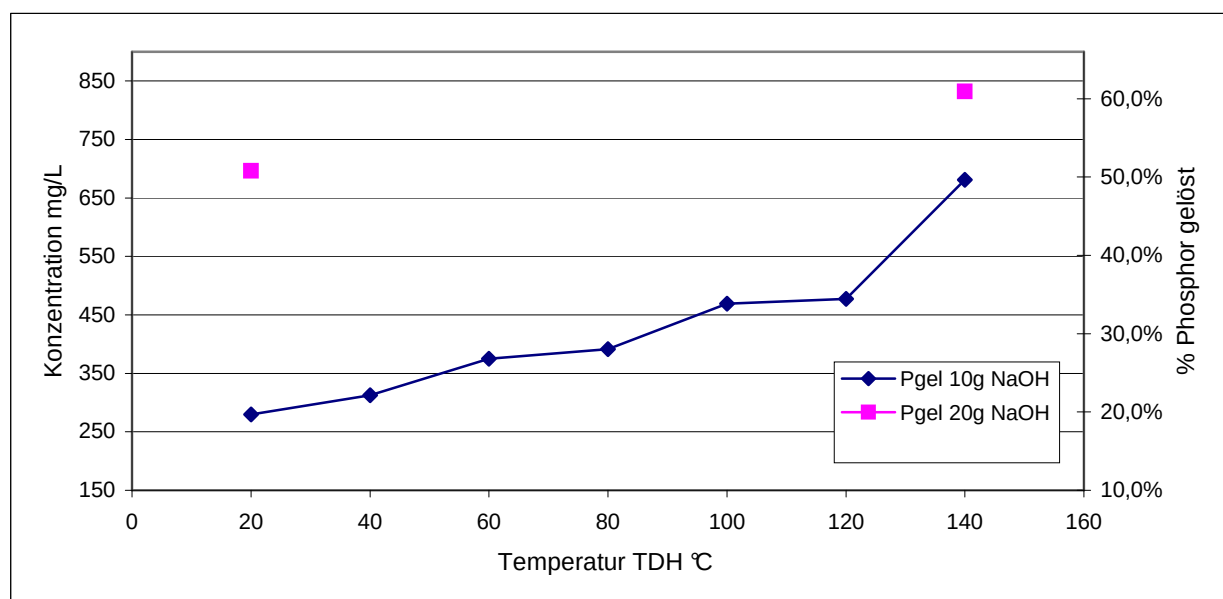


Abb. 6 Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Phosphorkonzentration im Zentrat

In Abb. 6 ist eine klare Abhängigkeit der Menge an rückgelöstem Phosphor von der Aufschlusstemperatur zu erkennen. Diese ist umso ausgeprägter, je geringer die eingesetzte Laugemenge ist. So steigt die Phosphorkonzentration beim Aufschluss mit 10g NaOH von 300 auf 700 mg/l, wenn die Temperatur von 20°C auf 140°C erhöht wird. Beim Aufschluss mit 20 g NaOH steigt sie bei gleichen Temperaturen von 700 auf 830 mg/l an. Der Temperatureffekt durch den thermischen Aufschluss wirkt sich also umso stärker aus, je weniger Lauge für den chemischen Aufschluss zur Verfügung steht. D.h. von der Phosphorrücklösung aus betrachtet ist es prinzipiell möglich, die Verringerung eines Parameters, z.B. der Laugemenge durch Erhöhung des Anderen, also der Temperatur auszugleichen. So können mit 10g NaOH bei 140°C 50% des im Faulschlamm enthaltenen Phosphors rückgelöst werden.

2.3 Entwässerbarkeit und Rückbelastung

2.3.1 Entwässerbarkeit

Die in der vorangehenden Versuchsreihe behandelten Schlämme wurden weitergehend auf ihre Entwässerbarkeit untersucht. Dazu wurden nach der Zentrifugation das Zentrat und der Überstand ausgewogen, und die Massenbilanz der Rückstände berechnet. Zusätzlich wurden noch ihre TS-Gehalte bestimmt.

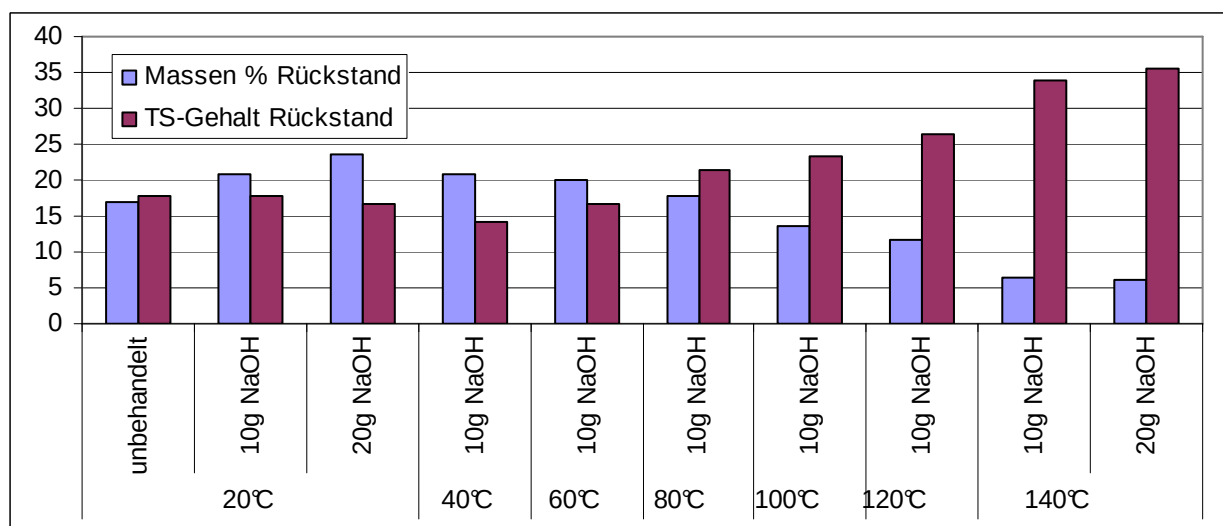


Abb. 7 Einfluss der Aufschlusstemperatur auf den Rückstand

Ein Aufschluss bei höheren Temperaturen verbessert die Entwässerbarkeit des Faulschlammes. So sinkt der Anteil an Klärschlamm von 17% beim unbehandelten Faulschlamm auf 6% bei Zusatz von 20g NaOH und Behandlung bei 140°C. Gleichzeitig steigt der TS-Gehalt des Klärschlammes von 17% auf ca. 35% an. Eine bessere Entwässerbarkeit des Faulschlammes verringert den Anfall von teuer zu entsorgendem Klärschlamm in der Anlage, was sich in einer deutlichen Ersparnis an Entsorgungskosten bemerkbar machen sollte.

Die bessere Entwässerbarkeit der Schlämme war auch visuell an einem besseren Absetzverhalten in den Reaktionsflaschen nach Aufschluss erkennbar. Der Anteil an klarem Überstand im Reaktionsgefäß nach Aufschluss mit 20 g NaOH (rechtes Bild) überwiegt bei weitem den mit 10 g NaOH (links.)



2.3.2 Rückbelastung

Das bei der Entwässerung des Faulschlammes abgetrennte Zentratwasser wird nach dem Durchlaufen des Kristallisationsbehälters zur Abscheidung von MAP der Kläranlage zurückgeführt.

Die Untersuchung des unter den verschiedenen Aufschlussbedingungen anfallenden Zentratwassers auf die für die Rückbelastung relevanten Parameter TOC, CSB und BSB erfolgte in Kooperation mit Prof. Schmitt an der Technischen Universität Kaiserslautern, Fachbereich Siedlungswasserwirtschaft.

