

Klärwerk Göppingen

Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm - Machbarkeitsstudie -

gefördert von



Baden-Württemberg

MINISTERIUM FÜR UMWELT, KLIMA UND ENERGIEWIRTSCHAFT

im Auftrag der
SEG - Stadtentwässerung Göppingen
Im Bulach 5
73035 Göppingen

erstellt von
iat - Ingenieurberatung GmbH
Friolzheimer Str. 3A
70499 Stuttgart

in Zusammenarbeit mit dem
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft (ISWA)
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Wasserrecycling
Universität Stuttgart

Juli 2014



Stadtentwässerung Göppingen
Hr. Gugel
07161/9112412
seg@goeppingen.de



Universität Stuttgart
Fr. Prof. Steinmetz
0711/68563723
Heidrun.Steinmetz@iswa.uni-
stuttgart.de



iat Ingenieurberatung GmbH
Hr. Dr. Maier
0711/8147750
info@iat-stuttgart.de

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen.....	2
2.1	Phosphor aus Abfallstoffen	2
2.1.1	Phosphor im Klärschlamm	2
2.1.2	Klärschlamm als Dünger.....	3
2.2	Phosphor-Rückgewinnungsverfahren in der Abwasserreinigung.....	4
2.3	Rückgewinnungspotential / Phosphormassenströme	4
2.3.1	P-Recycling aus Klärschlamm-Mono-Asche	7
2.3.2	P-Recycling aus Klärschlamm	8
2.3.3	Prozesswasser aus der Schlammbehandlung	9
3.	Veranlassung	10
4.	Klärwerk Göppingen.....	11
4.1	Klärwerksbestand und Betriebsdaten 2012	11
4.1.1	Einzugsgebiet	11
4.1.2	Abwassermenge und Schmutzfrachten im Zulauf.....	11
4.1.3	Mechanische Vorreinigung	13
4.1.4	Belebungsanlage	14
4.1.5	Nachklärung/Ablaufwerte.....	15
4.1.6	Schlammbehandlung	16
4.1.6.1	Primärschlamm	17
4.1.6.2	Überschussschlamm.....	17
4.1.6.3	Faulung.....	17
4.1.6.4	Kammerfilterpressen.....	17
4.1.6.5	Klärschlammanfall.....	18
4.1.7	Gasanfall / Stromerzeugung	18
4.1.7.1	Co-Substrat.....	18
4.1.7.2	Faulgas	18
4.1.7.3	Blockheizkraftwerke	19
4.2	Mittlere Belastung 2012	19
4.3	Phosphor-Rückgewinnungspotential.....	20
4.4	Rücklöseversuche.....	21
4.4.1	Faulschlamm/original	21
4.4.2	Rücklöseversuche.....	22
4.4.2.1	Säureverbrauch	22

4.4.2.2	Gesamtphosphor-Gehalt.....	22
4.4.2.3	Rückgelöstes Phosphat	23
4.4.2.4	P-Rücklöseraten	24
4.4.2.5	Gehalt an Ammonium-Stickstoff.....	25
4.4.2.6	Metalle im Faulschlamm	26
4.4.2.7	Rücklösung von Calcium und Eisen.....	27
4.4.2.8	Rücklösung von Aluminium und Magnesium	28
4.4.2.9	Gefahrenpotential MAP-Inkrustationen (vgl. Kap. 5.3).....	29
4.5	Klärschlammanalysen.....	29
4.6	Zusammenfassung Grundlagenermittlung	32
5.	Verfahren zur P-Rückgewinnung.....	37
5.1	Verfahrensübersicht.....	37
5.2	Referenzanlagen.....	39
5.3	Kristallisation von Magnesium-Ammonium-Phosphat - MAP („Struvit“)	41
5.4	Das AirPrex-Verfahren.....	43
5.4.1	Vorgeschichte	43
5.4.2	Verfahrenstechnik AirPrex-Verfahren	43
5.4.2.1	Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf	44
5.4.2.2	Kläranlage Mönchengladbach-Neuwerk	46
5.5	Verfahren der Fa. NuReSys (Nutrients Recovery Systems)	47
5.5.1	Vorgeschichte	47
5.5.2	Verfahrenstechnik NuReSys.....	47
5.5.2.1	Pilotanlage „Waternet“/Amsterdam (NL)	49
5.5.2.2	Pilotanlage „Aquafin“/Leuven (B)	49
5.6	Das Stuttgarter Verfahren	50
5.6.1	Vorgeschichte	50
5.6.2	Verfahrenstechnik Stuttgarter Verfahren.....	50
5.6.3	Pilotanlage Offenburg	52
5.6.4	Betriebserfahrungen Pilotanlage Offenburg.....	56
5.6.4.1	Saure Hydrolyse	56
5.6.4.2	Schlammwässerung.....	56
5.6.4.3	Komplexierung der Stör-Ionen	56
5.6.4.4	Neutralisation	56
5.6.4.5	MAP-Fällung	57
5.6.4.6	Betriebsmittelverbräuche	57
5.6.4.7	Phosphorbilanzen/Rückgewinnungsrate.....	58
5.6.4.8	Rückbelastung	59

5.6.5	Zusammenfassung Stuttgarter Verfahren	60
5.7	Verfahrensvergleich	60
5.8	Kostenschätzung	63
5.8.1	Kosten AirPrex-Verfahren	63
5.8.1.1	Investitionskosten	63
5.8.1.2	Betriebskosten	64
5.8.1.3	Einsparung an Eisenzugabe	65
5.8.1.4	Einsparung an Entsorgungskosten	65
5.8.1.5	Jahreskosten (incl. Investitionskosten)	65
5.8.1.6	Spezifische Betriebskosten AirPrex-Verfahren	66
5.8.2	Kosten „Stuttgarter Verfahren“	66
5.8.2.1	Investitionskosten	66
5.8.2.2	Betriebsmittelkosten.....	66
5.8.2.3	Betriebskosten (Strom/Personal)	68
5.8.2.4	Einsparung an Eisenzugabe	69
5.8.2.5	Einsparung an Entsorgungskosten	69
5.8.2.6	Jahreskosten (incl. Investitionskosten)	69
5.8.2.7	Spezifische Betriebskosten	69
6.	Rechtliche Aspekte	70
7.	Zusammenfassung / Gesamtbetrachtung	71
7.1	Betriebsdatenauswertung	71
7.2	Phosphorbilanz	72
7.3	Rüchlöseversuche.....	72
7.4	Rückgewinnungsverfahren	72
7.5	Rückbelastung	74
8.	Diskussion.....	74
8.1	Steigerung des Rückgewinnungspotentials	74
8.2	Phosphor-Ablaufwerte in der wasserrechtlichen Genehmigung	74
8.3	Klärschlammmentwässerung	75
8.4	Kosten bei Vollstrombehandlung	76
8.5	Verkaufserlös MAP-Produkt.....	76
8.6	Betriebliche Verbesserungen.....	77
8.7	Entsorgungssicherheit	77
8.8	Änderung der Anlagennutzung	77
8.9	Fördermöglichkeiten	78
9.	Schlußbetrachtung	79

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Weltweite Phosphatnutzung nach Steen, 1998.....	1
Abbildung 2:	Phosphorpotential in organischen Siedlungsabfällen für Deutschland (Fricke und Bidlingmaier, 2003)	2
Abbildung 3:	Phosphormassenströme für eine konventionelle Belebungsanlage mit anaerober Schlammstabilisierung und anschließender Verbrennung bei durchschnittlichen Zulaufverhältnissen	6
Abbildung 4:	Fließschema der Abwasser- und Schlammbehandlung auf dem KW Göppingen.....	11
Abbildung 5:	Phosphorbilanz für das KW Göppingen (2012)	21
Abbildung 6:	Schwefelsäureverbrauch (25 %ig) des Rücklöseversuches.....	22
Abbildung 7:	P_{ges} -Gehalt im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse	23
Abbildung 8:	PO_4 -P-Gehalt im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse.....	24
Abbildung 9:	PO_4 -P-Rücklöseraten nach saurer Hydrolyse	25
Abbildung 10:	Ammonium-Stickstoff im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse.....	26
Abbildung 11:	Ausgewählte Metalle in Faulschlamm und Filtrat	27
Abbildung 12:	Rücklösung von Calcium und Eisen	27
Abbildung 13:	Rücklösung von Aluminium und Magnesium.....	28
Abbildung 14:	Phosphorbilanz für das KW Göppingen (2012)	34
Abbildung 15:	Mikroskopische Bilder zur Kristallform von MAP	41
Abbildung 16:	MAP-Ablagerungen an Maschinenteilen im Bereich der Schlammbehandlung.....	42
Abbildung 17:	Allgemeines Verfahrensschema AirPrex-Verfahren	44
Abbildung 18:	MAP-Produkt auf der KA Berlin-Waßmannsdorf	45
Abbildung 19:	Modifiziertes AirPrex-Verfahren auf der KA Mönchengladbach-Neuwerk	46
Abbildung 20:	Endprodukt des NuReSys-Verfahrens	48
Abbildung 21:	Verfahren NuReSys I zur Behandlung von Filtrat.....	48
Abbildung 22:	Verfahren NuReSys II zur Behandlung von Faulschlamm	49
Abbildung 23:	Verfahrensschema des Stuttgarter Verfahrens	51
Abbildung 24:	MAP-Produkt nach dem Stuttgarter Verfahren auf der KA Offenburg	51
Abbildung 25:	Pilotanlage für das Stuttgarter Verfahren auf der KA Offenburg	52
Abbildung 26:	Verfahrensschema MAP-Anlage auf der KA Offenburg	54
Abbildung 27:	MAP-Produkt auf der KA Offenburg mit unterschiedlichen Trocknungsgraden	55
Abbildung 28:	Verfahrensvergleich AirPrex/NuReSys/Stuttgarter Verfahren	61

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Verfahren zur P-Rückgewinnung im Bereich der Abwasserbehandlung.....	5
Tabelle 2:	Abwassermengen im Zulauf (2012).....	11
Tabelle 3:	Tagesfrachten und Einwohnerwerte im Rohabwasser (2012).....	13
Tabelle 4:	Bauteile der mechanischen Vorreinigung auf dem KW Göppingen.	14
Tabelle 5:	Bauteile der biologischen Abwasserreinigung auf dem KW Göppingen.....	15
Tabelle 6:	Ablaufwerte der Nachklärung 2011/2012	16
Tabelle 7:	Bauteile der Schlammbehandlung auf dem KW Göppingen	16
Tabelle 8:	Rohschlammengen auf dem KW Göppingen 2012	17
Tabelle 9:	Klärschlammmenge auf dem KW Göppingen 2010 – 2012.....	18
Tabelle 10:	Faulgasausbeute auf dem KW Göppingen 2010 - 2012.....	18
Tabelle 11:	Mittlere Belastung des KW Göppingen 2012.....	19
Tabelle 12:	Phosphor- und Ammoniumgehalt im Faulschlamm (Original) auf dem KW Göppingen.....	22
Tabelle 13:	Gehalt an P_{ges} und PO_4 -P im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse/Rücklöserate	24
Tabelle 14:	Richtwerte nach gültiger Klärschlammverordnung (1997) und nach novellierter KSVO (Entwurf von 2010).....	30
Tabelle 15:	Schwermetallgehalte im Göppinger Klärschlamm.....	31
Tabelle 16:	Kenndaten des Klärschlammes nach saurer Hydrolyse (Übersicht)	35
Tabelle 17:	Ausgewählte Metalle im Klärschlammfiltrat nach saurer Hydrolyse	36
Tabelle 18:	Bewertung der Verfahren zur Phosphatrückgewinnung (Fraunhofer Institut 2010)	38
Tabelle 19:	Bestehende Referenzanlagen zur P-Rückgewinnung im Bereich der Abwasserbehandlung (europaweit).....	39
Tabelle 20:	Spezifische Betriebsmittelverbräuche nach Meyer & Steinmetz (2013).....	57
Tabelle 21:	Aktuelle spezifische Betriebsmittelverbräuche Pilotanlage Offenburg	58
Tabelle 22:	Phosphorgehalte und Rücklöseraten im Faulschlamm der KA Offenburg und des KW Göppingen	58
Tabelle 23:	Vergleich AirPrex-Verfahren/Stuttgarter Verfahren	62
Tabelle 24:	Kostenaufstellung für eine AirPrex-Anlage.....	63
Tabelle 25:	Betriebsmittelkosten für das Stuttgarter Verfahren.....	67
Tabelle 26:	Korrigierte Betriebsmittelkosten für das Stuttgarter Verfahren	68
Tabelle 27:	Vergleich AirPrex-Verfahren/Stuttgarter Verfahren - Gesamtbetrachtung	73

1. Einleitung

Phosphor (chemisches Symbol P) ist neben Stickstoff das wichtigste Nährstoffelement für Pflanzen, Tiere und den Menschen. Es ist essentiell für alles Leben und als solches nicht durch irgendein anderes Element ersetzbar.

Obwohl Phosphor das elfthäufigste Element in der Erdkruste ist, sind die zur Phosphorgewinnung geeigneten Lagerstätten auf wenige Regionen der Erde beschränkt. So fallen über 50% der Weltproduktion auf die Volksrepublik China, die USA und Marokko, so dass bei der Phosphorerzeugung eine starke Abhängigkeit von wenigen Ländern besteht.

Durch die stetig anwachsende Weltbevölkerung werden ca. 80% der gewonnenen Phosphate zur Herstellung von Düngemitteln verwendet (Abbildung 1:).

Die restlichen 20% gehen in die Herstellung von Waschmitteln (12%), Tierfutter (5%) und andere Anwendungen (3 %) (Steen, 1998).

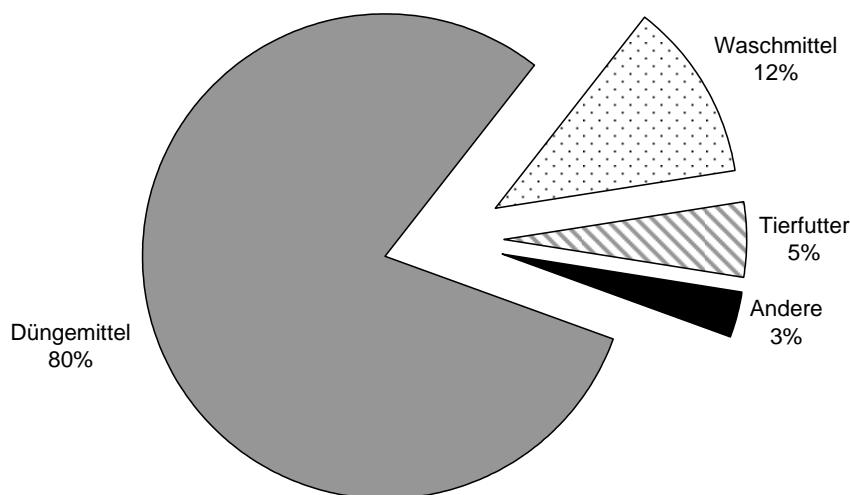


Abbildung 1: Weltweite Phosphatnutzung nach Steen, 1998.

Da sämtlicher Phosphor derzeit fast ausschließlich durch Ausbeutung der geogenen Phosphor-Lagerstätten gewonnen wird, werden die abbauwürdigen Vorkommen unwiederbringlich reduziert.

Dies widerspricht dem Gebot der Nachhaltigkeit und gefährdet somit die nachfolgenden Generationen.

Hinzu kommt, dass die geogen begrenzten Phosphorvorräte in Abhängigkeit der Fördervorkommen zunehmend mit Cadmium und Uran belastet sind.

Aus diesem Grunde liegt es im allgemeinen Interesse, nach alternativen Wegen zur Phosphorgewinnung zu suchen.

2. Grundlagen

2.1 Phosphor aus Abfallstoffen

Zur Schonung der Phosphorreserven kann eine alternative Phosphorgewinnung z.B. aus Abfallstoffen beitragen.

Das mit Abstand größte Potential liegt dabei im Klärschlamm, wie die nachfolgende Abbildung 2 am Beispiel Deutschlands zeigt (Fricke und Bidlingmaier, 2003).

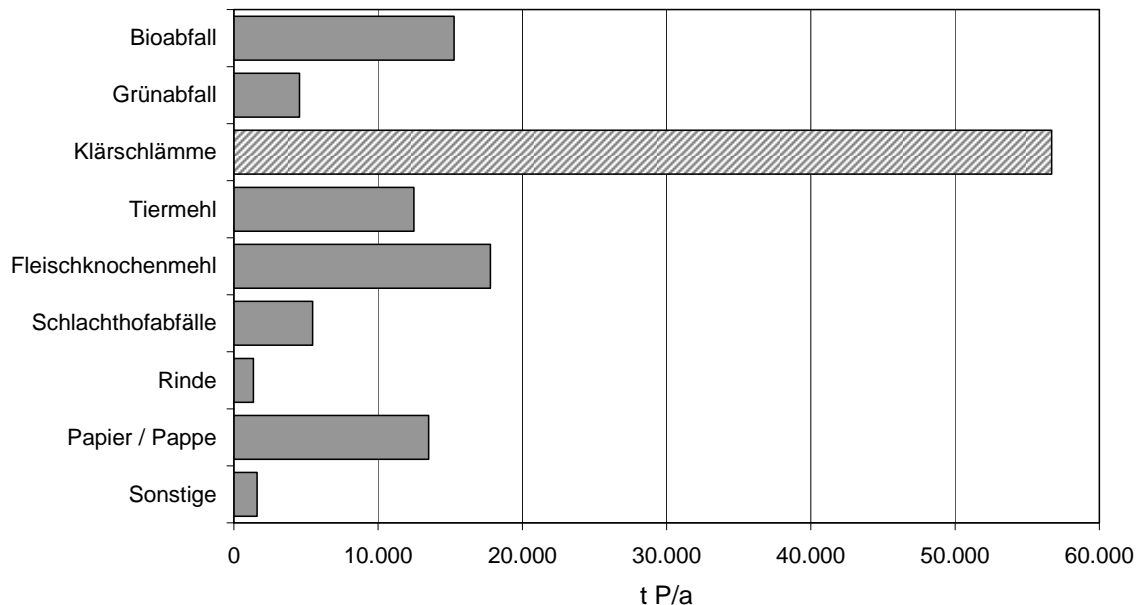


Abbildung 2: Phosphorpotential in organischen Siedlungsabfällen für Deutschland (Fricke und Bidlingmaier, 2003)

Im deutschen kommunalen Klärschlamm sind demnach ca. 55.000 t P/a enthalten, entsprechend ca. 44 % der geschätzten Phosphorfracht in allen deutschen organischen Siedlungsabfällen (Fricke und Bidlingmaier, 2003).

2.1.1 Phosphor im Klärschlamm

In der Kläranlage wird der im Abwasser gelöste Phosphor in eine feste Form gebracht und anschließend über den Primär- oder den Überschussschlamm aus dem System entfernt (ATV-DVWK, 2003).