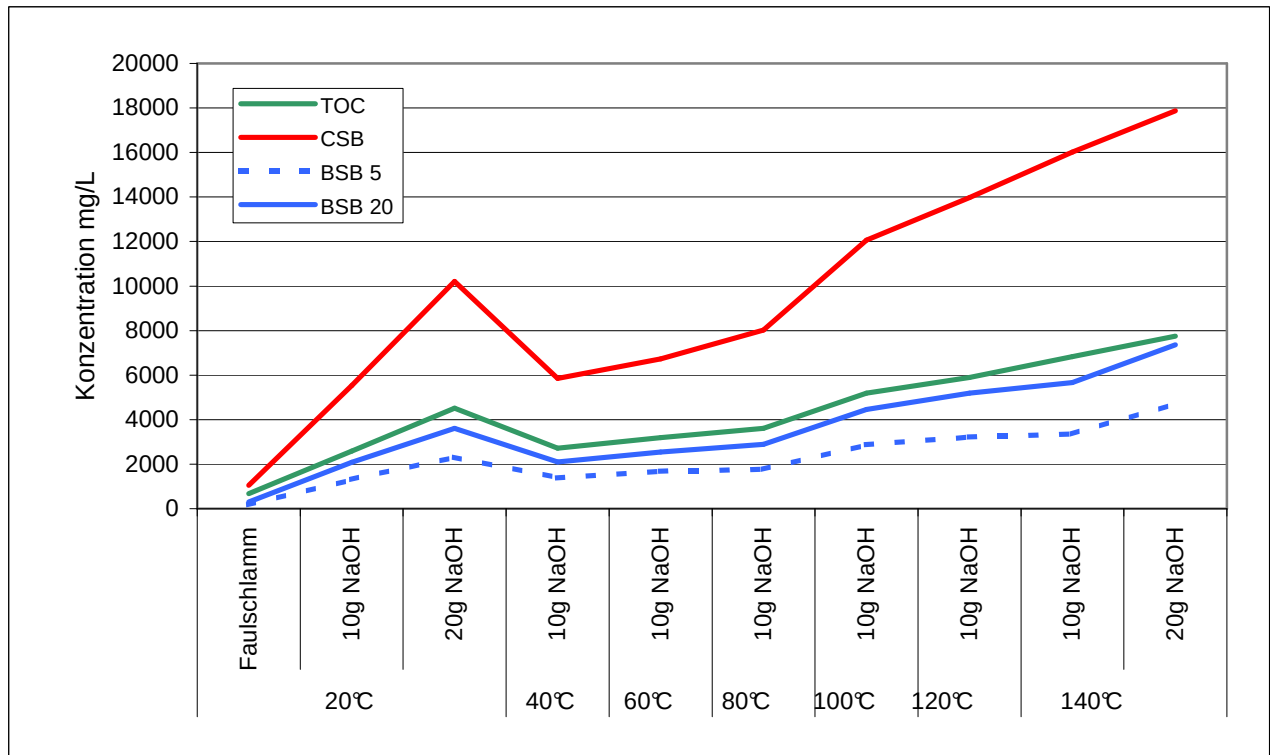


Abb. 8 Einfluss der Aufschlusstemperatur auf die Rückbelastung

Die TDH-Behandlung des Faulschlammes sowie die eingesetzte Lauge bewirken einen Aufschluss des im Faulturm nicht abgebauten organischen Materials. Dies wirkt sich in den Werten für TOC und CSB des Zentratwassers aus. Die Erhöhung der Aufschlusstemperatur sowie der Laugemenge führt dabei zu einem deutlichen Anstieg der Konzentrationen im Vergleich zum unbehandelten Faulschlamm. Das gelöste organische Material ist zu ca. einem Drittel aerob abbaubar (BSB₂₀ verglichen mit CSB). Der Rest liegt inert vor.

2.4 Statische Gärtests

Um die Rückbelastung an CSB im Rücklauf zu reduzieren, wurde in Batchansätzen das Biogaspotential der Zenträte nach dem Phosphoraufschluss untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich der Abbau der Organik mit zunehmendem Einsatz von Natronlauge (und nach der Neutralisation ansteigender Salzfracht) verlangsamt.

Statischer Gärtest Zenträte

Probe 1: B10-60 (10g/l NaOH, 60 °C), Probe 2: B10-140 (10g/l NaOH, 140 °C)
Probe 3: B20-140 (20 g/l NaOH, 140 °C), Probe 4: Referenzansatz (Maissilage)

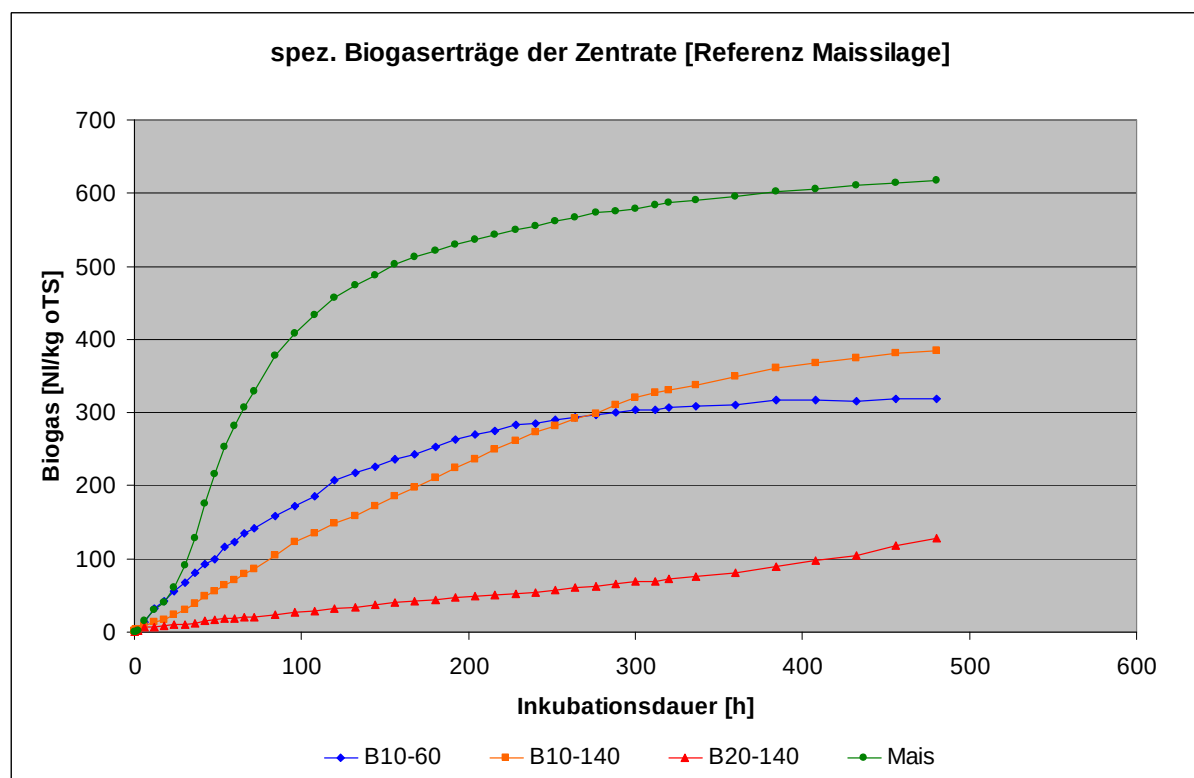


Abb. 8 Biogaspotentiale der Zenträte nach einem Natronlaugeaufschluss

	B10 - 60	B10 - 140	B20 - 140	Mais
Biogas spez. [NI/kg oTS]	321	391	149	618
Methangehalt [%]	61,1	61,2	62,7	53,6
Methan spez. [NI/kg oTS]	196	239	93	331
Biogas abs. [Nm ³ /t FM]	1,51	3,01	1,18	197
Methan abs. [Nm ³ /t FM]	0,92	1,84	0,74	106
T90-Wert [h]	252	351	nb	236

2.5 MAP-Fällungsversuche

Der im behandelten Faulschlamm vorhandene Feststoff wird durch Zentrifugation vom Zentrat abgetrennt. Dieses wird anschließend durch den Fällungsreaktor geleitet, um den durch den Aufschluss rückgelösten Phosphor auszufällen.

Für Fällungsversuche wurde Faulschlamm mit 20 g NaOH/ kg Faulschlamm aufgeschlossen, zentrifugiert, und das erhaltene Zentrat mit verschiedenen Mengen (1 – 1,5 eq bezogen auf Aluminium) des Komplexbildners Citronensäure versetzt. Anschließend wurde der pH-Wert mit Salpetersäure auf pH 8,5 abgesenkt, und Magnesiumsalz zugegeben, um die MAP-Fällung einzuleiten. Es zeigte sich, dass auch bei Zugabe überstöchiometrischer Mengen an Magnesium (2 eq) in Gegenwart des Komplexbildners nur eine teilweise Fällung des Phosphors auftrat.

Die Fällung kann durch die Anwesenheit von Komplexbildnern gehindert oder gestört werden, da diese neben Aluminium auch das zugesetzte Magnesium komplexieren. D.h. bei einer Fällung in Gegenwart von Komplexbildnern, ist dessen Dosierung entscheidend. Vergleichbare Beobachtungen sind in der Literatur auch bei der Fällung von z.B. Magnesiumphosphat beschrieben.

Es existieren aber bereits Verfahren in denen MAP in Abwasserströmen in Abwesenheit von Komplexbildnern gefällt wird (z.B. Airprex (P.C.S. GmbH), Crystalactor® (DHV), oder Phosnix (Unitika Ltd.)). Diese unterscheiden sich in der Art der eingesetzten Fällungsreaktoren und dem dadurch erhaltenen Produkt. In einfachen Reaktoren erfolgt die Fällung durch pH-Verschiebung und/oder Zudosierung von Reagenzien, wobei das MAP als feiner Schlamm erhalten und durch Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt wird. In Reaktoren mit Kristallisationskeimen wie Wirbelbettreaktoren oder Fließbettreaktoren kann ebenfalls eine pH-Verschiebung und/oder Zudosierung von Reagenzien erfolgen, durch die kontrollierten Bedingungen werden jedoch größere Kristalle erhalten.

2.6 Gesamtoptimierung der Aufschlussbedingungen

Eine weitere Versuchsreihe hatte die Optimierung des Verfahrens, vor allem in Bezug auf die technische Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit zum Ziel.

In den vorhergehenden Untersuchungen wurde deutlich dass hohe Temperaturen und Laugemengen die beste Phosphorrücklösung liefern. Allerdings ist die Behandlung des ganzen Faulschlammes in der TDH-Anlage bei Temperaturen über 100°C mit einem hohen Energieeinsatz verbunden und in dieser Menge mit der derzeitigen Anlage nicht

möglich. Da eine Temperierung in Lagerbehältern auf 60°C technisch weniger aufwändig umzusetzen ist, wurde der weitere Versuch mit unterschiedlicher NaOH-Menge bei 60°C durchgeführt. Dabei wurden über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen Proben genommen, um die Rücklösung von Phosphor und das weitere Verhalten des Schlammes über die Behandlungszeit zu verfolgen.

Ein weiterer großer wirtschaftlicher Faktor stellt der zur Maskierung des Aluminiums eingesetzte Komplexbildner Citronensäure dar. Obwohl er nur stöchiometrisch eingesetzt wird, macht er einen Hauptteil der Kosten der eingesetzten Chemikalien aus. D.h. der Verzicht auf die Komplexierung des rückgelösten Aluminiums, unter Inkaufnahme einer geringeren Phosphorrückgewinnung kann die wirtschaftlich bessere Alternative darstellen.

In diesem Versuch wird der Schlamm mit verschiedenen Laugemengen (0, 10, 15 und 20 g / kg FS) bei 60°C behandelt, ohne Zugabe von Zitronensäure auf pH 9,5 eingestellt und anschließend zentrifugiert. Als Vergleich dienten Proben ohne pH-Änderung.

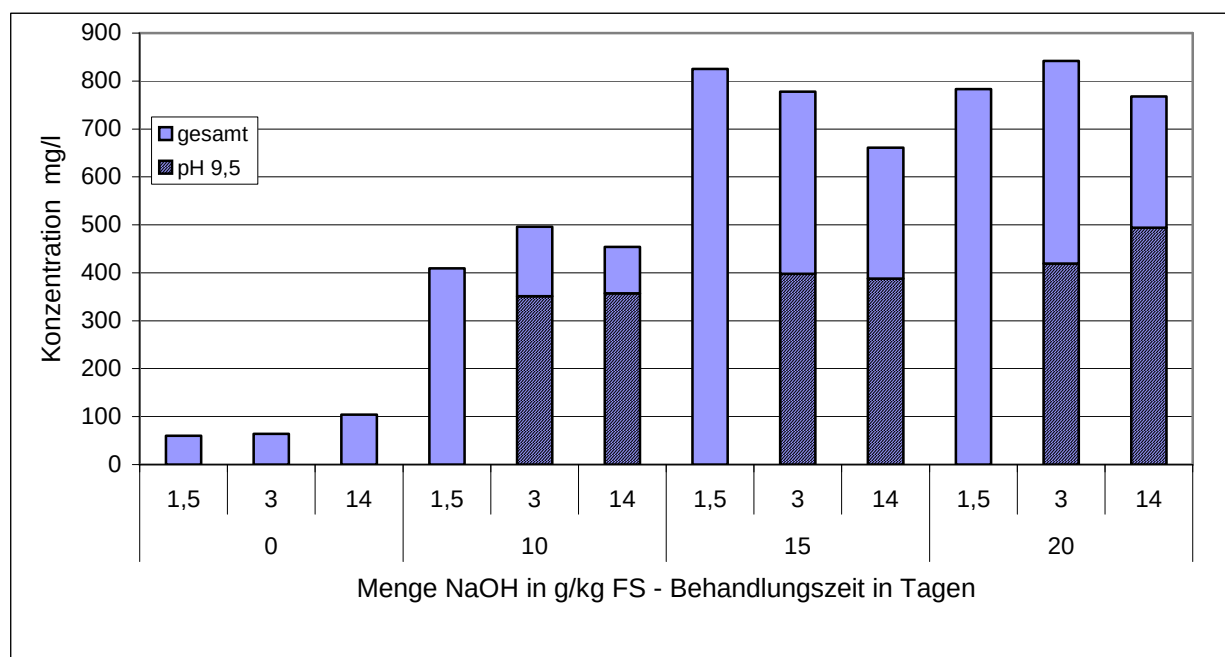


Abb. 9 Einfluss der Laugemenge auf einen Aufschluss bei 60°C. Gestrichelt sind die Werte nach pH-Senkung auf 9,5 dargestellt.

Die Phosphorwerte steigen wiederum mit zunehmender Laugemenge an. Mit 10 g NaOH liegt die P-Konzentration bei 750 mg/l. Im zeitlichen Verlauf ist nach 1,5 Tagen

keine weitere Zunahme zu beobachten. Deutlich ist in der Grafik die Abnahme der P-Konzentrationen nach pH-Einstellung auf pH 9,5 zu erkennen. Allerdings übersteigt die Konzentration trotz pH-Senkung in allen Fällen 350 mg/l. Dieser Wert ist relativ unabhängig davon, ob im Aufschluss nur 500 oder 800 mg/l Phosphor rückgelöst wurden und steigt nur leicht mit der Gesamtmenge vor pH-Absenkung.

Die Ursache liegt in der Löslichkeit von AlPO_4 . Wie in folgender Abbildung erkennbar, steigt mit der P-Konzentration ebenso die Al-Konzentration an. Die höheren Phosphorkonzentrationen bei größerer Laugemenge liegen vor allem an der vermehrten Rücklösung von AlPO_4 , welches durch Aluminiumzugabe im Belebungsbecken der Kläranlage zuvor gezielt gefällt wurde. Bei den für die MAP-Fällung notwendigen pH-Werten (pH 9,5) fällt dieses AlPO_4 wieder aus (die Konzentration an gelöstem Aluminium liegt bei 80 mg/l) und wird mit dem Klärschlamm abgetrennt. Der anschließend noch im Zentrat gelöste Phosphor stammt vorwiegend aus anderen P-Quellen wie dem biologisch gebundenen Bio-P. Wird in der Kläranlage also der Einsatz von Aluminiumfällmitteln durch eine Umstellung der Verfahrens auf einen vermehrten Bio-P-Anteil verringert, sollte sich der Anteil an Phosphor, der durch alkalische Thermodruckhydrolyse zurückgewonnen werden kann, stark erhöhen.

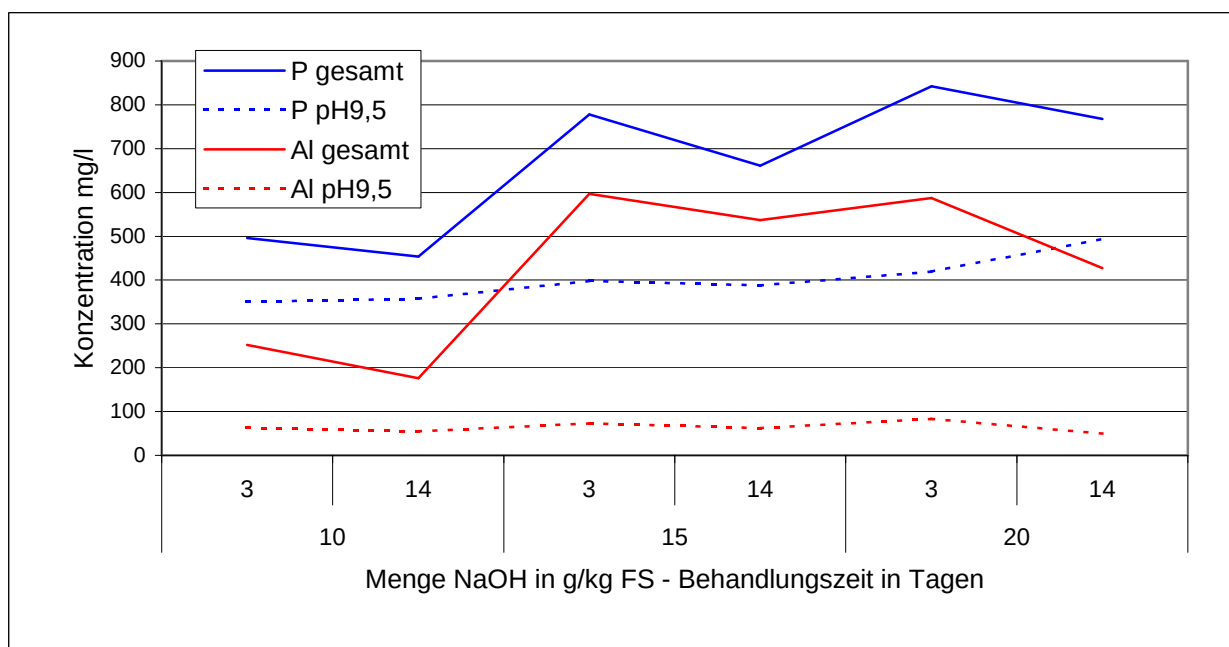


Abb. 10 Einfluss der Laugemenge auf die Konzentrationen von Phosphor und Aluminium in der Aufschlusslösung und nach pH-Absenkung

2.7 Großversuch zur biologischen Phosphoreliminierung

Auf der Kläranlage Felsalbe können 2 autarke Belebungsanlagen getrennt voneinander betrieben werden, ohne dass die Schlammkreisläufe in Kontakt sind. Zur Ermittlung eines höheren Bio-P Potentials wurden die TS-Gehalte in der Belebung 1 auf ca. 3 g/l und in der Belebung 2 auf ca. 5 g/l eingestellt.

Die Steuerung der Anlage wurde auf eine minimale Regelgröße Nitrat eingestellt und darüber hinaus noch zusätzlich die Denitrifikationszyklen verlängert. Eine vermehrte Bio-P Elimination stellte sich trotz des bereits niedrigen Temperaturniveaus (14° C Belebungstemperatur) umgehend ein. Somit waren die Voraussetzungen für eine vermehrte Bio-P-Elimination sehr schnell sichergestellt.