Ca. 35% der Phosphorzulaufkraft einer Kläranlage werden in der Belebungsanlage ohne weiteres Zutun durch den Aufbau von Biomasse in den Klärschlamm verlagert (*biologische P-Elimination*).

Dieser Anteil kann noch durch eine spezielle Verfahrensführung auch ohne Zugabe von Fällmitteln gesteigert werden (*vermehrte biologische Phosphorelimination = Bio-P*).

Bei Kläranlagen mit Bio-P wird das Abwasser in der Belebungsanlage abwechselnd durch unbelüftete (ohne Nitrat und ohne Sauerstoff = „anaerob“) und belüftete (mit Sauerstoff = aerob) Zonen geleitet und die Mikroorganismen dadurch angeregt, zusätzliches Phosphat als Energiespeicher in den Zellen einzulagern.

Durch Entnahme dieser Mikroorganismen mit dem Überschussschlamm kann eine erhöhte biologische Phosphorelimination erzielt werden.

Bio-P-Verfahren können oftmals nicht mit einem ausreichend hohen Wirkungsgrad und/oder mit einer ausreichenden Prozessstabilität betrieben werden, um jederzeit die geforderten Ablaufgrenzwerte sicher einzuhalten.

Daher wird in den meisten Fällen eine zusätzliche Phosphatfällung mit Metallsalzen betrieben oder zumindest vorgehalten (chemisch-physikalische Phosphorelimination).

Bei der *Phosphatfällung* (chemisch-physikalische Phosphorelimination) macht man sich zunutze, dass Metallsalze von Eisen (Fe) und Aluminium (Al) in der Belebungsanlage (pH neutral bzw. schwach sauer) unlösliche Verbindungen mit dem gelösten Phosphat eingehen. Die entstehenden Metall-Phosphate setzen sich als Fällschlamm gemeinsam mit dem belebten Schlamm in der Nachklärung ab und werden zusammen mit dem Überschussschlamm entnommen.

Im Überschussschlamm liegt der Phosphor also

- biologisch gebunden (in den Zellen der Mikroorganismen),
- physiko-chemisch gebunden (als Metallphosphate) oder
- gelöst (geringe Restanteile)

vor.

2.1.2 Klärschlamm als Dünger

Um die im stabilisierten Klärschlamm gebundenen Pflanzennährstoffe zu nutzen, wurde stabilisierter Klärschlamm in der Vergangenheit als „Dünger“ in der Landwirtschaft verwendet.

Die direkte landwirtschaftliche Verwertung wurde jedoch mit zunehmender Industrialisierung immer kritischer, da neben den Nährstoffen auch immer mehr Schadstoffe wie z.B. Schwermetalle und organische Schadstoffe in den Klärschlamm gelangten.

Gerade in der Vielzahl der organischen Schadstoffe, deren Untersuchung von der Klärschlammverordnung nur teilweise gefordert wird, sieht das Umweltministerium Baden-Württemberg bis heute eine unkalkulierbare Gefahr für Böden und Grundwasser („Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg“, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Oktober 2012).

Aus diesem Grunde ist die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm in Baden-Württemberg in den letzten Jahren nahezu vollständig zum Erliegen gekommen. Im Jahre 2010 wurden 90% der kommunalen Klärschlämme thermisch verwertet und nur noch 3% in der Landwirtschaft bzw. 6% im Landschaftsbau (Rest Kompostierung und Substratherstellung).

2.2 Phosphor-Rückgewinnungsverfahren in der Abwasserreinigung

Um den im Klärschlamm enthaltenen Phosphor trotzdem im Phosphorkreislauf zu halten, wird seit etwa 10 Jahren weltweit intensiv nach Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm gesucht.

Die Verfahren unterscheiden sich

- > in den verwendeten Ausgangsstoffen (Schlammwässer, Kläranlagenablauf, Klärschlamm, Klärschlammasche)
- > der Prozessführung
- > dem technischen Entwicklungsstand
- > den Rückgewinnungsraten und
- > den erzeugten Produkten (Calciumphosphat, Magnesium-Ammonium-Phosphat (**MAP**) und andere).

Einen Überblick über die Vielzahl bisher entwickelter Verfahren gibt die folgende Tabelle 1.

2.3 Rückgewinnungspotential / Phosphormassenströme

Ca. 70% der Phosphatverbindungen im Abwasser stammen aus menschlichen Ausscheidungen, gefolgt von Küchenabfällen sowie Reinigungs- und Waschmitteln (Baumann, 2003).

Hinzu kommen industrielle Indirekteinleitungen, wobei Betriebe der Lebensmittelindustrie sowie der Metallverarbeitung bzw. Oberflächentechnik eine besondere Rolle spielen.

Abwasser& Prozesswässer	Klärschlamm	Klärschlamm-Asche
<p><u>Kristallisation / Fällung</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Phostrip ▪ DHV-Crystalactor® ▪ Ostara PEARL® ▪ Unikata Phosnix® ▪ Nishihara ▪ Kurita Festbettreaktor ▪ Ebara ▪ MAP Kristallisation Treviso ▪ CSIR Wirbelschichtreaktor ▪ REPHOS® ▪ P-RoC ▪ PRISA-Verfahren ▪ Sydney Waterbord Reaktor ▪ NuReSys I <p><u>Ionenaustausch</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ REM NUT® ▪ PHOSIEDI <p><u>Sonder-/Kombiverfahren</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ RECYPHOS® ▪ Magnetseparator 	<p><u>Kristallisation</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ AirPrex MAP-Verfahren ▪ PECO-Verfahren ▪ FIX Phos ▪ NuReSys II <p><u>Säureaufschluss</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Stuttgarter Verfahren ▪ Seaborne-Verfahren ▪ Kemira KEMICOND® <p><u>Hydrothermaler Aufschluss</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ PHOXNAN LOPROX ▪ Kemira KREPRO® ▪ Aqua Reci ▪ Cambi-Prozess <p><u>Thermischer Aufschluss</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ_Eisenbadreaktor 	<p><u>Nasschemischer Aufschluss</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ RÜPA (PASCH) ▪ SEPHOS ▪ SESAL (Nachfolger SEPHOS) ▪ BioCon ▪ Eberhard-Verfahren ▪ RecoPhos <p><u>Thermischer Aufschluß</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ SUSAN ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor <p><u>Elektrokinese</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ephos <p><u>Bioleaching</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Inocre

Tabelle 1: Verfahren zur P-Rückgewinnung im Bereich der Abwasserbehandlung

(Initialstudie „Phosphorstrategie für Bayern“, Fraunhofer Institut UMSICHT, Oktober 2012)

Derzeit liegt in Deutschland die einwohnerspezifische Phosphorfracht im häuslichen Abwasser bei 1,6–2,0 g/(E*d) (ATV-DVWK, 2003).

Phosphor kann im Gegensatz zu Kohlenstoff (C) oder Stickstoff (N) nicht über die Gasphase aus dem Abwasser entfernt werden: Sämtlicher Phosphor im Zulauf einer Kläranlage verlässt diese nur gebunden im Klärschlamm oder gelöst im gereinigten Abwasser.

Im folgenden Schema werden die Massenströme für Phosphor am Beispiel einer konventionellen Kläranlage mit anaerober Stabilisierung des Klärschlammes und anschließender Verbrennung einer theoretischen Betrachtung unterworfen (Jardin, 2002 und ATV DVWK, 2003).

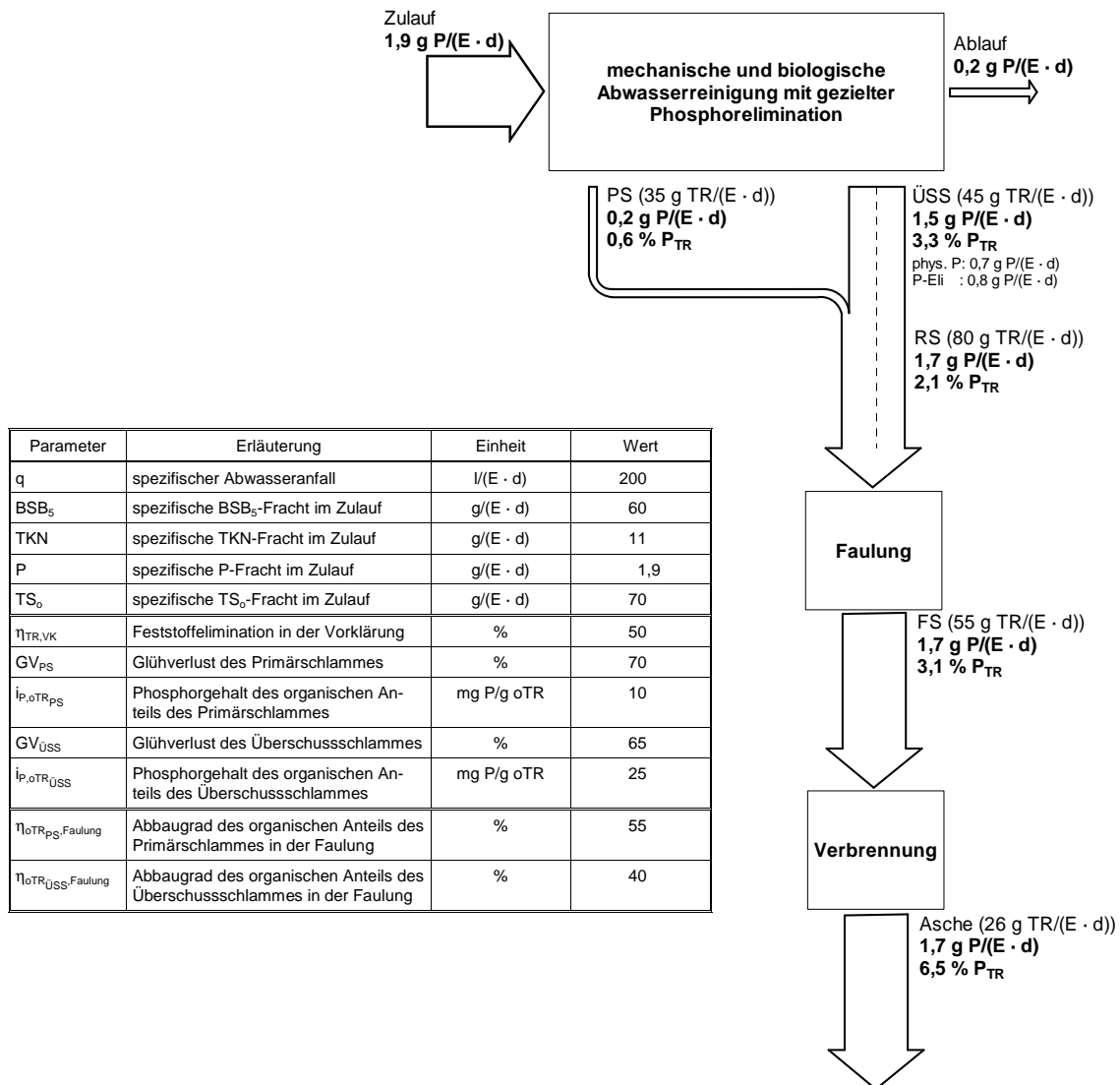


Abbildung 3: Phosphormassenströme für eine konventionelle Belebungsanlage mit anaerober Schlammstabilisierung und anschließender Verbrennung bei durchschnittlichen Zulaufverhältnissen

(Jardin, 2002 und ATV-DVWK, 2003)

Ausgehend von einer mittleren einwohnerspezifischen Phosphorfracht von 1,9 g P/(E·d) im Zulauf der Kläranlage verlassen nur 0,2 g P/(E·d) die Kläranlage über das gereinigte Abwasser. Dies entspricht etwa 10% der Zulauffracht.

Die restlichen 90% der Zulauffracht werden im Verlauf der Abwasserreinigung nahezu vollständig in den Klärschlamm überführt und somit als Feststoff abgeschieden. In der Vorklärung werden 0,2 g P/(E·d) (etwa 10 % der Zulauffracht) mit dem Primärschlamm entnommen und der Schlammbehandlung zugeführt.

Bei der biologischen Abwasserreinigung werden 0,7 g P/(E*d) in die Biomasse eingebunden (\cong 37 % der Zulauffracht).

Um die geforderten Ablaufgrenzwerte der Kläranlage einhalten zu können, müssen demnach 0,8 g P/(E*d) durch chemische Fällung und/oder durch vermehrte biologische Phosphorelimination in den Schlamm verlagert werden (\cong 42 % der Zulauffracht).

Der anaeroben Schlammbehandlung wird aus Primär- und Überschussschlamm also eine einwohnerspezifische Tagesfracht im Rohschlamm von 1,7 g P/(E*d) zugeführt (\cong 90 % der Zulauffracht).

In der Faulung ändert sich die einwohnerspezifische Phosphorfracht nicht. Durch den Abbau von Biomasse wird aber der Phosphorgehalt in der Trockenmasse von 2,1% P_{TR} (Rohschlamm) auf 3,1% P_{TR} (Faulschlamm) erhöht.

Eine weitere Konzentrierung auf ca. 6,5 % P_{TR} in der Klärschlammasche erfolgt im Falle einer anschließenden thermischen Verwertung in einer Verbrennungsanlage nur für Klärschlamm (Klärschlamm-Mono-Asche).

Im Hinblick auf die Phosphorrückgewinnung zeigt die Bilanz, dass das größte Potential für die Rückgewinnung von Phosphor im Klärschlamm bzw. in der Klärschlamm-Mono-Asche liegt.

2.3.1 P-Recycling aus Klärschlamm-Mono-Asche

Die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Mono-Aschen ist unter theoretischen Gesichtspunkten die effektivste Recyclingmethode.

Der hohe Phosphorgehalt des Klärschlammes bleibt, im Gegensatz zur Mitverbrennung in anderen Verbrennungsanlagen (Müllverbrennung, Kohlekraftwerke), ohne „Verdünnung“ durch andere Reststoffe erhalten.

Bei einer zentralisierten Monoverbrennung geht auch der Phosphor aus Klärschlämmen kleinerer Kläranlagen nicht verloren.

Die Klärschlamm-Mono-Aschen könnten in Monodeponien zwischengelagert werden und für eine spätere Aufbereitung gesichert werden.

Den genannten Vorteilen stehen vor allem die damit verbundenen Kosten entgegen: Der Ausbau von Monoverbrennungsanlagen und die damit verbundene Zentralisierung der Klärschlamm Entsorgung sind sehr kostspielig und zeitaufwändig, was einer kurz- bis mittelfristigen Realisierung entgegensteht.

In Baden-Württemberg werden Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen derzeit an folgenden Standorten betrieben:

- > Stuttgart (40.000 t TM/a)
- > Karlsruhe (20.000 t TM/a)
- > Neu-Ulm (10.000 t TM/a)

Darüber hinaus erfolgt die thermische Klärschlammverwertung zur Zeit in 2 Klärschlammvergasungsanlagen (Mannheim 5.000 t TM/a und Balingen 1.200 t TM/a).

Außerdem werden Klärschlämme in Kohlekraftwerken, in Zementwerken und in einer Papierfabrik in und auch außerhalb Baden-Württembergs mitverbrannt („Phosphor-Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft, Oktober 2012, ergänzt nach Tagungspräsentationen „Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von Technologien“, Tagung am 9. Oktober 2013 im Umweltbundesamt in Bonn).

P-Rückgewinnungsverfahren auf der Basis von Klärschlamm-Mono-Asche sind daher kurz- bis mittelfristig nur für Standorte bereits vorhandener Monoverbrennungsanlagen interessant.

Allerdings hat eine Umfrage unter 417 Experten aus 40 Ländern im Jahr 2010 ergeben, dass trotz der enormen Kosten langfristig mit der Ausweitung der Klärschlammverbrennung und damit einhergehend mit der Ausweitung von Recyclingverfahren auf der Basis von Monoaschen gerechnet wird (Sartorius, 2011).

P-Recyclingverfahren aus Klärschlamm spielen nach den Vorstellungen der Experten jedoch weiterhin eine entscheidende Rolle bei der Umsetzung einer zukunftsweisenden Phosphor-Rückgewinnungsstrategie.

2.3.2 P-Recycling aus Klärschlamm

Die Bilanzierung der Phosphorfrachten hat gezeigt, dass im günstigsten Fall 90% der Phosphor-Zulauffrachten im Klärschlamm gebunden werden und somit einer weiteren Verwertung zur Verfügung stehen.

In Baden-Württemberg gibt es insgesamt 39 Kläranlagen der Größenklasse 5 (größer 100.000 EW), in denen das Abwasser von ca. 7 Mio Einwohnerwerten gereinigt wird.

Bei einer Gesamtbelastung von etwa 16 Mio Einwohnerwerten in ganz Baden-Württemberg decken diese Kläranlagen also fast 50% der Gesamtbelastung ab. Mit den bereits heute verfügbaren Verfahren zur P-Rückgewinnung könnten daher vergleichsweise schnell bereits 50% des Klärschlamm-gebundenen Phosphors alleine bei diesen großen Kläranlagen recycelt werden.

2.3.3 Prozesswasser aus der Schlammbehandlung

Bei der Phosphorrückgewinnung aus Schlammwässern stehen auch bei Bio-P-Anlagen nur ca. 20-25% der Phosphor-Zulaufmenge zur Verfügung (Jardin, 1995; Weidelener, 2009).

Das Rückgewinnungspotential für Phosphor ist bei diesen Verfahren also im Vergleich zu Klärschlamm als Ausgangsprodukt deutlich geringer.

Solche Verfahren erscheinen zunächst von untergeordneter Bedeutung im Sinne einer nachhaltigen Phosphor-Rückgewinnungsstrategie.

Unter dem Gesichtspunkt, die Rückbelastung einer Belebungsanlage zu verringern, könnten diese Verfahren dennoch von Interesse sein: Sowohl der Phosphor (Phosphat) als auch der Stickstoff (Ammonium) könnten in einer P-Rückgewinnungsanlage sinnvoll in MAP umgesetzt werden und somit aus der Abwasserbehandlung entfernt werden.

3. Veranlassung

Im Strategiepapier zur Phosphorrückgewinnung in Baden-Württemberg, herausgegeben vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft im Oktober 2012, wird für das Land Baden-Württemberg u.a. die Errichtung weiterer Pilotanlagen zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm vorzugsweise auf großen Kläranlagen postuliert. Vor diesem Hintergrund erhält die Stadtentwässerung Göppingen (SEG) vom Land Baden-Württemberg Fördermittel zur Erstellung einer Machbarkeitsstudie zur Rückgewinnung von Phosphor auf dem Klärwerk Göppingen.

Mit der Erstellung dieser Studie wurde die iat-Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart beauftragt.

Die Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA), Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Wasserrecycling, Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz erbracht.

Zum Leistungsumfang der Studie gehören folgende Inhalte:

- Ermittlung der aktuellen Belastung und Schlammengen auf dem Klärwerk Göppingen
- Durchführung eines Laborversuches zur Rücklösung von Phosphor
- Auswertungen zur Klärschlammqualität (Klärschlammuntersuchungen)
- Aufzeigen geeigneter Verfahren zur P-Rückgewinnung
- Beschreibung des derzeitigen Verfahrensstandes
- Auswahl geeigneter Verfahren für das KW Göppingen
- Abschätzung des Phosphor-Rückgewinnungspotentials für das KW Göppingen
- Auslegung einer möglichen Rückgewinnungsanlage
- Verfahrenstechnische Konzeption mit Einbindung in die Kläranlage
- Kostenschätzung
-

4. Klärwerk Göppingen

Das Klärwerk Göppingen wird fachtechnisch vom Ingenieurbüro Jedele und Partner GmbH (JuP) betreut. Von diesem Büro liegen die betriebstechnischen Auswertungen aus den Jahren 2005-2012 (Entwicklungsbericht) und der Jahresbericht 2012 (mit zusätzlichen Daten von 2010 und 2011) vor. Auf der Grundlage dieser Berichte wird die aktuelle Belastung des Klärwerkes ermittelt.

4.1 Klärwerksbestand und Betriebsdaten 2012

4.1.1 Einzugsgebiet

An das Klärwerk Göppingen (Standort UHINGEN) sind derzeit etwa 100.000 Einwohner (\cong 50% des Landkreises Göppingen) aus 7 Anschlussgemeinden (davon 1 Abwasserverband) angeschlossen:

1. Stadt Göppingen
2. Eislingen
3. AV Heiningen (Heiningen, Eschenbach, Dürnau, Gammelshausen)
4. UHINGEN
5. Rechberghausen
6. Ottenbach
7. Schlatt

Neben dem kommunalen Abwasser wird das industrielle Abwasser aus dem Einzugsgebiet gereinigt.

Die Kläranlage hat eine Ausbaugröße von 330.000 EW.

4.1.2 Abwassermenge und Schmutzfrachten im Zulauf

Das Betriebsjahr 2012 entsprach bei einer mittleren Niederschlagsmenge von 899 mm/a einem durchschnittlichen Niederschlagsjahr.

Der Fremdwasseranteil lag bei rd. 47%, die jährliche Trinkwasser- bzw. Schmutzwassermenge im Einzugsgebiet bei rd. 5.500.000 m³.

Abwasser-Tagesmenge 2012		Mittelwert	84%-Wert
Tagesmenge	Q_d [m ³ /d]	42.900	71.600
Trockenwetterzufluß	$Q_{d,TW}$ [m ³ /d]	26.700	34.300

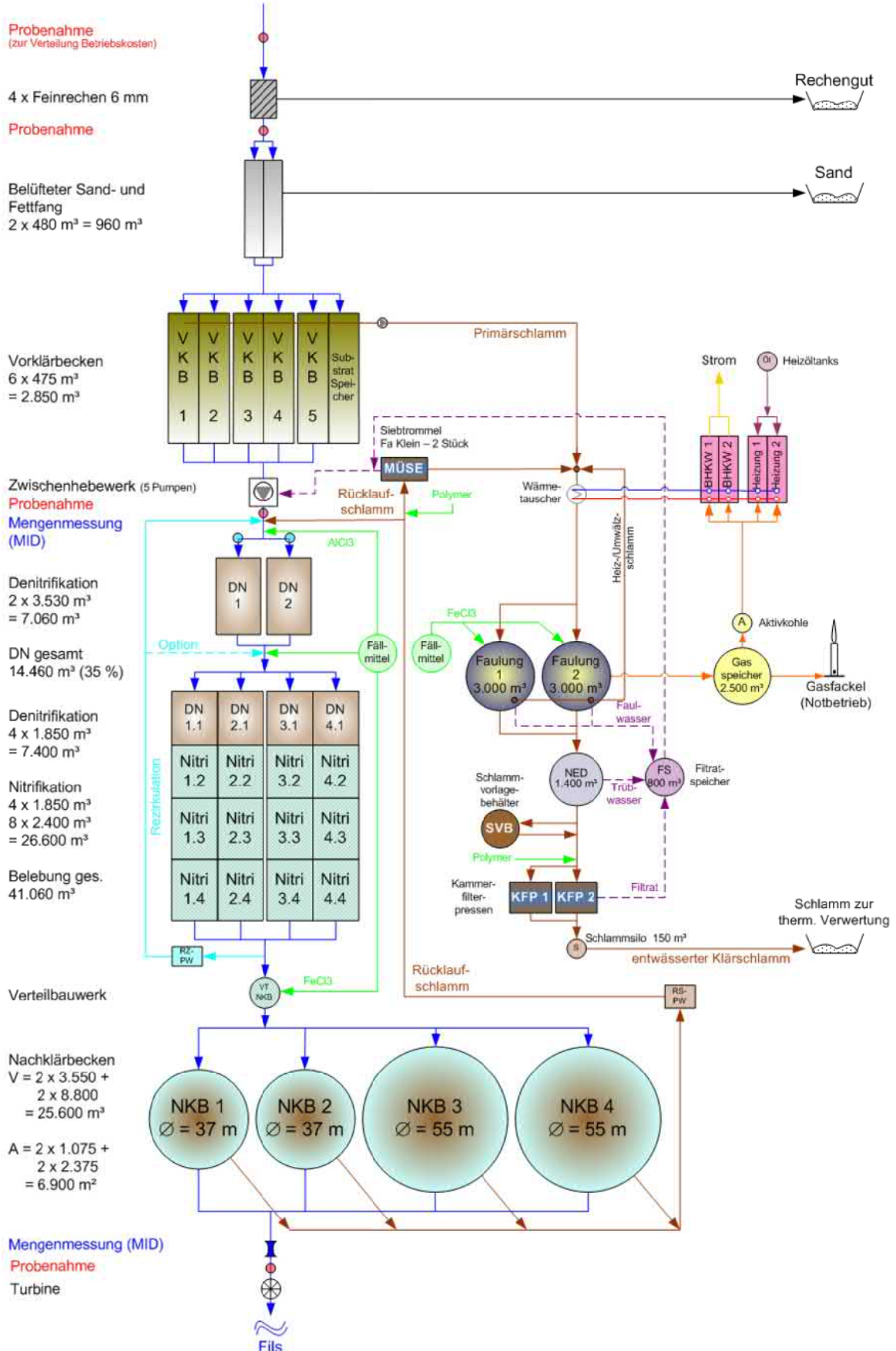
Tabelle 2: Abwassermengen im Zulauf (2012)

nächste Seite:

Abbildung 4: Fließschema der Abwasser- und Schlammbehandlung auf dem KW Göppingen

Entwicklungsbericht vom Ingenieurbüro Jedele & Partner (JuP)

Göppingen, Eislingen, AV Heiningen (Heiningen,
Eschenbach, Dürmau, Gammelshsn), UHINGEN,
Rechberghsn., Ottenbach, Schlatt



Die Tagesfrachten im Rohabwasser wurden im Jahresbericht 2012 wie folgt bestimmt:

Tagesfracht Rohabwasser 2012 [kg/d]			Belastung [EW]	
Parameter	Mittelwert	84%-Wert	spezif. Wert [g/E*d]	EW (84 %)
CSB	23.506	29.718	120	248.000
N _{ges}	1.799	2.164	11	197.000
P _{ges}	219	264	1,8	147.000
Mittelwert				197.300

Tabelle 3: Tagesfrachten und Einwohnerwerte im Rohabwasser (2012)

Die berechneten Einwohnerwerte schwanken stark. Vor allem die deutlich höhere Belastung nach dem Parameter CSB weist darauf hin, dass dem Klärwerk kein typisch kommunales Abwasser zufließt. Der CSB-Überhang wird auf den Zufluss industrieller bzw. gewerblicher Abwässer zurückgeführt.

Für einen nicht unerheblichen Anteil gewerblicher Abwässer spricht auch

- die Belastung im Wochengang mit einer deutlich geringeren Belastung am Wochenende und
- die saisonale Belastung mit verminderten Frachten im August (Ferienzeit).

Im Wochengang ist die Belastung am Donnerstag jeweils am höchsten.

Insgesamt war die Belastung des Klärwerks in den letzten 3 Jahren relativ konstant.

4.1.3 Mechanische Vorreinigung

Rechen, Sandfang und Vorklärung sind zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen abgedeckt.

Im Klärwerk Göppingen werden nur 5 von 6 Becken zur Vorklärung genutzt. Das sechste Becken dient als Speicherbecken für das Co-Substrat der Faulung.

Bei einem maximalen Abwasserzufluss von 5.400 m³/h liegt die Aufenthaltszeit in der Vorklärung bei 32 Minuten (Q_{max}) und bei minimalem Trockenwetterzufluss (z.B. 24.000 m³/d) bei 2-3 h (Q_{min}).

Der Wirkungsgrad der Vorklärung wurde von JuP wie folgt bestimmt:

- für den CSB → 34%
- für Phosphor → 20%
- für absetzbare Stoffe → 77%.

Bauteile Mechanik			
Bauteil	Anzahl	Volumen (einzelnen) [m ³]	Volumen (gesamt) [m ³]
Probenahme (Verteilung Betriebskosten)			
Feinrechen (6mm)	4		
Probenehmer (Zul)			
Belüfteter Sand- und Fettfang	2	480	960
Vorklärbecken	6	475	2.850
Zwischenhebwerk			
Probenehmer (Zul BB)			
Mengenmessung (MID) (Zulauf DN1 + DN2)			

Tabelle 4: Bauteile der mechanischen Vorreinigung auf dem KW Göppingen

4.1.4 Belebungsanlage

Die Abwasserreinigung im Klärwerk Göppingen wird mit vorgeschalteter Denitrifikation betrieben. Von den 4 vorhandenen Straßen waren 2012 nur 3 Straßen in Betrieb.

Die unbelüfteten Becken DN1 und DN2 wurden ursprünglich für den Betrieb einer vermehrten biologischen P-Elimination (Bio-P) genutzt. Zur Verbesserung des hohen Schlammindex (siehe Betriebswerte) wurde die Bio-P allerdings schon vor Jahren außer Betrieb genommen (Herr Fuchs, mündliche Mitteilung).

Bauteile Belebungsanlage					
Bauteil	Anz.	Volumen [m ³]		Fläche [m ²]	
		einzel	gesamt	einzel	gesamt
AN-Becken / DN1 + DN2	2	3.530	7.060		
AN-Becken / DN1.1 – DN4.1	4	1.850	7.400		
gesamt		14.460			
Belebungsbecken / N (Oberflächenbelüfter)	4	1.850	7.400		
Belebungsbecken / N (Druckbelüftung)	8	2.400	19.200		
gesamt		26.600			
Verteilbauwerk NKB					
Nachklärbecken	2	3.550	7.100	1.075	2.150
Nachklärbecken	2	8.800	17.600	2.375	4.750
gesamt		24.700		6.900	
RS-Pumpwerk					
Mengenmessung (MID)					
Probenehmer (Abl.NKB)					
Turbine					

Tabelle 5: Bauteile der biologischen Abwasserreinigung auf dem KW Göppingen

4.1.5 Nachklärung/Ablaufwerte

Die Angaben zur Größe der Nachklärbecken sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die Reinigungsleistung des Klärwerkes ist für alle wasserrechtlich relevanten Parameter zufriedenstellend (siehe Tabelle 6).

Die Überwachungswerte werden eingehalten.

Ablaufwerte KW Göppingen				
Parameter	Einheit	2011	2012	Überwachungswert
CSB	Mittelwert	26	28	65
	84%-Wert	32	33	
	mittlere Reinigungsleistung	%	96,4	95,8
N _{ges}	Mittelwert	6,4	6,9	
	84%-Wert	8,3	8,7	
	mittlere Reinigungsleistung	%	89,8	86,4
N _{anorg}	Mittelwert	4,9	5,6	12
	84%-Wert	6,53	7,19	
NH ₄ -N	Mittelwert	0,65	0,32	3
	84%-Wert	1,12	0,55	
P _{ges}	Mittelwert	0,31	0,32	0,65
	84%-Wert	0,45	0,47	
	mittlere Reinigungsleistung	%	95,5	95,0

Tabelle 6: Ablaufwerte der Nachklärung 2011/2012

4.1.6 Schlammbehandlung

Bauteile Schlammbehandlung			
Bauteil	Anzahl	Volumen [m ³]	
		einzel	gesamt
Siebtrommel (Eidckung/ÜS)	2		
Wärmetauscher			
Faulbehälter	2	3.000	6.000
Gasspeicher	1	2.500	2.500
Nacheindicker	1	1.400	1.400
Schlammvorlagebehälter			
Kammerfilterpressen	2		
Filtratspeicher	1	800	800
Schlammsilo	1	150	150
Blockheizkraftwerke (BHKW)	2		

Tabelle 7: Bauteile der Schlammbehandlung auf dem KW Göppingen

4.1.6.1 Primärschlamm

Der Primärschlamm wird direkt aus der Vorklärung in die Faulung abgeführt. Im Betriebsjahr 2012 waren dies insgesamt 41.617 m³ Primärschlamm mit einem Feststoffgehalt TR von im Mittel 4,04%.

4.1.6.2 Überschussschlamm

Der Überschussschlamm wird mit Siebtrommeln unter Zugabe von Flockungshilfsmittel auf ca. 4,6% eingedickt (ÜS_{dick}), bevor er in die Faulung gelangt.

4.1.6.3 Faulung

Die Faulung wird mit einer Mischung aus Primärschlamm (PS) und eingedicktem Überschussschlamm (ÜS_{dick}) beschickt (Mischschlamm).

In den Jahren 2006/2007 mussten die Schlammleitungen wegen MAP-Inkrustationen ausgetauscht werden. Um ein erneutes Zusetzen der Leitungen zu verhindern, wird seither Eisenchlorid in die Faultürme dosiert.

Der PO₄-P-Gehalt im Faulschlamm wird damit erfolgreich von zuvor 70-90 mg/L (max. 100 mg/L) auf aktuell 20 mg/L gesenkt.

(Zum Vergleich: Der PO₄-P-Gehalt im Offenburger Faulschlamm liegt bei 130 -180 mg/l.)

Schlamm zur Faulung					
	Menge [m ³ /d]	TR-Gehalt TS [%]	Glüh- verlust GV [%]	einwohn. spez. (g/E*d) ¹	Belastung EW
Primärschlamm PS	114	4,1	73,6	35	133.500
ÜS eingedickt ÜS _{dick}	115	4,6	74,2	34,8	152.000
Mischschlamm	229				

Index1 : Arbeitsblatt ATV-DVWK-M 368: t_{vKB} = 1 h

Tabelle 8: Rohschlammengen auf dem KW Göppingen 2012

4.1.6.4 Kammerfilterpressen

Der ausgefaulte Schlamm wird nacheingedickt und dann mittels Kammerfilterpressen mechanisch entwässert.

Bis April 2012 wurde der entwässerte Schlamm getrocknet und das so entstandene Granulat thermisch verwertet. Die Brüden aus der Trocknung wurden in die Belebungsanlage zurückgeführt.

Am 1. April 2012 wurde die Klärschlamm-trocknung endgültig außer Betrieb genommen. Der Klärschlamm wird seitdem in entwässert er Form über die Fa. MSE thermisch verwertet (Mitverbrennung in verschiedenen Kraftwerken: Heilbronn, Großraum Köln, östliche Bundesländer).

4.1.6.5 Klärschlamm-anfall

Der Klärschlamm-anfall ist in den letzten 3 Jahren konstant geblieben. Im Jahresbericht 2012 werden folgende Schlamm-mengen für die Jahre 2010 – 2012 dokumentiert:

Klärschlamm (KS)		2010	2011	2012
KS entwässert	t/a	3.558	4.268	10.218
TS _{entw.KS}	%	22,6	21,3	21,9
TS entw. KS	t/a	804	909	2.233
Granulat	t/a	1.674	1.506	68
TS _{Granulat}	%	89,8	93,0	93,7
TS Granulat	t/a	1.503,5	1.401,2	63,4
TS _{ges} zur Entsorgung	t/a	2.307,6	2.310,2	2.296,4

Tabelle 9: Klärschlamm-menge auf dem KW Göppingen 2010 – 2012

Bei einer jährlichen TS-Menge von rd. 2.300 t TS/a und einem TS-Gehalt von 22% berechnet sich die jährliche Menge Filterkuchen zu rd. 10.450 t FK/a.

Mit einem einwohnerspezifischen Wert von 18 kg TS/a berechnet sich die mittlere Belastung aus der Schlamm-menge zu 127.600 EW.

4.1.7 Gasanfall / Stromerzeugung

4.1.7.1 Co-Substrat

In der Faulung wird Co-Substrat behandelt.

4.1.7.2 Faulgas

In 2012 war die Faulgas-Ausbeute gegenüber dem Vorjahr um 11% deutlich erhöht:

Faulgas		2010	2011	2012
Faulgas gesamt (Summe Verbraucher)	m ³ /a	1.777.178	1.779.053	1.981.495

Tabelle 10: Faulgasausbeute auf dem KW Göppingen 2010 - 2012

4.1.7.3 Blockheizkraftwerke

Im zweiten Quartal des Jahres 2012 wurden die alten Blockheizkraftwerke (BHKW) gegen 2 neue Module ausgetauscht.

Bereits zum Jahresende konnte das anfallende Faulgas nach Ausserbetriebnahme der Kärschlamm-trocknung nahezu vollständig in den neuen BHKW-Modulen verwertet werden.

4.2 Mittlere Belastung 2012

Die mittlere Belastung ist nach dem CSB-Gehalt ungewöhnlich hoch (rd. 196.000 EW) und nach dem Phosphorgehalt am geringsten (rd. 122.000 EW) (Tabelle 11). Der hohe CSB spiegelt den Anteil gewerblicher Abwässer wieder. Die Phosphorfracht geht eher auf das häusliche Abwasser zurück und entspricht nahezu dem Anteil angeschlossener Einwohner.

Mittelt man die Werte über sämtliche Parameter, so liegt die mittlere Belastung des Klärwerks Göppingen bei (gerundet)

150.000 EW.

Frachten Rohabwasser / Klärschlamm		Einwohnerwert [EW]		
Parameter	Mittelwert	spezif. Wert [kg/E*d]	EW	
Rohabwasser				
CSB	[kg/d]	23.506	0,12	195.900
N _{ges}	[kg/d]	1.799	0,011	163.500
P _{ges}	[kg/d]	219	0,0018	121.700
Schlamm				
TS _{KS,entw.}	[t/a]	2.296,4	18	127.600
Primärschlamm	[kg/d]	4.674	0,035	133.500
Überschussschlamm	[kg/d]	5.290	0,0348	152.000
Mittelwert	(gerundet)			149.000

Tabelle 11: Mittlere Belastung des KW Göppingen 2012

4.3 Phosphor-Rückgewinnungspotential

Die P_{ges} -Fracht im Zulauf des Klärwerkes betrug laut Jahresbericht im Mittel
219 kg/d.

Im Ablauf der Kläranlage lag die P_{ges} -Fracht im Mittel bei
 $42.900 \text{ m}^3/\text{d} * 0,317 \text{ mg } P_{ges}/\text{l} = 13,6 \text{ kg } P_{ges}/\text{d}$.