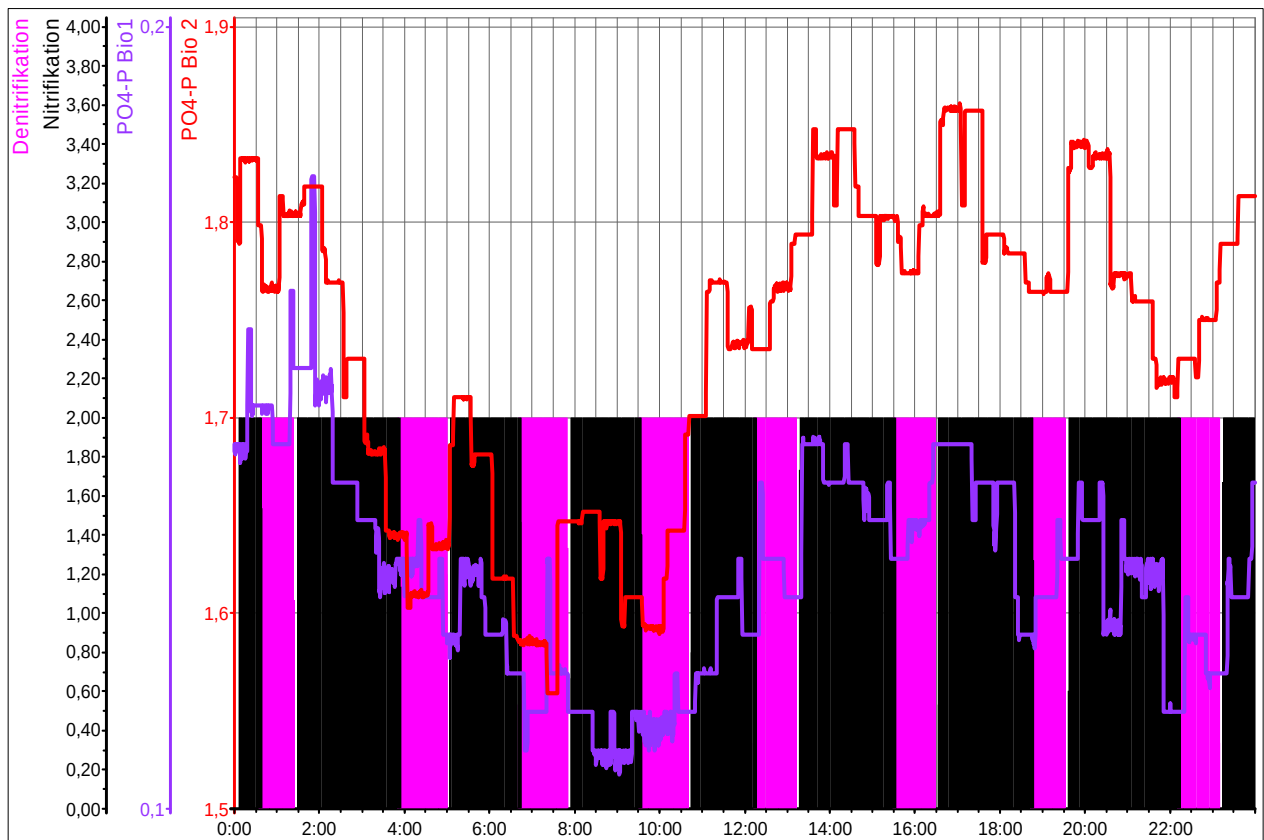


Abb. 11 Verlauf der PO_4 -Konzentration in dem Belebungsbecken 1 und 2

Der Fällmitteleinsatz konnte in einem Zeitraum von 4 Wochen um 87 % und der Schlammanfall um 28 % gesenkt werden. Unter Berücksichtigung der Abwasserabgabe ($\text{PO}_4\text{-P}$ statt 1mg/l dann 2mg/l) und des Einsatzes eine Online-Messtechnik für Phosphat (Betriebskosten mit AfA ca. 5.000 €) ergab sich ein Einsparpotential von 10.800 €.

2.8 Großtechnische Versuche an der KA Blümeltal

Im Rahmen des Projektes wurden ebenfalls erste großtechnische Versuche an der TDH-Anlage der Kläranlage Blümeltal durchgeführt. Dazu wurde der pH-Wert des Faulschlammes durch Zudosierung einer konstanten Menge Natronlauge zum Schlammstrom auf einen pH von ungefähr 13 angehoben, bevor dieser in der TDH-Anlage auf eine Temperatur von 120 bis 140°C erhitzt wurde. Direkt im Anschluss an die Druckentspannung am Ende der Reaktionsstrecke erfolgte die Neutralisation durch Zugabe einer Lösung von Citronensäure in Salpetersäure und der Schlamm wurde in einem Vorlagebehälter gesammelt. Diese gleichzeitige Zugabe des Komplexbildners und Absenkung des pH-Werts auf 8-9 war notwendig, um bei dem derzeitigen technischen Stand der TDH-Anlage eine größere Emission von Ammoniak auszuschließen. Allerdings zeigte es sich, dass die Ammoniakfreisetzung bei kurzzeitig ausgesetzter Neutralisation nur gering war. Im späteren Aufbau könnte die Zugabe der Säure und gegebenenfalls des Komplexbildners mit geeigneter Technik ebenso schrittweise und im Anschluss an die Fest/Flüssig-Trennung erfolgen.

Die großtechnischen Versuche an der Kläranlage bestätigten weitgehend die in den Laborversuchen beobachteten Effekte. So konnte auch trotz Neutralisation mit Salpetersäure und Zugabe von Komplexbildnern vor dem Zentrifugieren über 50 % des Phosphates aus dem Faulschlamm zurückgewonnen werden.



Abb. 12 Versuche zum TDH-Natronlaugeaufschluss an der Kläranlage Blümeltal

3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung soll für die Kläranlagen in Pirmasens als Entscheidungshilfe für die Errichtung einer Pilotanlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm dienen und darüber hinaus Anhaltspunkte für eine künftige Phosphorrückgewinnung an kommunalen Kläranlagen geben. Es wird von einer zu behandelnden Faulschlammmenge von 21.000 t/a mit einem mittleren TS-Gehalt von 4 % und einem Phosphorgehalt von 33,6 g/kg TM ausgegangen.

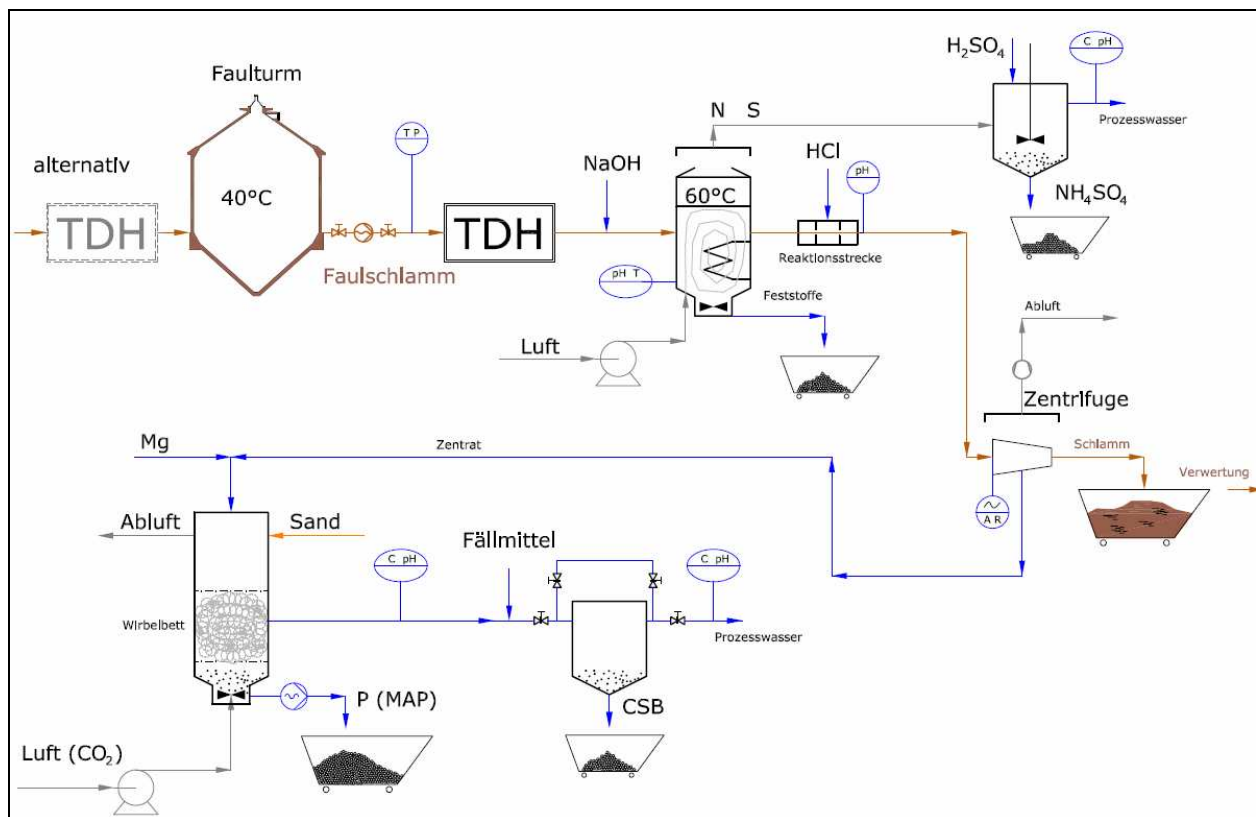


Abb. 13 Verfahrensansatz für eine Pilotanlage zur Phosphorrückgewinnung

Auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde der ursprüngliche Verfahrensansatz durch eine Ammoniakstrippanlage und Düngemittelerzeugung durch die Fällung von Ammoniumsulfat ergänzt. Der Reduktion von schwer abbaubarem CSB durch die Nachbehandlung des Zentrates wird in die Betrachtung aufgenommen. Ob diese erforderlich ist und welches Verfahren am günstigsten ist, konnte im Rahmen dieses Projektes nicht abschließend geklärt werden.