Im Vergleich zur Zulauffracht (100%) verlassen also 6% P_{ges} das Klärwerk in gelöster Form mit dem gereinigten Abwasser.

In der allgemeinen Phosphorbilanz (siehe Einleitung) wird der Phosphoranteil im Ablauf einer kommunalen Kläranlage mit 10,5% angesetzt. Dies erscheint auch für das Klärwerk Göppingen plausibel und entspricht einer P-Fracht im Ablauf von
23 kg/d.

Der verbleibende Phosphor wird im Klärschlamm entweder in der Biomasse gebunden oder gelangt als Fällprodukt in den Schlamm.

Insgesamt gelangen also 196 kg P/d zur Faulung (89,5%), entsprechend
70,6 t P/a.

Diese Menge Phosphor steht theoretisch für eine Rückgewinnung zur Verfügung (Rückgewinnungspotential).

Tatsächlich findet sich im Filterkuchen der Großteil dieser Phosphormenge wieder. Der P-Gehalt im Filterkuchen lässt sich überschlägig wie folgt ermitteln:

Betriebstagebuch 2012:	2.300 t _{TS} /a zur Entsorgung		
KS-Untersuchung 2010:	$P_2O_5 = 5,8 \%$		
	davon P = 43,7 %		
	$2.300 * 0,058 * 0,437$	=	58,3 t P/a
		=	160 kg P/d

Im Filterkuchen finden sich also 160 kg P/d wieder (73% vom Zulauf), entsprechend
58,4 t P/a.

Diese Menge Phosphor geht dem Phosphorkreislauf aktuell auf dem Wege der Klärschlamm Entsorgung „verloren“.

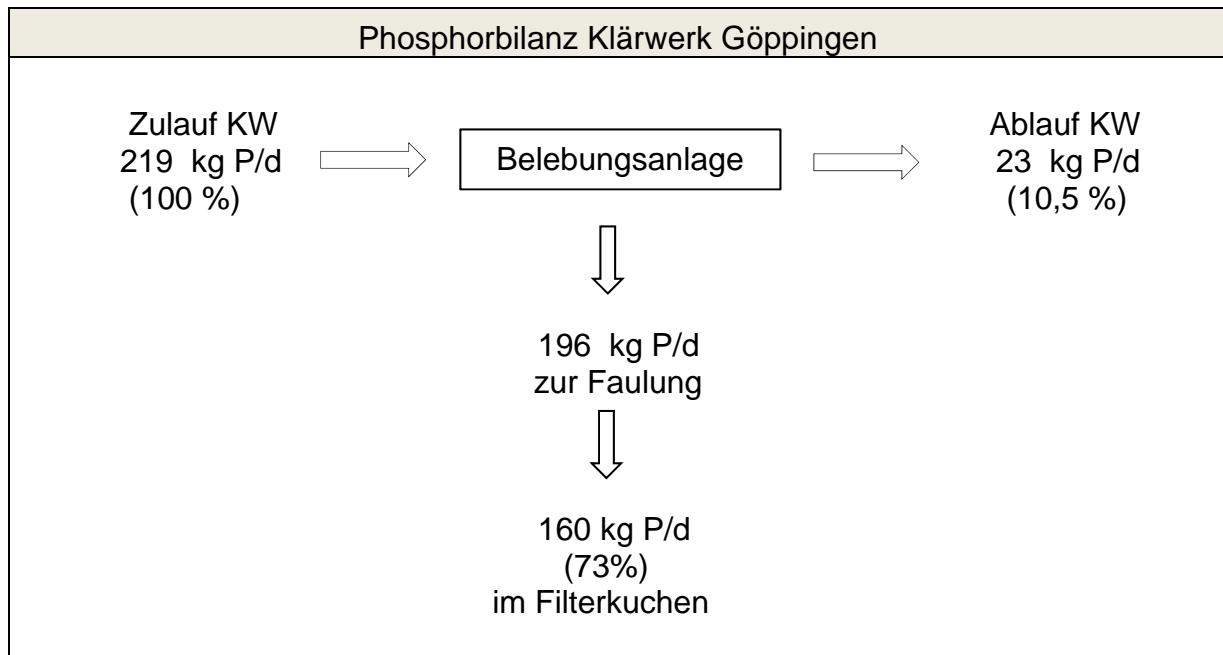


Abbildung 5: Phosphorbilanz für das KW Göppingen (2012)

4.4 Rücklöseversuche

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde der Faulschlamm des Klärwerks Göppingen in 2 unabhängigen Versuchsreihen chemisch untersucht:

- Versuchsreihe 1 (V1): Proben vom 12.07.2013
- Versuchsreihe 2 (V2): Proben vom 28.08.2013

Mit der Möglichkeit der P-Rückgewinnung in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat (**MAP**) wurden folgende Parameter vom Institut für Siedlungswasserbau, ISWA (Universität Stuttgart) untersucht:

- Phosphorgehalt (P_{ges} und $PO_4\text{-P}$)
- Gehalt $NH_4\text{-N}$
- Gesamttrockenrückstand (GT)

Um die Freisetzung von Phosphor durch saure Hydrolyse zu untersuchen, wurden Rücklöseversuche im pH-Bereich von 7 bis 2 durchgeführt.

4.4.1 Faulschlamm/original

Der pH-Wert des untersuchten Faulschlammes lag in beiden Versuchsreihen bei 7,5 bis 7,7.

Der Gesamt-Phosphorgehalt in der unfiltrierten Probe (Original) schwankte zwischen 639 mg/L (V1) und 798 mg/L (V2).

Der Anteil an gelöstem Phosphat betrug 21,1 mg/l (V1) bzw. 15,2 mg/l (V2).

Er wird durch Dosierung von Eisenchlorid in die Faulung gezielt niedrig gehalten, um MAP-Ablagerungen in den Schlammleitungen zu vermeiden.

Der Gehalt an Ammoniumstickstoff lag bei 1.010 mg/L (V1) bzw. 989 mg/L. Der Gesamttrockenrückstand GT wurde nur in Versuchsreihe 2 bestimmt und lag bei 3,2% (gerundet).

	P _{ges} [mg/L]		PO ₄ -P [mg/L]		Löserate [%]		NH ₄ -N [mg/L]		GT [%]
	V1	V2	V1	V2	V1	V2	V1	V2	V2
Faulschlamm	639	798	21,1	15,2	3,5	2,1	1010	989	3,19

Tabelle 12: Phosphor- und Ammoniumgehalt im Faulschlamm (Original) auf dem KW Göppingen

4.4.2 Rücklöseversuche

4.4.2.1 Säureverbrauch

In Hydrolyseversuchen wurde der pH-Wert mit 25 %-iger Schwefelsäure schrittweise bis auf pH 2 gesenkt.

Werte für den Schwefelsäureverbrauch liegen nur für Versuchsreihe 1 vor. Demnach lag der Verbrauch maximal bei 48,5 L/m³.

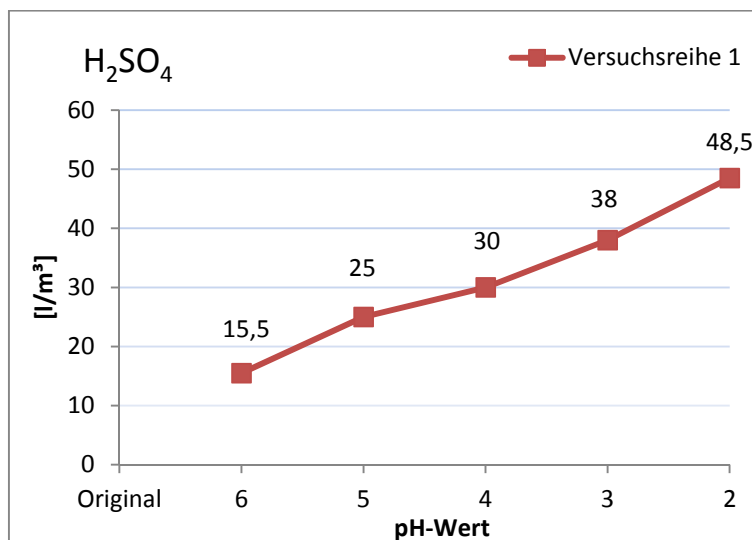


Abbildung 6: Schwefelsäureverbrauch (25 %ig) des Rücklöseversuches

4.4.2.2 Gesamtphosphor-Gehalt

Der Gehalt von P_{ges} ist unabhängig vom pH-Wert. Er schwankte in beiden Versuchsreihen zwischen 586 mg/L (min) und 798 mg/l (max).

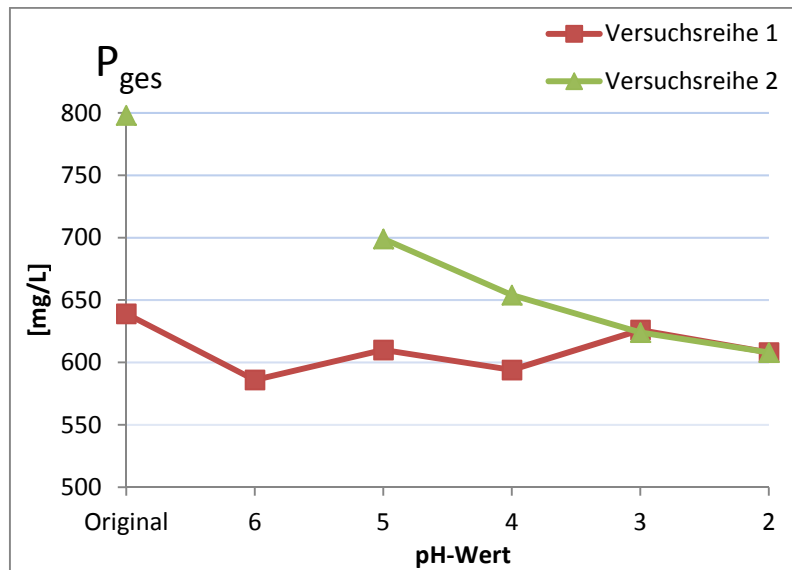


Abbildung 7: P_{ges} -Gehalt im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse

Die Mittelwerte berechneten sich zu 611 mg P_{ges} /L (V1) bzw. 708 mg P_{ges} /L (V2) (Tabelle 13).

Sie liegen damit deutlich unter den von Meyer & Steinmetz beschriebenen Werten der KA Offenburg von (im Mittel) 1.048 mg P_{ges} /L (veröffentlicht in: „Energie aus Abfall“, Thomé-Kozmiensky & Beckmann, Band 10, 2013).

4.4.2.3 Rückgelöstes Phosphat

Durch die Säurebehandlung wird gebundenes Phosphat wieder in Lösung gebracht. Die maximale Rücklösung wurde bei pH 2 erreicht und betrug 487 mg PO_4 -P/L (V1) bzw. 537 mg PO_4 -P/L (V2).

Insgesamt kam die Rücklösung in Versuchsreihe 1 besser in Gang als in Versuchsreihe 2:

Während der Gehalt an PO_4 -P in Versuchsreihe 1 schon bei pH 6 deutlich auf 68 mg/l angestiegen ist, wurde diese Konzentration in Versuchsreihe 2 erst bei einem pH-Wert von 5 erreicht.

Ab einem pH-Wert von 4 glichen sich die Phosphatgehalte jedoch in beiden Versuchsreihen wieder an.

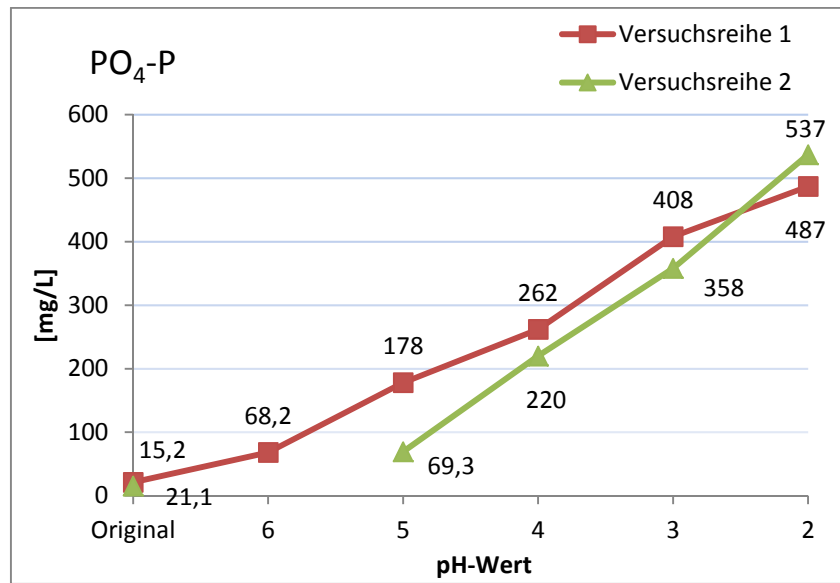


Abbildung 8: PO₄-P-Gehalt im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse

4.4.2.4 P-Rücklöseraten

Die pH-abhängigen Rücklöseraten für Phosphor wurden mit Bezug auf die mittleren P_{ges}-Konzentrationen ermittelt (611 mg P_{ges}/L (V1) bzw. 708 mg P_{ges}/L (V2)).

Die maximale Rücklöserate schwankt bei einem pH-Wert von 2 zwischen 76% (V1) und 80% (V2).

Diese Werte stimmen gut mit den Literaturwerten von Meyer & Steinmetz (2013) überein, die eine maximale Rücklösungsrate von 83% erzielten, allerdings schon bei einem pH-Wert von 3.

pH-Wert	P _{ges} [mg/L]		PO ₄ -P [mg/L]		Rücklöserate [%]	
	V1	V2	V1	V2	V1	V2
Original	639	798	21,1	15,2	3,5	2,1
6	586		68,2		11,2	
5	610	699	178	69,3	29,1	9,8
4	594	654	262	220	42,9	31,1
3	626	624	408	358	66,8	50,6
2	608	608	487	537	79,7	75,9
Mittelwert	611	708				

Tabelle 13: Gehalt an P_{ges} und PO₄-P im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse/Rücklöserate

Der Umgang mit dermaßen stark angesäuertem Faulschlamm ist in der Praxis schwierig: Aufgrund der Erfahrungen mit der halbertechnischen Anlage in Offenburg stellte sich heraus, dass bei pH-Werten im Klärschlamm < 4 keine ausreichende Konditionierung für die anschließende Entwässerung erreicht werden konnte (Meyer & Steinmetz, 2013).

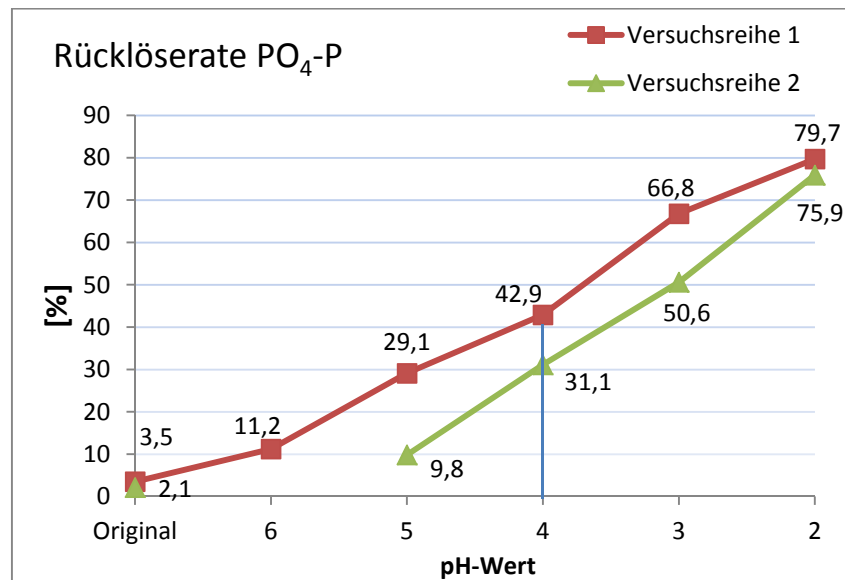


Abbildung 9: PO₄-P-Rücklöseraten nach saurer Hydrolyse

Ein guter Kompromis zwischen mittlerer Rücklöserate einerseits und ausreichender Entwässerbarkeit andererseits ist jedoch bei einem pH-Wert von 4 gegeben. Bei diesem pH-Wert lagen die Rücklöseraten für den Göppinger Klärschlamm bei rd. 43% (V1) bzw. 31% (V2).

4.4.2.5 Gehalt an Ammonium-Stickstoff

Schließlich wurde im Rahmen der Rücklöseversuche auch der Gehalt an Ammonium-Stickstoff im Faulschlamm bestimmt. Er nimmt durch die Hydrolyse ebenfalls zu. In der unbehandelten Probe lag er bei 1.010 mg/L (V1) bzw. bei 989 mg/l (V2.) (zum Vergleich KA Offenburg: 800 – 1.000 mg/l NH₄-N).

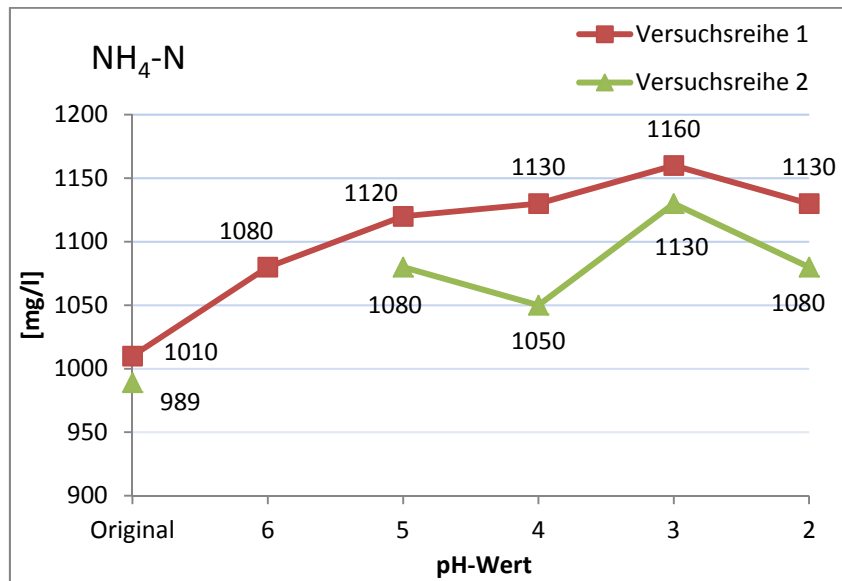


Abbildung 10: Ammonium-Stickstoff im Faulschlamm nach saurer Hydrolyse

4.4.2.6 Metalle im Faulschlamm

Im Zuge der P-Fällung bilden Metall-Ionen mit Phosphat im neutralen pH-Bereich schwer lösliche Verbindungen, die sich als Fällprodukte im Schlamm absetzen. Bei der sauren Hydrolyse werden diese Metall-Ionen wieder freigesetzt.

Freigesetzte Calcium-, Aluminium- und Eisen-Ionen stehen in direkter Konkurrenz zur MAP-Fällung und werden daher als „Störkationen“ bezeichnet. Beim Stuttgarter Verfahren werden sie durch Komplexierung abgefangen.

Um den Bedarf an Komplexierungsmittel abzuschätzen, wurde der Faulschlamm vom Klärwerk Göppingen daher auf die Metalle

- Calcium Ca
- Eisen Fe
- Aluminium Al
- Magnesium Mg

untersucht.

Faulschlamm (original)

Im ersten Versuch wurden die Metallgehalte des Original-Faulschlammes (FS) vor und nach der Membranfiltration (Filtrat) bestimmt.

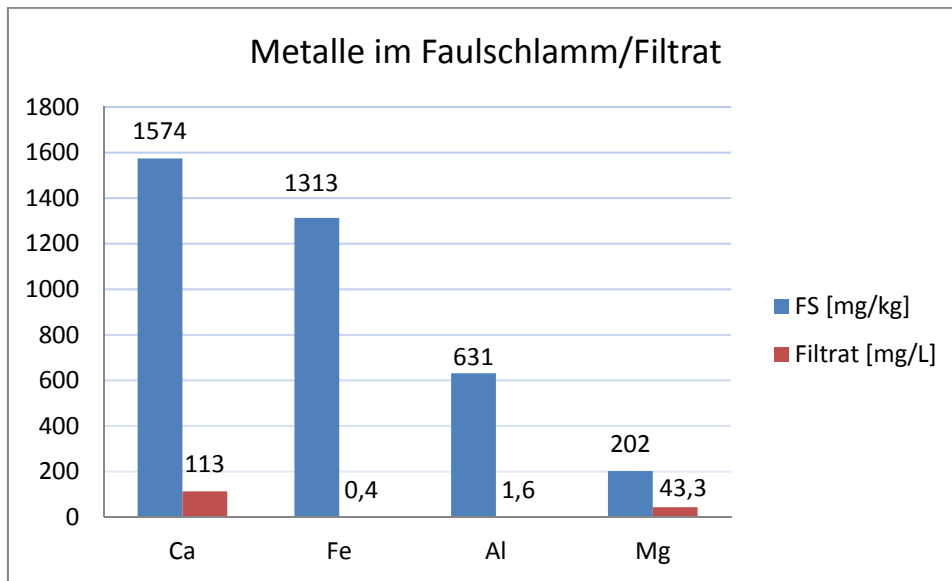


Abbildung 11: Ausgewählte Metalle in Faulschlamm und Filtrat

Die Abbildung macht deutlich, dass die Metall-Ionen im pH-Bereich des Faulschlammes (7,5 – 7,7) weitgehend feststoffgebunden sind. Im Filtrat ist lediglich Calcium und Magnesium in vergleichsweise geringen Konzentrationen nachweisbar. Vor allem Eisen und Aluminium, die als Fällmittel eingesetzt werden, liegen im Faulschlamm gebunden vor, ein Überschuss ist nicht feststellbar.

4.4.2.7 Rücklösung von Calcium und Eisen

In den Hydrolyseversuchen wurden die Metalle jeweils in den membranfiltrierten Proben (Filtrat) untersucht. Erwartungsgemäß stiegen alle untersuchten Metallkonzentrationen mit sinkendem pH-Wert an. Der größte Anstieg war erwartungsgemäß für Calcium mit einem Maximalwert von (gerundet) 1.390 mg/L zu beobachten.

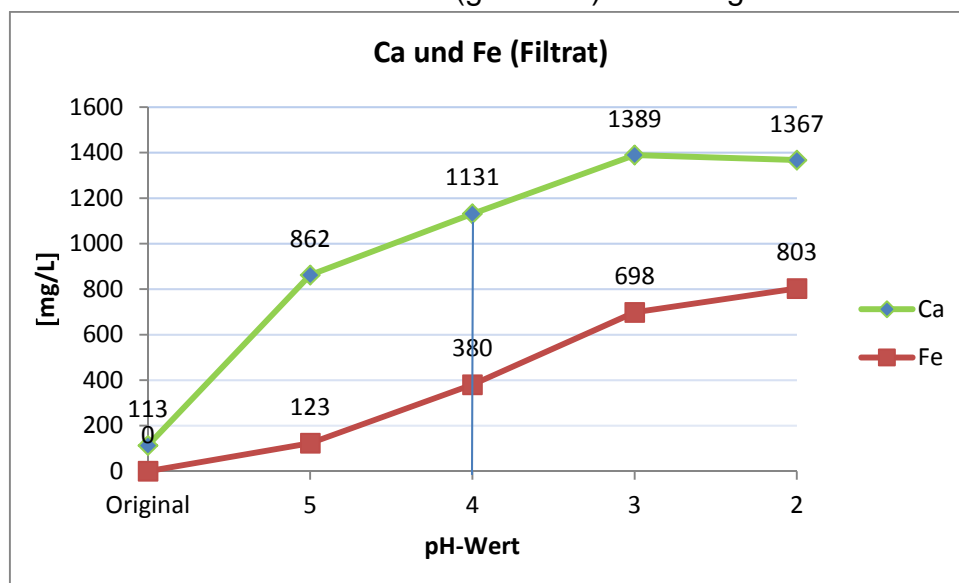


Abbildung 12: Rücklösung von Calcium und Eisen

Neben Calcium war Eisen mit einem Maximalwert von rd. 800 mg/L das zweitstärksten freigesetzte Metall (Fällmitteleinsatz).

Bei pH 4 lagen die beiden Metalle in einem Verhältnis von etwa 3:1 vor.

4.4.2.8 Rücklösung von Aluminium und Magnesium

Die säurebedingte Freisetzung von Magnesium erfolgte sehr gleichmäßig (fast linear), wenn auch nur vergleichsweise mäßig: Der Maximalwert von rd. 130 mg/L stellt lediglich die dreifache Konzentration des Ausgangswertes dar.

Ganz anders verhält sich Aluminium: Erst ab einem pH-Wert von 3 steigt die Aluminiumkonzentration sprunghaft an und erreicht mit rd. 200 mg/L das 200fache der Ausgangskonzentration.

Bei pH 4 ist die Rücklösung allerdings vernachlässigbar klein.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Beobachtungen von Weidenleiner (2009), wonach die MAP-Fällung in Eisen-gefälltem Klärschlamm besser funktioniert, als in Klärschlamm nach Aluminium-Fällung.

Die Beobachtung macht deutlich, dass durch Einsatz von Aluminiumsalzen die Phosphate so stark gebunden werden, dass sie durch saure Hydrolyse bei pH 4 noch nicht freigesetzt werden. Die Aluminium-gebundenen Phosphate sind bei diesem pH-Wert nicht für die P-Rückgewinnung zugänglich.

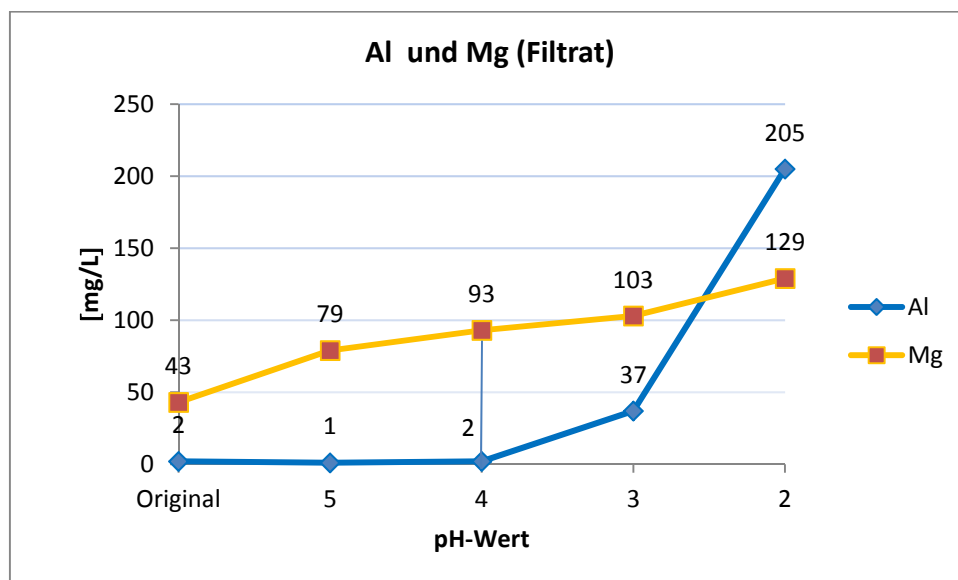


Abbildung 13: Rücklösung von Aluminium und Magnesium

Im Klärwerk Göppingen werden Aluminiumsalze zur Bekämpfung von Microthrix und somit zur Verbesserung des Schlammindex eingesetzt. Dieser Einsatz ist im Sinne einer gesicherten Abwasserreinigung unumgänglich, reduziert aber bei Einsatz des Stuttgarter Verfahrens zur P-Rückgewinnung die Effizienz der Rückgewinnung.

4.4.2.9 Gefahrenpotential MAP-Inkrustationen (vgl. Kap. 5.3)

Das im Göppinger Filtrat nachgewiesene, gelöste Magnesium (43 mg/L) kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat (70-90 mg/L ohne FeCl₃) und Ammoniumstickstoff (990 – 1010 mg/L) zu unerwünschten MAP-Inkrustationen („Struvit“) in den Schlammleitungen und Pumpen führen, wenn der pH-Wert ansteigt.

Der optimale pH-Bereich für die MAP-Fällung liegt bei 8,5 – 9.

Eine ungewollte Anhebung des pH-Wertes kann im Bereich der Schlammleitungen und Pumpen durch lokale Turbulenzen und der damit verbundenen Strippung von CO₂ eintreten. Solche lokalen Ereignisse werden an den regulären Messstellen nicht erfasst und führen dann zu „unerwarteten“ Ablagerungen.

Unter Beachtung des stöchiometrischen Verhältnisses zur MAP-Bildung von



und den gefundenen Konzentrationen im unbehandelten Faulschlamm von

$$40 : 1000 : 90 \text{ (mg/L)} \quad \quad \quad \text{(gerundet)}$$

ist die vergleichsweise geringe Magnesiumkonzentration der begrenzende Faktor.

Eine reduzierende Wirkung auf die spontane MAP-Bildung hat die erhöhte Faulschlammtemperatur: Optimal für die MAP-Bildung ist ein deutlich niedrigerer Temperaturbereich von etwa 7 bis 10 °C.

Im Klärwerk Göppingen wurde die Faulung 2012 mit einer mittleren Faulraumtemperatur von 38 °C betrieben. Diese Temperatur ist zwar im Hinblick auf die MAP-Bildung nicht optimal, wird diese allerdings auch nicht grundsätzlich unterbinden, wenn die anderen Parameter begünstigend sind.

4.5 Klärschlammanalysen

Zur Bewertung der Klärschlammqualität nach den Bestimmungen der Klärschlammverordnung wurden die Untersuchungsergebnisse seit 2008 ausgewertet (10 Messungen).

Die Beurteilung der Klärschlammqualität erfolgt nach den Bestimmungen der Klärschlammverordnung von 1997 und nach dem Novellierungsentwurf von 2010.

Beim Vergleich der neuen Werte mit der noch gültigen Klärschlammverordnung fallen die deutlich abgesenkten Werte für die Schwermetalle auf. Die gravierendsten Änderungen sind bei den Werten für Nickel, Blei, Chrom und Quecksilber zu erkennen.

[mg/kg]	KSV	Entwurf KSV Sept. 2010	
	(1997)	Vorschlag	
		Grenzwert bei einem Anteil an P ₂ O ₅ von	
		< 5 %	≥ 5 %
Cadmium	10 / 5	2,5	3
Chrom	900	100	120
Kupfer	800	700	850
Quecksilber	8	1,6	2
Nickel	200	80	100
Blei	900	120	150
Zink	2.500 / 2.000	1.500	1.800
AOX		400	

Tabelle 14: Richtwerte nach gültiger Klärschlammverordnung (1997) und nach novellierter KSV (Entwurf von 2010)

Da Kupfer im Rahmen der landwirtschaftlichen Klärschlammnutzung mittlerweile als Mikronährstoff eingestuft wird, wurde der entsprechende Richtwert in der novellierten KSV von bisher 800 mg/kg TS auf 850 mg/kg TS angehoben.

Bei der Beurteilung der Messergebnisse wurden zunächst die Mittelwerte aus den Jahren 2008-2011 (mit Betrieb der Trocknungsanlage) mit denen von 2012 (nach Außerbetriebnahme der Trocknungsanlage) verglichen.

Erfreulicherweise ist für 2012 eine Abnahme der Schwermetallgehalte für

- Zink
- Blei
- Nickel
- Chrom

feststellbar.

Demgegenüber hat der mittlere Gehalt an organisch gebundenen Halogenen (AOX) von zuvor 275 mg/kg TS auf 356 mg/kg TS in 2012 deutlich zugenommen. Möglicherweise ist diese Zunahme darauf zurückzuführen, dass ein gewisser Anteil an organisch gebundenen Halogenen vor 2012 im Zuge der Klärschlamm-trocknung thermisch zerstört wurde.

Für die Beurteilung gemäß Klärschlammverordnung wurden die mittleren Gehalte aus dem Betriebsjahr 2012 zugrunde gelegt.

Nach der geltenden Klärschlammverordnung liegen alle Werte deutlich unter den geforderten Richtwerten, nur der AOX-Wert ist bei einer Ausnutzung von 71 % bereits recht hoch.

Parameter	Mittelwerte 2008-2011 (n=6) (mg/kg TS)	Mittelwerte 2012 (n=4) (mg/kg TS)	Mittelwerte 2012 (n=4) (mg/kg TS)	Richtwerte nach KSVO (mg/kg TS) Ausnutzung (%)	KSVO neu (Sept.2010) (mg/kg TS) Ausnutzung (%)
TS [%]	90	22	22	-	
pH [-]	7.7	8,2	8,2	-	
P ₂ O ₅ [%]	6,4	5,8 ↓	5,8		
Zink (Zn)	1.115	806 ↓	806	2.000 (40 %)	1.800 (45 %)
Kupfer (Cu)	398	371	371	800 (46 %)	850 (44 %)
Nickel (Ni)	55	42 ↓	42	200 (21 %)	100 (42 %)
Cadmium (Cd)	0,65	0,7	0,7	5 (14 %)	3 (23 %)
Blei (Pb)	41	33 ↓	33	900 (4 %)	150 (22 %)
Chrom (Cr)	74	44 ↓	44	900 (5 %)	120 (37 %)
Quecksilber (Hg)	0,55	0,46	0,46	8 (6 %)	2 (23 %)
AOX	275	356 ↑	356	500 (71 %)	400 (89 %)

Tabelle 15: Schwermetallgehalte im Göppinger Klärschlamm

Aufgrund der strengeren Anforderungen in der novellierten KSVO (Entwurf 2010) würden sich die Ausnutzung erwartungsgemäß für fast alle Schwermetalle erhöhen (Ausnahme: Kupfer).

Der Richtwert für AOX lag in der Probe vom 26.04.2013 mit 430 mg AOX/kg TS sogar deutlich über den neuen Richtwerten

Der Ausnutzungsgrad für den mittleren AOX-Gehalt (356 mg AOX/kg TS) liegt nach novellierter KSVO mit 89 % bereits in einem für die landwirtschaftliche Verwertung kritischen Bereich.

Dieser Umstand ist jedoch unerheblich, da eine landwirtschaftliche Verwertung des Göppinger Klärschlammes weiterhin nicht geplant ist.

4.6 Zusammenfassung Grundlagenermittlung

Als Grundlagenermittlung für die Machbarkeitsstudie zur P-Rückgewinnung auf dem Klärwerk Göppingen wurden

- die Betriebsdaten 2012 auf der Basis des Jahresberichtes vom Ingenieurbüro Jedele & Partner
- Rücklöseversuche durch das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart
- Klärschlammanalysen aus den Jahren 2008-2012

ausgewertet.

Anschluss/Ausbaugröße

An das Klärwerk Göppingen (Ausbaugröße 330.000 EW.) sind derzeit etwa 100.000 Einwohner (\pm 50% des Landkreises Göppingen) aus 7 Anschlussgemeinden angeschlossen.

Abwassermenge Q_d

Die tägliche Abwassermenge betrug in 2012 rd. 43.000 m³/d bei einem Fremdwasseranteil von rund 47%.

Mittlere Belastung

Aus den Zulauffrachten von CSB, N_{ges} und P_{ges} wurde die mittlere Belastung für das Betriebsjahr 2012 bestimmt.

Insgesamt war die Belastung des Klärwerks in den letzten 3 Jahren relativ konstant (Jahresbericht Jedele & Partner).

Die berechneten mittleren Einwohnerwerte schwanken auch 2012 stark:

CSB → 195.900 EW

N_{ges} → 163.500 EW

P_{ges} → 121.700 EW

Vor allem die deutlich höhere Belastung nach dem Parameter CSB weist darauf hin, dass dem Klärwerk kein typisch kommunales Abwasser zufließt. Der CSB-Überhang wird maßgeblich durch den Zufluss industrieller bzw. gewerblicher Abwässer herbeigeführt. Die zufließende P_{ges} -Fracht spiegelt vornehmlich die Anzahl der angeschlossenen Einwohner wieder.

Mittelt man die Belastung über alle untersuchten Parameter (CSB, N_{ges} , P_{ges} , PS, ÜS, TS_{FK}), so ergibt sich ein Wert von rd. **150.000 EW**.

Kläranlagenbetrieb

Auf dem Klärwerk Göppingen wird das kommunale und industrielle Abwasser biologisch mit vorgeschalteter Denitrifikation gereinigt und der anfallende Klärschlamm anschließend anaerob stabilisiert.

Im Betriebsjahr 2012 waren in Betrieb:

- | | |
|---|--|
| • 5 (von 6) Vorklärbecken | $V_{\text{VKB,ges}} = 2.375 \text{ m}^3$ |
| • 3 (von 4) Straßen der Belebungsanlage | $V_{\text{BB,ges}} = 32.560 \text{ m}^3$ |
| ○ 5 (von 6) DN-Becken | $V_{\text{DN,ges}} = 12.610 \text{ m}^3$ |
| | $\hat{=} 39\% \text{ BB}$ |
| ○ 6 (von 8) N-Becken | $V_{\text{N,ges}} = 19.950 \text{ m}^3$ |
| • 4 Nachklärbecken | $A_{\text{NKB,ges}} = 6.900 \text{ m}^2$ |
| • 2 Faultürme | $V_{\text{FT,ges}} = 6.000 \text{ m}^3$ |

Zur weiteren Verbesserung der Nitrifikation wird die Kläranlage wieder 4-straßig betrieben. Außerdem wurden die Belüftungseinrichtungen in den ersten 3 Straßen ertüchtigt, die Belüftung der 4. Straße soll in 2014 saniert werden.

Nachklärung

Die Reinigungsleistung der Belebungsanlage ist zufriedenstellend. Die wasserrechtlich relevanten Überwachungswerte werden eingehalten.