3.1 Investitionskosten

Auf Basis von Angeboten verschiedener Komponentenhersteller wurden folgende Investitionskosten für eine Pilotanlage zur MAP-Kristallisation ermittelt:

MAP-Kristallisationsanlage mit Peripherie	486.000,00 €
Anbindung TDH-Anlage und Entwässerungsaggregat	130.000,00 €
Ammoniakstrippanlage mit Ammoniumsulfatfällung	72.000,00 €
Summe Investitionskosten	688.000,00 €

3.2 Szenarienauswahl

Nachfolgend werden 3 ausgewählte Szenarien beschrieben. Die Bezeichnung „Normalschlamm“ steht für den Faulschlamm, der derzeit an der Kläranlage Blümeltal anfällt. Der Ausdruck für „Bio-P Schlamm“ steht für einen Faulschlamm, der zukünftig durch eine geänderte Prozessführung der Belebungsanlage zur biologischen Phosphoreliminierung anfallen.

3.2.1 Szenario 1 – Geringer Chemikalieneinsatz bei Bio-P Schlamm

In dieser Betrachtung wird eine zukünftige Phosphorrückgewinnung nach einer stärkeren biologischen Phosphoreliminierung in den Belebungsbecken angenommen. Die Zugabemenge von Natronlauge und die Behandlungstemperatur werden so gewählt, dass Phosphorrückgewinnung von 50 % ohne Zugabe von Komplexbildnern erreicht wird (Annahme: Natronlaugeeinsatz von 7 g / kg Faulschlamm).

3.2.2 Szenario 2 – Reduzierter Chemikalieneinsatz bei „Normalschlamm“

Bei diesem Szenario soll eine Behandlungstemperatur und die Zugabemenge von Natronlauge so gewählt werden, dass bei dem derzeitigen Schlamm nur der organisch gebundener Phosphor (30 %) in Lösung geht. Vor der MAP-Fällung erfolgt keine Zugabe des relativ kostenintensiven Komplexbildners. Auch die Säurezugabe zur pH-Einstellung wird reduziert (Annahme: Natronlaugeeinsatz von 10 g / kg Faulschlamm).

3.2.3 Szenario 3 – maximale Phosphorrückgewinnung bei „Normalschlamm“

Bei diesem Szenario soll eine Behandlungstemperatur und die Zugabemenge von Natronlauge so gewählt werden, dass bei dem derzeitigen Schlamm eine höchstmögliche Phosphorrückgewinnung (60 %) möglich ist. Damit das gelöste Phosphat vollständig für die MAP-Fällung zur Verfügung steht, muss vor der pH-Einstellung noch ein Komplexbildner (Zitronensäure) zugegeben werden.

3.3 Einflussgrößen auf Betriebskosten

3.3.1 Aufschlusschemikalien

Der basische Aufschluss erfolgt unter Zugabe von Natronlauge. Der Preis für 50%ige technischer Natronlauge beläuft sich auf 0,40 € pro kg bezogen auf reines Natriumhydroxid. Bei einer Dosierung von 10 g NaOH pro kg Faulschlamm und einer Menge von 21.000 t Faulschlamm pro Jahr belaufen sich die Kosten auf 84.000 €/a.

3.3.2 Neutralisationsmittel

Zur Senkung des pH-Wertes vor der Phosphatfällung muss Säure zudosiert werden. Der Verbrauch an Säure hängt von einigen Faktoren, wie der Menge an eingesetzter Natronlauge, dem pH-Wert bei der Fällung und dem Einsatz von Komplexbildnern, die als Säure ebenso den pH-Wert senken, ab. Eingesetzt werden kann neben Salpetersäure auch Salzsäure. Bei einer Dosierung von 10 g NaOH pro kg Faulschlamm und der Neutralisierung des gesamten behandelten Schlammes auf pH 9 ohne Zugabe von Komplexbildner belaufen sich die Kosten für technische 30%ige Salzsäure (14 kg/t Faulschlamm) mit einem Preis von 0,10 € pro kg auf 29.400 €.

Die Reduzierung der Laugemenge beim Aufschluss, der Einsatz von Citronensäure als Komplexbildner, oder die Einstellung auf einen höheren pH-Wert bei Fällung verringern die Kosten entsprechend.

3.3.3 Komplexbildner

Die Kosten für Komplexbildner steigen mit der Menge des rückgelösten Aluminiums. Diese hängt wiederum stark von der Menge der im Aufschluss eingesetzten Lauge ab. Bei einer Zugabe von 20 g NaOH pro kg Faulschlamm wird deutlich mehr Aluminium rückgelöst als bei einer Zugabe von 10 g. Bei einem Preis für Citronensäure von 1,02 € pro kg belaufen sich die Kosten unter den verschiedenen Aufschlussbedingungen und einer stöchiometrischen Menge an Komplexbildner bezogen auf den Einsatz von 20 g NaOH / kg auf 117.700 €/a (5,5 kg/t Faulschlamm) und beim Einsatz von 10 g NaOH / kg auf 35.200 €/a (1,6 kg/t Faulschlamm). Eine Erhöhung der biologischen Phosphoreliminierung mit dem daraus resultierenden geringeren Einsatz aluminiumhaltiger Fällmittel reduziert die Kosten für Komplexbildner deutlich.

3.3.4 Entwässerungsverhalten

Wie in der Abbildung 7 dargestellt ist das Entwässerungsverhalten stark von der Behandlungstemperatur und der Einsatzmenge von Natronlauge abhängig. Die Erhöhung der Temperatur sowie der Natronlauge menge führt zu einer besseren Entwässerung bei der ohne Einsatz von Polymer deutlich steigende TS-Gehalte erreicht werden. Es ergeben sich daher für die 3 ausgewählten Szenarien folgende Annahmen:

Szenario 1: 28 % TS nach der Klärschlamm entwässerung

Szenario 2: 28 % TS nach der Klärschlamm entwässerung

Szenario 3: 35 % TS nach der Klärschlamm entwässerung

Es wird davon ausgegangen, dass bei Szenario 1 und 2 der derzeitige Klärschlamm anfall gleich bleibt. Bei Szenario 3 würde sich der Klärschlamm anfall um 600 t/a verringern (von 3.000 auf 2.400 t/a). Bei einem derzeitigen Entsorgungspreis von 60 €/t entspricht das einer Verringerung der Klärschlamm entsorgungskosten von 36.000 €.

3.3.5 CSB-Rückbelastung

Eine Erhöhung der CSB-Rückbelastung ist mit einer Steigerung der Abwasserabgabe verbunden. Um den aktuellen Grenzwert von 60 mg/L CSB im Ablauf einzuhalten sollte der inerte CSB in der Rückbelastung 3.000 mg/L unterschreiten. Mit 3.000 mg/L CSB in der Rückbelastung belaufen sich die zusätzlichen Abgabekosten auf 20.600 €/a (Szenario 3: 61.800 €).

Die CSB-Rückbelastung liegt derzeit noch über dem gesetzten Ziel von 3.000 mg/L. Eine Adaption der Biologie an die neue Rückbelastung könnte zu einem besseren aeroben Abbau führen. Alternativ kann sie auch anaerob in einer zweiten Faulung reduziert werden, oder das Zentrat zur Senkung der Werte mit Flockungsmitteln behandelt oder über Aktivkohle filtriert werden.

3.3.6 Ammonium- und Phosphorrückbelastung

Durch die Ammoniakstrippung und die MAP-Kristallisation kann die Rückbelastung der Kläranlage mit Ammonium-Stickstoff deutlich reduziert werden. Eine Reduzierung um 70 % im Vergleich zu den derzeitigen Werten (2.100 mg/L Zentrat) ist nach den durchgeführten Untersuchungen realistisch. Bei einem jährlichen Prozesswasseranfall von 18.000 m³ Prozesswasser ergibt sich eine Fracht von 27 t/a an Ammonium-

Stickstoff, die nicht mehr in der Biologie abgebaut werden muss und zudem als Stickstoffdünger gewonnen werden kann. Bei einer monetären Bewertung von ca. 1 €/kg Stickstoffdünger und dem Einsparpotential von 2.300 kWh/t Ammonium-Stickstoff an elektrischer Energie für die nicht mehr erforderliche Nitrifikation ergibt sich ein Einsparpotential von ca. 35.000 €/a.