Faulung

Die Faulung wird mit einer Mischung aus Primärschlamm (PS) und eingedicktem Überschussschlamm (ÜS_{dick}) beschickt (Mischschlamm):

Primärschlamm 2012:	114 m ³ /d	
Überschussschlamm eingedickt:	115 m ³ /d	
Mischschlamm 2012:	229 m ³ /d	gerundet 230 m³/d

Zusätzlich wird in der Faulung zur Steigerung der Gasausbeute Co-Substrat vergoren.

Kammerfilterpressen

Der ausgefaulte Schlamm wird nacheingedickt und mittels Kammerfilterpressen mechanisch entwässert. Der TS-Gehalt des Filterkuchens liegt mit den jahreszeitlich üblichen Schwankungen bei ca. 27%.

Seit April 2012 wird der gesamte Klärschlamm als Filterkuchen über die Firma MSE thermisch verwertet.

Klärschlammmenge

Der Klärschlammfall liegt in den letzten 3 Jahren konstant bei rd.
2.300 t TS/a.

Klärschlammbeschaffenheit

Im Göppinger Klärschlamm werden alle Schwermetall-Richtwerte der Klärschlammverordnung eingehalten bzw. deutlich unterschritten.
 Besonderes Augenmerk sollte jedoch auf den Gehalt an organisch gebundenen Halogenen (AOX) gelegt werden.

Phosphor-Rückgewinnungspotential

Die P_{ges} -Fracht im Zulauf des Klärwerkes betrug laut Jahresbericht im Mittel
 219 kg/d.

Im Ablauf des Klärwerkes wird wegen der Möglichkeit von sporadisch auftretendem Schlammabtrieb eine Phosphorfracht von
 23 kg/d

angenommen. Somit gelangen 196 kg P/d in die Faulung. Diese Menge steht für eine P-Rückgewinnung theoretisch zur Verfügung.

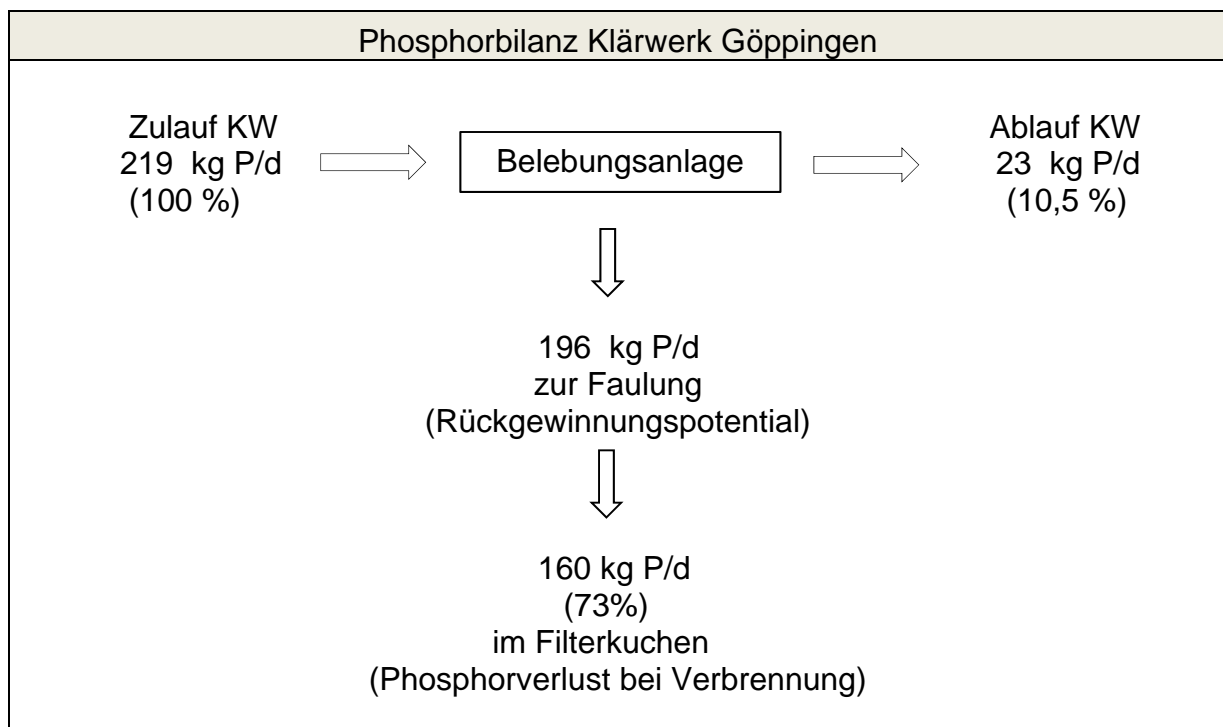


Abbildung 14: Phosphorbilanz für das KW Göppingen (2012)

PO₄-P-Rücklöseversuche

Um die Freisetzung von Phosphor durch saure Hydrolyse zu untersuchen, wurden Rücklöseversuche im pH-Bereich von 7 bis 2 durchgeführt (Versuchsreihe 1 und 2).

Folgende Parameter wurden untersucht:

- Phosphorgehalt (P_{ges} und PO₄-P)
- Gehalt NH₄-N
- Gesamttrockenrückstand (GT)

Der pH-Wert des Original-Faulschlammes lag in beiden Versuchsreihen bei 7,5 bis 7,7.

Insgesamt kam die Rücklösung in Versuchsreihe 1 besser in Gang als in Versuchsreihe 2. Ab einem pH-Wert von 4 glichen sich die Ergebnisse jedoch in beiden Versuchsreihen wieder an.

Die maximale Rücklöserate schwankt bei einem pH-Wert von 2 zwischen 76% (V1) und 80% (V2).

Ein guter Kompromis zwischen mittlerer Rücklöserate einerseits und ausreichender Entwässerbarkeit andererseits ist bei einem pH-Wert von 4 gegeben.

Bei diesem pH-Wert lagen die Rücklöseraten bei 43% (V1) bzw. 31% (V2).

pH	P _{ges} [mg/l]		PO ₄ -P [mg/l]		Rück- löserate [%]		NH ₄ -N [mg/l]		GT [%]	H ₂ SO ₄ (25%) [l/m ³]
	V1	V2	V1	V2	V1	V2	V1	V2	V2	V1
Original	639	798	21,1	15,2	3,5	2,1	1010	989	3,19	
6	586		68,2		11,2		1080			15,5
5	610	699	178	69,3	29,1	9,8	1120	1080		25
4	594	654	262	220	42,9	31,1	1130	1050		30
3	626	624	408	358	66,8	50,6	1160	1130		38
2	608	608	487	537	79,7	75,9	1130	1080		48,5
Mittel	611	708								

Tabelle 16: Kenndaten des Klärschlammes nach saurer Hydrolyse (Übersicht)

Metalle im Faulschlamm

Um den Bedarf an Komplexbildungsmitteln (Stör-Ionen) abzuschätzen, wurde der Faulschlamm vom Klärwerk Göppingen auf die Metalle

- Calcium Ca
- Eisen Fe
- Aluminium Al
- Magnesium Mg

untersucht.

Metalle im Filtrat [mg/L]				
pH	Ca	Fe	Al	Mg
Original	113	0	2	43
5	862	123	1	79
4	1.131	380	2	93
3	1.389	698	37	103
2	1.367	803	205	129

Tabelle 17: Ausgewählte Metalle im Klärschlammfiltrat nach saurer Hydrolyse

Ammonium-Stickstoff

Im Rahmen der Rücklöseversuche wurde auch der Gehalt an Ammonium-Stickstoff im Faulschlamm bestimmt. Er nimmt von 1.000 mg/L (pH 7,7) auf 1.150 mg/L (pH 3) zu und dann wieder auf 1.100 mg/L (pH 2) ab. Dieses Rücklöseverhalten wurde auch von Weidenlener (2009) beschrieben.

Gefahrenpotential MAP-Inkrustationen

Das im Göppinger Filtrat (original) nachgewiesene, gelöste Magnesium (43 mg/L) kann bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat (70 – 90 mg/L ohne FeCl₃) und Ammoniumstickstoff (990 – 1010 mg/L) zu unerwünschten MAP-Inkrustationen („Struvit“) in den Schlammleitungen und Pumpen führen.

5. Verfahren zur P-Rückgewinnung

5.1 Verfahrensübersicht

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass die anlagentechnischen Entwicklungen im Bereich der P-Rückgewinnung aus Abwasser bzw. Klärschlamm in den letzten 10 Jahren zu einer Vielzahl verschiedenster Verfahren geführt hat.

Ein umfassender Bericht mit dem Thema

„Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ (PhoBe)

wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung vom Fraunhofer Institut (ISI) bereits im Jahr 2010 erstellt (Fkz 02WA0807, Dr. Jana von Horn, Dr. Dr. Christian Sartorius, Felix Tettenborn, 2010).

Im Rahmen dieser Technologievorschau werden zunächst die aktuell verfügbaren Verfahren beschrieben und bewertet (Tabelle 19).

Folgende Kriterien werden zur Beurteilung herangezogen:

1. Komplexität (technisch aufwendig ja/nein)
2. Effektivität (Rückgewinnungsrate)
3. Wirtschaftlichkeit (Betriebskosten)
4. Produktqualität (Vermarktung)
5. Rückstände (Entsorgungskosten)
6. Ausgereiftheit

Innerhalb der einzelnen Kriterien erfolgt die Bewertung anhand eines sehr groben Rasters von positiv (+) über neutral (o) bis negativ (-) (Tabelle 18).

Mit positiver Effektivität (Spalte 2) wurden Verfahren bewertet, bei denen von mehr als 50 % P-Rückgewinnung (bezogen auf den Kläranlagenzulauf) ausgegangen werden kann.

Neutral bewertet wurden alle Verfahren, bei denen die Phosphatrückgewinnung höher als 20 % ist. Verfahren, die weniger als 20 % Phosphat zurückgewinnen, wurden in der Kategorie Effektivität negativ bewertet.

Anmerkung:

Das Stuttgarter Verfahren ist in dieser Aufstellung nicht enthalten, ist aber mit dem Seaborne Verfahren vergleichbar.

	Komplexität	Effektivität	Wirtschaftlichkeit	Weiterverwendung (Produktqualität)	Rückstände	Ausgereiftheit	Dezentralität (d=dezentral; s= semizentral; z=zentral)
Rückgewinnung aus der flüssigen Phase							
Phostrip	+	o	o	+	+	o	d
Prisa	+	o	o	+	+	o	d
Crystalactor	+	o	+	+	+	+	d
Ostara	+	o	+	+	+	+	d
Phosnix	o	o	o	+	+	+	d
Prophos	o	o	o	o	o	o	d
Recyphos	o	o	o	+	o	-	d
Phosiedi	o	o	o	+	o	-	d
Rückgewinnung aus dem Faulschlamm ohne Laugung							
Berlin	o	-	o	+	+	o	d
FixPhos	o	-	o	o	+	-	d
Airprex	o	-	(+)	+	+	o	d
Rückgewinnung aus dem Faulschlamm mit Laugung							
Seaborne	-	+	-	+	-	o	d
Loprox/Phoxnan	-	+	-	+	-	-	s
Aqua Reci	-	+	-	+	-	o	s
Cambi	-	+	-	+	-	o	s
Krepro	-	+	-	+	-	o	s
Rückgewinnung aus der Asche: nass-chemisch							
Sephos	-	+	o	o	-	-	z
Pasch	-	+	o	+	o	o	z
BioCon	-	+	o				
BioLeaching	o	+	o	+	o	-	z
Rückgewinnung aus der Asche: thermisch-metallurgisch							
Mephrec	o	+	o	o	o	o	s
Ashdec	o	+	(+)	(+)	o	o	z
Rückgewinnung aus Teilströmen (Urin und Fäzes)							
Fällung	+	+	o	+	o	+	d,s
Eindampfung	o	+	o	+	o	o	d,s
Kompostierung	+	o	o	+	+	+	d,s

Tabelle 18: Bewertung der Verfahren zur Phosphatrückgewinnung (Fraunhofer Institut 2010)

www.phosphorrecycling.de/attachments/041_Bericht_AP6_Technologievoranschau_2010-08-10.pdf

5.2 Referenzanlagen

Am 6. und 7. März 2013 fand in Brüssel die erste europäische Phosphorkonferenz mit Vertretern aus Politik, Wirtschaft und Wissenschaft statt (www.kompost.de/fileadmin/docs/aktuelles/P-Konferenz.pdf).

In dieser Konferenz wurde u.a. betont, dass es zum derzeitigen Standpunkt nicht mehr darum geht, weitere, neue Recycling-Techniken zu entwickeln, sondern die bereits verfügbaren Techniken in der Praxis zu erproben und zu optimieren. Im Bereich des P-Recyclings aus Abwasser bzw. Klärschlamm wurden deshalb die bereits heute in Betrieb befindlichen Anlagen zusammengefasst (Tabelle 19).

Nach dieser Tabelle konzentrieren sich viele Verfahren aufgrund der guten Verwendbarkeit des Recyclingproduktes in der Landwirtschaft auf die Fällung von Phosphor als **MAP** (Magnesium-Ammonium-Phosphat).

In der vorliegenden Machbarkeitsstudie für das KW Göppingen wurden unter Berücksichtigung

- der besonderen Betriebsverhältnisse auf dem Klärwerk
- des technischen Entwicklungsstandes der P-Recycling-Verfahren und
- der verfügbaren Betriebserfahrungen

aus der Vielzahl möglicher Verfahren folgende 3 Verfahren für eine nähere Betrachtung ausgewählt:

1. AirPrex
2. NuReSys
3. Stuttgarter Verfahren.

Allen drei Verfahren ist gemeinsam, dass sie als Produkt der P-Rückgewinnung **MAP** (Magnesium-Ammonium-Phosphat) erzeugen.

folgende Seite:

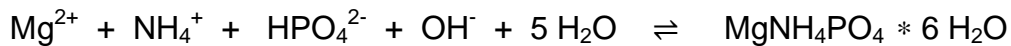
Tabelle 19: Bestehende Referenzanlagen zur P-Rückgewinnung im Bereich der Abwasserbehandlung (europaweit)

Prozess	Standort / Betreiber	Maßstab	Produkt	Kontakt
P Rückgewinnung aus Schlamm				
AirPrex□	Waßmannsdorf (DE) BWB	voll	MAP Berliner Pflanze	BWB Dr. B. Heinzmann
AirPrex□	MG-Neuwerk (DE) Niersverband	voll	MAP	P.C.S. W. Ewert
AirPrex□	BS-Steinhof (DE) SE BS / AVB	voll	MAP im Schlamm	P.C.S. W. Ewert
AirPrex□	Wieden-Echten (NL)	voll	MAP	P.C.S. W. Ewert
AirPrex□	Amsterdam (NL) In Vorbereitung	voll	MAP	P.C.S. W. Ewert
LYSOGEST□	Lingen (DE) SE Lingen	voll	MAP	P.C.S. W. Ewert
NuReSys□	Leuven (BE) Aquafin	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
PHOSPAQ	Olburgen (NL) Waterstromen	voll	MAP	Waterstromen R. Haarhuis
PHOSPAQ	Lomm (NL) Waterstromen	voll	MAP	PAQUES M. Weghuis
CRYSTALACTOR□	Geestmerambacht (NL)	voll	CaP	DHV A. Giesen
Gifhorn process	Gifhorn (DE) ASG	voll	MAP	PFI Prof. J. Müller- Schaper
Fix-Phos	Hildesheim (DE) SEHi	voll	CaP im Schlamm	TU DA Dr. C. Schaum
Stuttgarter Verfahren	Offenburg (DE)	Pilot	MAP	AZV Offenburg Hr. Mohn
Budenheim Verfahren	Mainz (DE)	Pilot	CaP	Budenheim Dr. R. Schnee
REPHOS□	Molkerei Altentreptow (DE) Remondis Aqua	voll	MAP	Remondis Dr. M. Lebek
PEARL□ (PEARL 500)	Slough (UK) Thames Water	voll	MAP Crystal Green™	OSTARA Jim Hotchkies
NuReSys□	Molkerei (BE)	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
NuReSys□	Kartoffelverarbeitung (BE) Harelbeke	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
NuReSys□	Kartoffelverarbeitung (BE) Nieuwerkerke	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
NuReSys□	Kartoffelverarbeitung (BE) Waasten	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
NuReSys□	Pharmaindustrie (BE) Geel	voll	MAP BIOSTRU□	NuReSys C. Dewaele
P-RoC	Neuburg (DE)	Pilot	CaP	KIT CMM Dr. R. Schuhmann
PHOSTRIP	Brüssel Nord (BE) Aquiris (Veolia Eau)	Pilot	MAP oder CaP	Veolia Eau H. Paillard
MEPHREC□	Nürnberg (DE) SUN	voll	P-Schlacke	Ingitec J. Mallon
SUSAN	Königs Wusterhausen (DE) RETERRA	voll	P-Dünger	Outotec Ludwig Hermann
Thermphos*	Vlissingen (NL)	voll	Weisser P4	Willem Schipper
LeachPhos	MSWI plant of Bern (CH)	Pilot	MAP oder CaP	BSH Stefan Schlum- berger
EcoPhos/SNB/HVC	EcoPhos (BE)	voll	DCP	SNB M. Lefferts

(www.kompost.de/fileadmin/docs/aktuelles/P-Konferenz.pdf).

5.3 Kristallisation von Magnesium-Ammonium-Phosphat - MAP („Struvit“)

MAP oder „Struvit“ entsteht aus gelösten Magnesium-, Ammonium- und Phosphat-Ionen, wenn sich bei Anheben des pH-Wertes (durch Strippen von CO₂ oder Zugabe von NaOH) das Löslichkeitsgleichgewicht verschiebt:



Es entstehen weiße Kristalle, die sich gut absetzen und als weißer Niederschlag sichtbar werden. An rauen Oberflächen bildet MAP hartnäckige weiße Verkrustungen, die im Bereich der Schlammbehandlung große Probleme verursachen können (Verstopfung von Schlammleitungen, Abrasion an Pumpen, Unwucht bei Entwässerungszentrifugen).