Die Werte für die P-Konzentration im Rücklauf (die P-Konzentration nach der Kristallisation gibt DHV mit ~ 10 mg/L an) sollte sich durch die MAP-Kristallisation nicht relevant zum aktuellen Wert ändern. Die Rückbelastung an Phosphor im Filtratwasser lag im Zeitraum 2007-2009 lag bei 9,5 mg/L.

3.3.7 Energiebedarf

Für den Betrieb der Pilotanlage wurde eine mittlere elektrische Leistung von 5,5 kW ermittelt. Das entspricht einem Jahresverbrauch von 48.180 kWh. Bei einem Energiepreis von 0,13 €/kWh entspricht das 6.300 €.

3.3.8 Fällmitteleinsatz in der Belebung

Der Fällmitteleinsatz in der Belebung ist sehr stark von der Kläranlagenkonzeption und den Einleitwerten abhängig. Beim weitgehenden Einsatz von Bio-P, wie er an der Kläranlage Felsalb möglich ist, können der Fällmitteleinsatz um 87 % und der Schlammanfall (und damit die Behandlungskosten) um 28 % gesenkt werden. Das entspricht 82 t/a an Fällmittel zu je 149 €/t und eine Schlammeinsparung von 1.320 t/a zu 10 €/t Behandlungskosten. Bei einer Steigerung des Energieverbrauchs von 14.400 kWh ergeben sich Mehrkosten von 1.973 €/a. Zusätzlich steigt die AbwAG PO₄-P (von 1 auf 2 mg/l) um 7.700 €. Hochgerechnet auf eine zu behandelnde Faulschlammmenge von 21.000 t/a ergibt sich ein Einsparpotential von ca. 77.300 €.

3.3.9 Düngermittelpreise

Die Preise für Dünger sind starken Weltmarktschwankungen unterworfen. So stieg der Preis für Rohphosphat in den Jahren 2006 bis 2008 auf Dollarbasis um rund 800 % auf umgerechnet ca. 3 €/kg P. Der erreichbare Marktwert eines Düngers und der daraus berechneten spezifischen Preise für die einzelnen Wirkelemente hängt aber ebenso von der Düngewirkung des Produkts ab. Die drei Komponenten des MAPs, Magnesium, Ammonium und Phosphat sind alle düngewirksam.

Anhand der aktuellen Daten von Mischdüngern und der prognostizierten Preisentwicklung wird ein spezifischer Phosphorpreis von ca. 3,13 €/kg angenommen. Der spezifische Preis für Stickstoff liegt bei ca. 1,03 €/kg, der Magnesiumpreis bei ca. 3,11 €/kg. Der Preis für MAP mit der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ und den relativen Massenanteilen P: 12,6 %, Mg: 9,9 % und N: 5,7 % liegt nach der Berechnung über die Einzelelemente bei 762 € / t.

3.3.10 Produktcharakterisierung MAP

Es erfolgte noch keine Charakterisierung des Fällproduktes. In bereits erprobten Verfahren erhält man das Produkt in unterschiedlicher Reinheit. Bei Kristallisationen wird es im Vergleich zu Fällungen normalerweise in höherer Reinheit erhalten, da praktisch kein Einbau von Störstoffen wie organischen Substanzen oder Schwebstoffen in die Kristalle erfolgt. Ebenso weisen sie einen geringeren Wassergehalt auf. Da durch den basischen Aufschluss im Gegensatz zu einem saueren Aufschluss nur geringe Mengen an weiteren Metallionen wie Calcium oder Eisen gelöst werden, ist auch nicht mit einer Verunreinigung des MAPs durch Co-Kristallisation mit z.B. Calciumphosphat zu rechnen.

3.4 Stoffbilanzen

Die Stoffstrombilanzen wurden anhand von Daten der Jahre 2008 bis 2010 erstellt. Der Jahreseintrag an Phosphor der Kläranlage Blümeltal liegt bei ca. 21.000 kg. Davon werden mit 1.700 kg/Jahr ca. 8 % über den Überlauf in Gewässer ausgetragen. Der Rest liegt gefällt und organisch gebunden im Faulschlamm vor. Das Potential der Rückgewinnung von Phosphor aus dem Faulschlamm liegt also bei 92 % des Gesamteintrages und wird derzeit vollständig mit dem entwässerten Faulschlamm entsorgt. Bei einer Rücklösungsquote von 50 % (46 % der Gesamtmenge) können 9.000 kg Phosphor, bei 30 % Rücklösung immerhin 5.400 kg Phosphor pro Jahr gewonnen werden.

Hochgerechnet auf eine Schlammbehandlung von 21.000 t/a Faulschlamm können bei einer Rücklösungsquote von 50 % 13 t/a Phosphor (103 t/a MAP) und bei 30 % Rücklösung immerhin 8,1 t/a Phosphor (64,1 t/a MAP) pro Jahr gewonnen werden.

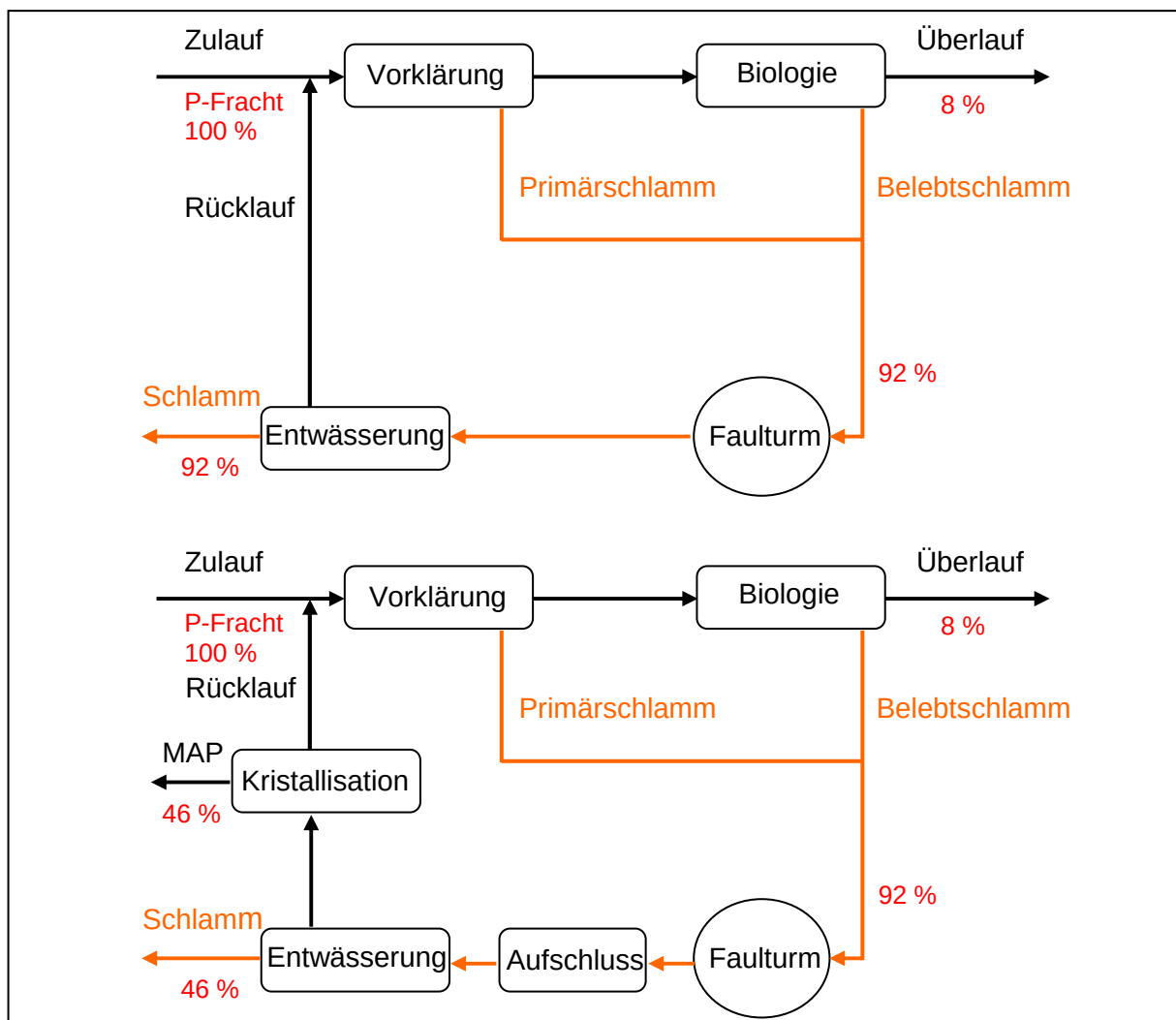


Abb. 14 Verfahrensbild der P-Ströme mit und ohne P-Rückgewinnung

3.5 Phosphorrückgewinnungskosten

Zu den Gesamtkosten der Phosphorrückgewinnung tragen verschiedenen Faktoren bei. Die Einnahmen stammen aus dem Verkaufserlös des gewonnenen MAPs, sowie durch Reduktion bzw. Einsparung von Klärschlamm, Sekundärschlamm, Phosphorfällmittel, Entwässerungspolymer sowie einer reduzierten Ammoniumrückbelastung. Auf der Ausgabenseite stehen die eingesetzten Chemikalien, der zusätzliche Energiebedarf sowie eine erhöhte Rückbelastung mit CSB.

In den in Abschnitt 3.2 vorgestellten drei Szenarien tragen diese Faktoren unterschiedlich zu den Gesamtkosten bei.

Bei Szenario 1 (geringer Chemikalieneinsatz bei Bio-P-Schlamm) ist von wirtschaftlicher Sicht am interessantesten, da durch die Erhöhung des Bio-P-Anteils im Belebtschlamm weniger Chemikalien notwendig sind, um ausreichend Phosphor zurückzulösen. Zusätzliche positive Effekte sind die Einsparung an Phosphorfällmittel und die Reduzierung der Sekundärschlammmenge.

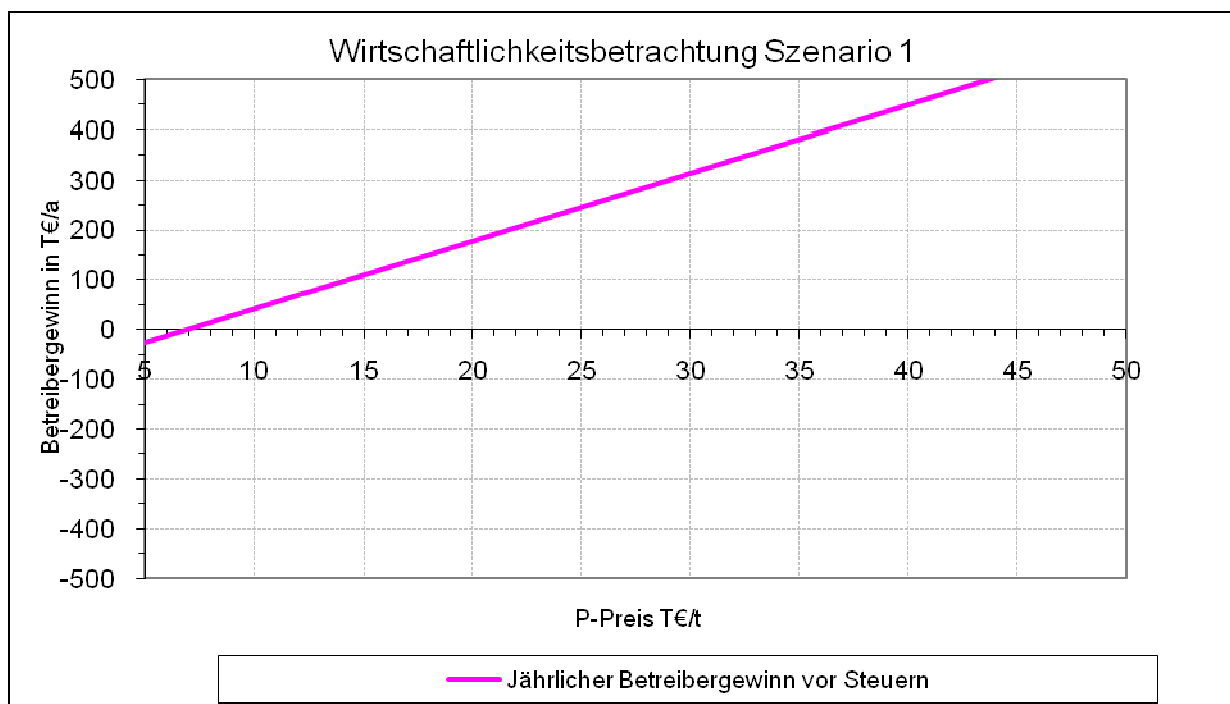


Abb. 15 Jahresergebnis bei Szenario 1 in Abhängigkeit vom Phosphorpreis

Szenario 2 (minimaler Chemikalieneinsatz bei „Normalschlamm“) weist bei reduziertem Chemikalieneinsatz (10 g Natronlauge je kg Faulschlamm) eine deutlich niedrigere P-Rückgewinnung auf und ist deshalb in absehbare Zeit unwirtschaftlich. Die Phosphorrückgewinnung nach einem alkalischen Aufschluss und MAP-Kristallisation ohne verstärkter Bio-P-Bindung stellt deshalb keine wirtschaftliche Alternative dar.

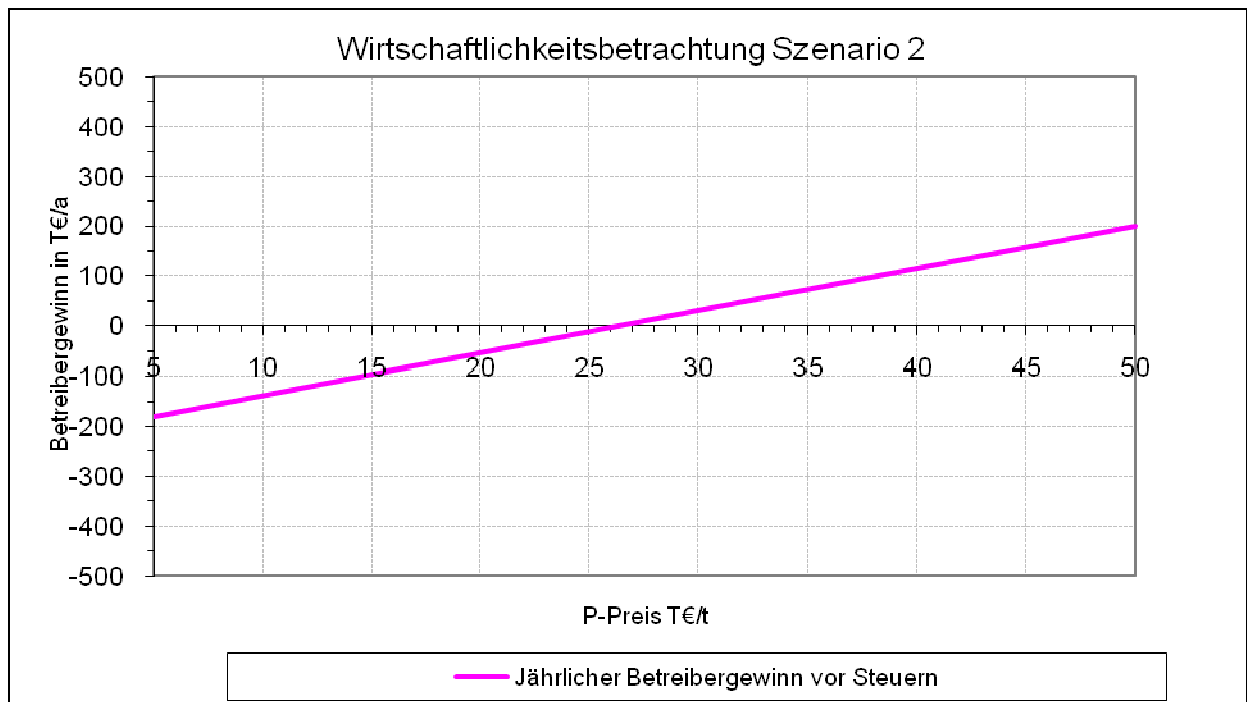


Abb. 16 Jahresergebnis bei Szenario 2 in Abhängigkeit vom Phosphorpreis

In Szenario 3 (maximale Phosphorrückgewinnung bei „Normalschlamm“) wird zwar ein hoher MAP-Erlös erreicht und zusätzlich die Entsorgungskosten durch Verringerung des Klärschlammanfalls reduziert, jedoch macht der hohe Chemikalieneinsatz diesen Ansatz ebenfalls auf längere Sicht unrentabel.

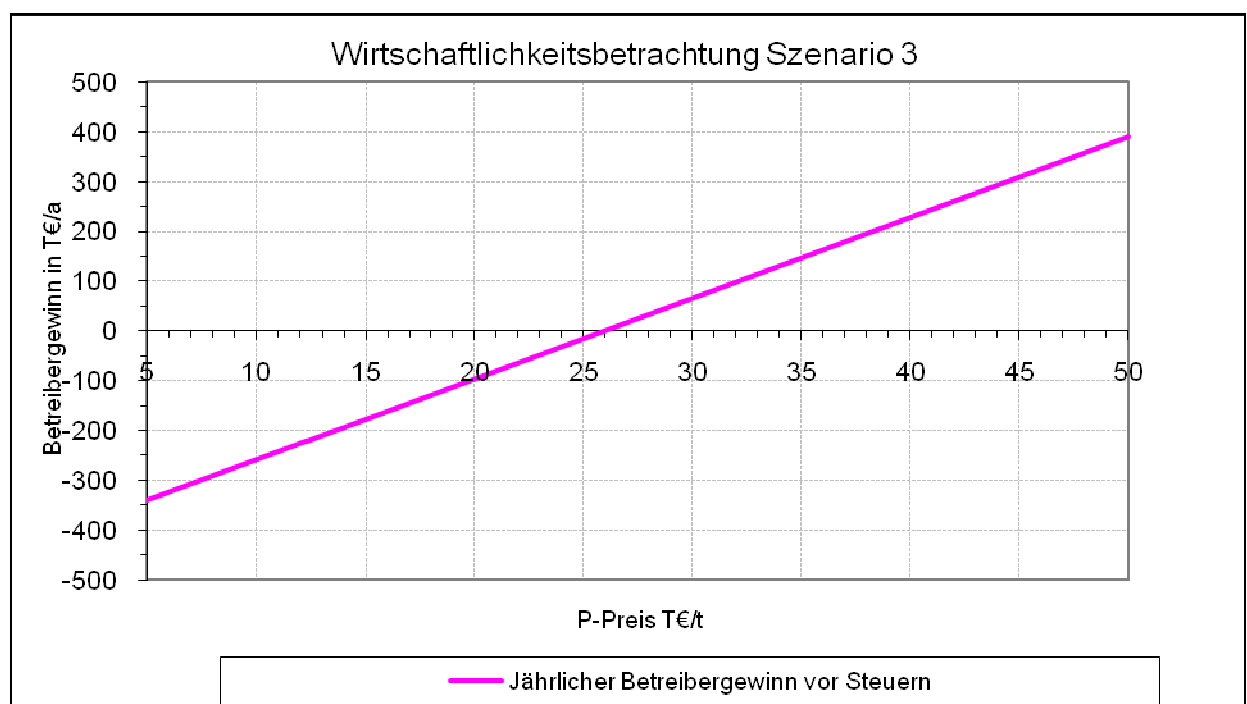


Abb. 17 Jahresergebnis bei Szenario 3 in Abhängigkeit vom Phosphorpreis

Der Erlös des erhaltenen MAPs und gleichzeitig die Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnung hängen stark vom aktuellen P-Preis ab. Schon ab einem P-Preis von ca. 7,3 €/kg ist das Verfahren rentabel. Da zu erwarten ist, dass der Phosphorpreis durch die Endlichkeit der gegenwärtigen Ressourcen zukünftig steigen wird, kann das Verfahren in einigen Jahren profitabel sein. Nach der Erprobung der Anlagenkomponenten in der geplanten Pilotanlage und einer Markteinführung könnten die Investitionskosten auch gesenkt und die Rentabilität verbessert werden.

4 Zusammenfassung

Der Abwasserbeseitigungsbetrieb der Stadt Pirmasens und das Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens betreiben an der Kläranlage Blümltal eine Anlage zur Thermodruckhydrolyse (TDH) von Belebtschlamm mit dem Ziel die Biogasausbeute zu steigern und die Klärschlammmenge zu verringern. Ein neuer innovativer Ansatz besteht in der Nutzung der TDH für die Phosphorrückgewinnung. Dazu wird der Faulschlamm mit Natronlauge auf pH 12 – 13 angehoben und bei 140 °C in einer Druckstufe für 1 Stunde temperiert und nach einer Wärmerückgewinnung auf Atmosphärendruck entspannt. Es gelang die Prozessparameter so einzustellen, dass bis zu 79 % des Phosphors aus dem Faulschlamm in Lösung gebracht und mittels Zentrifugation mit der Flüssigphase abgetrennt werden konnten. Bei der Laugenbehandlung ohne Temperierung können hingegen nur ca. 56 % des Phosphors in Lösung gebracht werden. Ein weiterer Vorteil der alkalischen TDH-Behandlung liegt im Vergleich zum in einigen anderen Verfahren verwendeten Säureaufschluss darin, dass nach einer pH-Einstellung auf 8,5-9,5 (Optimum für MAP-Kristallisation) auch ohne Zugabe von Komplexbildnern der gelöste Phosphor zu 74 % als Phosphat für die Kristallisation von Ammonium-Magnesium-Phosphat (MAP) zur Verfügung steht. Nach einem Säureaufschluss (20 °C bei pH 2), können zwar bis zu 87 % des Phosphors in Lösung gebracht werden, nach einer pH-Anhebung auf 8,5 - ohne Zugabe von Komplexbildnern - sind jedoch weniger als 1 % des bei pH 2 gelösten Phosphates für die MAP-Kristallisation verfügbar. Zusätzlich lösen sich beim Säureaufschluss verstärkt störende Ionen wie Calcium und Eisen, die vor der MAP-Fällung abgetrennt oder komplexiert werden müssen und dementsprechend zusätzliche Verfahrensstufen benötigen.

Ein Nebeneffekt der alkalischen Behandlung bei pH 12 -13 ist die Freisetzung von Ammoniak. Der überschüssige nicht für die MAP-Gewinnung notwendige Ammoniak wird vor der MAP-Kristallisationsstufe mit Schwefelsäure (z. B. aus der biologischen Schwefelelimination des Biogases) als Ammoniumsulfat ausgefällt. Damit kann der im Faulschlamm gebundene Stickstoff fast vollständig als Dünger genutzt und die Rückbelastung der Kläranlage verringert werden. Ein weiterer Vorteil der alkalischen TDH-Behandlung liegt darin, dass durch die geringe korrosive Wirkung der eingesetzten Chemikalien keine hochvergüteten Stähle für Anlagenkomponenten verwendet werden müssen. Das reduziert die Investitions- und Betriebskosten erheblich.

Ein weiterer Schwerpunkt des laufenden Forschungsprojektes bestand darin, in einem der parallel betriebenen Belebungsbecken der Kläranlage Felsalb die Prozessparameter so einzustellen, dass eine stärkere biologische Phosphoreliminierung (Bio-P) realisiert und damit auch der Einsatz an Fällmitteln reduziert werden konnte. Nach einer Versuchsphase von 8 Wochen wurde die pflanzliche Verfügbarkeit des Phosphors im Belebungsbecken (BB1) mit Aluminiumfällmittel zu 34 % und im Belebungsbecken (BB2) mit Bio-P zu 77 % ermittelt. Auf ein Jahr hochgerechnet ergibt sich ein Einsparpotential an Fällmitteln von rd. 14.000 €. Durch die Reduzierung des Aluminiumeinsatzes mit höherem Bio-P Anteil im Belebtschlamm sollte sich auch die Löslichkeit des Phosphors nach der alkalischen TDH-Behandlung steigern bzw. die Menge der zur Rücklösung des Phosphors eingesetzten Chemikalien reduzieren lassen.

Die Phosphorrückgewinnung aus einem Schlammstrom mit stärkerer biologischer Phosphoreliminierung (Szenario 1) stellt daher bei alkalischer Schlammbehandlung auch die wirtschaftlichste Variante dar. Beim aktuellen P-Preis ist das Verfahren rein aus Sicht der P-Rückgewinnung derzeit noch nicht profitabel. So liegen die Kosten bei Bio-P-Fixierung und einem alkalischem Temperaturaufschluss (Rückgewinnungsquote von 46 % des Phosphorinputs in die Kläranlage) bei rd. 7,3 €/kg Phosphor. Bei der absehbaren Verknappung der natürlichen P-Lagerstätten ist ein stetiger Preisanstieg jedoch zu erwarten. Unter diesem Aspekt, und der immer stärker in den Vordergrund tretenden Schonung endlicher Ressourcen ist die frühzeitige Umsetzung und Weiterentwicklung des Verfahrens in einen technischen Maßstab angebracht. In diesem Zusammenhang sollen auch Verfahren zur Reduzierung der CSB-Rückbelastung implementiert werden.

Eine höhere Temperatur bei der alkalischen TDH-Behandlung unter gleichzeitiger besserer P-Rücklösung führt zu einem Anstieg der CSB-Rückbelastung im Schlammwasser aber auch als positiver Nebeneffekt zu einer besseren Entwässerbarkeit des Klärschlammes. Durch die Reduzierung der CSB-Rückbelastung könnte der Aufschluss des Faulschlammes bei höheren Temperaturen erfolgen, und sowohl die P-Rückgewinnungsquote weiter erhöht, als auch die Entsorgungskosten durch die Verringerung der Klärschlammmenge reduziert werden.

Im Hinblick auf die in diesem Verfahren eingesetzte stärkere biologische P-Eliminierung, bei der witterungsbedingt kurzfristig höhere P-Ablaufwerte auftreten können, ist zu überdenken, inwieweit bei den Anforderungen für die Einleitung von Abwasser die Betrachtung der Gesamtposphorfracht unter Lockerung der derzeit auf Stichproben basierenden Grenzwerte für die großtechnische Umsetzung förderlicher wäre. Eine Anlehnung an das vereinfachte Bemessungsverfahren für Regenentlastungsanlagen nach DWA-A 128 erscheint sinnvoll.

Derzeit wird untersucht, wie man beide Vorzüge der TDH-Behandlung (höhere Biogasausbeute und Phosphatfreisetzung) kombinieren kann. Der bisher aussichtsreichste Ansatz besteht in einer zweistufigen Hochlastfaulung, wobei die zweite Methanisierungsstufe (Festbettfermenter) nach der alkalischen TDH-Behandlung und anschließender pH-Absenkung (pH 8 – 8,5 bei niedrigen Ammoniumkonzentrationen) vorgesehen ist.

Zur Verifizierung der Ergebnisse und Erprobung der Anlagenkomponenten ist die Umsetzung des innovativen Verfahrens in einer Pilotanlage erforderlich. Nur so können die zur Beurteilung der großtechnischen Umsetzung erforderlichen Erfahrungen und Kennzahlen belastbar ermittelt werden und eine abschließende Bewertung des Verfahrens erfolgen. Die bisher gewonnenen Ergebnisse sind vielversprechend und weisen neue Wege auf, die Phosphor- und Stickstoffrückgewinnung aus Abwasser in energieautarken Kläranlagen in naher Zukunft verwirklichen zu können.

Aufgestellt:

Pirmasens, den 21.06.2011