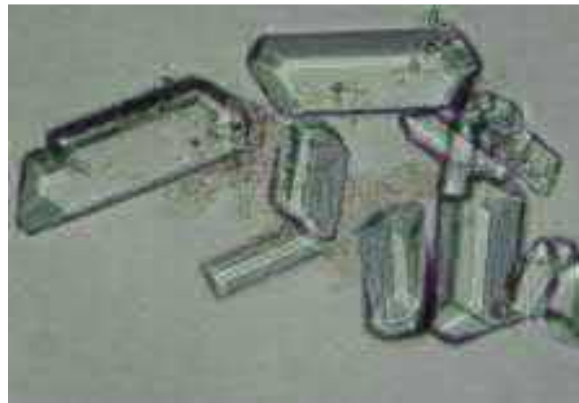
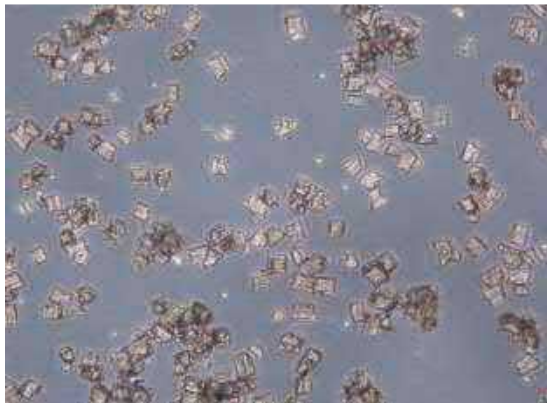


Abbildung 15: Mikroskopische Bilder zur Kristallform von MAP

Die Bildung von MAP hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab:

Neben dem Vorhandensein von Magnesium, Ammonium und Phosphat als Reaktionspartner spielen äußere Faktoren wie z.B. pH-Wert, Temperatur oder auch das Vorhandensein von Konkurrenz-Ionen (Stör-Ionen) eine Rolle.

Grundsätzlich können im pH-Bereich von ca. 7 bis 10 Magnesium-Phosphat-Verbindungen ausfallen. Für die MAP-Bildung gilt ein pH-Wert von ca. 8,5 bis 9 als optimal.

Bei Strömungsturbulenzen in Pumpen, Leitungen und Zentrifugen kann es im Bereich der Schlammbehandlung zu lokalen, unkontrollierbaren pH-Wert-Erhöhungen durch Ausstrippung von CO₂ kommen.



Quelle: klärwerk.info (AR)



Klärwerk.info/Fachwissen/Schlammbehandlung/
Praktische Erfahrungen zur Vermeidung von
MAP-Ablagerungen

MAP-Ablagerungen auf Kläranlagen KA
Betriebsinfo 2008, Nr. 3

Abbildung 16: MAP-Ablagerungen an Maschinenteilen im Bereich der Schlammbehandlung

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Calcium-Ionen kann sich bei höheren pH-Werten ab 8 bevorzugt Hydroxylapatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] bilden (Produktinformation Rockaway[®], 2009), wodurch die Phosphat-Ionen nicht mehr zur MAP-Bildung zur Verfügung stehen.

Weitere Konkurrenz-Ionen im Bereich der Abwasserreinigung sind Eisen und Aluminium, die auf der Kläranlage zur Phosphatfällung bzw. zur Senkung des Schlammindex eingesetzt werden.

Im Folgenden werden die drei ausgewählten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor in Form von MAP vorgestellt.

5.4 Das AirPrex-Verfahren

Quellen:

- Info-Material SH+E Group, 1D101 – Version 002 – 22.11.2012
- Info-Material P.C.S. Pollution Control Service GmbH (internet Recherche Sept. 2013)
- Publikationen des Umweltbundesamtes: „Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm“, Daniel Stumpf, 2007
- Fachvortrag „Die Berliner Pflanze – MAP-Kristallisationsverfahren der Berliner Wasserbetriebe“ B. Heinzmann & A. Lengemann auf der Informationsveranstaltung von BMU und UBA, „Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von Technologien“, 9. Oktober 2013, Bonn

AirPrex ist ein Verfahren zur Fällung von MAP aus Faulschlamm, das von den Berliner Wasserbetrieben (BWB) entwickelt und 2001 zum Patent angemeldet wurde (Lizenznehmerin seit 2006: P.C.S. GmbH, Lizenzweitergabe an SH+E Group).

5.4.1 Vorgeschichte

Das Berliner Klärwerk Waßmannsdorf wird mit erhöhter biologischer P-Elimination (Bio-P) und anschließender Schlammfäulung betrieben. In der Schlammbehandlung traten in der Vergangenheit massive Probleme mit MAP-Ablagerungen in den Schlamm- und Filtratleitungen auf. Deshalb wurde als Ertüchtigungsmaßnahme nach Möglichkeiten gesucht, den P-Gehalt des ausgefauten Schlammes zu senken. Diese Arbeiten führten zur Entwicklung des „Berliner Verfahrens“, das mittlerweile als „AirPrex“ –Verfahren vermarktet wird.

5.4.2 Verfahrenstechnik AirPrex-Verfahren

Das AirPrex-Verfahren eignet sich besonders für Kläranlagen, die mit Bio-P betrieben werden und einen hohen Phosphatgehalt im Schlammwasser aufweisen.

Der ausgefautete Schlamm wird unmittelbar nach der Fäulung einem Reaktorsystem zugeführt, in dem der Faulschlamm belüftet und mit Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) angereichert wird.

Durch Ausstrippen von CO_2 wird der pH-Wert auf der KA Waßmannsdorf von ca. 7,6 im Faulschlamm um ca. 0,5 Einheiten auf max. 8,1 angehoben.

In dem nun alkalischen Milieu kommt es bei Anwesenheit von Magnesium zur Kristallisation von MAP, das sich als weißer kristalliner Niederschlag absetzt bzw. mittels Hydrozyklonen abgetrennt wird.

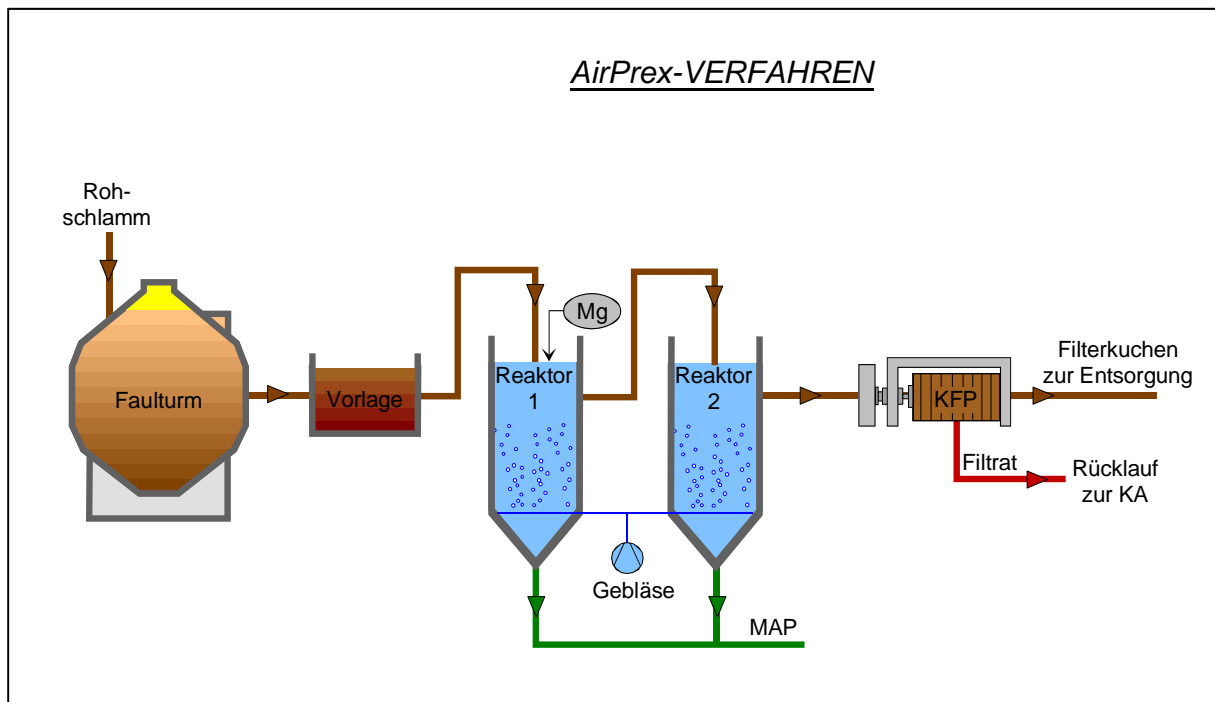


Abbildung 17: Allgemeines Verfahrensschema AirPrex-Verfahren

5.4.2.1 Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf

Bei der Entwicklung des Berliner Verfahrens wurde die MAP-Fällung auf der KA Berlin-Waßmannsdorf zunächst 10 Jahre lang provisorisch durch Belüftung der Faulschlammvorlagebehälter betrieben. Dabei sedimentierte das gefällte MAP gut, setzte aber die Flächenbelüftung zu, so dass trotz guter Fällraten von 20-50% (bezogen auf die P-Fracht im Zulauf der Kläranlage) nur ca. 2% recycelt werden konnte. Das restliche MAP führte zu abrasivem Verschleiß vor allem der Zentrifugen zur Klärschlammmentwässerung.

Zur Optimierung des Verfahrens wurden in Laborversuchen (Batchtests) zahlreiche Einflussgrößen untersucht (Belüftungsrate, $MgCl_2$ -Dosierung, Design des Fällreaktors, Stöchiometrie der Reaktionspartner).

Außerdem wurden Versuche zum kontinuierlichen Betrieb mit einem Airlift-Schlaufenreaktor und zur Reinigung des MAP-Fällproduktes mittels Sandwäscher (Aufstromklassierung) durchgeführt.

Das Resultat der Versuche ist ein optimierter, offener MAP-Behälter mit Zirkulationsumlauf durch Lufteinblasung. Dies gewährleistet eine gute Durchmischung und die gewünschte Stripung des Kohlenstoffdioxides zur Anhebung des pH-Wertes:

Schlammmenge	$Q \leq 2.400 \text{ m}^3/\text{d}$
Aufenthaltszeit	$t_A \geq 8 \text{ h}$
MAP-Behälter	$V = 800 \text{ m}^3$
PO ₄ -P:	
Faulschlamm (Input)	ca. 350 mg/L PO ₄ -P
Ablauf MAP-Behälter (Output)	$\leq 15 \text{ mg/L PO}_4\text{-P}$

Das MAP wird durch den trichterförmigen Boden entnommen und einem separaten, unbelüfteten Sandwäscher mit kontinuierlicher Durchmischung und Spülwasserrückführung zugeführt.

Wirkungsgrad P-Rückgewinnung (P im Zulauf KA = 100%):
 ca. 3,5% (0,5 t MAP/Tag) bei Belüftung 1.500 m³/h
 ca. 8 % (1,5 t MAP/Tag) bei Belüftung 3.000 m³/h

Die Investitionskosten lagen bei 2,3 Mio €.



Abbildung 18: MAP-Produkt auf der KA Berlin-Waßmannsdorf

Das MAP-Produkt entspricht der Düngemittelverordnung und soll als lokales Markenprodukt („Berliner Pflanze“) vermarktet werden.

Auf der Tagung des Bundesumweltamtes am 9. Oktober 2013 wurden für die KA Waßmannsdorf folgende Betriebsverbesserungen angegeben (Heinzmann & Lengemann):

Erhöhung TS-Gehalt /Zentrifuge	+ 5%
Reduktion Schlammanfall	- 20%
Reduktion Flockungshilfsmittel	- 30%

5.4.2.2 Kläranlage Mönchengladbach-Neuwerk

Auf der Kläranlage Mönchengladbach-Neuwerk wurde das AirPrex-Verfahren 2009 in Betrieb genommen.

Die Besonderheit hier ist eine erste Fällung von MAP in unmittelbarer Nähe zur Faulung, um den so vorbehandelten Schlamm ohne unkontrollierte MAP-Ablagerungen in den Schlammlleitungen über eine lange Strecke von 350 m transportieren zu können.

Die erste Fällung wird nur durch Belüftung erreicht, es wird kein zusätzliches Magnesium dosiert!

In diesem ersten Reaktor bildet sich das MAP nur durch Reaktion von Phosphat mit bereits im Abwasser enthaltenem, überschüssigem Magnesium.

Die eigentliche MAP-Fällung findet in den Folgereaktoren 2+3 statt.

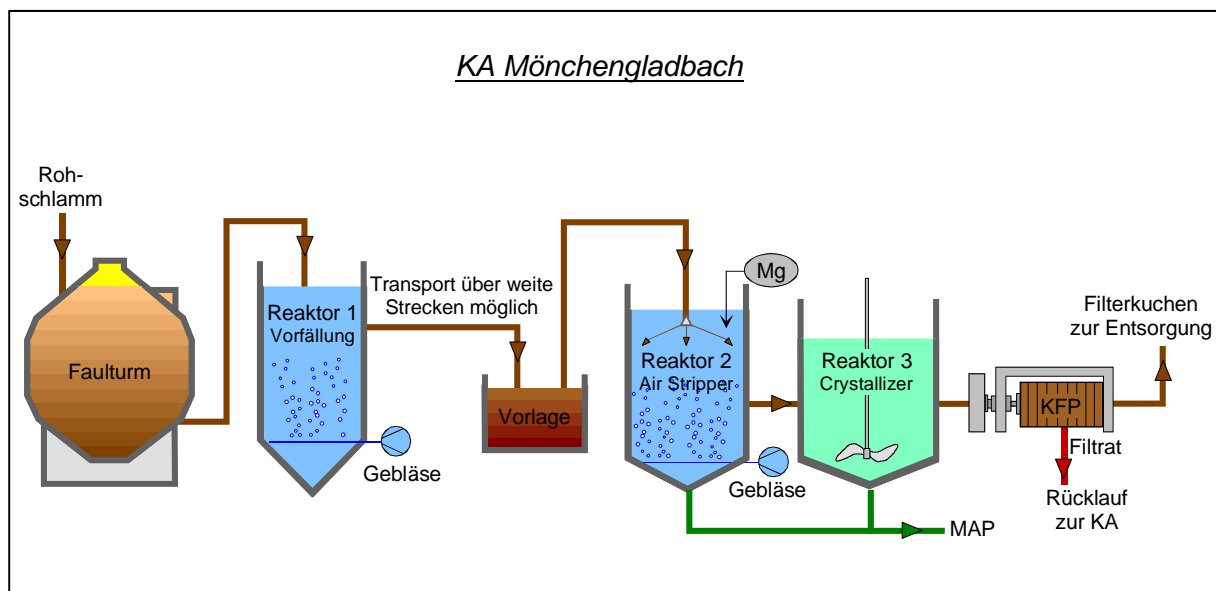


Abbildung 19: Modifiziertes AirPrex-Verfahren auf der KA Mönchengladbach-Neuwerk

Weitere Patentlizenzen für das AirPrex-Verfahren wurden an die Fa. P.C.S. GmbH Hamburg für die Kläranlagen

- KA Amsterdam
- KA Reest-Wieden
- KA Lingen

vergeben.

5.5 Verfahren der Fa. NuReSys (Nutrients Recovery Systems)

Quelle: Info-Material Fa. NuReSys

5.5.1 Vorgeschichte

Die belgische Firma NuReSys baut seit 2006 ebenfalls technische Anlagen zur P-Rückgewinnung.

Zu Beginn wurden Anlagen für feststofffreie, industrielle Abwässer in den Bereichen

- Milchverarbeitung („Humana Milchunion“, Everswinkel, Deutschland, 2006)
- Kartoffelverarbeitung („Clarbout Potatoes Warneton“: Pilotanlage, großtechn. Anlagen 1+2)
- Arzneimittelherstellung („Genzyme Geel Pharmaceuticals“)

erstellt (NuReSys I).

Mittlerweile sind auch Anlagen im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung hinzugekommen:

- „Waternet“ (Pilotanlage, Amsterdam, Niederlande)
- „Aquafin“ (Leuven, Belgien, geplant April 2013)

5.5.2 Verfahrenstechnik NuReSys

Auf Kläranlagen kann das Verfahren zur Behandlung von Filtrat nach der Schlamm-entwässerung (NuReSys I) oder direkt zur Behandlung von ausgefaultem Schlamm (NuReSys II) eingesetzt werden.

Das NuReSys-Verfahren arbeitet, wie das AirPrex-Verfahren, mit einem AirStripper. Im Gegensatz zum AirPrex-Verfahren erfolgt jedoch die eigentliche Kristallisation von MAP in einem separaten Reaktor:

1. AirStripper → Einstellung des optimalen pH-Wertes
2. Crystallizer → Kristallisation von MAP (Zugabe von Magnesium).

Air Stripper

In Phase 1 wird das Ausgangsmaterial mithilfe eines Gebläses belüftet. Durch das Einblasen von Luft wird CO₂ ausgetrieben - der pH-Wert steigt.

Die Veränderung des pH-Wertes in diesem Reaktor wird überwacht. Zur Feineinstellung wird bei Bedarf zusätzlich Natronlauge (NaOH) dosiert.

Crystallizer

Um eine optimale Kristallisation durch Zugabe von Magnesiumchlorid (MgCl₂) herbeizuführen, wird die MAP-Fällung in einem separaten Behälter, dem Crystallizer, durchgeführt.

Produkt

Im Idealfall soll nach Herstellerangaben auch aus Klärschlamm ein körniges Granulat mit Korngrößen von 1-3 mm entstehen.

Durch die gesteuerte Kristallisation soll das Produkt weitgehend frei von unerwünschten Reststoffen sein. Selbst bei Anwendung mit Klärschlamm lässt sich nach Angaben des Herstellers ein nahezu weißes Granulat gewinnen.



Abbildung 20: Endprodukt des NuReSys-Verfahrens

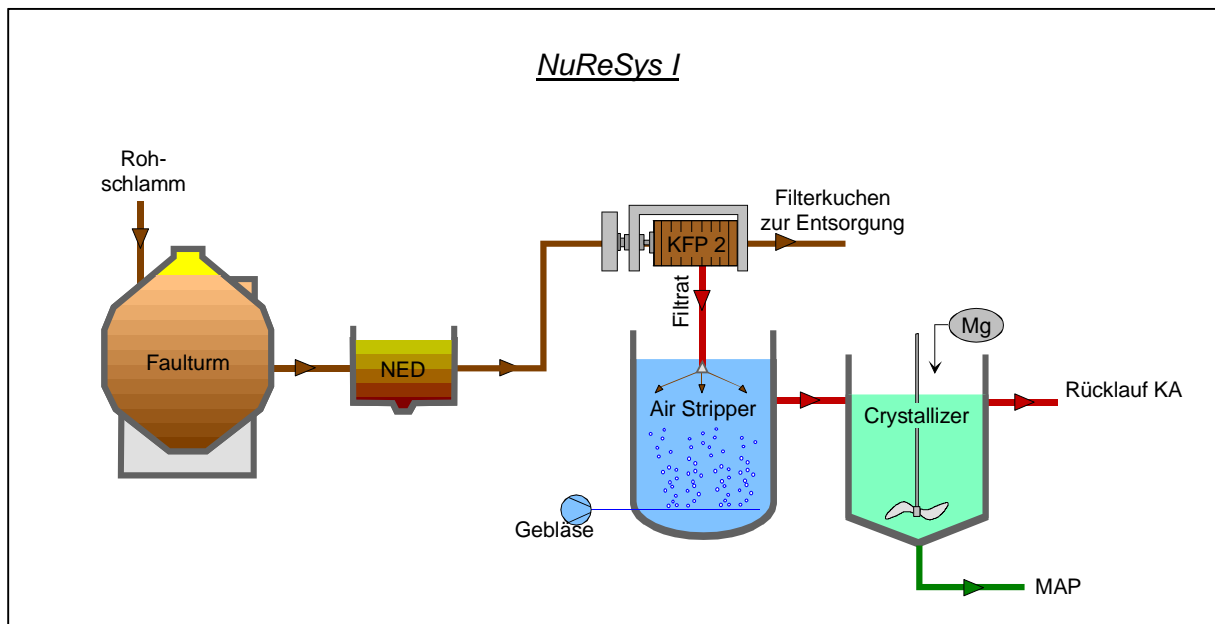


Abbildung 21: Verfahren NuReSys I zur Behandlung von Filtrat

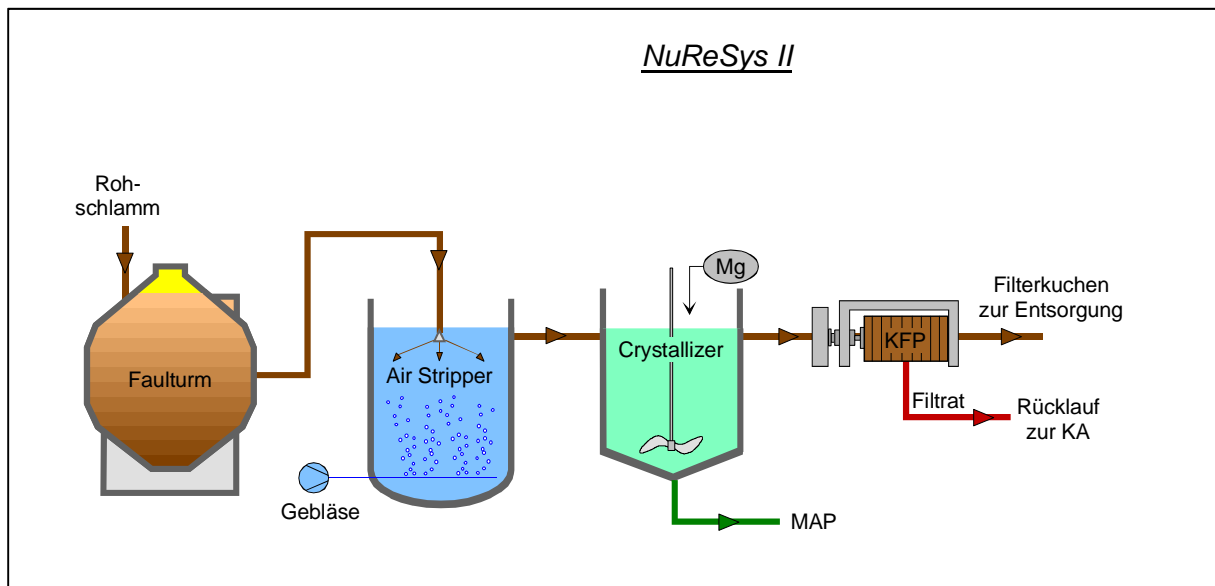


Abbildung 22: Verfahren NuReSys II zur Behandlung von Faulschlamm

5.5.2.1 Pilotanlage „Waternet“/Amsterdam (NL)

Für die Pilotanlage Waternet in Amsterdam mit einem Durchsatz von $5\text{ m}^3/\text{h}$ werden folgende Betriebsdaten angegeben:

Input	375 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$
Output	14 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$
TS-Gehalt	22% → 24% (nachfolgende Entwässerung)

5.5.2.2 Pilotanlage „Aquafin“/Leuven (B)

Die Inbetriebnahme der Pilotanlage in Leuven mit einem Durchsatz von $8\text{ m}^3/\text{h}$ sollte im April 2013 erfolgen:

Input	100 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$
Output	10-15 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$
Struvite	85-100 kg/d (erwartet)

5.6 Das Stuttgarter Verfahren

Quelle: K. Meyer & H. Steinmetz, „Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm“ in: „Energie aus Abfall“ – Band 10, K.J. Thomé-Kozmiensky, M. Beckmann, TK Verlag 2013

5.6.1 Vorgeschichte

Das „Stuttgarter Verfahren“ wurde am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (ISWA) in Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro iat, Stuttgart entwickelt.

Nach den Laborversuchen (2003/04) wurde das Verfahren am ISWA in einer halbttechnischen Versuchsanlage weiterentwickelt (Reaktorvolumen 1m^3 , Dissertation Weideler, 2009) und schließlich in einer großtechnischen Versuchsanlage auf der Verbandskläranlage Offenburg realisiert und am 18.11.2011 in Betrieb genommen.

5.6.2 Verfahrenstechnik Stuttgarter Verfahren

Als Ausgangsmaterial kommt ausgefauter Klärschlamm, der nach Simultanfällung zur P-Elimination anfällt, zum Einsatz. Der Phosphor liegt hier also vorwiegend physiko-chemisch gebunden vor und muss für die Rückgewinnung erst wieder freigesetzt werden.

Um eine möglichst hohe Rückgewinnungsrate für Phosphor zu erzielen, wird der Faulschlamm einer sauren Hydrolyse mit Schwefelsäure (H_2SO_4) unterzogen. Die maximale Rücklöserate wird bei einem pH-Wert von 2 erreicht.

Der hydrolysierte, stark angesäuerte Klärschlamm wird über eine Kammerfilterpresse entwässert. Der phosphatarmer Filterkuchen wird entsorgt und das phosphathaltige Filtrat weiterbehandelt.

Neben den Phosphaten werden durch die Hydrolyse auch gebundene Schwermetalle rückgelöst. Diese Schwermetalle und freigewordene Kationen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+}) stören als Konkurrenzreaktionen die MAP-Fällung und machen daher einen weiteren Verfahrensschritt, die Komplexierung mit Zitronensäure, erforderlich.

Im Anschluss an die Komplexierung wird der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) auf ca. 8,5 angehoben und die MAP-Fällung durch Zugabe von Magnesium in Form von Magnesiumchlorid (MgCl_2) oder Magnesiumoxid (MgO) herbeigeführt.

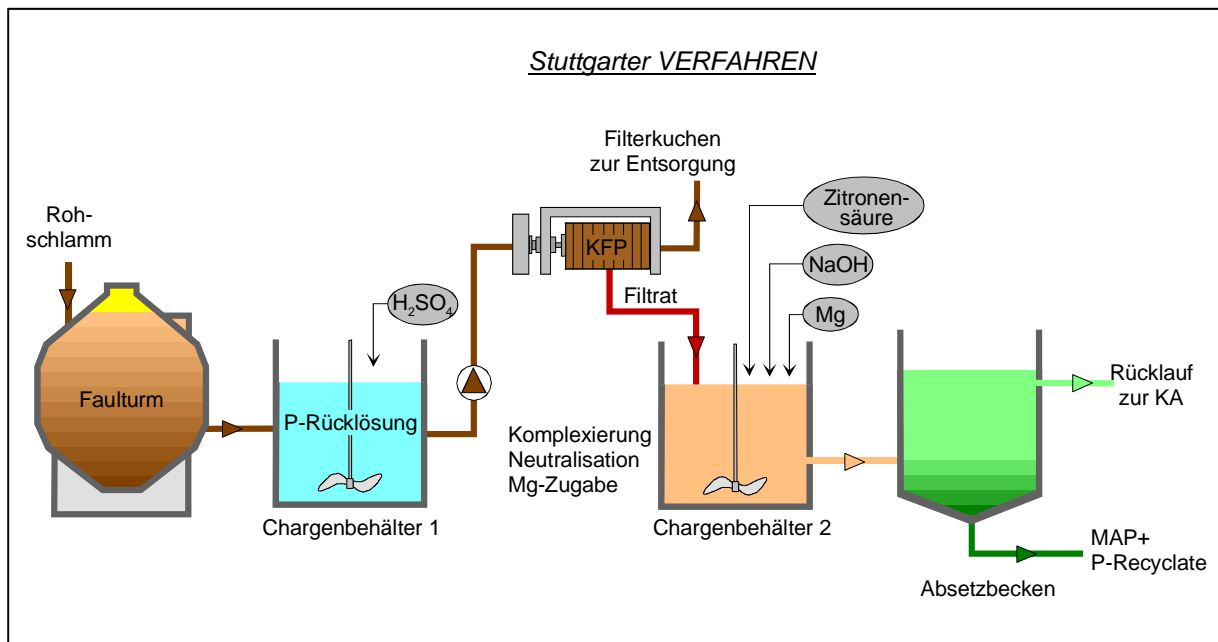


Abbildung 23: Verfahrensschema des Stuttgarter Verfahrens

Der MAP-haltige, dünnflüssige Fällschlamm wird in einen Kipp-Container abgezogen und anschließend in dünner Schicht an der Luft getrocknet. In Abhängigkeit der Restanteile an organischer Substanz entsteht ein mehr oder minder graues bis sandfarbenes Endprodukt.



Abbildung 24: MAP-Produkt nach dem Stuttgarter Verfahren auf der KA Offenburg

5.6.3 Pilotanlage Offenburg

An die Kläranlage Offenburg (Ausbaugröße 200.000 EW) sind derzeit etwa 160.000 EW angeschlossen.

Der Trockenwetterzufluß liegt bei ca. 17.000 m³/d.

Die Phosphorelimination erfolgt durch Fällung mit Eisensalzen, teilweise kommen auch Aluminiumsalze zum Einsatz.

Der anfallende Klärschlamm wird anaerob stabilisiert und mittels Kammerfilterpresse auf einen TS-Gehalt von 28-30% gebracht.

Pro Jahr fallen rd. 7.000 t Filterkuchen an.

Die Pilotanlage zur P-Rückgewinnung wird chargenweise im Batch-Verfahren betrieben. Pro Charge werden ca. 10 m³ Faulschlamm behandelt. Bei 5-6 Chargen pro Woche wird insgesamt ein Teilstrom von ca. 5% der Faulschlammmenge behandelt (\cong ca. 10.000 EW).

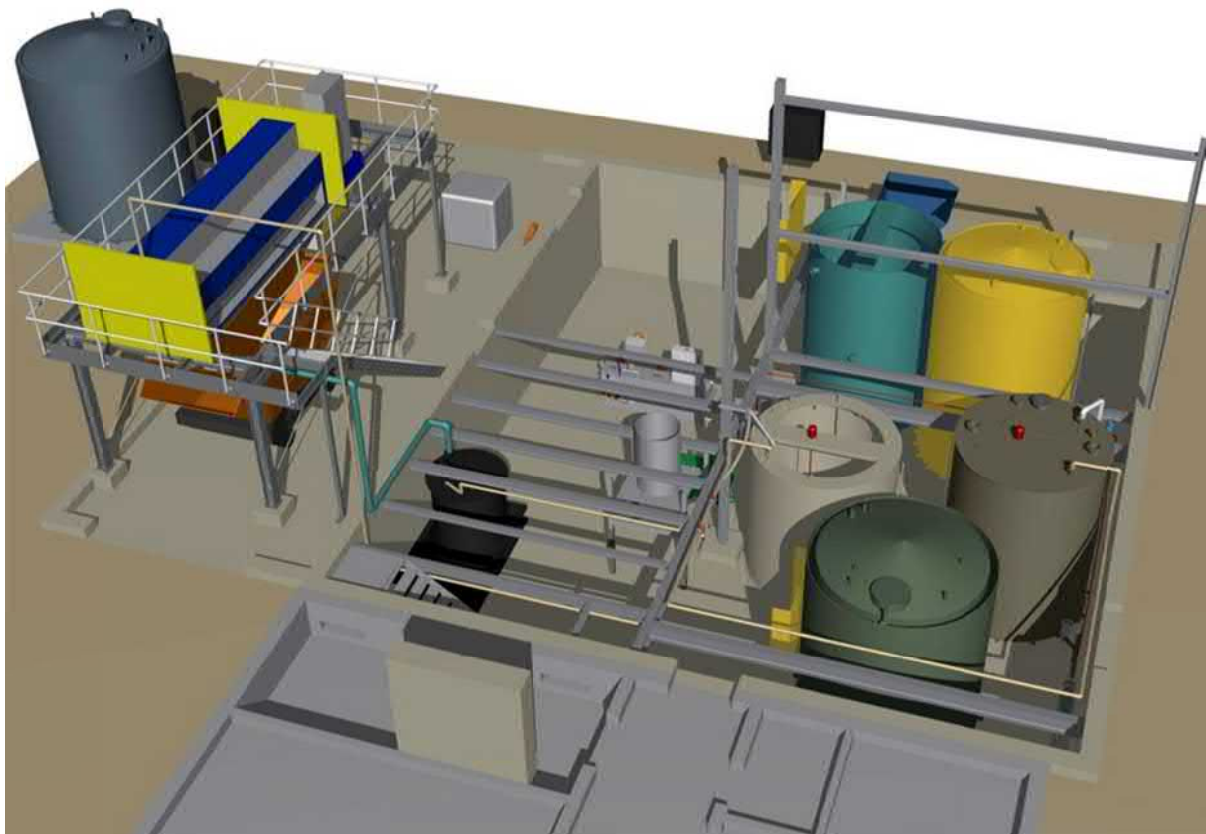


Abbildung 25: Pilotanlage für das Stuttgarter Verfahren auf der KA Offenburg

Die Pilotanlage besteht aus 2 Chargenbehältern (je 12 m³), einem Absetzbecken (12 m³) sowie den Dosierbehältern für Natronlauge (18 m³) und Zitronensäure (20 m³) und ist im Gebäude der stillgelegten Trocknungsanlage untergebracht.

Die Magnesiumoxid-Dosierung und die Flockungshilfsmittelstation sind in separaten Räumen innerhalb des Gebäudes aufgestellt.

Der Chargenbehälter I für die Rücklösung von Phosphat mittels Schwefelsäure (H_2SO_4) ist für eine Charge Faulschlamm ($7\text{-}10 \text{ m}^3$) plus zusätzlichem Freibord für eine mögliche Schaumbildung ausgelegt. Die Zugabe von Schwefelsäure erfolgt gleichzeitig mit der Faulschlammbeschickung, um die Schaumbildung zu minimieren.

Die Kammerfilterpresse und die gesamte E-Technik sind in 2 Anbauten installiert. Der Vorratsbehälter für Schwefelsäure (20 m^3) steht außerhalb, neben dem Gebäude.

Im Anschluss an die Rücklösung erfolgt die Entwässerung auf der Kammerfilterpresse. Der saure, phosphatarmer Filterkuchen wird entsorgt und das phosphatreiche Filtrat in Chargenbehälter II weiterbehandelt.

Das saure Filtrat wird mit Zitronensäure zur Komplexbildung der Metalle und anschließend mit Magnesiumoxid zur Fällung von MAP versetzt. Erst danach wird der pH-Wert durch Dosierung von Natronlauge (NaOH) auf das Fällungsniveau angehoben.

Nach einer angemessenen Kristallisationszeit wird die entstandene Suspension aus Filtrat und Fällprodukten in das Absetzbecken überführt. Um Nachfällungen und das Kristallwachstum weiter zu begünstigen, wird der verdrängte Überstand aus dem Absetzbecken kontinuierlich und oberflächennah abgezogen und in die Abwasserbehandlung zurückgeführt.

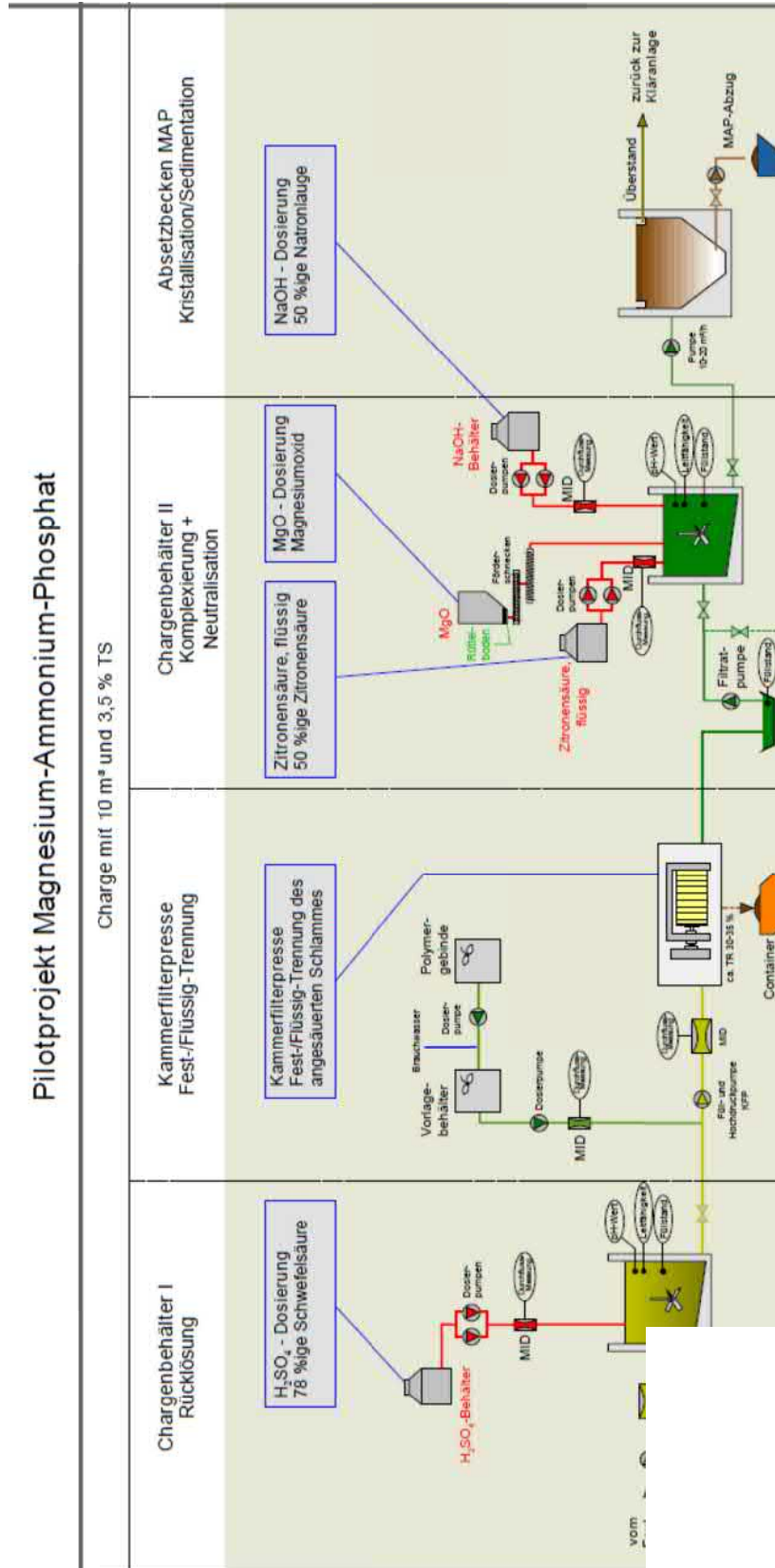


Abbildung 26: Verfahrensschema MAP-Anlage auf de

ERROR: ioerror
OFFENDING COMMAND: image

STACK: