

Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung –
Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlagen

Von der Fakultät für Bauingenieurwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

David Markus Montag

aus

Aachen

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp
Universitätsprofessor Dr.-Ing. Jörg Londong

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Februar 2008

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen. Wesentliche Ergebnisse meiner Arbeit wurden im Rahmen mehrerer Forschungs- und Entwicklungsvorhaben gewonnen, die vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Umweltbundesamt finanziell gefördert wurden.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp für die intensive fachliche Betreuung der Arbeit und die wertvollen Anregungen während ihrer Erstellung. Herrn Prof. Dr.-Ing. Jörg Londong danke ich sehr für die Übernahme des Korreferates und seine fachliche Bewertung der Arbeit. Ebenso gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Holger Schüttrumpf für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Herrn Prof. Dr.-Ing. Max Dohmann danke ich herzlich, dass er meinen Werdegang am Institut für Siedlungswasserwirtschaft ermöglicht hat.

Ein herzlicher Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen am ISA für die angenehme Zusammenarbeit und die vielseitige Unterstützung. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Ing. Heinrich Herbst, Frau Dipl.-Ing. Katrin Gethke, Herrn Dipl.-Ing. Detlef Bruszies und Frau Dipl.-Ing. Sandra Ante, mit denen ich gemeinsam die Forschungsprojekte im Bereich der Phosphorrückgewinnung durchführen durfte. Herrn Dipl.-Ing. Hermann Stepkes danke ich für sein außerordentlich kritisches und sehr engagiertes Lesen meiner Arbeit.

An dieser Stelle möchte ich ebenso den Mitarbeitern der Werkstatt sowie des Umweltanalytischen Laboratoriums des ISA danken, die ebenfalls ihren Beitrag zum erfolgreichen Abschluss meiner Arbeit geleistet haben.

Bei der Durchführung der zahlreichen Untersuchungen war mir über viele Jahre hinweg die Unterstützung zahlreicher studentischer Mitarbeiter und Diplomanden eine große Hilfe. Ohne deren personellen Einsatz hätte diese Arbeit nicht zustande kommen können.

Mein ganz besonders herzlicher Dank gilt Bea, die mir stets mit großem Verständnis die erforderliche Zeit für die Erstellung der Arbeit einräumte und mich in allen Belangen unterstützte.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und meine Promotion stets mit großem Interesse verfolgt haben.

Aachen im Februar 2008

David Montag

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Notwendigkeit einer Phosphorrückgewinnung	4
2.1	Verwendung von Phosphor.....	4
2.2	Phosphaterzlagerstätten	5
2.2.1	Lagerstättentypen und Schadstoffgehalte	5
2.2.2	Einteilung der Lagerstätten, Produktionsmengen und -vorkommen	7
2.2.3	Erschöpfungszeitpunkt der Phosphaterzlagerstätten	9
2.2.4	Phosphatgewinnung und -aufbereitung sowie deren ökologische Folgen.....	10
2.3	Zukunft der stofflichen Klärschlammverwertung	15
3	Phosphor bei der kommunalen Abwasserbehandlung.....	19
3.1	Entwicklung der Phosphorfracht in kommunalem Abwasser	19
3.2	Phosphorkonzentration und -fracht in kommunalem Abwasser sowie Einleitgrenzwerte	20
3.3	Phosphorbilanz bei kommunalen Kläranlagen.....	22
3.4	Stand der Technik der Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen.....	24
3.4.1	Biologische Phosphorelimination	24
3.4.2	Chemisch-physikalische Phosphorelimination.....	29
3.4.2.1	Grundlagen	29
3.4.2.2	Eisen- und Aluminiumsalze	31
3.4.2.3	Calcium.....	32
3.4.2.4	Verfahrenstechnische Umsetzung.....	34
3.4.3	Stand der Phosphorelimination in Deutschland.....	37
3.5	Bindungsform des Phosphors im Klärschlamm	41
4	Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen	43
4.1	Potentiale der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen.....	43
4.2	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung.....	47
4.2.1	Einordnung und grundlegende Hinweise	47
4.2.2	Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase	48
4.2.2.1	Vorbemerkungen	48

4.2.2.2	Nachfällung	48
4.2.2.3	Kristallisationsverfahren	49
4.2.2.4	RIM NUT-Ionenaustauscherverfahren	51
4.2.3	Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm	53
4.2.3.1	Vorbemerkungen	53
4.2.3.2	Seaborne-Verfahren	53
4.2.3.3	Phostrip-Verfahren	56
4.2.3.4	KREPRO-Prozess (Thermische Hydrolyse) und KEMICOND-Verfahren	58
4.2.3.5	Kurita- und Unitika-Phosnix-Verfahren	61
4.2.3.6	Ostara-MAP-Kristallisationsanlage	62
4.2.4	Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche	63
4.2.4.1	Vorbemerkungen	63
4.2.4.2	BioCon-Verfahren	64
4.2.4.3	SEPHOS-Verfahren	65
4.2.4.4	Verfahren zu thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen im EU-Projekt SUSAN.....	66
4.2.4.5	RüPA bzw. PASCH-Verfahren.....	68
4.3	Bewertung der Verfahren zur Phosphorrückgewinnung.....	70
5	Beschreibung des PRISA-Verfahrens	73
6	Bisherige Erkenntnisse über Phosphatrücklösung und MAP-Kristallisation	75
6.1	Anaerobe biologische Phosphatrücklösung aus Bio-P-Überschussschlamm	75
6.1.1	Grundlegende Hinweise	75
6.1.2	Aufenthaltszeit des Überschussschlammes im Voreindicker	76
6.1.3	Temperatur.....	77
6.1.4	TS-Gehalt des Überschussschlammes.....	78
6.1.5	Substratzugabe	79
6.1.6	pH-Wert.....	80
6.1.7	Zusammenfassung.....	81
6.2	Magnesiumammoniumphosphat-Kristallisation	82

6.2.1	Grundlegende Hinweise	82
6.2.2	Löslichkeitsprodukt	84
6.2.3	pH-Wert	84
6.2.4	Stoffmengenverhältnisse	87
6.2.5	Temperatur	88
6.2.6	Reaktionszeit	89
6.2.7	Zusammenfassung	90
7	Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem PRISA-Verfahren.....	91
7.1	Laborversuche zur Phosphatrücklösung.....	91
7.1.1	Versuchsaufbau.....	91
7.1.2	Versuchsdurchführung.....	92
7.1.3	Ergebnisse.....	93
7.1.3.1	Untersuchung der Phosphatkonzentration	93
7.1.3.2	Untersuchung der Phosphatrücklösung.....	96
7.1.3.3	Schlussfolgerungen	99
7.2	Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung im halbtechnischen Maßstab	100
7.2.1	Versuchsaufbau.....	100
7.2.1.1	Vermehrte biologische Phosphataufnahme.....	100
7.2.1.2	Schlammbehandlung	100
7.2.1.3	MAP-Kristallisationsanlagen	101
7.2.2	Versuchsdurchführung.....	105
7.2.2.1	Betrieb der Anlage zur vermehrten biologischen Phosphataufnahme.....	105
7.2.2.2	Betrieb der Anlage zur Schlammbehandlung	105
7.2.2.3	Betrieb der Anlagen zur MAP-Kristallisation.....	109
7.2.3	Ergebnisse.....	112
7.2.3.1	Ergebnisse der vermehrten biologischen Phosphataufnahme	112
7.2.3.2	Ergebnisse der Phosphatrücklösung	113
7.2.3.2.1	Erhöhte Phosphatrücklösung im Voreindicker	113
7.2.3.2.2	Phosphatrücklösung im Nacheindicker und bei der maschinellen Faulschlammentwässerung	126

7.2.3.2.3	Bilanzierung der Phosphatrücklösung	127
7.2.3.3	Ergebnisse der MAP-Kristallisation.....	128
7.2.3.3.1	Grundlegende Hinweise	128
7.2.3.3.2	Vergleich der MAP-Kristallisationsanlagen 1 und 2.....	131
7.2.3.3.3	Einfluss des pH-Wertes	132
7.2.3.3.4	Einfluss des Stickstoff-Phosphor-Verhältnisses	134
7.2.3.3.5	Erste Schlussfolgerungen.....	137
7.2.3.3.6	MAP-Kristallisation bei hohen N:P-Verhältnissen sowie hohen N- und P-Konzentrationen.....	137
7.2.3.3.7	Vergleich unterschiedlicher MgO-Reaktionsmittel.....	139
7.2.3.3.8	Untersuchung des Einflusses von Störstoffen im Schlammwasser auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad	141
7.2.3.3.9	Untersuchung des Einflusses von Feststoffen im Schlammwasser auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad	142
7.2.3.3.10	Untersuchung des Einsatzes einer Beutelfiltration zur Kombination von Kristallisation und Produktabtrennung.....	142
7.2.3.3.11	Schlussfolgerungen.....	144
7.2.3.4	Zusammensetzung des Sekundärphosphates.....	145
7.2.3.4.1	Nährstoffgehalte	145
7.2.3.4.2	Anorganische Schadstoffe.....	146
7.2.3.4.3	Organische Schadstoffe	149
7.2.3.4.4	Schlussfolgerungen.....	152
7.2.3.5	Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	153
8	Betriebskonzept und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das PRISA- Verfahren	155
8.1	Verfahrenstechnisches Konzept und Hinweise zur Betriebsführung.....	155
8.1.1	Phosphatrücklösung.....	155
8.1.2	Feststoffentnahme aus dem Schlammwasser	155
8.1.3	Kristallisation und Sedimentation	156
8.1.4	Separation und weitergehende Behandlung des Sekundärphosphates	156

8.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das PRISA-Verfahren.....	159
8.2.1	Rahmenbedingungen und Methodik.....	159
8.2.2	Auslegungsdaten und Verfahrenstechnik der PRISA-Anlage.....	160
8.2.3	Definition von Szenarien und Grenzen der Kostenermittlung.....	162
8.2.4	Ermittlung der Investitionen	163
8.2.5	Ermittlung der Betriebs- und Jahreskosten.....	166
8.2.6	Zusammenstellung und Bewertung der Jahreskosten.....	168
9	Zusammenfassung und Ausblick	171
10	Literatur	175

Verzeichnis der Bilder

Bild 2.1:	Aufteilung der weltweiten Phosphaterzreserven, Stand Januar 2008; Daten nach USGS (2008).....	9
Bild 2.2:	Grundfließbild zur Gewinnung von Phosphorprodukten (WAGNER, 1999, verändert).....	11
Bild 2.3:	Grundfließbild zum Aufschluss von Rohphosphat mit Schwefelsäure und Weiterverarbeitung als Mineraldünger (WINNACKER und KÜCHLER, 2005b und 2005c, verändert).....	13
Bild 3.1:	Entwicklung der einwohnerspezifischen Phosphorfracht (PINNEKAMP, 2003, verändert).....	19
Bild 3.2:	Phosphor- und Feststoffströme in einer kommunalen Kläranlage	22
Bild 3.3:	Vereinfachte Darstellung der Stoffwechselprozesse bei der vermehrten biologischen Phosphorelimination (RÖSKE und UHLMANN, 2005).....	26
Bild 3.4:	Vorgang der vermehrten biologischen Phosphorelimination (SEYFRIED und HARTWIG, 1991, verändert).....	27
Bild 3.5:	Verfahrensschema des JHB-Verfahrens.....	28
Bild 3.6:	Löslichkeit verschiedener Phosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert (ATV, 1985, verändert).....	31
Bild 3.7:	Möglichkeiten der chemischen Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen	34
Bild 3.8:	Art der Phosphorelimination bezogen auf EW (DWA, 2005, verändert)	38
Bild 3.9:	Art der Phosphorelimination bezogen auf Kläranlagen (KA) (DWA, 2005, verändert).....	39
Bild 3.10:	Verwendete Fällmittel bezogen auf EW (DWA, 2005, verändert)	40
Bild 3.11:	Verwendete Fällmittel bezogen auf Kläranlagen (KA) (DWA, 2005, verändert).....	40
Bild 4.1:	Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP et al., 2005, verändert).....	43
Bild 4.2:	Verfahrensschema der Hauptstrom-Kristallisation	49
Bild 4.3:	Prinzip des Crystalactor [®] und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003).....	51
Bild 4.4:	Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens.....	54

Bild 4.5:	Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens in Gifhorn	55
Bild 4.6:	Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (BARTL und ELSTER, 1992, verändert).....	57
Bild 4.7:	Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (KARLSSON, 2001, verändert)...	59
Bild 4.8:	Phosnix-Verfahrensschema der Fa. Unitika auf der Kläranlage in Shinji (UENO und FUJII, 2001, verändert)	62
Bild 4.9:	Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage in Edmonton (ESEMAG, 2006, verändert).....	63
Bild 4.10:	Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (HULTMAN et al., 2001, verändert).....	64
Bild 4.11:	Verfahrensschema des SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005).....	65
Bild 4.12:	Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005)	66
Bild 4.13:	Verfahrensschema zur thermochemischen Behandlung von Klärschlamm- asche (ADAM et al., 2007, verändert).....	67
Bild 4.14:	Verfahrensschema zur Phosphorrückgewinnung im Forschungsvorhaben PASCH.....	69
Bild 5.1:	Verfahrensschema des PRISA-Verfahrens	73
Bild 6.1:	Profil der Phosphat- und Feststoffkonzentration in einem Standeindicker nach 24 Stunden Eindickzeit (OSS, 1995, verändert)	76
Bild 6.2:	90 %ige Polyphosphathydrolyse in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit und Temperatur; eigene Darstellung der Daten aus (JARDIN, 1995)	78
Bild 6.3:	Anaerobe Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm bei 200 mg/l Essig- säure; eigene Darstellung der Daten aus (VON HORN und LONDONG, 2006).....	80
Bild 6.4:	Löslichkeit verschiedener Magnesiumphosphate in Abhängigkeit vom pH- Wert (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988, verändert)	85
Bild 6.5:	pH-Wert- und temperaturabhängiges Dissoziationsgleichgewicht NH_3/NH_4	86
Bild 7.1:	Eindickvarianten zur Phosphatrücklösung (Laborversuche).....	92
Bild 7.2:	Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser bei statischer Eindickung sowie kurzem bzw. permanentem Durchmischen	94

Bild 7.3:	Phosphatrücklösung bei statischer Eindickung sowie kurzem bzw. permanentem Durchmischen	98
Bild 7.4:	Verfahrensschema der Bio-P-Versuchskläranlage im halbtechnischen Maßstab	100
Bild 7.5:	Verfahrensschema der Versuchsanlage zur Schlammbehandlung	101
Bild 7.6:	Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage 1 mit Sedimentation	102
Bild 7.7:	Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage 2 mit Sedimentation	103
Bild 7.8:	Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage mittels Beutelfilter.....	104
Bild 7.9:	Zusammenhang der Elimination von P und CSB in der Bio-P-Anlage (Versuchstage 1-312).....	113
Bild 7.10:	Erhöhung der Phosphatrücklösung sowie Rücklösung im Voreindicker 2 (arithmetische Mittelwerte).....	117
Bild 7.11:	Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3.....	118
Bild 7.12:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3	119
Bild 7.13:	Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 10, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)	121
Bild 7.14:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 10	121
Bild 7.15:	Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 11.....	122
Bild 7.16:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 11	123
Bild 7.17:	Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von der Aufenthaltszeit im Voreindicker.....	123
Bild 7.18:	Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von dem volumenbezogenen Mischungsverhältnis von Überschussschlamm und vorgeklärtem Abwasser ...	125
Bild 7.19:	Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von den Durchmischungsintervallen des Eindickerinhaltes	125
Bild 7.20:	Vereinfachte Phosphorströme in der Kläranlage bei Anwendung des PRISA-Verfahrens.....	127

Bild 7.21:	Phosphatkristallisationswirkungsgrade der Versuche 1 und 2 im Vergleich.....	128
Bild 7.22:	Phosphatkristallisationswirkungsgrade von luftdicht und offen gelagertem Magnesiumoxid.....	129
Bild 7.23:	Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert; Werte der Versuchsreihen 8 bis 17 einschließlich Trendlinie, Versuchsreihen 8 und 9 hervorgehoben.....	133
Bild 7.24:	Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Versuchsreihe 11 in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	134
Bild 7.25:	Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Abhängigkeit vom Molverhältnis N:P; Werte der Versuchsreihen 8 bis 17 einschließlich Trendlinie	135
Bild 7.26:	Phosphatrestkonzentrationen sowie resultierende Phosphatkristallisationswirkungsgrade.....	138
Bild 7.27:	Einfluss der Phosphatanfangskonzentration auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad und die Reaktionszeit	139
Bild 7.28:	Phosphatkonzentrationen und Phosphatkristallisationswirkungsgrade bei der Kristallisation und Filtration im Beutelfilter	143
Bild 8.1:	Absackvorrichtung der MAP-Pilotanlage zur Zentratwasserbehandlung der Kläranlage Stuttgart-Mühlhausen (NALVA, 1992)	157
Bild 8.2:	Verfahrenstechnische Umsetzung des PRISA-Verfahrens.....	161
Bild 8.3:	Grenzen der Kostenermittlung bei Betrachtung eines Neubaus der PRISA-Anlage (Szenario 1)	162
Bild 8.4:	Grenzen der Kostenermittlung bei der Integration bereits vorhandener Anlagenteile in die PRISA-Anlage (Szenario 2).....	162

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Schwermetallkonzentrationen in Rohphosphaten, Werte aus (KPOMBLEKOU und TABATABAI, 1994; KRATZ, 2003)	6
Tabelle 2.2:	Phosphaterz-Abbaumengen 2006 und 2007 sowie Mengen der Reserves und der Reserve base (USGS, 2008)	8
Tabelle 2.3:	Diskutierte und rechtskräftige Grenzwerte sowie durchschnittliche Schadstoffkonzentrationen in Klärschlamm	17
Tabelle 3.1:	Phosphor-Einleitgrenzwerte für häusliches und kommunales Abwasser in Gewässer (EWG, 1991; ABWV, 2004)	21
Tabelle 3.2:	Beschreibung der Prozessschritte bei der chemisch-physikalischen Phosphorelimination (ATV, 1997; ATV-DVWK, 2004, verändert)	29
Tabelle 3.3:	Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen (ATV-DVWK, 2004, verändert).....	30
Tabelle 3.4:	Vor- und Nachteile von Vor-, Simultan- und Nachfällung sowie der Flockungsfiltration	37
Tabelle 4.1:	Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP, 2002, verändert und ergänzt).....	45
Tabelle 4.2:	Anzahl und Ausbaugrößen der in der Umfrage erfassten Kläranlagen, in die eine Phosphorrückgewinnung integrierbar ist	47
Tabelle 6.1:	Schlussfolgerungen und resultierende Rahmenbedingungen für die Rücklöseversuche beim PRISA-Verfahren	81
Tabelle 6.2:	Zusammensetzung von idealen Struvitkristallen.....	82
Tabelle 6.3:	Schlussfolgerungen und resultierende Rahmenbedingungen für die MAP-Kristallisationsversuche beim PRISA-Verfahren	90
Tabelle 7.1:	Volumen- und TS-Verhältnisse der durchgeführten Laborversuche	92
Tabelle 7.2:	Behältervolumina der Versuchsanlagen zur Schlammbehandlung.....	101
Tabelle 7.3:	Beckenvolumina sowie Rührwerksdrehzahlen der MAP-Kristallisationsanlagen 1 und 2	103
Tabelle 7.4:	Beprobung der Bio-P-Kläranlage	105
Tabelle 7.5:	Betriebseinstellungen und Beschickung der Voreindicker	106
Tabelle 7.6:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1, ein Tag Voreindickung	107

Tabelle 7.7:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, zwei Tage Voreindickung.....	108
Tabelle 7.8:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, drei Tage Voreindickung.....	109
Tabelle 7.9:	Beprobung der Schlammbehandlungsanlage, Straßen 1 und 2.....	110
Tabelle 7.10:	Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation.....	111
Tabelle 7.11:	Zusammenstellung der Methoden zur Analyse des MAP-Feststoffes	112
Tabelle 7.12:	Grenzwerte GK 4 sowie Ablaufwerte der Bio-P-Anlage.....	112
Tabelle 7.13:	Phosphatkonzentration im Voreindicker 1 und 2 (arithmetische Mittelwerte) ...	114
Tabelle 7.14:	Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 (arithmetische Mittelwerte)	116
Tabelle 7.15:	Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationswirkungsgrade ($\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$) der Versuchsreihen 8 bis 17	130
Tabelle 7.16:	Ergebnisse des Vergleichstests zwischen MAP-Kristallisationsanlage 1 und 2.....	132
Tabelle 7.17:	Ergebnisse (Mittelwerte) des Vergleichs unterschiedlicher MgO-Reaktionsmittel	140
Tabelle 7.18:	Kristallisationsversuche (Mittelwerte) mit Trinkwasser	141
Tabelle 7.19:	Phosphatkristallisationswirkungsgrade (Mittelwerte) bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen.....	142
Tabelle 7.20:	Untersuchungsgegenstände und -parameter sowie Empfehlungen für eine optimale Betriebsführung beim PRISA-Verfahren	144
Tabelle 7.21:	Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger.....	145
Tabelle 7.22:	Molare Verhältnisse Mg:P, N:P, Ca:P der Sekundärphosphate	145
Tabelle 7.23:	Mg-, N- und P-Konzentrationen der erzeugten Sekundärphosphate.....	146
Tabelle 7.24:	Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (ABFKLÄRV, 2003; EU, 2000; BERGS, 2007a; DÜMV, 2003).....	147
Tabelle 7.25:	Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger aus (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte aus (EU, 2000)	148
Tabelle 7.26:	Spurenstoffkonzentrationen im MAP und Klärschlamm (Mittelwerte) sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007a); Klärschlammwerte aus (MUNLV, 2004)	150

Tabelle 7.27: Zusammenstellung der KS:MAP-Verhältnisse sowie Angaben zur Einhaltung diskutierter Grenzwerte für verschiedene Stoffe und Stoffgruppen.....	153
Tabelle 8.1: Kapital- und Betriebskostenansätze der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	160
Tabelle 8.2: Annahmen zur Bemessung der PRISA-Anlage.....	160
Tabelle 8.3: Zusammenstellung der Investitionen für die Errichtung einer PRISA-Anlage (Szenario 1).....	163
Tabelle 8.4: Zusammenstellung der Investitionen für die Errichtung einer PRISA-Anlage bei Integration vorhandener Anlagenteile in den Prozess (Szenario 2).....	166
Tabelle 8.5: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Errichtung einer PRISA-Anlage (Szenario 1).....	166
Tabelle 8.6: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Errichtung einer PRISA-Anlage bei Integration vorhandener Anlagenteile in den Prozess (Szenario 2).....	167
Tabelle 8.7: Erlöse aus dem Verkauf eines Sekundärphosphates	168
Tabelle 8.8: Zusammenstellung der Kosten für das PRISA-Verfahren.....	169

Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
η	Wirkungsgrad [%]
β_{Fall}	Beta-Wert [-]
A/O	anaerobic/oxic
A ² /O	anaerobic/anoxic/oxic
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
AbwV	Abwasserverordnung
ADP	Adenosindiphosphat
AFS	Abfiltrierbare Stoffe [mg/l]
AlPO ₄	Aluminiumphosphat
AM _{Me}	Atommasse Metall [mg Me/mmol]
AMP	Adenosinmonophosphat
AM _P	Atommasse des Phosphors [mg P/mmol]
AOX	Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen
ATP	Adenosintriphosphat
ATV	Abwassertechnische Vereinigung e.V.
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
B(a)P	Benzo(a)pyren
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BBU	Bundesverband Bürgerinitiativen Umweltschutz
BF	Beutelfilter
Bio-P	Vermehrte Biologische Phosphorelimination
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BMVEL	Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft
BPA	Bisphenol A
B _{Pges}	Fracht Gesamtphosphor [Mg P/a]; [kg P/d]
BRIC	Staatengruppe Brasilien, Russland, Indien, China
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen [mg/l]
c	Konzentration [mg/l]
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	Monocalciumphosphat
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid (Kalkmilch)
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxylapatit
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CaSO ₄	Calciumsulfat
CdCO ₃	Cadmiumcarbonat
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/l]
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DüMV	Düngemittelverordnung
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
E	Einwohner

EASC	Extended Anaerobic Sludge Contact
EG	Europäische Gemeinschaft
EMSR	Elektro-, Mess-, Steuer-, Regeltechnik
EPA	Environmental Protection Agency
EU	Europäische Union
EUWID	Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH
EW	Einwohnerwert [E]
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
F	Filter
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
FB	Faulbehälter
FeCl ₃	Eisenchlorid
FePO ₄	Eisenphosphat
FS	Faulschlamm
GK	Größenklasse
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
HCl	Salzsäure
HF	Fluorwasserstoff
HNO ₃	Salpetersäure
I	Investitionen
i	kalkulatorischer Zinssatz
IKW	Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V.
ISAH	Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover
ISV	Schlammindex [ml/g TS]
JHB-Verfahren	Johannesburg-Verfahren
KA	Kläranlage
KFAKR (i;n)	Kapitalwiedergewinnungsfaktor [-]
KHSO ₄	Kaliumhydrogensulfat
KS	Klärschlamm
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
L_{MAP}	Löslichkeitsprodukt von Magnesiumammoniumphosphat [mol ³ /l ³]
Me	Metall
Mg ₃ (PO ₄) ₂	Magnesiumphosphat
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
MgHPO ₄	Magnesiumhydrogenphosphat
MgNH ₄ PO ₄ · 6 H ₂ O	Magnesiumammoniumphosphat (MAP)
MgO	Magnesiumoxid
MKSB	Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbehälter
MSE	Maschinelle Schlammwässerung
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Ver- braucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
n	wirtschaftliche Lebensdauer in Jahren [a]

Na ₂ CO ₃	Di-Natriumcarbonat
Na ₂ S	Natriumsulfid
NAD	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid
NaOH	Natronlauge
NE	Nacheindicker
NF	Nachfällung
N _{ges}	Gesamtstickstoff [mg/l]
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ Cl · 6 H ₂ O	Ammoniumchlorid
NH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat
NH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff [mg/l]
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff [mg/l]
NPE	Nonylphenoethoxylat
NPK-Dünger	Stickstoff-Phosphor-Kali-Dünger
NRS	Nutrient Recycling System
OSS	Oswald-Schulze-Stiftung
oTR	organischer Trockenrückstand [mg/l]
p. a.	per analysis
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDF	Polychlorierte Dibenzofurane
PFI	Planungsgemeinschaft GbR, Hannover
PFT	Perfluorierte Tenside
P _{ges}	Gesamtphosphor [mg/l]
PHB	Poly-β-Hydroxybuttersäure
PHöchstMengV	Phosphathöchstmengenverordnung
PO ₄ ³⁻	Phosphatanion
PO ₄ -P	Phosphat-Phosphor [mg/l]
PO ₄ -P _{Konz}	Konzentration des rückgelösten Phosphates [mg/l]
PO ₄ -P _{VE}	im Voreindicker rückgelöstes Phosphat [%]
PRISA	Phosphorrückgewinnung am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
PS	Primärschlamm
P _{TR}	Phosphorgehalt im Trockenrückstand [%]
Q	Durchfluss [m ³ /d]; [l/h]; [m ³ /h]
Q _{zu}	Zulaufvolumenstrom [l/h]
Q _{RS}	Rücklaufvolumenstrom [l/h]
Q _{RZ}	Rezirkulationsvolumenstrom [l/h]
RGU	Regenerative Gas Upgrading
RL	Richtlinie
RNS	Ribonukleinsäure
RoHM	Removal of Heavy Metals
RS	Rohschlamm
RüPA	Rückgewinnung von Phosphor aus Asche

RWTH Aachen	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
SEPHOS	Sequential Precipitation of Phosphorus
SF	Simultanfällung
SiF ₄	Siliziumtetrafluorid
SiO ₂	Siliziumdioxid
SLFUG	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
SO ₄ ²⁻	Sulfatanion
STMUGV	Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
SUSAN	Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery
SW	Schlammwasser
t	Aufenthaltszeit [d]
T	Temperatur [°C]; [K]
t _b	Betriebszeit [h/d]; [d/Woche]
t _R	Reaktionszeit [h]
TR	Trockenrückstand [g/l]
TS	Trockensubstanz [g/l]
U	Umdrehung [min ⁻¹]
UCT	University of Cape Town
US-\$	US-Dollar
USA	United States of America
USGS	United States Geological Survey
ÜSS	Überschussschlamm
UVM	Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg
ÜW	Überstandswasser
ÜW,0	Überstandswasser am Versuchsstart (zum Zeitpunkt t=0)
ÜW-VE	Überstandswasser des Voreindickers
V	Volumen [l]; [m ³]
VE	Voreindicker
VF	Vorfällung
VK Abwasser (VK-Ab)	Vorgeklärtes Abwasser
VR China	Volksrepublik China
VT	Versuchstag
WTW	Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH
X _{Me}	Erforderliche Fällmittelmenge [mg Me/l]
X _{P,Fäll}	Zu fällender Phosphor [mg P/l]

1 Einleitung

Seit mehreren Jahrzehnten werden verschiedene zum Teil endliche und nicht regenerierbare Rohstoffe der Erde im Übermaß genutzt. Die drohenden ökologischen Auswirkungen können nur durch eine drastische Reduktion des Ressourcenverbrauches vermindert werden. Dies ist jedoch häufig nur schwer um- bzw. durchsetzbar. Daher gewinnt die Schließung von Rohstoffkreisläufen als Beitrag zur Schonung der weltweiten Rohstoffreserven immer mehr an Bedeutung. Ein nicht erneuerbarer Rohstoff, dessen wirtschaftlich ausbeutbare Lagerstätten bereits zu einem beträchtlichen Teil erschöpft sind, ist der Phosphor. Für viele biologische Vorgänge ist dieses Element von essentieller Bedeutung und nicht substituierbar.

Phosphor ist Bestandteil der Nahrungskette des Menschen und gelangt über die menschlichen Ausscheidungen in den Kreislauf der Siedlungswasserwirtschaft. Zum Schutz der Gewässer vor Eutrophierung wird er bei der Abwasserreinigung gezielt entfernt und gelangt auf diese Weise in den Klärschlamm. Insbesondere wegen des Phosphors sowie des ebenfalls enthaltenen Stickstoffs wird ein nennenswerter Teil des Klärschlammes bisher landwirtschaftlich verwertet, um so einen Beitrag zur Ernährung der angebauten Nutzpflanzen zu liefern. Im Jahr 2003 waren dies in der Bundesrepublik Deutschland 30 % des Klärschlammmanfalls bzw. etwa 700.000 Mg Trockensubstanz (DURTH und SCHAUM, 2005; DESTATIS, 2006).

Neben den im Abwasser unerwünschten, dem Klärschlamm jedoch wertgebenden Nährstoffen Stickstoff und Phosphor werden zugleich auch Schadstoffe aus dem Abwasser entfernt. Dies sind einerseits Schwermetalle, von denen häufig Blei und Cadmium aufgrund ihrer Umwelt schädigenden Wirkung in ihrer Bedeutung herausgestellt werden (FEHRENBACH, 2001; VOGT et al., 2001), andererseits verschiedene organische Schadstoffe, die zum Teil als endokrin wirksam eingestuft werden bzw. bei denen eine solche Wirkung derzeit nicht ausgeschlossen werden kann (FAHLENKAMP et al., 2004; PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006). Die zunehmenden Erkenntnisse über Existenz und Wirkung dieser im Klärschlamm vorliegenden Schadstoffe ist der Grund dafür, dass die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung zunehmend in Frage gestellt wird. Daher wird derzeit über die Verschärfung der Grenzwerte für Schwermetalle, die in der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 2003) definiert sind, sowie über die Aufnahme zusätzlicher Parameter diskutiert. Neue rechtsverbindliche Grenzwerte gibt es Anfang 2008 allerdings noch nicht. Es ist jedoch zu erwarten, dass für eine Verwertung des Klärschlammes in der Landwirtschaft die bestehenden Grenzwerte deutlich verschärft werden und Grenzwerte für weitere Stoffe eingeführt werden (BANNICK et al., 2006; BERGS, 2007b).

Abgesehen von der auf dem Vorsorgeprinzip basierenden Strategie einiger Bundesländer (insbesondere Bayern und Baden-Württemberg), keinen Klärschlamm mehr als

Dünger aufbringen zu lassen, wird zukünftig auch in den übrigen Bundesländern für einen beträchtlichen Teil des Klärschlammes eine alternative Entsorgungsmöglichkeit gefunden werden müssen. Wenn dann eine Verwertung in der Landwirtschaft aufgrund von Grenzwertüberschreitungen nicht mehr in Frage kommt, sind lediglich thermische Verfahren mit anschließender Deponierung der inerten Reststoffe in der Lage, die gesetzlichen Anforderungen an eine schadlose Klärschlamm Entsorgung zu erfüllen.

Als negativ zu bewertendes Resultat der vorsorglichen dauerhaften Beseitigung der Schadstoffe ergibt sich jedoch bei konsequenter Verfolgung dieses Entsorgungsweges die Problematik, dass auch die wertgebenden Inhaltsstoffe des Klärschlammes, insbesondere der Phosphor, für eine direkte Wiederverwertung verloren gehen.

Daraus resultiert die Fragestellung, auf welche Weise Phosphate vor einer Entsorgung des Klärschlammes entweder direkt aus dem Abwasser oder aus dem Klärschlamm rückgewonnen werden können. Verschiedene verfahrenstechnische Umsetzungen der Phosphorrückgewinnung sind in unterschiedlichen Entwicklungsstadien bereits bekannt und befinden sich in der wissenschaftlichen Diskussion.

Eine dieser technischen Lösungen zur Phosphorrückgewinnung ist das PRISA (Phosphorrückgewinnung am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen)-Verfahren. Es zielt darauf ab,

- Phosphor in kommunalen Kläranlagen rückzugewinnen und damit die Reichweiten der Phosphaterzlagerstätten zu verlängern sowie
- ein schadstoffarmes Sekundärprodukt für die Düngemittelindustrie bereitzustellen und dadurch einen Beitrag zur Reduzierung der Schadstoffbelastung der landwirtschaftlich genutzten Böden zu leisten.

Damit die Technologie ein entsprechendes Verbreitungspotential erhält, sind an das Verfahren die Anforderungen zu stellen, dass es

- in bestehende kommunale Kläranlagen zu integrieren ist,
- von abwassertechnisch geschultem Personal zu bedienen sowie
- wirtschaftlich zu betreiben ist.

Dafür sind im Rahmen dieser Arbeit folgende Aspekte der Entwicklung des PRISA-Verfahrens, für die Untersuchungen im labor- und halbertechnischen Maßstab durchgeführt worden sind, zu beleuchten:

- Der Grad der Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm bei optimierter Betriebsweise des Voreindickers ist zu ermitteln.
- Der insgesamt ins Schlammwasser überführbare, gelöst vorliegende Phosphor ist zu bilanzieren.

-
- Die optimalen Prozesseinstellungen für die Phosphorrückgewinnung mittels Magnesiumammoniumphosphat-Kristallisation sind zu bestimmen.
 - Die Schadstoffkonzentrationen im rückgewonnenen Sekundärphosphat sind zu analysieren und die Qualität im Vergleich zu Klärschlamm und Düngemitteln zu bewerten.
 - Die Anforderungen für eine großtechnische Umsetzung sind zu beschreiben und Empfehlungen zur Betriebsweise zu formulieren.
 - Die relevanten Auslegungsparameter sind für alle Verfahrensstufen zu ermitteln und darauf aufbauend eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vorzunehmen.

2 Notwendigkeit einer Phosphorrückgewinnung

2.1 Verwendung von Phosphor

Phosphor ist ein limitierender Nährstoff für das Wachstum von Pflanzen und damit neben Stickstoff das wichtigste Nährstoffelement des Ökosystems. Hinsichtlich seiner Verfügbarkeit unterscheidet sich der Phosphor jedoch grundlegend vom Stickstoff, der aus der Luft in unbegrenztem Umfang gewinnbar ist. Phosphor hingegen wird als Phosphaterz in Lagerstätten abgebaut, die in der uns heute bekannten Form endlich sind.

Auf landwirtschaftlich genutzten Böden, die eine Unterversorgung eines Nährstoffes aufweisen, erzielen die angebauten Kulturen nicht den erwünschten Ertrag. Daher werden den Pflanzen in der landwirtschaftlichen Praxis sämtliche benötigten Nährstoffe durch das Ausbringen von Wirtschafts- und Handelsdüngern zugeführt.

Für den Bereich der Düngemittelindustrie, die in Westeuropa ca. 79 % des insgesamt produzierten Phosphors benötigt, bzw. für die Verwendung von Phosphor als Pflanzennährstoff existieren keine Substitute, die einen Einsatz von Rohphosphaten verzichtbar machen würden. Weitere wichtige Einsatzgebiete von Phosphor sind die Verwendung als Futtermittelzusatzstoff (11 %) und in Reinigungsmitteln (7 %) (JOHNSTON und STEEN, 2000). In letzteren ist Phosphor durch die Verwendung von Zeolith oder Nitrilo-Tri-Azetat ersetzbar (WAGNER, 1999). Sonstige Einsatzgebiete sind Nahrungsergänzungsmittel sowie die Oberflächenbehandlung von Metallen (JOHNSTON und STEEN, 2000).

Deutschland besitzt keine abbauwürdigen Phosphaterzlagerstätten und ist auf den Import von Rohphosphaten angewiesen. Im Wirtschaftsjahr 2005/2006 wurden in Deutschland Düngemittel mit einem Phosphatgehalt in Höhe von 274.000 Mg P_2O_5 (120.000 Mg P^1) eingesetzt (BMELV, 2006). Dies sind ca. 10 % weniger als im vorangegangenen Wirtschaftsjahr und etwa ein Drittel weniger als in den Wirtschaftsjahren der 1990er Jahre (> 400.000 Mg P_2O_5 , BMELV, 2006). Die Ursachen hierfür sind einerseits die bedarfsgerechtere Düngung sowie die zum Teil erheblichen Phosphatgehalte, die durch Überdüngung in den vergangenen Jahren auf den Ackerflächen aufgebaut wurden. Auch in den anderen Industrienationen stagniert oder sinkt der Phosphorbedarf, doch in den Schwellen- und Entwicklungsländern steigt er beständig. Die Länder, deren Bruttoinlandsprodukt weniger als 3.000 US-\$ je Einwohner (niedriges mittleres Einkommen nach Definition der Weltbank) beträgt, verbrauchen heute mehr als das

¹ Beim Umgang mit Angaben zu Phosphorgehalten ist stets die Bezugsgröße zu beachten. In der Lagerstättenkunde und der Landwirtschaft, beispielsweise im Düngerecht (DÜMV, 2003), werden Phosphatmengen und -gehalte als Phosphorpentoxid (P_2O_5) angegeben (1 g P_2O_5 entspricht 0,436 g P). Im Abwasser- und Trinkwasserbereich sind Angaben bezogen auf das Phosphatanion PO_4^{3-} geläufig (1 g PO_4^{3-} entspricht 0,326 g P).

Tausendfache an Phosphatdüngern als vor 40 Jahren (WAGNER, 2005). Außerdem ist nach WAGNER (2005) ein auf den ersten Blick nicht offensichtlicher Zusammenhang zwischen wirtschaftlichem Aufschwung einerseits und Anstieg des Verbrauchs von Ernährungsrohstoffen andererseits zu beobachten. Ein solcher Anstieg ist zunächst dadurch zu erklären, dass sich mit Einsetzen des wirtschaftlichen Aufschwunges eines Landes auch die Ernährungssituation für dessen Bevölkerung verbessert. Hinsichtlich eines steigenden Verbrauchs weitaus bedeutender ist jedoch, dass der ordnungsgemäße Einsatz von Düngemitteln bei verbesserter Rohstoffverfügbarkeit offensichtlich erst eines „Lerneffektes“, z. B. in Form von höheren Umweltstandards bedarf (WAGNER, 2005). Dies ist bei westlichen Industrienationen festzustellen, in denen seit mehreren Jahren ein Rückgang des Phosphateinsatzes in der Landwirtschaft bei gleichbleibenden oder steigenden Erträgen zu verzeichnen ist.

Der Zusammenhang zwischen wirtschaftlichem Wachstum und Ressourcenverbrauch respektive dem Phosphatbedarf wird in den nächsten Jahren insbesondere für die als BRIC bezeichnete Staatengruppe Brasilien, Russland, Indien und China von Bedeutung sein. Diese Staaten verzeichnen derzeit ein enormes wirtschaftliches Wachstum und könnten bereits im Jahr 2040 eine größere wirtschaftliche Bedeutung besitzen als zu diesem Zeitpunkt die ehemaligen G6-Staaten Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Japan und die Vereinigten Staaten von Amerika zusammen (WILSON und PURUSHOTHAMAN, 2003). Entsprechend ist bei den BRIC-Staaten in den kommenden Jahrzehnten eine erhebliche Nachfragesteigerung für Phosphate zu erwarten.

2.2 Phosphaterzlagerstätten

2.2.1 Lagerstättentypen und Schadstoffgehalte

Phosphor liegt in der Natur nicht elementar vor, sondern als Phosphat in Verbindung mit Sauerstoff und anderen Elementen (JOHNSTON und STEEN, 2000). Die in der Erdkruste lagernden Phosphaterzressourcen sind entsprechend ihres geologischen Entstehungsvorganges nach sedimentären und magmatogenen Lagerstätten zu unterscheiden. Bezogen auf den P_2O_5 -Gehalt des derzeit bergbaulich gewonnenen Phosphates stammen weltweit ca. 15 % aus magmatogenen und ca. 85 % aus sedimentären, insbesondere marin-sedimentären Lagerstätten (WAGNER, 1999). In etwa entsprechen diese Anteile dem Verhältnis der nachgewiesenen sedimentären und magmatogenen Vorräte zueinander. Das wichtigste Mineral der Lagerstätten mit nennenswerten Phosphatanteilen ist Apatit, ein Calciumphosphat der Formel $Ca_{10}X_2(PO_4)_6$ mit zumeist Fluor-, Chlor- und/oder Hydroxylanionen als Anion X (WAGNER, 1999).

Marin-Sedimentäre Lagerstätten befinden sich in flachen Küstenregionen, die ehemals von seichten Meergewässern bedeckt waren und durch tektonische Erdplatten-

bewegungen und Veränderungen des Meeresspiegels trocken gelegt wurden. Die P_2O_5 -Gehalte der derzeit im Abbau befindlichen sedimentären Lagerstätten schwanken zwischen durchschnittlich 7 – 10 % in den USA (Florida) und über 30 % in Nord- und Westafrika (WAGNER, 1999; JASINSKI, 2003). Die 2005 weltweit abgebauten Erze haben einen mittleren P_2O_5 -Gehalt von 32 % (WAGNER, 2005), d. h. es wurden die hochkonzentrierten Lagerstättenbereiche ausgebeutet. In der Tabelle 2.1 sind Schwermetallkonzentrationen verschiedener Lagerstätten zusammengestellt. Aufgrund ihres besonderen Gefährdungspotentials im Rahmen einer weiteren Nutzung des Phosphaterzes, insbesondere als Düngemittel, werden nachfolgend die Konzentrationen des toxischen Cadmiums sowie des radioaktiven Urans gesondert diskutiert.

Tabelle 2.1: Schwermetallkonzentrationen in Rohphosphaten, Werte aus (KPOMBLEKOU und TABATABAI, 1994; KRATZ, 2003)

Lagerstätte	Cd [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Rd [mg/kg]	U [mg/kg]	Zn [mg/kg]
North Carolina, USA (sedimentär) ¹⁾	42	8	137	k. A.	3	20	18	k. A.	54
Zentral-Florida, USA (sedimentär) ¹⁾	11	6	45	k. A.	6	11	6	k. A.	108
Nord-Florida, USA (sedimentär) ¹⁾	10	5	47	k. A.	6	9	7	k. A.	91
USA (sedimentär) ²⁾	6,1 - 92	9,6 - 23	60 - 637	0,05 - 0,29	17 - 37	4,6 - 17	k.A.	65 - 180	204 - 382
Khouribga, Marokko (sedimentär) ¹⁾	13	29	244	k. A.	23	40	4	k. A.	228
Marokko (sedimentär) ²⁾	15 - 38	1 - 22	75 - 279	0,04 - 0,86	bis 26	7 - 14	k.A.	75 - 155	bis 261
Hahotoe, Togo (sedimentär) ¹⁾	47	41	97	k. A.	20	43	3	k. A.	339
Gafsa, Tunesien (sedimentär) ¹⁾	45	8	165	k. A.	8	11	4	k. A.	576
China (sedimentär) ²⁾	<2 - 2,5	k. A.	18 - 33	0,005 - 0,21	k.A.	1,5 - 6	k.A.	23 - 31	k. A.
Mittlerer Osten (sedimentär) ²⁾	1,5 - 35	5,0 - 31	25 - 230	0,002 - 0,02	20 - 80	1 - 33	k.A.	40 - 170	29 - 630
Russland (Kola) (magmatogen) ²⁾	0,1 - 1,3	15 - 30	13	0,004 - 0,01	2 - 15	1,8 - 33	k. A.	10 - 28	19 - 23

Quellen: 1) KPOMBLEKOU und TABATABAI, 1994 2) KRATZ, 2003

Die Cadmiumkonzentrationen in sedimentärem Rohphosphat schwanken stark. Chinesische Lagerstätten können mit maximal 2,5 mg Cd/kg Rohphosphat als sehr gering belastet bezeichnet werden. Zahlreiche andere Lagerstätten weisen hingegen Konzentrationen von mehr als 40 mg Cd/kg auf, und in US-Lagerstätten sind sogar bis zu 92 mg Cd/kg anzutreffen (KPOMBLEKOU und TABATABAI, 1994; KRATZ, 2003). In der Düngemittelverordnung ist für Cadmium ein Grenzwert von 50 mg Cd/kg P_2O_5 definiert (DÜMV, 2003). Dies bedeutet, dass bei einem P_2O_5 -Gehalt von 25 % im Düngemittel maximal 12,5 mg Cd/kg enthalten sein dürfen.

Beachtenswert hoch sind die Urangelhalte sedimentärer Lagerstätten. Mit Ausnahme der geringer belasteten chinesischen Vorkommen betragen die Urankonzentrationen zwischen 40 und 180 mg U/kg Rohphosphat (KRATZ, 2003). Ähnliche Konzentrationen sind letztlich auch in mineralischen Handelsdüngern anzutreffen. Nach KRATZ (2004) enthält Superphosphat bis zu 172 mg U/kg (Median 85 mg U/kg) bzw. Triple-Superphosphat bis zu 232 mg U/kg Düngemittel (Median 191 mg U/kg).

Magmatogene Lagerstätten enthalten meist zwischen 4 und 8 % P_2O_5 . Anzutreffen sind teilweise auch bis zu 17 % P_2O_5 oder noch höhere Phosphatgehalte (WAGNER, 1999). Damit weisen sie einen deutlich geringeren Phosphatgehalt auf als die sedimentären Vorkommen.

Mit zunehmender Ausbeutung der Lagerstätten muss vermehrt auf Erze zurückgegriffen werden, die höher mit unerwünschten Stoffen belastet sind. Für den Abbau von Phosphaterz aus sedimentären Lagerstätten sind vor allem die Schwermetalle Cadmium und Uran als relevante Schadstoffe zu bezeichnen, die insbesondere bei der Verarbeitung des Phosphaterzes zu Phosphatdüngemitteln unerwünschte Substanzen darstellen (KRATZ, 2003; KRATZ, 2004). Um Düngemittel herzustellen, die keine Schadstoffanreicherung im Boden verursachen bzw. die Nahrungsmittel nicht belasten, müssen diese Schwermetalle aus den Rohphosphaten abgetrennt werden, wodurch steigende Düngemittelpreise zu verzeichnen sein werden. Naturgemäß sind bei sinkender Rohstoffqualität höhere Aufwendungen für die Aufbereitung des Produktes notwendig.

2.2.2 Einteilung der Lagerstätten, Produktionsmengen und -vorkommen

Um abzuschätzen, wie lange die in der Erdkruste lagernden Phosphatvorkommen als Rohstoff zur Verfügung stehen, werden diese bewertet und klassifiziert. Es existiert jedoch keine weltweit einheitliche Systematik zur Einteilung und Bewertung von Phosphaterzlagerstätten. International weite Verbreitung hat die Klassifizierung des United States Geological Survey (USGS) gefunden: Die nachgewiesenen Gesamtreserven bzw. potentiellen Reserven werden in zwei Gruppen unterteilt. Als „Reserves“ werden die Lagerstätten bezeichnet, die mit der zurzeit verfügbaren Technologie mit vertretbarem ökonomischem Aufwand abgebaut werden können (ZAPATA und ROY, 2004). Der USGS definiert diese Phosphat-Reserven als die Rohstoffe, die zurzeit unter 40 US-\$/Mg Erz gefördert werden können (WAGNER, 2005). Die „Reserve base“ umfasst jene Lagerstätten, die mit der heutigen Abbautechnik nicht wirtschaftlich ausgebeutet werden können. Vom USGS werden als „Reserve base“ alle Lagerstätten erfasst, für die derzeit Gewinnungskosten von bis zu 100 US-\$/Mg Erz angesetzt werden müssen (STEEN, 1998). In der „Reserve base“ sind die Mengen der „Reserves“ enthalten (USGS, 2008). Bei Entwicklung einer effektiveren Fördertechnologie oder bei

einem Anstieg des Marktwertes der Phosphaterze kann es wirtschaftlich interessant werden, auch Teile der „Reserve base“ abzubauen. Derzeit werden je Tonne P_2O_5 im aufbereiteten Konzentrat zwischen 70 und 140 US-\$ gezahlt (WAGNER, 2005).

Neben den potentiellen Reserven werden die „Ressourcen“ geführt, die entdeckte, jedoch nicht weiter erkundete Lagerstätten nicht exakt bekannter Größe und mit ungewissem Phosphatgehalt darstellen (WAGNER, 2005).

Die Mengen abgebauten Phosphaterzes des Jahres 2006 und die geschätzten Abbaumengen für das Jahr 2007 sowie die Mengen der „Reserves“ und der „Reserve base“ sind in der Tabelle 2.2 zusammengestellt. Die im Jahr 2006 weltweit abgebauten 142 Mio. Mg Phosphaterz (Tabelle 2.2) haben – ausgehend von derzeit durchschnittlich 32 % P_2O_5 -Gehalt im Erz (WAGNER, 2005) – einen Phosphatgehalt von etwa 45,5 Mio. Mg P_2O_5 .

Tabelle 2.2: Phosphaterz-Abbaumengen 2006 und 2007 sowie Mengen der Reserves und der Reserve base (USGS, 2008)

	Abbaumengen [1.000 Mg Erz]		Reserves [1.000 Mg Erz]	Reserve base [1.000 Mg Erz]
	2006	2007 ¹⁾		
USA	30.100	29.700	1.200.000	3.400.000
Australien	2.300	2.200	77.000	1.200.000
Brasilien	5.800	6.000	260.000	370.000
Kanada	550	500	25.000	200.000
China	30.700	35.000	6.600.000	13.000.000
Ägypten	2.200	2.300	100.000	760.000
Israel	2.950	3.000	180.000	800.000
Jordanien	5.870	5.700	900.000	1.700.000
Marokko (inkl. West-Sahara)	27.000	28.000	5.700.000	21.000.000
Russland	11.000	11.000	200.000	1.000.000
Senegal	600	800	50.000	160.000
Südafrika	2.600	2.700	1.500.000	2.500.000
Syrien	3.850	3.800	100.000	800.000
Togo	1.000	1.000	30.000	60.000
Tunesien	8.000	7.700	100.000	600.000
andere Länder	7.740	8.000	890.000	2.200.000
Welt gesamt, gerundet	142.000	147.000	18.000.000	50.000.000

1) geschätzt

Nutzbare Phosphaterzvorkommen sind nur in wenigen Staaten der Erde vorhanden. Bezogen auf 18 Mrd. Mg Reserven (Tabelle 2.2) besitzen Marokko (32 %) und die VR China (36 %) gemeinsam fast 70 % des weltweiten Dargebotes. Weitere ca. 20 % teilen sich Südafrika (8 %), die USA (7 %) und Jordanien (5 %). In allen restlichen Staaten der Erde lagern nur ca. 12 % der Phosphaterzreserven (Bild 2.1). Neben der Gefahr von Konflikten um lukrative Lagerstätten – Marokko baut Phosphate in ihm völkerrechtlich nicht zugesprochenen und seit Mitte der 1970er Jahre annektierten Gebieten der West-Sahara ab – besteht für den Markt das Risiko expandierender Preise durch Oligopol-

bildung bzw. Begrenzung der Fördermengen, wie es von anderen Rohstoffen, beispielsweise vom Rohöl, bekannt ist. Mittel- bis langfristig ist eine zunehmende Abhängigkeit von den Lieferländern Marokko und China zu erwarten.

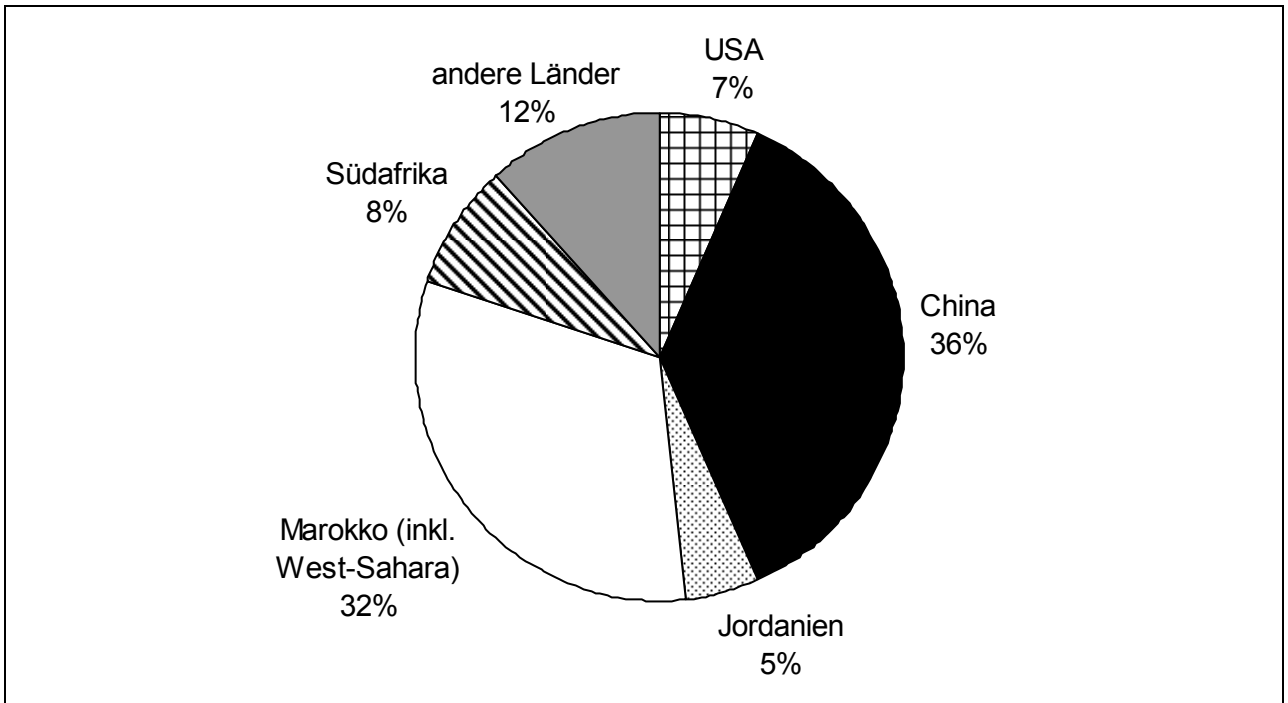


Bild 2.1: Aufteilung der weltweiten Phosphaterzreserven, Stand Januar 2008; Daten nach USGS (2008)

2.2.3 Erschöpfungszeitpunkt der Phosphaterzlagerstätten

Phosphor befindet sich in mehreren, miteinander verknüpften Kreisläufen (PINNEKAMP, 2002) und bleibt als Element auf der Erde stets erhalten. Allerdings übersteigt die derzeitige Entnahme des Phosphaterzes aus magmatogenen und sedimentären Lagerstätten bei weitem die Neubildungsrate des geologischen Kreislaufs. Daher sind die bislang bekannten und erschlossenen Phosphaterzlagerstätten mittlerweile zu einem erheblichen Teil erschöpft.

Mitunter wird die statische Lebensdauer oder Reichweite, die sich aus dem Quotienten der derzeit verfügbaren Reserven und der jährlichen Fördermenge errechnet, zur Abbildung des Erschöpfungszeitpunktes herangezogen. Diese Kenngröße hat sich seit 1990 nicht signifikant verringert und wird von WAGNER (2005) für das Jahr 2000 mit 87 Jahren beziffert. Bei Verwendung der Daten des USGS (Tabelle 2.2) ergeben sich Reichweiten von ca. 125 für die „Reserves“ bzw. 350 Jahren für die „Reserve base“. Gemäß Angaben der International Fertilizer Industry Association tritt bei gleich bleibender Abbaurate das Ende der Reserven im Jahr 2080 (Produktionskosten unter 36 US-\$/Mg Erz) bzw. im Jahr 2240 (90 US-\$/Mg Erz) ein (BANNICK et al., 2001). Allerdings sind die statische Lebensdauer und ihre Veränderung nur bedingt geeignet, um Rohstoffvorräte hinsichtlich ihres Erschöpfungszeitpunktes zu beurteilen. Vielmehr dient

die statische Reichweite dazu festzustellen, wie hoch der aktuelle Bedarf an Explorationsaktivität ist. Bei hohen Reichweiten ist zunächst kein akuter Handlungsbedarf gegeben (WAGNER, 2005).

Aussagekräftiger hinsichtlich des Erschöpfungszeitpunktes von Phosphaterz sind dagegen Studien, die die Mengeninhalte der Phosphaterzlagerstätten sowie den aktuellen und den zukünftigen Phosphorbedarf einbeziehen, der vom – derzeit rapiden – Anwachsen der Weltbevölkerung sowie von wirtschaftlichen Entwicklungen (Kapitel 2.1) abhängt. Diese Betrachtungen führen – je nach gewählten Größen für die Entwicklung der Weltbevölkerung und der wirtschaftlichen Veränderungen in Schwellen- und Entwicklungsländern sowie abhängig von den getroffenen Annahmen zur Ressourcenverfügbarkeit – zu stark differierenden Erschöpfungszeitpunkten. STEEN (1998) hat errechnet, dass etwa im Jahr 2060 die Hälfte der derzeit bekannten und wirtschaftlich gewinnbaren weltweiten Reserven an Phosphaterz aufgebraucht sein wird. Je nach Wahl der Eingangsgrößen zum Bevölkerungswachstum und dem Lagerstätteninhalt ergeben sich für diese Lagerstätten Zeiträume bis zur Erschöpfung von 60 bis 130 Jahren, wobei etwa das Jahr 2100 als wahrscheinlichster Endzeitpunkt der Reserven angegeben wird. JOHNSTON und STEEN (2000) verweisen in einer Publikation der European Fertilizer Manufacturers Association darauf, dass Schätzungen des Erschöpfungszeitraumes der Reserven von 100 bis 250 Jahren variieren.

Die unterschiedlichen Angaben über den Erschöpfungszeitpunkt sind aufgrund der Unsicherheiten bei der Wahl der Eingangsgrößen nachvollziehbar. Wahrscheinlich ist, dass bis zur endgültigen Erschöpfung Phosphat noch mehrere hundert Jahre aus Lagerstätten gewonnen werden kann. Deutlich unklarer ist, wie sehr die Schadstoffbelastung der Lagerstätten und damit der Aufbereitungsaufwand in den kommenden Jahrzehnten zunehmen wird. Unstrittig ist, dass die Phosphaterzlagerstätten – aufgrund der oben beschriebenen Störung des Phosphatkreislaufes – in der uns bekannten Form endlich sind und daher bereits heute möglichst effizient genutzt werden müssen. Mit der zunehmenden Ausbeutung der Lagerstätten werden die Preise ansteigen. Dies hat mehrere Gründe, von denen die Verknappung der Ressource und der dadurch steigende Wert des Produktes der augenscheinlichste ist. Des Weiteren steigen zum einen die Gewinnungskosten mit fortschreitender Ausbeutung (Tiefe) einer jeden Lagerstätte, zum anderen erhöhen sich bei Rückgreifen auf schadstoffhaltigere Erze die Aufbereitungskosten bzw. steigen die Entsorgungskosten aufgrund der größeren Reststoffmengen.

2.2.4 Phosphatgewinnung und -aufbereitung sowie deren ökologische Folgen

Phosphaterze werden zu 90 % (WAGNER, 1999) im Tagebau gewonnen und für die weitere industrielle Nutzung des Phosphors bereits im Gewinnungsland zu Phosphaterzkonzentrat aufbereitet. Nach dem Transport in die Abnehmerländer wird dieses Roh-

phosphat weiter und je nach gewünschtem Endprodukt unterschiedlichen Aufbereitungsschritten unterzogen (Bild 2.2).

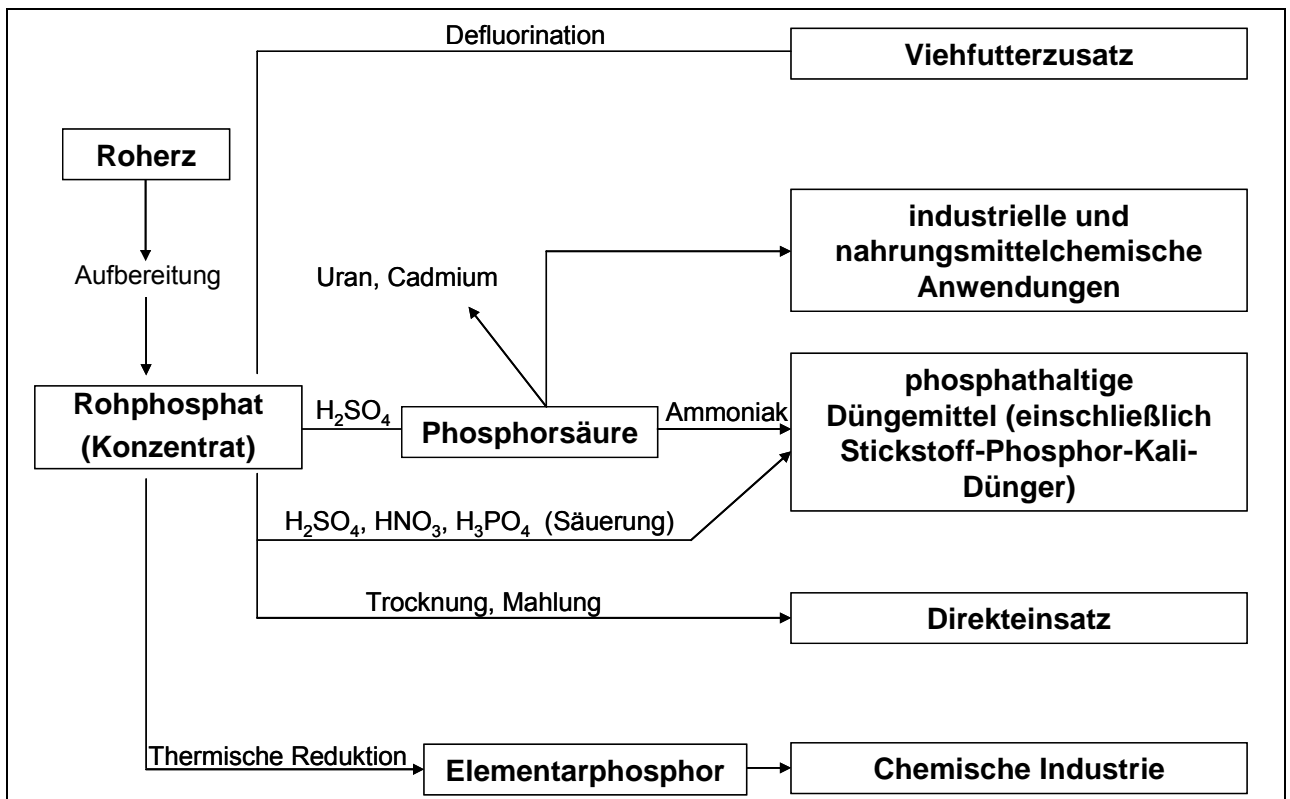


Bild 2.2: Grundfließbild zur Gewinnung von Phosphorprodukten (WAGNER, 1999, verändert)

Für den Großteil der Phosphaterze, die aus sedimentären Lagerstätten stammen und einen P_2O_5 -Gehalt über 20 % aufweisen, wird zur Aufkonzentrierung die Nassaufbereitung eingesetzt. Das Erz wird zerkleinert und auf einem Sieb mit 3 mm bis 5 mm Maschenweite nass abgesiebt. Der Siebunterlauf wird weiter aufgeschlossen, in Zyklonen vom Feinkorn getrennt, auf einen Trockensubstanzgehalt von 84 % bis 87 % entwässert und schließlich getrocknet. Zum Frischwasserbedarf ist bei diesem Aufbereitungsverfahren aufgrund nicht veröffentlichter Angaben der Anlagenbetreiber oder aufgrund schlechter Datenlage – in den Aufbereitungsanlagen sind häufig keine Durchflussmesser installiert – keine gesicherte Aussage möglich (WAGNER, 1999).

Eine Kennzahl des Phosphaterzabbaus, der besondere Beachtung geschenkt werden sollte, ist das Abraumverhältnis. An dieser Stelle wird ein Vergleich zwischen dem Abraumverhältnis bei der Phosphatgewinnung (Bezugsgröße Mg Abraum/Mg P) und dem Braunkohletagebau (Bezugsgröße Mg Abraum/Mg C) vorgenommen. Auffällig groß ist das Verhältnis von Abraum zu Phosphor in Nordamerika mit ca. 70 Mg Abraum je Mg P. Bei den höher phosphathaltigen Lagerstätten Afrikas bzw. Asiens beträgt dies ca. 32,5 Mg Abraum je Mg P. Als weltweiten Durchschnittswert gibt WAGNER (1999) ca. 50 Mg Abraum je Mg P an (21,8 Mg Abraum/1 Mg P_2O_5). Das Abraumverhältnis für Braunkohle

im Tagebau beträgt in Deutschland ca. 3,5:1 bis 10:1 (BUND, 2005; RWE, 2005). Lagerstätten mit einem Abraum-Kohle-Verhältnis von maximal 10:1 gelten noch als wirtschaftlich ausbeutbar (DEBRIV, 2005). Bezogen auf den Kohlenstoffgehalt der Braunkohle (etwa 45 % Wassergehalt sowie 70 % Kohlenstoff in der Trockensubstanz; ZELKOWSKI, 1986) werden somit zwischen 9 und 26 Mg Abraum je Mg Kohlenstoff erzeugt.

Die zu bewegenden Erdmassen und die dabei entstehenden Devastierungen, also die enormen lokalen Zerstörungen der Landschaft, sind beim Phosphaterzabbau damit deutlich größer als bei dem ökologisch stark umstrittenen Braunkohletagebau (BUND, 2002; TESKE, 2004; JANSEN, 2005). Vor dem Hintergrund der zunehmenden Ausbeutung der bekannten Phosphaterzlagerstätten und dem sinkenden Phosphorgehalt des abgebauten Erzes ist in Zukunft von weiter steigenden Abbaumengen auszugehen.

Eine andere signifikante Größe des Phosphatabbaus und der Erzaufbereitung stellt der Energieverbrauch dar. Im Ursprungsland sind durchschnittlich für die bergbauliche Gewinnung 2.070 MJ/Mg P und für die Aufbereitung 3.779 MJ/Mg P notwendig (WAGNER, 1999). Nahezu das Doppelte dieser Energiemenge muss für den Transport des Phosphatkonzentrates nach Deutschland aufgewendet werden. Im Mittel fallen hierbei 11.404 MJ/Mg P an, so dass insgesamt 17.253 MJ/Mg P als Energiebedarf veranschlagt werden können (WAGNER, 1999). Dies entspricht ca. 4,8 kWh/kg P und macht damit bei Veranschlagung deutscher Energiekosten bereits etwa die Hälfte des Handelspreises von Phosphor als Düngemittel aus.

Der Großteil des abgebauten Phosphors gelangt in die Düngemittelproduktion (Kapitel 2.1). Dabei kommt dem Direkteinsatz des aufbereiteten Rohphosphates aufgrund der geringen Düngewirkung sowie der Säuerung (Bild 2.2) eine untergeordnete Bedeutung zu. Hauptsächlich wird das Phosphatkonzentrat durch einen Aufschluss mit Schwefelsäure (H_2SO_4) zu Phosphorsäure als Zwischenprodukt der Mineraldüngerherstellung weiterverarbeitet. In den USA, die jährlich etwa ein Viertel zum weltweiten Phosphaterzabbau beitragen, wurden im Jahr 2004 42,4 % des Schwefelverbrauchs und damit 6,87 Mio. Mg S als Schwefelsäure bzw. ca. 21 Mio. Mg H_2SO_4 zur Produktion phosphathaltiger Düngemittel eingesetzt (USGS, 2004). Auf den weltweiten Verbrauch hochgerechnet bedeutet dies, dass etwa 50 % (84 Mio. Mg H_2SO_4) der produzierten Schwefelsäure (insgesamt 167 Mio. Mg H_2SO_4 im Jahr 2000; WINNACKER und KÜCHLER, 2005a) allein für die Herstellung von Phosphatdüngern verwendet werden.

Die Weiterverarbeitung des Rohphosphates durch nasschemischen Aufschluss ist in Bild 2.3 am Beispiel von Apatit dargestellt. Die Schwefelsäure (ca. 6,5 Mg H_2SO_4 /Mg P) reagiert mit dem Rohphosphat, so dass als Produkte ein abfiltrierbarer CaSO_4 -Rückstand (9 bis 14 Mg Gips/Mg P) und Roh-Phosphorsäure entstehen. Diese wird ggf. einer Aufbereitung mittels Fällung bzw. Kristallisation und/oder Extraktion unterzogen. (WINNACKER und KÜCHLER, 2005b)

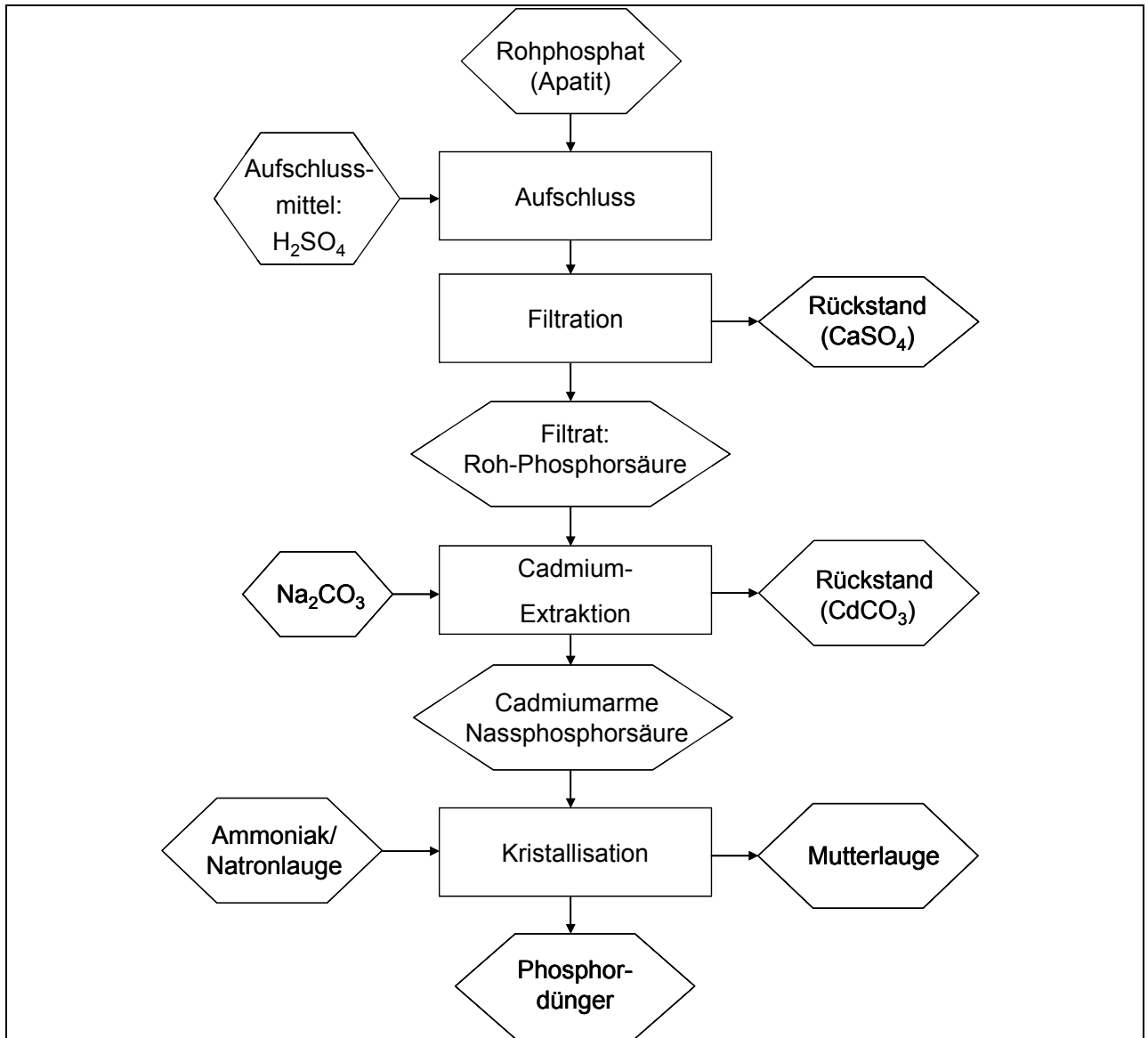
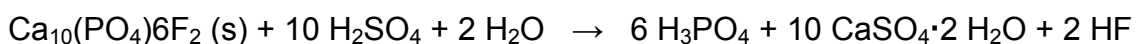


Bild 2.3: Grundfließbild zum Aufschluss von Rohphosphat mit Schwefelsäure und Weiterverarbeitung als Mineraldünger (WINNACKER und KÜCHLER, 2005b und 2005c, verändert)

Rohphosphate enthalten je nach der Herkunft der Phosphaterze verschiedene und unterschiedlich starke Verunreinigungen (Kapitel 2.2.1). Bei den metallischen Verunreinigungen handelt es sich hauptsächlich um Silizium (Quarz), Eisen, Aluminium, Magnesium und in geringeren Mengen auch Cadmium, Kupfer, Zink, Nickel, Chrom, Vanadium und Uran (KRATZ, 2003). Während eines nassen Aufschlusses mit konzentrierter Schwefelsäure reagieren die Hauptbestandteile eines Fluorapatit-Konzentrates nach Gleichung 2.1 (OBER, 2002).



Gleichung 2.1

Das im Rohphosphat enthaltene Calcium (Ca) wird als Calciumsulfat (CaSO_4) ausgefällt. Der Fluorwasserstoff (HF) kann ebenfalls mit dem vorhandenen Quarz (SiO_2) zu Siliziumtetrafluorid (SiF_4) reagieren und als flüchtige Komponente ausgetrieben werden. Das Aufschlussverfahren verfolgt das Ziel, eine Phosphorsäure mit möglichst hoher Konzentration herzustellen. Eine große Bedeutung hat daher die Bildung eines grobkristallinen, leicht filtrierbaren Calciumsulfates. Die Aufschlussbedingungen lassen sich so steuern, dass das Calciumsulfat entweder als Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Halbydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) oder als Anhydrit (CaSO_4) anfällt und abgetrennt werden kann. (OBER, 2002)

Das Dihydratverfahren ist das klassische Verfahren zur Herstellung von Nassphosphorsäure. Es arbeitet bei einer Reaktionstemperatur von etwa 80°C und Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 60 % und 80 %. Man erreicht eine Phosphorsäurekonzentration zwischen 40 % und 44 % H_3PO_4 . Diese Nassphosphorsäure wird weiter aufkonzentriert und bislang meistens ohne weitere Nachbehandlung zu Düngemitteln weiterverarbeitet. (WINNACKER und KÜCHLER, 2005b und 2005c)

Da vermehrt auf höher schwermetallbelastete Erze zurückgegriffen werden muss, steigen die Konzentrationen dieser Elemente in unbehandelter Nassphosphorsäure naturgemäß ebenfalls an. Immer häufiger müssen daher je nach Grad der Verunreinigung des Erzes und angestrebtem Verwendungszweck verschiedene Nachbehandlungsverfahren integriert werden, um den Austrag dieser Stoffe in die Biosphäre zu verringern oder zu verhindern. Bewährt haben sich Fällungsverfahren und Verfahren der Reaktivextraktion, die beispielsweise Cadmium aus Nassphosphorsäure selektiv abtrennen (Bild 2.3). Entsprechend kann auch Uran aus dem Produkt entfernt werden. Wenn die Nassphosphorsäure als technische Ware auf den Markt kommen soll, werden Verfahren eingesetzt, bei denen die Säure selbst extrahiert wird und die Verunreinigungen im Raffinat zurückbleiben. Bei der anschließenden Konzentrierung der Säure werden neben Wasser auch Fluoride aus dem Produkt abgetrennt. (WINNACKER und KÜCHLER, 2005b und 2005c)

Zur Herstellung mineralischer Düngemittel werden der gereinigten Phosphorsäure Ammoniak und weitere Zusatzstoffe zugesetzt und so die gewünschten phosphathaltigen Düngemittel formuliert. (WINNACKER und KÜCHLER, 2005c)

2.3 Zukunft der stofflichen Klärschlammverwertung

Mit zunehmender Urbanisierung und Industrialisierung hat die Gesellschaft der industrialisierten Welt den von Mineraldüngern unabhängigen Nährstoff- bzw. Phosphorkreislauf unterbrochen (Kapitel 2.2.3). Im traditionellen Phosphorkreislauf gelangten phosphathaltige organische menschliche und tierische Ausscheidungen als Dünger auf die Felder. Die erzeugten Nahrungsmittel waren wiederum „Phosphorquelle“ für Mensch und Tier. Seit der Installation der zentralen Abwasserentsorgung gelangen zumindest die menschlichen Ausscheidungen keinesfalls mehr direkt in die Landwirtschaft, sondern über die Kanalisation in Kläranlagen. Somit stehen die zunächst dezentral angefallenen Nährstoffe dem Phosphorkreislauf nicht mehr zur Verfügung. (PINNEKAMP, 2002)

Die im Zuge der zentralen Abwasserreinigung entstehenden Klärschlämme werden bis heute zu einem Anteil von ca. 30 % (2003) landwirtschaftlich verwertet (DURTH und SCHAUM, 2005) und die enthaltenen wertvollen Nährstoffe so zumindest zum Teil genutzt. Allerdings ist die tatsächliche Pflanzenverfügbarkeit des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors häufig nicht gegeben. Aufgrund der in den meisten deutschen Kläranlagen praktizierten chemisch-physikalischen Phosphorelimination liegt der Phosphor im Klärschlamm zu großen Anteilen als Eisenphosphat vor, das nur schlecht von den Pflanzen aufgenommen werden kann (RÖMER und SAMIE, 2002; RÖMER, 2003). Des Weiteren besteht die Gefahr, dass durch eine Düngung mit einem Klärschlamm, der noch freie Kationen aus dem überstöchiometrisch dosierten Fällmittel enthält, Phosphate der Bodenmatrix gebunden werden und somit – verursacht durch eine Klärschlammaufbringung – letztlich dem Boden sogar mehr Nährstoffe über Mineraldünger zugeführt werden müssen (RÖMER et al., 2003). Klärschlamm mit einem engen Fe:P-Verhältnis hat jedoch einen positiven Effekt auf die Phosphatversorgung der Pflanzen und „ist somit grundsätzlich als [Vorrats]-Düngemittel für die Landwirtschaft geeignet“ (BERGS, 2007b).

Spätestens seit der gemeinsamen Konferenz der Agrar- und Umweltminister am 13. Juni 2001 ist eine verschärfte politische Diskussion über den Fortbestand dieses Schlamm-Entsorgungspfades entbrannt: Der Ministerbeschluss sieht vor, dass trotz der zweifelsfrei im Klärschlamm enthaltenen organischen und anorganischen Schadstoffe eine Klärschlamm Düngung nicht zur Schadstoffanreicherung in Böden führen darf. Im Nachgang zur Agrar- und Umweltministerkonferenz wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und dem Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (BMVEL) am 25. und 26. Oktober 2001 eine wissenschaftliche Anhörung über die „Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes“ durchgeführt. „Ziel der Anhörung war es, den aktuellen Kenntnisstand zu möglichen Umwelt- und Nahrungsmittelbelastungen durch Klärschlamm,

Bioabfälle, Wirtschaftsdünger und Mineraldünger darzustellen und, wo notwendig, Maßnahmen zur Reduzierung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftliche Böden aufzuzeigen.“ (KTBL, 2002)

Eine umfassende Untersuchung zur Schadstoffbelastung kommunaler Klärschlämme sowie die ökologische Bewertung verschiedener Klärschlamm Entsorgungsoptionen wurden für Nordrhein-Westfalen vorgenommen. Gegenüber der Mono- oder Mitverbrennung von Klärschlamm sowie der mechanisch-biologischen Behandlung stellt die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes „nicht die Option der Wahl dar“ (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006). Lediglich Schlämme mit niedrigem Schadstoffgehalt und hohem Gehalt an pflanzenverfügbarem Phosphor sollten in der Landwirtschaft verwertet werden, sofern keine langen Transportdistanzen zwischen Kläranlage und Acker zu überbrücken sind. (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006)

Neben Nordrhein-Westfalen forcieren weitere Bundesländer (z. B. Bayern und Baden-Württemberg) den Ausstieg aus der Klärschlamm Düngung und die vollständige thermische Behandlung der Klärschlämme mit anschließender Deponierung der Reststoffe (UVM, 2002; EUWID, 2005; STMUGV, 2005). Andere Länder (z. B. Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen) beabsichtigen, an der Düngung mit Klärschlamm festzuhalten oder diese auszubauen (EUWID, 2003a; EUWID, 2003b; SLFUG, 2004).

Auf Bundesebene deutet sich seit dem Jahr 2002 eine Verschärfung der derzeit gültigen Schwermetall-Grenzwerte der Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 2003) sowie die Implementierung weiterer Grenzwerte für organische Schadstoffe an (BMU und BMVEL, 2002; BANNICK et al., 2006; BERGS, 2007b). Das BMU beabsichtigt jedoch weder ein Totalverbot der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung noch die Einführung unrealistischer, d. h. de facto im Klärschlamm nicht unterschreitbarer Grenzwerte (WENDENBURG, 2006). In der Europäischen Union wird ebenfalls über eine Verschärfung existierender Anforderungen und die Ergänzung weiterer Parameter diskutiert (EU, 2000; EU, 2003). Grundsätzlich soll jedoch an der Möglichkeit festgehalten werden, Klärschlamm in der Landwirtschaft zu verwerten (SCHINK, 2006).

Die auf bundesdeutscher sowie europäischer Ebene zur Diskussion gestellten Grenzwerte für verschiedene anorganische und organische Schadstoffe sowie die derzeit relevanten Werte der Klärschlammverordnung sind in Tabelle 2.3 durchschnittlichen Gehalten von Klärschlamm gegenübergestellt.

Tabelle 2.3: Diskutierte und rechtskräftige Grenzwerte sowie durchschnittliche Schadstoffkonzentrationen in Klärschlamm

Parameter [mg/kg TR]	diskutierte und rechtskräftige Grenzwerte			Durchschnittswerte in Klärschlamm	
	3. EU- Entwurf Schlämme (EU, 2000)	Vorschlag BMU Stand 12/2006 (BERGS, 2007a)	Klärschlamm- verordnung (ABFKLÄRV, 2003)	BANNICK et al. (2001 und 2006)	DURTH und SCHAUM (2005)
Pb	750	100	900	63	61,7
Cd	10	2	10	1,4	1,52
Cr	1.000	80	900	46	60,5
Cu	1.000	600	800	274	380,2
Ni	300	60	200	23	32,2
Zn	2.500	1.500	2.500	809	955,7
Hg	10	1,4	8	1	0,92
AOX	500	400	500	200	185,7
DEHP	100	evtl. 100	k. A.	k. A.	k. A.
LAS	2.600	n. v.	k. A.	k. A.	k. A.
Nonylphenol und NPE	50	n. v.	k. A.	k. A.	k. A.
PAK	6 ¹⁾	1 (Benzo(a)pyren)	k. A.	k. A.	3,26 ¹⁾
PCB ₆	0,8 ²⁾	0,1 je Kongener	0,2 je Kongener	0,084 – 0,15	0,078
PCDD/PCDF	100 ng TE/kg TR	30 ng TE/kg TR	100 ng TE/kg TR	k. A.	10,1 ng TE/kg TR
Organozinn- verbindungen (Mono-, Dibutylzinn)	n. v.	evtl. 0,6	k. A.	0,003 – 9,8 ³⁾	k. A.
Moschusver- bindungen (Galaxolid, Tonalid)	n. v.	evtl. 10 oder 15	k. A.	0,003 – 23 ³⁾	k. A.

1) Summe aus: Acenaphthen, Phenanthren, Fluoren, Fluoranthen, Pyren, Benzo(b+j+k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Benzo(ghi)perylene, Indeno(1,2,3-c,d)pyren

2) PCB₆ (28,52,101,138,153,180) und PCB 118

3) aus (BANNICK et al., 2006)

k. A.: keine Angabe

n. v.: nicht vorgesehen

Im Zuge der Analyse perfluorierter Tenside (PFT) ab Frühsommer 2006 in Ruhr und Möhne sowie im Trinkwasser der Stadt Arnsberg wird derzeit ebenfalls geprüft, ob für PFT ein Klärschlamm-Grenzwert festgelegt wird (BERGS, 2007b).

Zu Beginn des Jahres 2008 ist nicht abzusehen, wie weitgehend die Grenzwertverschärfung durch eine Novellierung der deutschen Klärschlammverordnung bzw. einer Folgeverordnung sein wird, d. h. wie groß der Anteil der verwertbaren Klärschlämme zukünftig

sein wird. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der thermischen Klärschlammbehandlung, insbesondere der kostengünstigen Mitverbrennung in Kohlekraftwerken oder Zementwerken, eine wachsende Bedeutung zukommen wird. Dies wird bei einer Betrachtung der derzeit diskutierten Grenzwerte deutlich, welche oftmals eine Größenordnung niedriger sind als die derzeit gültigen, bzw. beim Vergleich der diskutierten Grenzwerte mit den durchschnittlichen Konzentrationen der Schadstoffe im Klärschlamm.

Daher gilt es, die im Klärschlamm enthaltenen Phosphate durch gezielte Rückgewinnungsmaßnahmen möglichst weitgehend einer stofflichen Verwertung zuzuführen, bevor die Entsorgung des Klärschlammes erfolgt und die Nährstoffe ggf. für eine Kreislaufschließung dauerhaft verloren gegangen sind.

3 Phosphor bei der kommunalen Abwasserbehandlung

3.1 Entwicklung der Phosphorfracht in kommunalem Abwasser

Die Phosphorfracht in kommunalem Abwasser verringerte sich seit den 1970er Jahren stetig. In Bild 3.1 ist die Entwicklung der einwohnerspezifischen Phosphorfracht in kommunalem Abwasser in Deutschland von 1975 bis 2000 dargestellt.

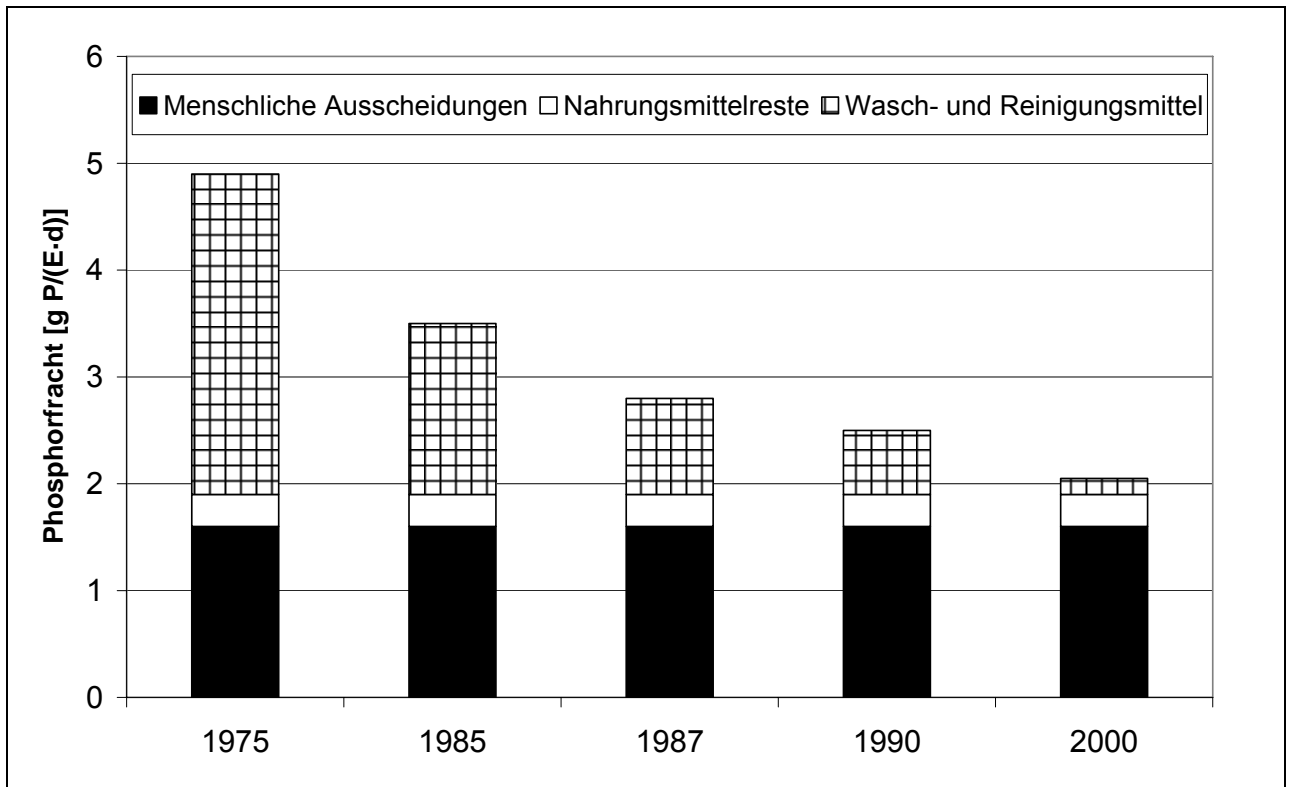


Bild 3.1: Entwicklung der einwohnerspezifischen Phosphorfracht (PINNEKAMP, 2003, verändert)

Während die Fraktionen „menschliche Ausscheidungen“ und „Nahrungsmittelreste“ konstant geblieben sind, ist die veränderliche Größe die Phosphormenge aus Wasch- und Reinigungsmitteln. Seit den 1980er Jahren wurde dieser Anteil gezielt durch das Verwenden phosphatfreier Reinigungsmittel deutlich vermindert. Als rechtlicher Hebel fungierte hier die Phosphathöchstmengenverordnung (PHÖCHSTMENGV, 1980) vom 4. Juni 1980. Diese definiert Höchstmengen für Phosphorverbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln sowohl für die Verwendung im Haushalt als auch in Wäschereien, so dass seit Inkrafttreten die Zulaufmenge zu den Kläranlagen verringert werden konnte. Gemäß § 2, Absatz 1 PHöchstMengV ist es „Herstellern (...) untersagt, Wasch- und Reinigungsmittel (...) in Verkehr zu bringen, die einen Phosphatgehalt aufweisen, der bei bestimmungsgemäßem Gebrauch die (...) festgesetzten Obergrenzen (Phosphathöchstmengen) überschreitet“. Im Jahr 2000 trugen Wasch- und Reinigungsmittel lediglich mit 7 % zur Phosphorzulaufmenge in die Kläranlage bei (PINNEKAMP, 2003).

Der Anteil der menschlichen Ausscheidungen an der gesamten Phosphorfracht betrug im Jahr 2000 etwa 75 % (50 % bis 65 % davon aus Urin, der Rest aus Fäkalien; WAVE, 2003), Küchenabfälle und Nahrungsmittelreste trugen mit ca. 15 % zur Phosphorfracht bei (PINNEKAMP, 2003). Es ist davon auszugehen, dass die Frachten dieser beiden Anteile auch in Zukunft konstant bleiben werden.

Allerdings ist die Phosphorfracht in kommunalem Abwasser seit 1998 von deutlich unter 2 g P/(E·d) wieder merklich gestiegen. Ursache hierfür ist die vermehrte Verwendung der „3 in 1“-Spülmaschinentabs oder -pulver (BBU, 2005; METZNER, 2006). Neben dem Reiniger und dem Klarspüler ist in diesen Produkten auch die dritte für den Betrieb von Geschirrspülmaschinen notwendige Komponente, das Enthärtungsmittel, eingebaut. Statt der zuvor üblichen separaten und bedarfsgerechten Dosierung von Enthärtersalz sind nun zu diesem Zweck Tenside und vor allem Phosphate in die Tabletten integriert. Belegt wird dieser vermehrte Einsatz von Phosphaten durch Zahlen des Umweltbundesamtes. Während 1993 im Haushaltsbereich 4.000 Mg Phosphate eingesetzt wurden, erhöhte sich diese Menge auf 22.500 Mg im Jahr 2001 (UMWELTBUNDESAMT, 2006). Das Marktvolumen der bequem anwendbaren „3 in 1-Tabts“ beträgt derzeit ca. 60 % des Umsatzes bei Geschirrspülmitteln (BBU, 2005). Typische Produkte von Maschinengeschirrspülmittel enthalten 13 % bis 26 % Phosphor (30 % bis 60 % P_2O_5). Nach einer Umfrage des Industrieverbandes Körperpflege- und Waschmittel e. V. stabilisiert sich der Einsatz der Phosphate in Maschinengeschirrspülmitteln seit 2001 bei ca. 7.000 Mg P/a, d. h. ca. 16.000 Mg P_2O_5/a (IKW, 2006; METZNER, 2006). Diese nicht unerhebliche Menge bedeutet eine einwohnerspezifische Fracht von etwa 0,25 g P/(E·d).

3.2 Phosphorkonzentration und -fracht in kommunalem Abwasser sowie Einleitgrenzwerte

Ausgehend von einer einwohnerspezifischen Phosphorfracht von 2 g P/(E·d) – die aufgrund des in den letzten zehn Jahren angewachsenen Verbrauchs phosphathaltiger Geschirrspülmaschinenmittel (Kapitel 3.1) einen realistischen Wert darstellen – und einem Abwasseranfall von 200 l/(E·d) ergibt sich bei rein kommunalem Abwasser eine Phosphorzulauf-Konzentration von 10 mg P/l. Bei einer deutschlandweiten Betrachtung der den Kläranlagen zufließenden Phosphorfracht müssen neben den Frachten aus kommunalem Abwasser zusätzlich die schwierig zu beziffernden Frachten von industriellen Indirekteinleitern Berücksichtigung finden. Beispielsweise können Einleitungen aus der Nahrungsmittelindustrie, der Phosphatdüngerproduktion und der Metall bearbeitenden Industrie erhöhte Phosphorfrachten im Kläranlagenzulauf verursachen (BAUMANN und WEDI, 2005).

2004 waren in Deutschland 77,592 Mio. Einwohner an die öffentliche Kanalisation mit anschließender Abwasserbehandlungsanlage angeschlossen (DESTATIS, 2006). Bei

einer einwohnerspezifischen Phosphorfracht von 2 g P/(E·d) ergibt dies aus kommunalem Abwasser eine Phosphorfracht von ca. 56.600 Mg P/a. Die Arbeitsgruppe „Phosphorrückgewinnung“ der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) schätzt die Phosphorfracht durch industrielle und gewerbliche Indirekteinleitungen auf 40 % der häuslichen Phosphorfracht (ATV-DVWK, 2003). Insgesamt ergibt sich eine Fracht von ca. 79.300 Mg P/a. Bezogen auf die Abwassermenge des Jahres 2004 in Höhe von 9,410 Mrd. m³ Abwasser (DESTATIS, 2006) resultiert eine mittlere Phosphorkonzentration im Zulauf der Kläranlage von etwa 8,4 mg P/l. Dies deckt sich sehr gut mit den tatsächlich in kommunalen Kläranlagen gemessenen Werten (DWA, 2007).

Die Notwendigkeit der Entfernung von Phosphor aus dem Abwasserstrom ergibt sich aus seinem Eutrophierungspotential und ist in Deutschland heute durch die Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV) geregelt (ABWV, 2004). In Anhang 1 der Verordnung sind die Grenzwerte angegeben, die für die Einleitung häuslichen und kommunalen Abwassers in Gewässer mindestens eingehalten werden müssen (Tabelle 3.1).

Mit der Abwasserverordnung wurde ein Bündel europäischer Richtlinien, insbesondere aber die Richtlinie 91/271/EWG des Rates über die Behandlung von kommunalem Abwasser umgesetzt (EWG, 1991). Bei Kläranlagen der Größenklasse 4 (Rohabwasser mit > 600 bis 6.000 kg BSB₅/d) und 5 (> 6.000 kg BSB₅/d) darf die Phosphorkonzentration beim Einleiten in den Vorfluter höchstens 2 bzw. 1 mg P_{ges}/l betragen. Strengere Bestimmungen können die örtlich zuständigen Behörden bei sensiblen Vorflutern festlegen. In Kläranlagen < 10.000 E (Größenklassen 1 bis 3) muss eine gezielte Phosphorelimination nur auf Anordnung der Behörde durchgeführt werden.

Tabelle 3.1: Phosphor-Einleitgrenzwerte für häusliches und kommunales Abwasser in Gewässer (EWG, 1991; ABWV, 2004)

	Größenklasse (GK)	P _{ges}
AbwV (Anhang 1)	GK 4 ¹⁾ (> 600 - 6.000 kg BSB ₅ /d)	2 mg/l
	GK 5 ²⁾ (> 6.000 kg BSB ₅ /d)	1 mg/l
RL 91/271/EWG	10.000 – 100.000 E	2 mg/l oder Elimination ≥ 80 %
	> 100.000 E	1 mg/l oder Elimination ≥ 80 %

¹⁾ GK 4 entspricht 10.000 – 100.000 E

²⁾ GK 5 entspricht > 100.000 E

3.3 Phosphorbilanz bei kommunalen Kläranlagen

In kommunalem Rohabwasser ist Phosphor in Form von Orthophosphat (PO_4^{3-}), organisch gebundenem Phosphor und Polyphosphaten enthalten (ATV, 1997). Durch Umbau des in der organischen Substanz enthaltenen Phosphors bzw. des Polyphosphates erhöht sich in der Kanalisation der Anteil an Orthophosphat. Im Kläranlagenzulauf liegen bereits zwei Drittel des Phosphors als Orthophosphat vor. Das verbleibende Drittel ist organischer Phosphor, der zu je 50 % gelöst und in partikulärer Form vorliegt (JARDIN, 2005). Der verbleibende partikuläre Phosphor wird hydrolysiert und in die gelöste Form überführt, so dass in der biologischen Stufe ausschließlich Orthophosphat anzutreffen ist.

Für eine konventionelle Belebungsanlage mit Vorklärung, Nitrifikation/Denitrifikation und Phosphorelimination wurde eine vereinfachte Stoffstrombilanz aufgestellt. In Bild 3.2 sind die Phosphor- und Feststoffmassenströme für eine solche Kläranlage einschließlich der Veränderungen durch eine anaerobe Stabilisierung und eine Verbrennung des entwässerten Faulschlammes dargestellt.

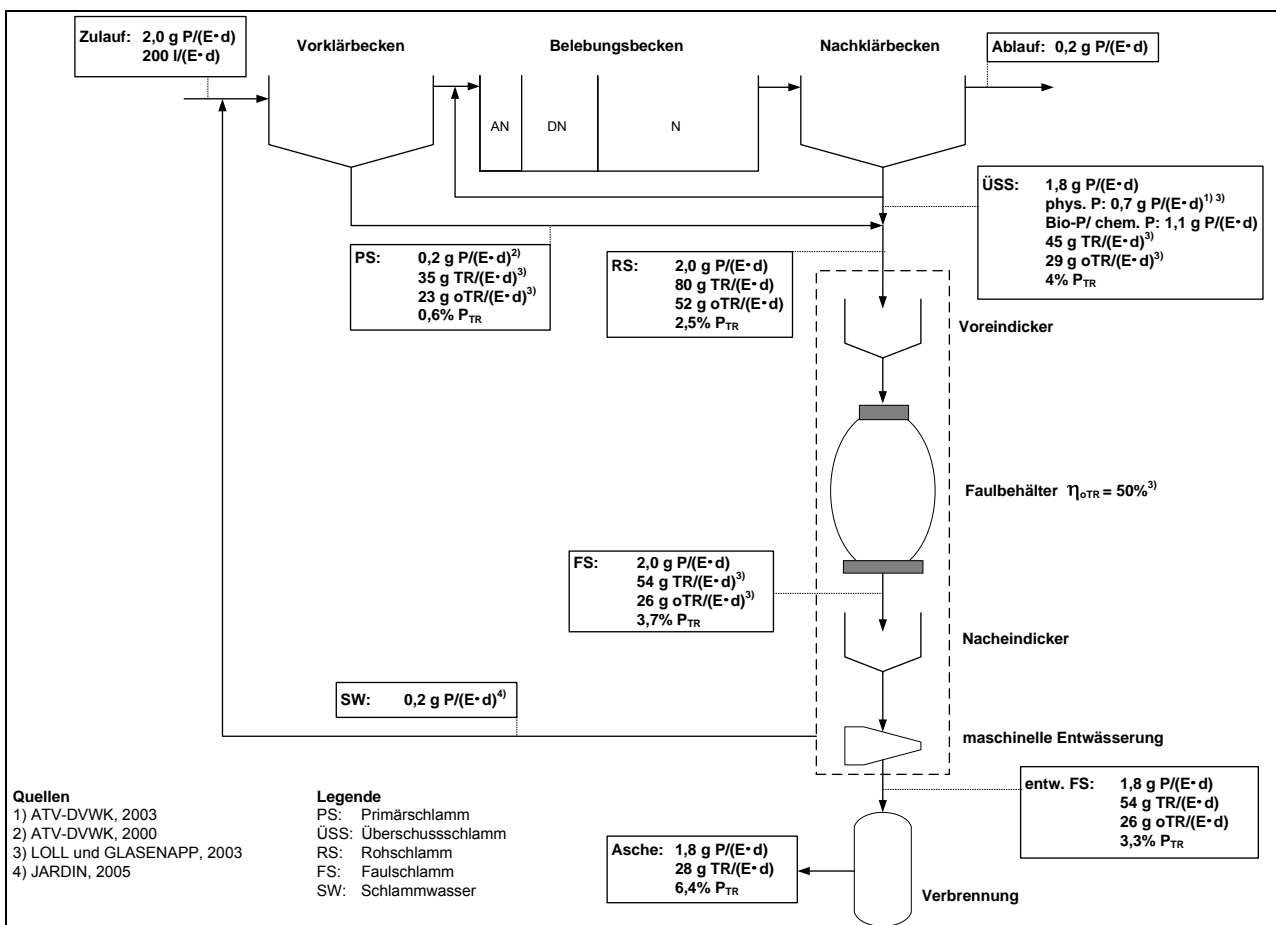


Bild 3.2: Phosphor- und Feststoffströme in einer kommunalen Kläranlage

Im Vorklärbecken wird mit dem Primärschlamm (PS) hauptsächlich organischer Phosphor aus dem Abwasserstrom entfernt, der bereits im Rohabwasser in partikulärer Form vorlag (JARDIN, 2002). Orthophosphat wird also nicht entfernt. Bezogen auf die Zulaufmenge der Kläranlage sind dies 10 % (ATV-DVWK, 2000a) bzw. 0,2 g P/(E·d). Der Phosphorgehalt im Trockenrückstand des Primärschlammes beträgt 0,6 % P_{TR} .

Im Belebungsbecken erfolgt durch Einbindung in den Überschussschlamm (ÜSS) der Hauptteil der Phosphorentnahme aus dem Abwasserstrom. Der im Überschussschlamm enthaltene Phosphor teilt sich in verschiedene Fraktionen mit unterschiedlicher Bindungsform auf. Aufgrund des physiologischen Phosphorbedarfes der Mikroorganismen kommt es zu einer Basiselimination von Phosphor. In der Zelltrockenmasse der Bakterien beträgt dieser Anteil des Phosphors etwa 2 % bis 3 % (JARDIN, 2005). Die DWA-Arbeitsgruppe AK-1.1 setzt hierfür als Mittelwert 25 mg P/g oTR an (ATV-DVWK, 2003). Bei einem TR-Gehalt von 45 g/(E·d) bzw. 29 g oTR/(E·d) (LOLL und GLASENAPP, 2003) ergibt sich für den Anteil des physiologischen Phosphorbedarfs damit eine Einbindung von ca. 0,7 g P/(E·d) in den Überschussschlamm. Damit müssen weitere 1,1 g P/(E·d) durch gezielte Maßnahmen, beispielsweise mittels einer vermehrten biologischen Phosphorelimination aus dem Abwasser entfernt werden (Kapitel 3.4). Insgesamt hat der Überschussschlamm einen Phosphorgehalt von 4 % P_{TR} .

Der Faulung werden insgesamt mit dem Rohschlamm (RS) 2,0 g P/(E·d) bei 80 g TR/(E·d) (davon 52 g oTR/(E·d)), also 2,5 % P_{TR} zugeführt, von denen bei einem durchschnittlichen Wirkungsgrad des Organikabbaus von 50 % (LOLL und GLASENAPP, 2003) 54 g TR/(E·d) der Faulschlammwässerung zugeführt werden. Da die Phosphormenge sich durch den anaeroben Vergärungsprozess nicht verändert, erhöht sich der spezifische Phosphorgehalt im Faulschlamm (FS) auf 3,7 % P_{TR} .

Nach der Entwässerung des Schlammes (entw. FS) ist eine thermische Behandlung denkbar, bei der durch vollständige Verbrennung der organischen Anteile eine weitere Feststoffreduktion auf 28 g TR/(E·d) erfolgt, so dass die Asche einen Phosphorgehalt von 6,4 % P aufweist. Mit dem Schlammwasser (SW) werden 10 % der Zulaufmenge (JARDIN, 2005), also 0,2 g P/(E·d) in den Abwasserbehandlungsprozess zurückgeleitet.

3.4 Stand der Technik der Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen

Phosphor kann nur in partikulärer, ungelöster („fester“) Form aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Bei der Phosphorelimination lassen sich biologische und chemische Mechanismen unterscheiden, wobei in einer Kläranlage stets beide Mechanismen von Bedeutung sind (PINNEKAMP, 1988; FOCON, 1991).

Das Verfahrensprinzip der **biologischen Phosphorelimination** beruht auf der Stoffwechselfähigkeit der Mikroorganismen im belebten Schlamm. Hier ist aufgrund unterschiedlicher Phosphatbindungsformen zwischen der **konventionellen biologischen Phosphorelimination** und der **vermehrten biologischen Phosphorelimination** (Bio-P) zu differenzieren. Der biologisch aus dem Abwasserstrom entfernte Phosphor wird dem System mit dem Überschussschlamm entnommen. Bei der **chemisch-physikalischen Phosphorelimination** erfolgt eine Fällung des gelösten Phosphates durch Zugabe von Fällmitteln wie Eisen- bzw. Aluminiumsalz oder Kalk. Die eigentliche Abtrennung des ausgefällten Phosphors geschieht abhängig vom Einsatzort der Fällmittelzugabe zusammen mit dem Primär- (Vorfällung) oder Überschussschlamm (Simultanfällung) oder in einer separaten Verfahrensstufe als Tertiärschlamm (Nachfällung).

3.4.1 Biologische Phosphorelimination

Ein Teil des im Abwasserstrom enthaltenen Phosphors wird ohne weitere gezielte Maßnahmen bei jeder biologischen Abwasserreinigung eliminiert, da die Mikroorganismen im Belebungsbecken Phosphor als lebensnotwendigen Nährstoff für ihren Erhalt und den Aufbau neuer Bakterienmasse benötigen (PINNEKAMP, 1988; MUDRACK und KUNST, 1991). Dieser physiologische Phosphorbedarf der Mikroorganismen wird als **konventionelle biologische Phosphorelimination** bezeichnet (JARDIN, 1995).

Dieser Anteil der Phosphorelimination ist abhängig von der Kohlenstofffracht im Abwasser. Für den zum Zellaufbau benötigten Phosphor können gemäß ATV-DVWK (2003) 25 mg P/g oTR angesetzt werden, so dass etwa 35 % der Phosphorzulaufkraft der Kläranlage gebunden werden (siehe Kapitel 3.3). Durch die Entnahme von Überschussschlamm wird dieser Phosphoranteil aus dem Abwasserstrom entfernt. Bei dem in der Zellmasse des Überschussschlammes gebundenen Phosphor handelt es sich unter anderem um Phospholipide (Zellwandbestandteile), Nukleinsäuren (DNS, RNS) und Nukleotide (NAD, FAD, Coenzym A, AMP, ADP, ATP) (JARDIN, 1995; JARDIN, 2002).

Bei der **vermehrten biologischen Phosphorelimination** wird die Fähigkeit bestimmter Mikroorganismen, z. B. *Pseudomonas spec.*, *Aeromonas spec.* (EISENTRÄGER und HERGT, 1990) sowie *Rhodocyclus spec.* und *Tetrasphaera spec.* (ESCHENHAGEN,

2004), genutzt, in ihren Zellen Phosphor als energiereiches Polyphosphat zu speichern. Die im Zusammenhag mit der vermehrten biologischen Phosphorelimination zunächst als dominierende Gattung angesehene *Acinetobacter spec.* (MUDRACK und KUNST, 1991) spielt nur eine untergeordnete Rolle (JARDIN, 1995; OSS, 1995). Die eingelagerten Polyphosphate sind Salze der Polyphosphorsäure ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$), bei denen die Wasserstoffatome durch Metallkationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) ersetzt sind, so dass sie die Zusammensetzung $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ aufweisen (JARDIN, 1995). Eine Abschätzung von JARDIN (1995) ergibt für die Polyphosphatspeicherung einen theoretischen Schlamm-anfall von 3,17 g TS je gespeichertem g P. Im ATV-DVWK Arbeitsblatt A 202 wird ein Schlamm-anfall von 3 g TS je eliminiertem g P angegeben (ATV-DVWK, 2004). Durch die Einlagerung der Metallkationen nimmt außerdem der anorganische Anteil des Schlammes zu (JARDIN, 1995) bzw. der Glühverlust nimmt ab. Andere Mechanismen, wie z. B. unterschiedliche Wachstumskinetiken verschiedener Mikroorganismen, können unter bestimmten Voraussetzungen eine Erhöhung der Überschussschlammproduktion, d. h. des organischen Anteils, hervorrufen.

Durch eine angepasste Verfahrensführung können diese Bakterien erheblich mehr Phosphat in ihren Zellen einlagern, als für ihr normales Wachstum erforderlich ist („Luxusaufnahme“). Um dies im Abwasserreinigungsprozess verfahrenstechnisch zu nutzen, wird der belebte Schlamm in der Belebungsstufe anaeroben sowie aeroben Bedingungen ausgesetzt. Dabei müssen zwei Bakteriengruppen zusammenwirken (BRODISCH, 1985).

Unter anaeroben Bedingungen steht den Mikroorganismen weder Luftsauerstoff noch verwendbarer gebundener Sauerstoff (Nitrat oder Nitrit) zur Verfügung. Leicht abbaubare Kohlenstoffverbindungen des Abwassers werden durch fakultative Anaerobier zu organischen Säuren (Acetat) umgewandelt. Beim Eintritt des Rücklaufschlammes in die anaerobe Zone ist der zelleigene Speicher der aeroben, Phosphat einlagernden Bakterien gefüllt. Die Acetate stellen für diese Mikroorganismen ein leicht zu verstoffwechselndes Substrat dar und werden in Form von Poly- β -Hydroxybuttersäure (PHB) gespeichert (Bild 3.3). Die dafür benötigte Energie wird von den Bakterien durch den Abbau des gespeicherten, energiereichen Polyphosphates bezogen, welches sie in die umgebende Wasserphase abgeben, so dass die Konzentration an gelöstem Phosphat im Abwasser steigt. (MUDRACK und KUNST, 1991; ESCHENHAGEN, 2004; RÖSKE und UHLMANN, 2005)

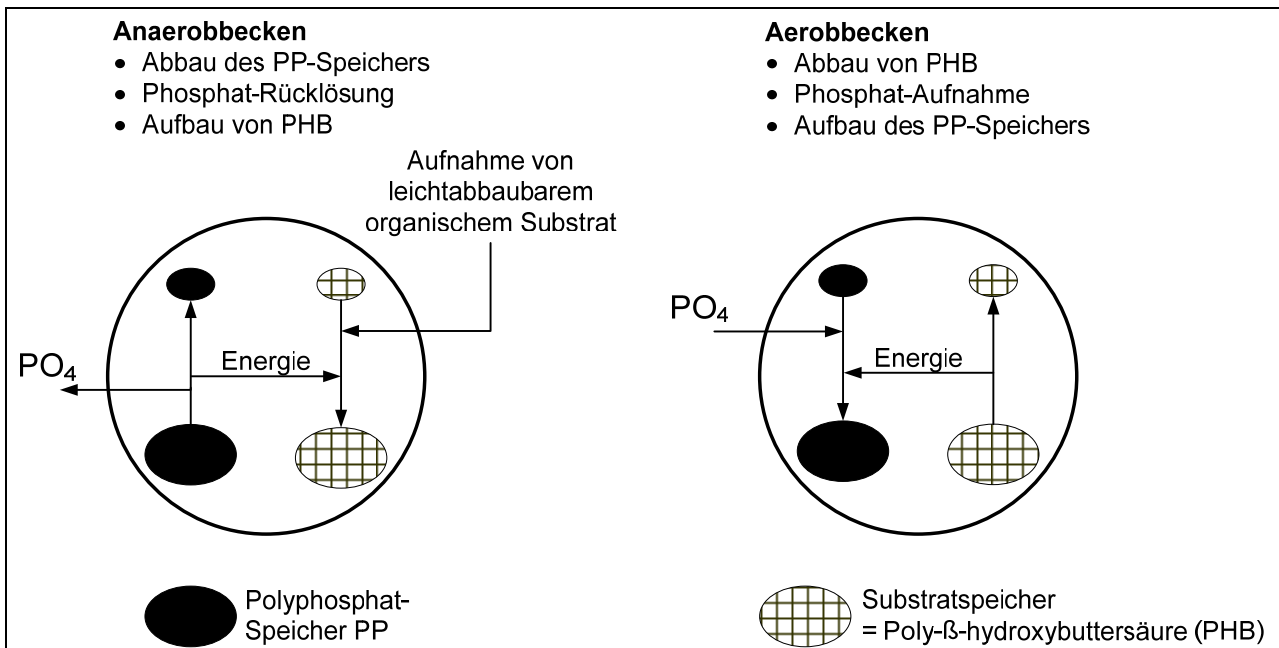


Bild 3.3: Vereinfachte Darstellung der Stoffwechselprozesse bei der vermehrten biologischen Phosphorelimination (RÖSKE und UHLMANN, 2005)

Gelangen die Bio-P-Bakterien in den mit Sauerstoff angereicherten Nitrifikationsbereich des Belebungsbeckens, veratmen sie die gespeicherte PHB, nehmen gelöstes Phosphat aus dem Abwasser auf und füllen damit ihren Polyphosphatspeicher, den sie im anaeroben Bereich weitgehend geleert hatten (Bild 3.3). Durch diesen Mechanismus weist die Biomasse mit 3 % bis zu 8 % Phosphor in der Trockenzellmasse einen erhöhten Phosphorgehalt auf (RÖSKE und UHLMANN, 2005). Durch ihre Fähigkeit, mithilfe des Phosphatspeichers auch unter anaeroben Milieubedingungen zu wachsen, reichert sich diese Bakterien-Spezies im belebten Schlamm schneller an als andere Bakterien. Insgesamt wird in diesem Prozess im aeroben Bereich mehr Phosphat gespeichert, als im Anaerobbecken rückgelöst wird. Während also im anaeroben Milieu Phosphat zur Veratmung von der Biomasse freigesetzt wird, wird dieser Anteil plus einer Reserve im aeroben Milieu wieder in Form von Polyphosphaten inkorporiert. Die Differenz zwischen rückgelöstem Phosphat und erneut von den Bakterien aufgenommenem Phosphat wird als Nettoelimination bezeichnet (Bild 3.4). Aus dem Abwasserstrom entfernt wird der Phosphor mit dem Überschussschlamm. (PINNEKAMP, 1988; OSS, 1995; ATV, 1997; RÖSKE und UHLMANN, 2005)

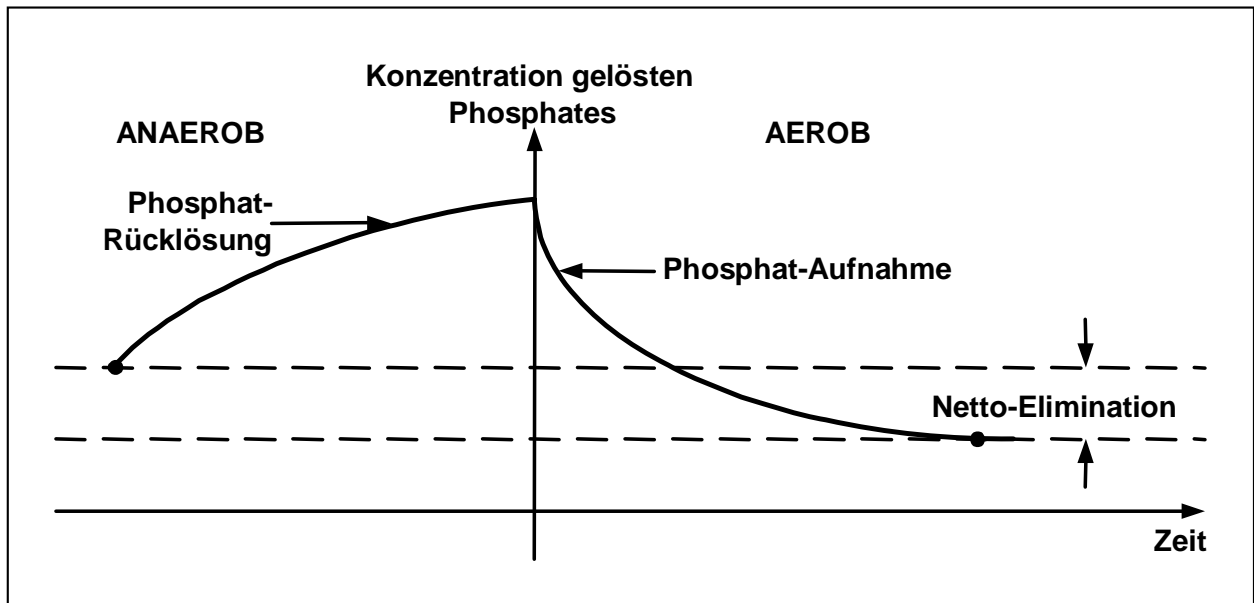


Bild 3.4: Vorgang der vermehrten biologischen Phosphorelimination (SEYFRIED und HARTWIG, 1991, verändert)

Der Prozess wird durch Nitrat im Anaerobbecken beeinträchtigt. Durch Anhebung des Redox-Potentials werden die Gärung respektive die Phosphatrücklösung gestört. Außerdem werden bereits gebildete organische Säuren von konkurrierenden Denitrifikanten als Nahrung verwertet und stehen somit nicht mehr den Polyphosphat speichernden Bakterien als Energiequelle zur Verfügung. (MUDRACK und KUNST, 1991; RÖSKE und UHLMANN, 2005)

Die Durchflusszeit des Rohabwassers und des Rücklaufschlammes in der anaeroben Stufe ist relativ kurz. Die Kontaktzeit wird von SEYFRIED und HARTWIG (1991) mit ein bis zwei Stunden empfohlen, in ATV (1997) werden 15 bis 90 Minuten angegeben, und nach RÖSKE und UHLMANN (2005) sollte die Kontaktzeit mindestens eine Stunde betragen. Während dieser kurzen Zeitspanne und wegen des sich ständig wiederholenden Wechsels zwischen anaeroben und aeroben Bedingungen können sich im belebten Schlamm keine obligaten Anaerobier anreichern, so dass die Gefahr einer Methanbildung ausgeschlossen ist (PINNEKAMP, 1988; ATV, 1997).

Für die verfahrenstechnische Anordnung der anaeroben, anoxischen und aeroben Zonen der Belebungsstufe gibt es zahlreiche erprobte Ausgestaltungsmöglichkeiten. Grundsätzlich wird unterschieden zwischen dem Hauptstromverfahren, bei dem das gesamte Abwasser vor Nitrifikation und Denitrifikation eine anaerobe Zone durchfließt, und dem Nebenstromverfahren, das durch ein anaerobes Becken im Rücklaufschlammkreislauf gekennzeichnet ist. Eine typische Prozessanordnung stellt das Johannesburg- (JHB)-Verfahren dar (Bild 3.5). Das JHB-Verfahren besteht im Hauptstrom aus einer Folge von drei Becken. Im Anaerobbecken wird der Zulauf mit dem Rücklaufschlamm gemischt. In das nachfolgende Denitrifikationsbecken gelangen der Ablauf des ersten

Beckens und der Rezirkulationsstrom aus der Nitrifikation. Im Rücklaufschlammstrom aus dem Nachklärbecken zum Anaerobbecken ist ein weiteres Denitrifikationsbecken angeordnet. Unter anoxischen Bedingungen wird durch endogene Atmung Nitrat genutzt, so dass in das vorgeschaltete Anaerobbecken nitratfreier Rücklaufschlamm eingeleitet wird (FOCON, 1991; MATSCHÉ, 1993). Ohne die anoxische Stufe im Rücklaufschlammstrom ist dieses Prinzip als Phoredox-Verfahren bekannt.

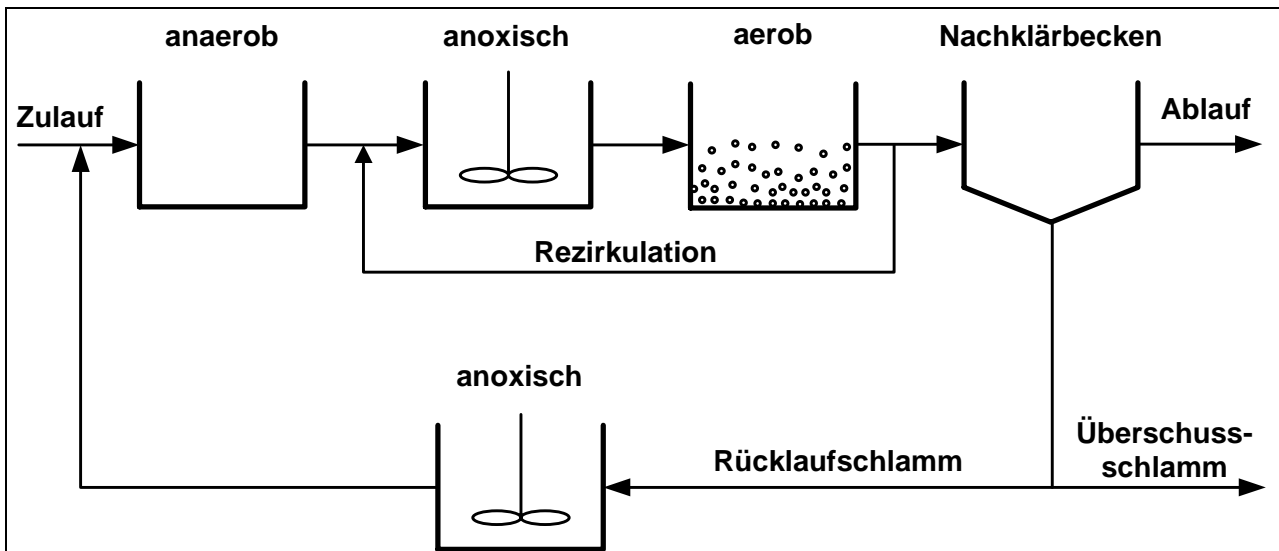


Bild 3.5: Verfahrensschema des JHB-Verfahrens

Weitere Verfahren der vermehrten biologischen Phosphorelimination mit Modifikationen der Beckenanordnung sind:

- A/O- und A²/O-Verfahren,
- Bardenpho-Verfahren,
- Bordenipho-Verfahren,
- Extended Anaerobic Sludge Contact-(EASC)-Verfahren,
- Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover-(ISAH)-Verfahren,
- CISAH-Verfahren (combined ISAH-Verfahren),
- Phostrip-Verfahren,
- (modifiziertes) University of Cape Town-(UCT)-Verfahren.

Prozessbeschreibungen der o. g. Verfahren finden sich u. a. in PINNEKAMP (1988), FOCON (1991), MUDRACK und KUNST (1991), SEYFRIED und HARTWIG (1991), MATSCHÉ (1993), DOHMANN et al. (1994), SCHEER (1994), ATV (1997), BRETT et al. (1997), RÖSKE und UHLMANN (2005).

Durch die vermehrte biologische Phosphorelimination ist theoretisch ein vollständiger Verzicht auf die chemische Fällung möglich (RÖSKE und UHLMANN, 2005). Aufgrund der Einsparung von Fällmitteln sinken die Betriebskosten der Kläranlage. Da die biologischen Eliminationsprozesse mit einer höheren betrieblichen Unsicherheit behaftet sind als chemische Eliminationsverfahren, werden Bio-P-Kläranlagen häufig mit einer bedarfsweise aktivierbaren Simultanfällung ausgerüstet (MUDRACK und KUNST, 1991).

3.4.2 Chemisch-physikalische Phosphorelimination

3.4.2.1 Grundlagen

Die chemisch-physikalische Phosphorelimination besteht aus fünf nacheinander ablaufenden Prozessen (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Beschreibung der Prozessschritte bei der chemisch-physikalischen Phosphorelimination (ATV, 1997; ATV-DVWK, 2004, verändert)

Prozessschritt	Beschreibung
1. Dosierung	Dosieren und Einmischen des Fällmittels in den Abwasserstrom
2. Fällungsreaktion	Bildung partikulärer Verbindungen (Mikroflocken) durch chemische Reaktionen der Fällmittelkationen (Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+}) mit den Phosphatanionen (PO_4^{3-}) sowie anderen Anionen
3. Koagulation	Destabilisierung der im Abwasser enthaltenen geladenen Kolloide und Zusammenlagerung zu Mikroflocken
4. Flockung	Bildung von gut abtrennbaren Makroflocken aus den Mikroflocken; Mitfällung und -flockung von Schwebstoffen und Kolloiden und damit auch des organisch gebundenen Phosphors
5. Flockenabtrennung	Abscheidung der Makroflocken aus dem Abwasser durch Sedimentation, Flotation, Filtration oder Kombinationen dieser Verfahren

Die Fällungsreaktion (Prozessschritt 2) stellt den chemischen Prozess dar, die Prozessschritte 3 bis 5 (Koagulation, Flockung, Flockenabtrennung) beschreiben die physikalischen Teilprozesse der chemisch-physikalischen Phosphatentfernung. Für einen optimalen Erfolg der Prozesse, die in den Prozessschritten 2 und 4 ablaufen, bedarf es unterschiedlicher Bedingungen. Die Fällung benötigt eine hohe Leistungsdichte (100 bis 150 W/m^3) bei kurzer Verweilzeit (ca. 1 Minute), dagegen müssen für eine zufriedenstellende Makroflockenbildung eine längere Verweilzeit (30 Minuten) und eine geringe Leistungsdichte (5 W/m^3) vorhanden sein (ATV, 1997). In kommunalen Kläranlagen finden sich solche Abfolgen beispielsweise hinter einer Venturieinschnürung oder im Dükereinlauf eines Rundbeckens (ATV, 1997).

Hauptsächlich werden zur Fällung Fe^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} und Ca^{2+} verwendet. Der Einsatz von Fe^{2+} ist nur dann erfolgreich, wenn es in stark sauerstoffhaltigem Wasser durch Oxidationsprozesse zu Fe^{3+} umgewandelt wird. In Tabelle 3.3 sind die zur Fällung von Phosphat in kommunalen Kläranlagen üblichen Fällmittel zusammengestellt. Die verwendeten Metallsalze geben zur Phosphataufnahme (Prozessschritt 2) die in ihnen gebundenen Anionen (Cl^- oder SO_4^{2-}) ins Abwasser ab (Anionenaustausch). Die hierdurch hervorgerufene Aufsalzung liegt in einer tolerierbaren Größenordnung (ATV-DVWK, 2004).

Da die Fällmittel teilweise Neben- oder Abfallprodukte großtechnischer Prozesse sind, können sie Verunreinigungen, wie z. B. Schwermetalle und organische Halogenverbindungen, enthalten. Diese Verunreinigungen werden weitestgehend in den Fällschlamm gebunden und erhöhen somit die Schadstofffracht des Klärschlammes.

Tabelle 3.3: Übliche Fällmittel zur Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen (ATV-DVWK, 2004, verändert)

Produktbezeichnung	Chemische Formel	Typische Lieferform	Wirksames Kation	Wirksubstanzgehalt [g/kg]
Aluminiumchlorid	AlCl_3	Lösung	Al^{3+}	58-60
Aluminium-Eisen(III)chlorid	$\text{AlCl}_3 + \text{FeCl}_3$	Lösung	Al^{3+} und Fe^{3+}	19 und 10
Aluminiumsulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Granulat oder Lösung	Al^{3+}	40 oder 24
Aluminium-Eisen(III)sulfat	$[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Granulat	Al^{3+} und Fe^{3+}	82 und 10
Eisen(II)chlorid	FeCl_2	Lösung	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	86-135
Eisen(III)chlorid	FeCl_3	Lösung	Fe^{3+}	135-138
Eisen(III)chloridsulfat	FeClSO_4	Lösung	Fe^{3+}	123
Eisen(II)sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	restfeuchtes (Grün-)Salz	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	178-195
Eisen(II)sulfat	$\text{FeSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	Granulat	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	195
Eisen(III)sulfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Lösung	Fe^{3+}	118
Calciumhydroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Pulver oder Suspension	Ca^{2+}	376 oder 75
Natriumaluminat	$\text{NaAl}(\text{OH})_4$	Lösung	Al^{3+}	62-105
Polyaluminium-(Hydroxid)chlorid	$[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n$	Lösung	Al^{3+}	70-90
Polyaluminium-(Hydroxid)chlorid-Sulfat	$\text{Al}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z(\text{SO}_4)_k$	Lösung	Al^{3+}	52-90
Polyaluminium-Eisen(III)chlorid	$[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x]_n + \text{FeCl}_3$	Lösung	Al^{3+} und Fe^{3+}	59 und 6-15

3.4.2.2 Eisen- und Aluminiumsalze

Das chemische Verhalten von Fe^{3+} und Al^{3+} als Fällmittel ist sehr ähnlich, daher kann die Reaktion von Eisen- oder Aluminiumsalz und Phosphat folgendermaßen als Metall-(Me-)Salzfällung vereinfacht werden:



Unterschiedlich bei der Verwendung von Eisen- bzw. Aluminiumsubstanzen ist der für die Fällung jeweils optimale pH-Wert (Bild 3.6). Die geringste Löslichkeit von Aluminiumphosphat liegt im pH-Bereich von $\text{pH} = 5,0$ bis $7,0$. Beim Einsatz von Eisen liegt der optimale pH-Wert etwas niedriger. (ATV, 1997)

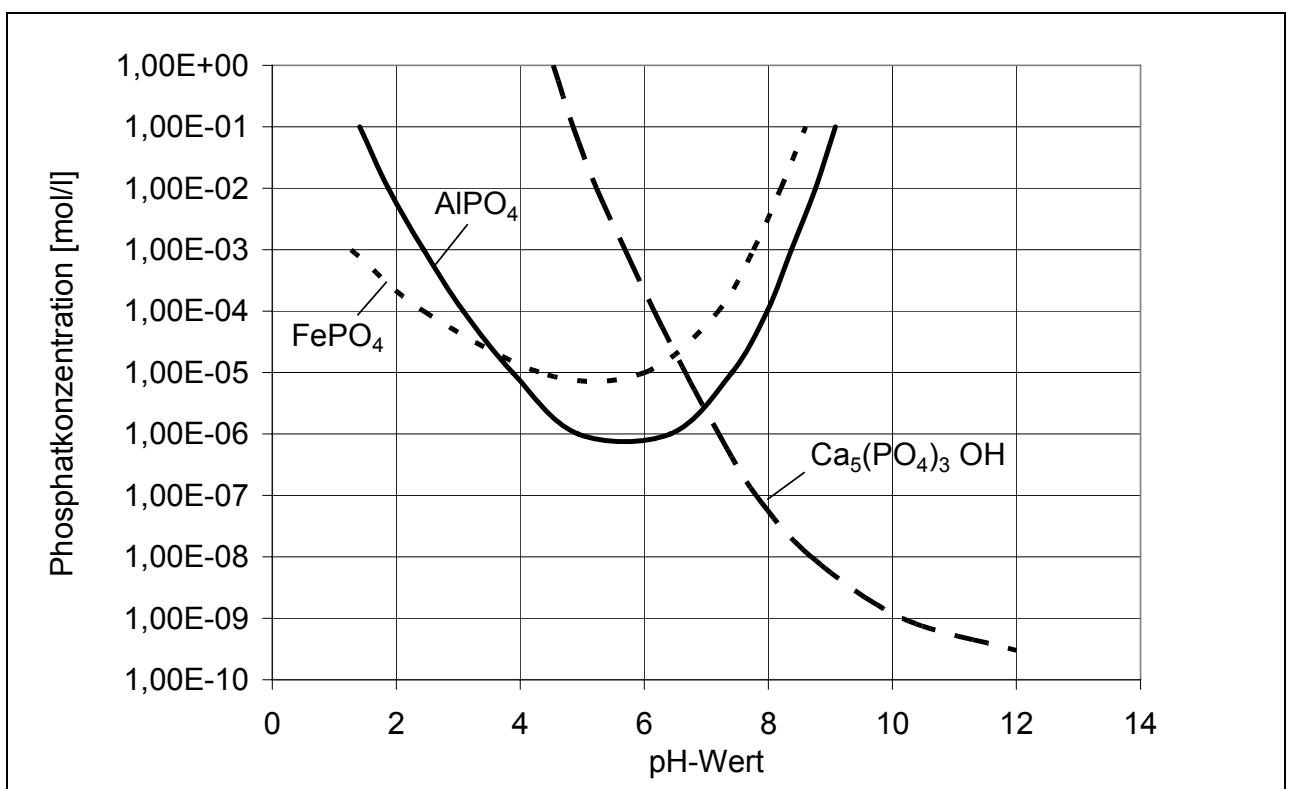


Bild 3.6: Löslichkeit verschiedener Phosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert (ATV, 1985, verändert)

Allerdings funktioniert die Flockenbildung (Kapitel 3.4.2.1) in diesen pH-Wert-Bereichen u. U. nicht zufriedenstellend (ATV, 1985). Bei pH-Werten zwischen $\text{pH} = 6,5$ und $\text{pH} = 8,5$ lässt sich dagegen eine optimale Flockung bei weiterhin effektiver Phosphatfällung durchführen. Eisenflocken sind in der Regel schwerer, kompakter und mechanisch beständiger als Aluminiumflocken und ermöglichen eine einfachere Abtrennung über Sedimentationsvorgänge (ATV-DVWK, 2004).

Der Fällmittelbedarf bei der Phosphatelimination mit Eisen- bzw. Aluminiumsalzen wird beeinflusst durch die Dosierstelle in der Kläranlage und die Höhe des Überwachungswertes für Phosphor. Weitere Einflussfaktoren sind die Phosphorfracht des Abwassers,

wobei die Art und die Konzentration des Phosphors berücksichtigt werden muss, die Leistung der biologischen Phosphorelimination, der pH-Wert des Abwassers, die Konzentration der Substanzen, die durch das Fällmittel komplexiert werden und die Konzentration der Verbindungen, die sich als Schutzhülle an Feststoffe anlagern und dadurch die Wirkung von flockungsfördernden Chemikalien verringern. (ATV, 1985; ATV-DVWK, 2004)

Eine wichtige Eingangsgröße zur Berechnung des Fällmittelbedarfs ist der „Beta-Wert“ ($\beta_{\text{Fäll}}$), der angibt, wie hoch die stöchiometrische Überdosierung an Wirksubstanz (Metall – Me) des Fällmittels sein sollte:

$$\beta_{\text{Fäll}} = \frac{X_{\text{Me}} / \text{AM}_{\text{Me}}}{X_{\text{P,Fäll}} / \text{AM}_{\text{P}}} [-] \quad \text{Gleichung 3.2}$$

X_{Me} erforderliche Fällmittelmenge [mg Me/Liter Abwasser],
 $X_{\text{P,Fäll}}$ zu fällender Phosphor [mg P/Liter Abwasser],
 AM_{Me} Atommasse Metall [mg Me/mmol],
 AM_{P} Atommasse des Phosphors [mg P/mmol].

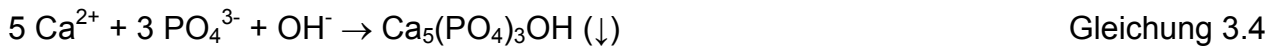
Neben den beschriebenen angestrebten Reaktionen bei Zugabe von Metallsalzen kann es zeitgleich zu konkurrierenden Reaktionen, d. h. zu einer Hydroxidbildung kommen, die zu einem Mehrverbrauch an Fällmittel sowie zu einem vermehrten Fällschlammanfall führt. (ATV, 1997; ATV-DVWK, 2004)



Phosphat wird durch diese Reaktionen nicht gefällt, sondern bestenfalls dadurch mit eliminiert, dass es zur Adsorption von partikulärem Phosphor an die entstehenden Hydroxidflocken kommt. Daher muss das Fällmittel überdosiert werden. In der Praxis sollte von einem $\beta_{\text{Fäll}} = 1,5$ ausgegangen werden und die Dosiermenge soweit reduziert werden, bis der geforderte Phosphoreinleitwert nicht mehr sicher einzuhalten ist (ATV, 1997). Der durch die chemische Fällung zu erwartende Schlammanfall kann bei Verwendung von Fe-Salzen einschließlich mitgefällter Substanzen mit 2,5 g TS/g Fe, bei Einsatz von Al-Salzen mit 4 g TS/g Al angesetzt werden (ATV-DVWK, 2004).

3.4.2.3 Calcium

Die Calciumfällung wird durch Zugabe von Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, auch bezeichnet als Kalkhydrat, Kalkmilch) induziert. Für die Bindung von Phosphat mit Calcium sind mehrere Reaktionen bekannt. Da Abwasser ein Vielstoffgemisch ist, kann nicht vorhergesagt oder beeinflusst werden, welche Reaktion jeweils ablaufen wird (ATV, 1997). Das wichtigste Fällungsprodukt beim Einsatz von Calcium ist Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Die chemische Reaktion läuft nach Gleichung 3.4 ab:

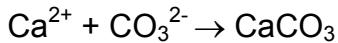


Theoretisch ist Calcium im Abwasser für eine Phosphatentfernung immer ausreichend vorhanden, sofern es sich nicht um ein weiches oder sehr weiches Wasser handelt. Die Phosphorkonzentration im Abwasser betrüge nur ca. 2 µg P/l, also drei Zehnerpotenzen niedriger als der erlaubte Einleitwert, wenn sich das Abwasser mit Hydroxylapatit im Gleichgewicht befände (DONNERT, 2003). Durch die Dosierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als „Fällmittel“ wird daher vornehmlich eine Erhöhung des pH-Wertes bezweckt, d. h. die Fällung und Flockung wird im Wesentlichen nicht durch das zudosierte Calcium, sondern durch die Hydroxylionen bewirkt. Die Kalkzugabe ist damit unabhängig von der Phosphatkonzentration im Abwasser. Die Reaktion der Kalkfällung geschieht üblicherweise im pH-Wert-Bereich von pH = 8,0 bis 11,0 (BRETT et al., 1997). Die geringste Löslichkeit weist Hydroxylapatit bei einem pH-Wert über pH = 12 auf (ATV, 1997 sowie Bild 3.6). Bei derart hohen pH-Werten sind jedoch die biologischen Prozesse der Kläranlage gestört bzw. im Falle einer Kalk-Nachfällung ist vor der Einleitung in den Vorfluter eine Neutralisation des Abwasserstromes erforderlich. Durch eine Kalkzugabe bis auf pH = 11 oder 12 würden außerdem sehr große Fällschlammengen entstehen. Aus diesen Gründen wird in der Regel ein pH-Wert von ca. pH = 9 eingestellt und die Kalkfällung ggf. durch eine Metallsalzfällung unterstützt (Zweipunktfällung, siehe Kapitel 3.4.2.4). (ATV, 1997)

Erst an zweiter Stelle dient die Zugabe von Calciumhydroxid auch der Erhöhung der Konzentration an Calciumionen (Ca^{2+}). Bei Wässern höherer Härte kann daher eine Calciumfällung durch die Zugabe einer beliebigen Lauge zur Erhöhung des pH-Wertes ausgelöst werden (ATV-DVWK, 2004). Allerdings ist die Verwendung von Kalkhydrat meist auch die kostengünstigste Variante zur pH-Wert-Anpassung (ATV, 1997).

Die zur Einstellung des optimalen pH-Wertes notwendige Zugabemenge von Kalkhydrat ist abhängig vom Puffervermögen (Säurekapazität) des Abwassers und daher nicht allgemeingültig abzuschätzen. Mit zunehmender Wasserhärte muss zum Erreichen des gleichen pH-Wertes mehr Kalk dosiert werden. Das dabei entstehende Calciumcarbonat begünstigt die Phasentrennung und ist insofern tolerierbar (KÜHN, 1989). Bei pH-Werten von ca. pH = 9 sind etwa 50 g Kalk/m³ nötig, bei pH > 11 müssen etwa 150 g/m³ dosiert werden (ATV, 1997). Wird Kalkhydrat als Fällmittel verwendet, entsteht durch diese Art der Phosphorelimination ein Feststoffzuwachs von ca. dem 1,35fachen der dosierten Menge (ATV-DVWK, 2004).

Wie bei der Verwendung von Metallsalzen (Kapitel 3.4.2.2) kann es auch bei der Zugabe von Calciumverbindungen zeitgleich zum Fällungsprozess zu konkurrierenden Reaktionen kommen, die den Fällmittelverbrauch erhöhen (ATV, 1997; ATV-DVWK, 2004). Die konkurrierende Reaktion bei der Calciumfällung ist die Bildung von Calciumcarbonat:



Gleichung 3.5

Zu einer Phosphatelimination kommt es durch diese Reaktion nur indirekt, wenn partikulärer Phosphor an die entstehenden Karbonatflocken adsorbiert.

3.4.2.4 Verfahrenstechnische Umsetzung

Je nach Einsatzstelle der Fällmitteldosierung wird zwischen Vorfällung, Simultanfällung und Nachfällung sowie Flockungsfiltration unterschieden (Bild 3.7).

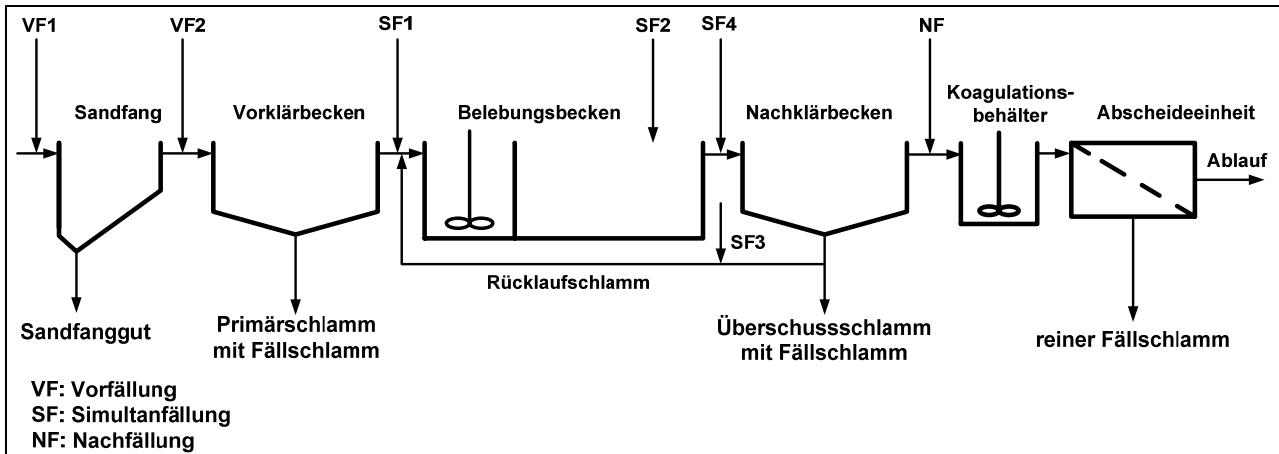


Bild 3.7: Möglichkeiten der chemischen Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen

Das Fällmittel wird bei Einsatz der Vorfällung (Bild 3.7) vor dem Sandfang (VF1) oder dem Vorklärbecken (VF2) zugegeben. Die Aufgabestelle muss so ausgewählt werden, dass schon gebildete Flocken nicht zerstört werden. Ein Rest-Phosphorgehalt von 1,5 mg P/l bis 2,5 mg P/l (ATV, 1997) bzw. 0,7 mg P/l bis 1,0 mg P/l je 100 mg BSB₅/l (ATV-DVWK, 2004) muss im Ablauf der Vorklärung erhalten bleiben, um die Versorgung der Bakterien in der nachfolgenden biologischen Stufe zu gewährleisten. Kalkhydrat ist nur bis zu einem pH-Wert von pH = 9,5 einsetzbar, Fe²⁺-Salze sollten nur vor einem belüfteten Sandfang dosiert werden, um zu Fe³⁺ oxidieren zu können. Die Vorfällung wird selten eingesetzt, da neben Phosphor auch organische und abfiltrierbare Stoffe entfernt werden. Dies ist zwar eine Erleichterung für die Nitrifikation, erschwert aber die Denitrifikation aufgrund eines ungünstigen BSB₅:N-Verhältnisses. Die Fällungsprodukte werden im Vorklärbecken mit dem Primärschlamm abgeschieden. (ATV, 1997; ATV-DVWK, 2004)

Bei der Simultanfällung (Bild 3.7) kann das Fällmittel entweder vor dem Belebungsbecken (SF1), in die Nitrifikationszone (SF2), in die Rücklaufschlammleitung (SF3) oder in den Zulauf des Nachklärbeckens (SF4) dosiert werden. Wenn ein anaerobes Becken zur vermehrten biologischen Phosphorelimination (Kapitel 3.4.1) vorhanden ist, ist nur die letzte Dosierstelle sinnvoll, da ansonsten der Bio-P-Prozess beeinträchtigt wird. Beim Tropfkörperverfahren ist die Fällmittelzugabe ausschließlich in den Zulauf des

Nachklärbeckens möglich. Bei der Auswahl des Fällmittels muss beachtet werden, dass der biologische Prozess nicht durch Nebenwirkungen wie z. B. starke pH-Wert-Verschiebungen gestört wird. In Deutschland wird überwiegend die Simultanfällung eingesetzt (DWA, 2006), da sie sehr einfach in die übrigen Prozesse der Abwasserbehandlung zu integrieren und zuverlässig zu betreiben ist. Die Fällungsprodukte werden gemeinsam mit dem Überschussschlamm im Nachklärbecken abgetrennt. (ATV-DVWK, 2004)

Die Fällungsreaktion und die Abtrennung der Fällprodukte erfolgen bei der Nachfällung (Bild 3.7) in einer separaten Prozesseinheit nach der biologischen Abwasserreinigungsstufe. Die Zugabestelle für das Fällmittel befindet sich direkt hinter der Nachklärung im Einlaufgerinne der nachgeschalteten Trennstufe oder in einem Mischbecken mit sehr kurzer Durchflusszeit (etwa 0,5 bis 2 Minuten) (ATV, 1985). Bei zu langer Mischzeit besteht die Gefahr, dass bereits im Mischbecken gebildete Flocken wieder zu kleineren Teilchen zerschlagen werden, deren Affinität zu erneuter Flockenbildung geringer ist (ATV, 1985). Die Abscheidung der Flocken als separater Fällschlamm erfolgt entweder durch Sedimentation in einem kombinierten Flockungs- und Absetzbecken (ggf. Lamellenseparator) oder durch Flotation. Möglich ist auch die Installation von separaten Koagulations- sowie Absatzbecken. In diesem Fall wird in dem Flockungsbecken eine langsame Wasserbewegung mittels Paddelrührwerken über einen Zeitraum von 10 bis 15 Minuten eingestellt, bevor das Absetzbecken beschickt wird (ATV, 1985).

Im Zulauf der Nachfällungsstufe sind die Schwankungen der Phosphatkonzentration gering, so dass eine einfachere Anpassung der Fällmitteldosierung möglich ist. Die Nachfällung wird wegen der zusätzlichen Kosten für eine weitere Verfahrensstufe (Sedimentationsbecken und ggf. Flockungs- und/oder Mischreaktor) selten eingesetzt (ATV-DVWK, 2004).

Die Flockungsfiltration (Bild 3.7) kann nur als zweite Stufe zur Phosphorelimination eingesetzt werden. Eine vermehrte biologische Phosphorelimination bzw. eine Vor- oder Simultanfällung (Zweipunktfällung) muss der Flockungsfiltration vorgeschaltet sein, da sonst die entstehende Fällschlammmenge für den Filter zu groß wird bzw. die Spülvorgänge so schnell aufeinander folgen müssen, dass unwirtschaftliche Filterstandzeiten resultieren. Im Anschluss an die Nachklärung wird das Fällmittel im Zulauf des Filters in das Abwasser, das noch eine Rest-Phosphorkonzentration von 1 mg P/l bis 1,5 mg P/l aufweist, eingemischt. Ablaufwerte von < 0,5 mg P/l sind sicher erreichbar (ATV, 1997). Die chemischen und physikalischen Prozesse zwischen Fällmittelkation und Phosphatanion im Abwasser sind analog zu denen der Fällung. Die Flockung und die Abscheidung der Flocken finden im Filter statt. Die Flockenbildung wird durch die Mischvorgänge bei der Durchströmung des Filterbettes gefördert. Der Fällschlamm wird gemeinsam mit dem Filterschlamm abgezogen. (FOCON, 1991)

Die Flockungsfiltration arbeitet zuverlässig. Betriebstechnische Probleme können durch die Verstopfung des Filtermediums sowie durch unzureichende Reinigung auftreten. Auf die Verwendung von Polymeren sollte wegen der Gefahr des Verklumpens bzw. Verblockens des Filtermaterials vorsorglich verzichtet werden (ATV-DVWK, 2004). Umfangreiche Untersuchungen zum Einsatz kontinuierlich betriebener Filter hat beispielsweise SANZ CHÁVEZ (1999) durchgeführt.

In Tabelle 3.4 sind einige Vor- und Nachteile der Vor-, Simultan- und Nachfällung sowie der Flockungsfiltration zusammengestellt (BUER und MONTAG, 2003).

Verschiedene Kombinationen dieser Verfahren sind möglich (Zweipunktfällung), beispielsweise Vorfällung und Simultanfällung, Simultanfällung und Nachfällung sowie Simultanfällung und Flockungsfiltration. Der entscheidende Vorteil einer Zweipunktfällung ist, dass insgesamt die Phosphatelimination bei gleicher Fällmittelmenge weitgehender ist als bei Dosierung der gesamten Fällsubstanz an einer Einsatzstelle. Es ist ausreichend, die Regelung bzw. Steuerung der Chemikaliengabe auf die zweite Stufe zu beschränken und für die erste Stufe einen festen Wert einzustellen (ATV-DVWK, 2004).

An den Dosierstellen der Fällsubstanzen sollte bei allen Verfahren eine hohe Turbulenz der Strömung vorhanden sein, damit eine gute Durchmischung und Flockung gewährleistet ist. Ist keine ausreichende Turbulenz gegeben, lässt sich der Wirkungsgrad der Fällung häufig schon durch Erhöhung der Leistungsdichte an der Dosierstelle erheblich verbessern.

Tabelle 3.4: Vor- und Nachteile von Vor-, Simultan- und Nachfällung sowie der Flockungsfiltration

	Vorteile	Nachteile
Vorfällung	<ul style="list-style-type: none"> - geringeres Belebungsbeckenvolumen - Einsatz von Kalkmilch möglich - nur wenige bauliche Maßnahmen erforderlich 	<ul style="list-style-type: none"> - mögliche Verschlechterung des Schlammindex - vermehrte Entnahme von Kohlenstoff in der Vorklärung, dadurch evtl. unzureichende Denitrifikation - Änderung der Säurekapazität
Simultanfällung	<ul style="list-style-type: none"> - gute Fällmittelausnutzung durch Rezirkulation des Fällschlammes - nur wenige bauliche Maßnahmen erforderlich - durch Beschwerung des Schlammes mit Metallionen bessere Absetz- und Eindickfähigkeit - im Belebungsbecken kann Fe^{2+} eingesetzt werden 	<ul style="list-style-type: none"> - durch Metallsalzzugabe pH-Wertverschiebung in den sauren Bereich - bei Kalkmilchzugabe pH-Wertanhebung, dadurch betriebliche Probleme - Erhöhung des anorganischen Anteils des belebten Schlammes und Verminderung des Schlammalters - Vergrößerung des Belebungsbeckenvolumens
Nachfällung	<ul style="list-style-type: none"> - hoher Wirkungsgrad - hohe Betriebssicherheit durch Unabhängigkeit von anderen Prozessen - separate Erfassung der Phosphorschlämme 	<ul style="list-style-type: none"> - hoher zusätzlicher Bauaufwand mit hohen Investitionen
Flockungsfiltration	<ul style="list-style-type: none"> - besonders niedrige Phosphorablaufwerte erreichbar 	<ul style="list-style-type: none"> - nicht als einstufiges Fällungsverfahren umsetzbar

3.4.3 Stand der Phosphorelimination in Deutschland

Im Jahr 2004 wurde bundesweit die DWA-Klärschlammhebung für das Jahr 2003 durchgeführt, um einen Überblick über den aktuellen Stand der Klärschlammbehandlung und -entsorgung zu erlangen (DURTH und SCHAUM, 2005; DWA, 2005). An dieser Umfrage nahmen 3.100 und damit etwa 30 % der kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen² in Deutschland teil. Dabei wurden von der gesamten Behandlungskapazität in Deutschland ca. 99 Mio. E (ca. 64 %) berücksichtigt. Es wurden somit vor allem große Kläranlagen erfasst. Bezogen auf Einwohnerwerte waren dies in der Größenklasse 4

² 2004: 9994 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen, Ausbaugröße 154,7 Mio. E (DESTATIS, 2006)
2001: 10.188 kommunale Abwasserbehandlungsanlagen, Ausbaugröße 157,2 Mio. E (DESTATIS, 2003)

62 % und 67 % in der Größenklasse 5. Bei einigen Betrachtungen kann die Datengrundlage aufgrund unplausibler und daher nicht verwendeter Angaben abweichen. (DURTH und SCHAUM, 2005)

Mit der Klärschlammerhebung wurden u. a. Angaben zur installierten Abwasserreinigungstechnik abgefragt. In Bild 3.8 und Bild 3.9 ist die Art der Phosphorelimination auf deutschen Kläranlagen dargestellt. Bezogen auf die Einwohnerwerte (EW) wird für 2 % der Abwässer keine gezielte Phosphorelimination durchgeführt. Dies sind die kleinen Kläranlagen, die gesetzlich nicht pauschal zu einer Phosphorelimination verpflichtet sind. Bezogen auf die Anzahl der Kläranlagen (KA) fallen diese Anlagen mit 20 % deutlicher ins Gewicht. Bei 61 % der Anlagen (bezogen auf EW) bzw. 43 % (bezogen auf KA) erfolgt die Phosphorelimination vorwiegend chemisch-physikalisch durch den Einsatz von Fällmitteln. Bei 31 % (bezogen auf EW) bzw. 21 % (bezogen auf KA) wird eine vorwiegend biologische Phosphorelimination durchgeführt, bei 6 % (bezogen auf EW) bzw. 16 % der Anlagen (bezogen auf KA) eine ausschließlich biologische. D. h. bei beiden Betrachtungsweisen wird bei 37 % der Anlagen eine ausschließliche oder vorwiegende biologische Phosphorelimination durchgeführt.

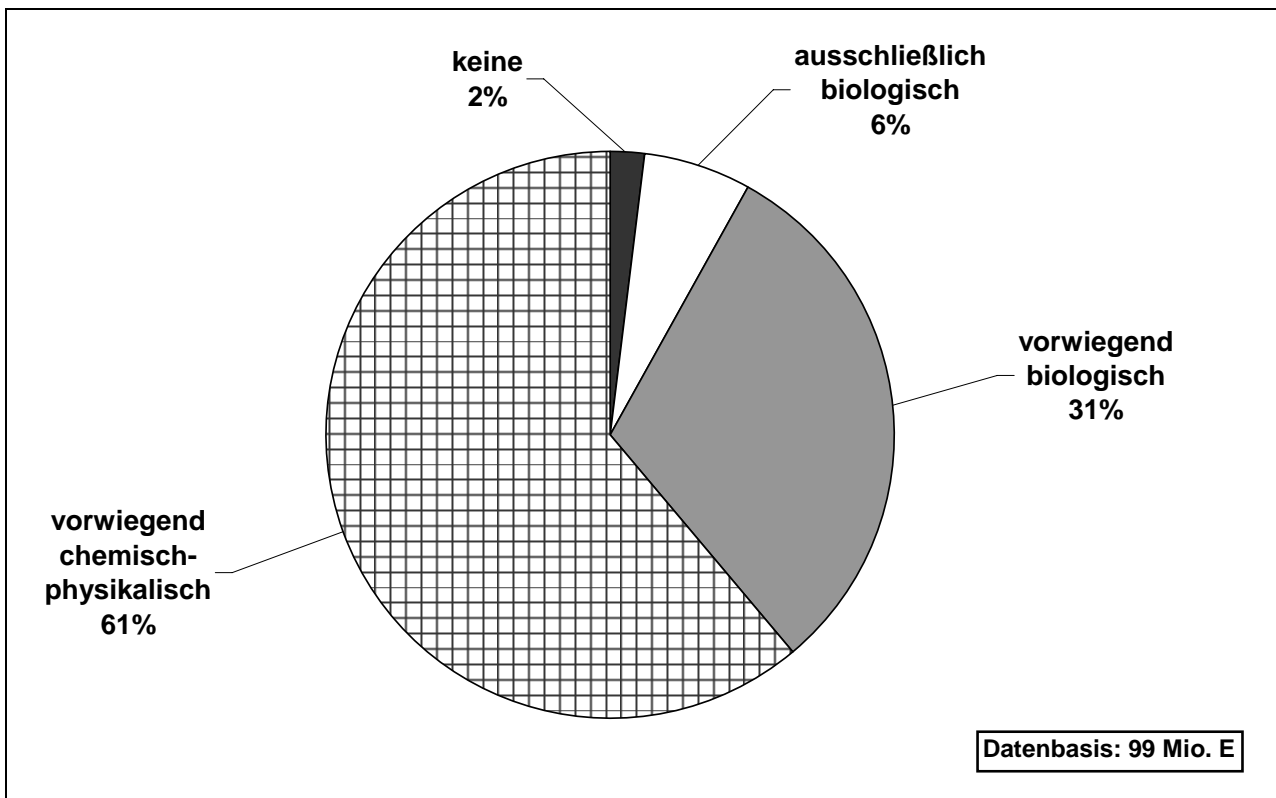


Bild 3.8: Art der Phosphorelimination bezogen auf EW (DWA, 2005, verändert)

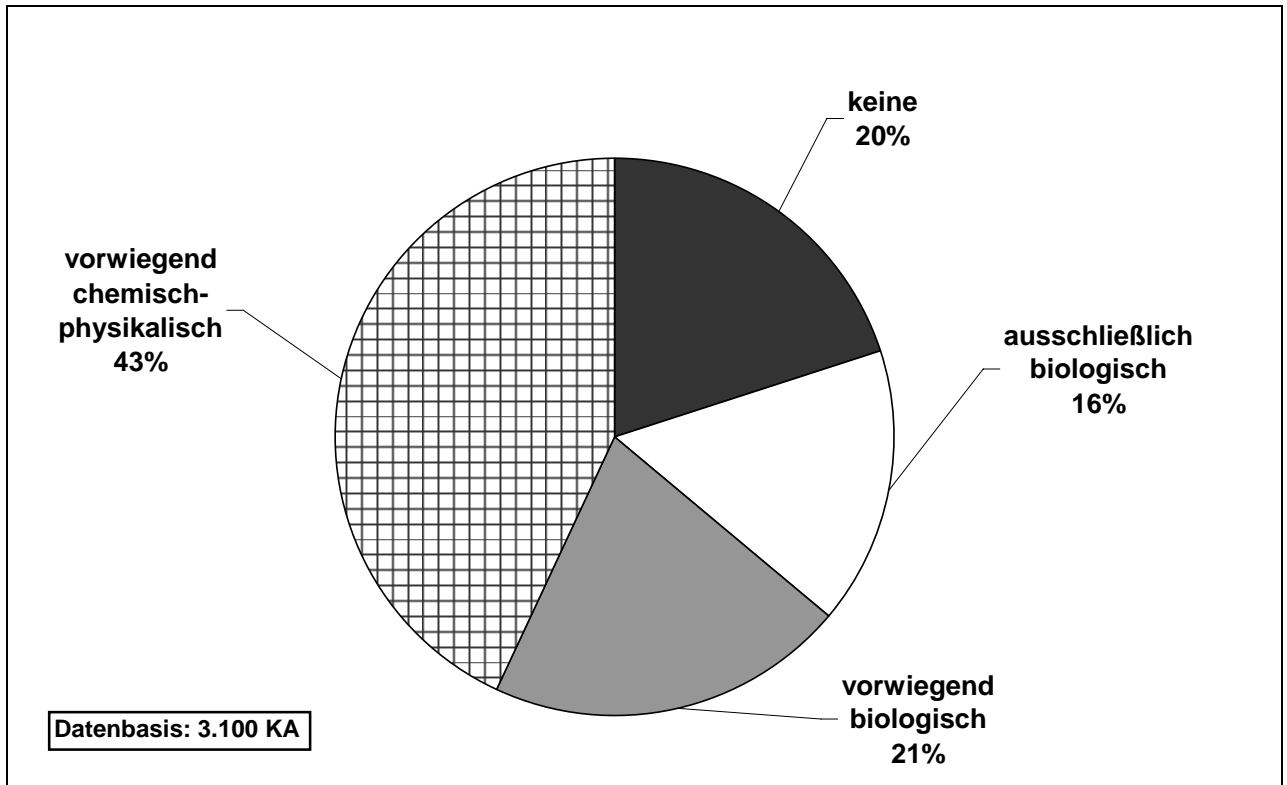


Bild 3.9: Art der Phosphorelimination bezogen auf Kläranlagen (KA) (DWA, 2005, verändert)

Die Art der für die chemisch-physikalische Phosphorelimination verwendeten Fällmittel ist in Bild 3.10 und Bild 3.11 dargestellt. Es werden zu etwa zwei Dritteln eisenhaltige Fällmittel eingesetzt (bezogen auf EW 67 %, bezogen auf KA 65 %). Die Kalkfällung spielt nur eine untergeordnete Rolle, wohingegen Aluminiumfällmittel mit 13,5 % (bezogen auf EW) bzw. 23,3 % (bezogen auf KA) eine breite Verwendung finden. Zu diesen Anteilen kommen noch Mischungen von Aluminium- und Eisenfällmitteln.

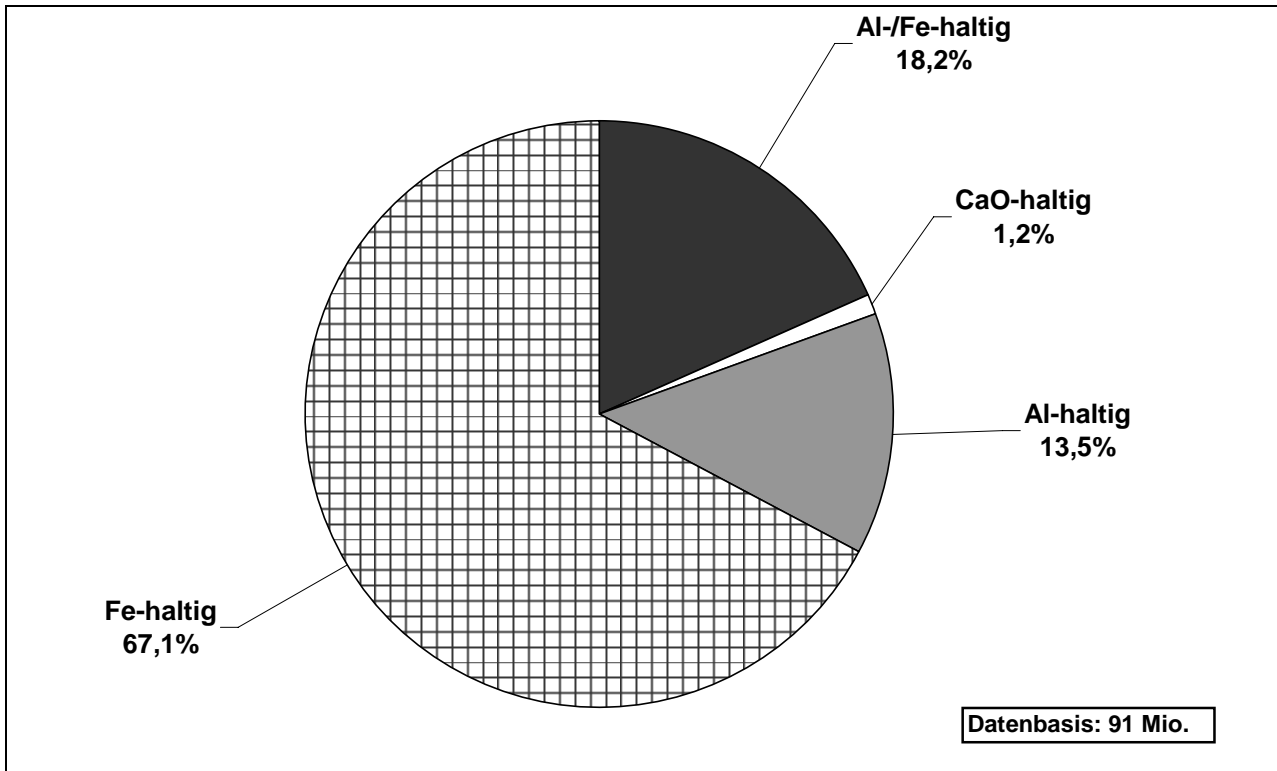


Bild 3.10: Verwendete Fällmittel bezogen auf EW (DWA, 2005, verändert)

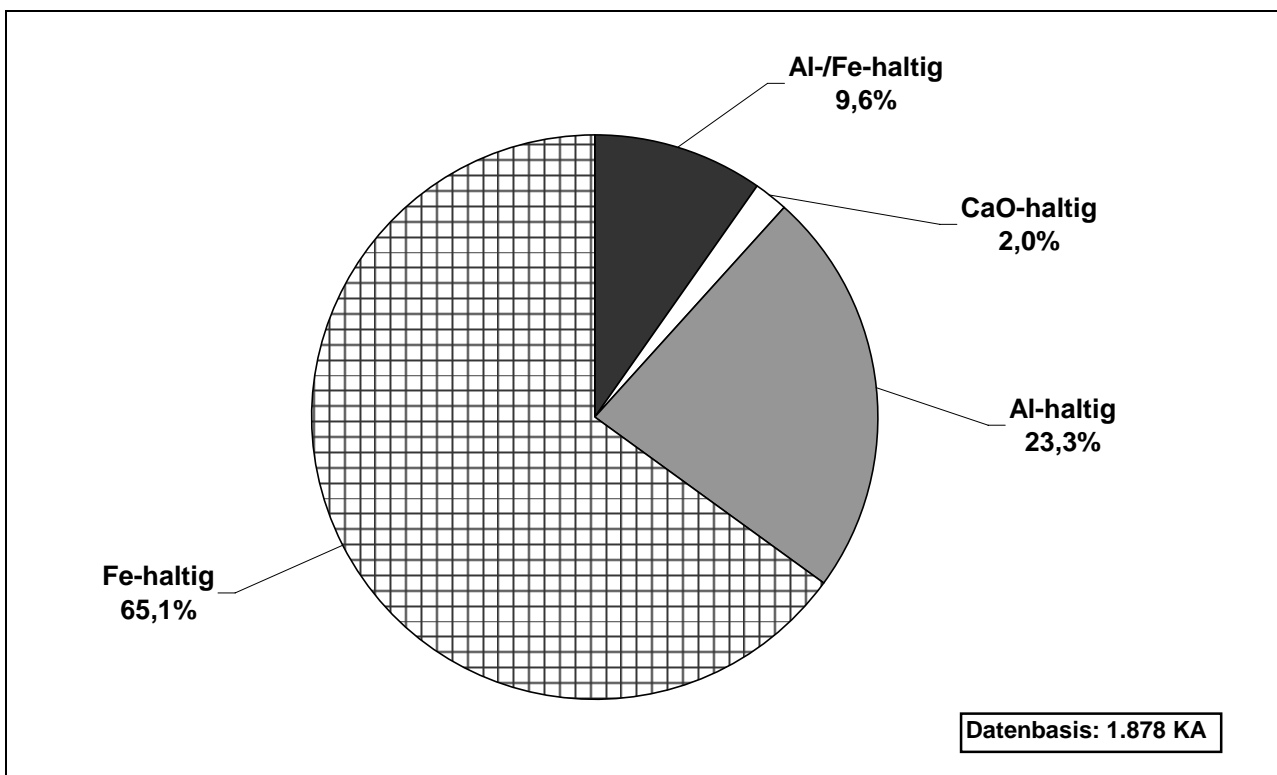


Bild 3.11: Verwendete Fällmittel bezogen auf Kläranlagen (KA) (DWA, 2005, verändert)

In Deutschland waren im Jahr 2004 etwa 94 % der Bevölkerung an eine geordnete Abwasserbeseitigung über eine Kanalisation mit anschließender Behandlung des Abwassers in einer Kläranlage angeschlossen (DESTATIS, 2006). Insgesamt führten 3.326 Kläranlagen (33,3 % von 9.994) mit einer Ausbaugröße von 142,2 Mio. E (92 % von 154,7 Mio. E) eine gezielte Phosphorelimination durch (DESTATIS, 2006). Der 19. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2006 der DWA hat für insgesamt 6.089 ausgewertete Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von 139 Mio. E eine Phosphoreliminationsleistung von 90,5 % des der Kläranlage zufließenden Phosphors ergeben (DWA, 2007). Die Auswertung umfasst alle Größenklassen, also auch die Kläranlagen mit Ausbaugrößen < 10.000 E, die nicht pauschal zur Phosphorelimination verpflichtet sind. Im Jahresmittel wurden 0,78 mg P_{ges}/l von den Kläranlagen in die Vorfluter eingeleitet, der Mittelwert der Zulaufkonzentration lag bei 8,2 mg P_{ges}/l (DWA, 2007).

3.5 Bindungsform des Phosphors im Klärschlamm

Die Bindungsform des eliminierten Phosphors ist für die Wirksamkeit eines Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung (Kapitel 4.2) von entscheidender Bedeutung. Zu beachten ist, dass im Anschluss an die Phosphorelimination in der Kläranlage noch während der Schlammbehandlung Veränderungen der Bindungsformen auftreten können. Umfangreiche Untersuchungen hierzu hat JARDIN (1995) durchgeführt. Insofern sind sowohl der Einsatzstelle der Phosphorrückgewinnung als auch der auf der Kläranlage verwendeten Verfahrenstechnik der Phosphorelimination besondere Beachtung zu schenken.

Entsprechend der verschiedenen Möglichkeiten der Elimination gelösten Phosphates während der Prozesse der Abwasserreinigung (Kapitel 3.4) ist die Bindungsform des Phosphors im belebten Schlamm unterschiedlich: Zu unterscheiden sind die biologisch gebundene sowie die physikochemisch gebundene Fraktion (OSS, 1995).

Bei der biologisch gebundenen Fraktion werden wiederum der assimilativ gebundene Phosphor (Biomoleküle, z. B. DNS, RNS, ATP) sowie die anorganischen Polyphosphate, die durch eine vermehrte biologische Phosphorelimination eingelagert wurden, unterschieden (OSS, 1995). Letztere lassen sich entsprechend der biochemischen Prozesse, die auch bei der vermehrten biologischen Phosphorelimination im Anaerobbecken ablaufen, erneut durch Stoffwechselaktivitäten der Mikroorganismen in die flüssige Phase überführen. Diese Phosphate stehen somit gezielten Maßnahmen einer Phosphorrückgewinnung zur Verfügung. Während der anaeroben Stabilisierung werden die eingelagerten Polyphosphate zunächst vollständig freigesetzt und liegen im Schlammwasser als Orthophosphat vor, bevor sie umgehend in eine chemisch-physikalische Bindungsform (Kristallisation als Magnesiumammoniumphosphat oder Adsorption an Aluminiumverbindungen) umgelagert werden (JARDIN, 2005).

Die physikochemisch gebundene Fraktion setzt sich zusammen aus den an die Matrix des belebten Schlammes adsorbierten Phosphaten sowie den chemischen Fällungsprodukten, z. B. Eisen- oder Aluminiumphosphate (OSS, 1995). Der in chemisch-physikalischer Form gebundene Phosphor zeichnet sich durch eine sehr hohe Stabilität aus. Mit Rücklöseprozessen im Verlauf der Schlammbehandlung ist daher bei der Voreindickung nicht und während der Stabilisierung nur in einem geringen Maß zu rechnen. Das bedeutet, dass alleine durch Stoffwechselfvorgänge der im Schlamm-Wasser-Gemisch vorhandenen Bakterien keine Rücklösung des chemisch-physikalisch gebundenen Phosphors erreicht werden kann. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen zur Phosphatrücklösung von LOHSE et al. (2005), die u. a. die biologische Rücklösung von reinen Bio-P-Überschussschlämmen sowie von Klärschlämmen mit Bio-P und Simultanfällung gegenübergestellt haben. Das Rücklösepotential sank schon bei Verwendung geringer Mengen an Eisenfällmittel im Abwasserreinigungsprozess stark ab. Eine weitgehende (> 80 %) Rücklösung der physikochemisch gebundenen Phosphorfraktion ist nur bei Verwendung von Säuren bei pH-Werten von $\text{pH} \leq 2$ möglich (WEIDELNER et al., 2004; WEIDELNER et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2007b). Durch den Einsatz von Natronlauge sind dagegen lediglich geringe Phosphatrücklösungen zu erzielen. Bei Klärschlämmen einer Kläranlage mit Eisensalzfällung wurden bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 13$ maximal 13 % des im Schlamm enthaltenen Phosphors in Lösung gebracht; bei Verwendung von Schlämmen aus Kläranlagen, die Aluminiumfällmittel eingesetzt haben, wurden 46 % bis 56 % des Gesamtphosphors rückgelöst (WEIDELNER et al., 2004; WEIDELNER et al., 2005). WEIDELNER et al. (2005) schlussfolgern, dass unter alkalischen Bedingungen hauptsächlich der biologisch gebundene Phosphor in Lösung geht, wohingegen der chemisch gebundene Phosphor durch sauren Aufschluss gelöst wird.

4 Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen

4.1 Potentiale der Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen

Eine Phosphorrückgewinnung wird derzeit in Deutschland in kommunalen Kläranlagen nicht in nennenswertem Umfang praktiziert. Die Phosphormengen, die zum Schutz der Vorfluter auf den Kläranlagen eliminiert werden (Kapitel 3.4), könnten jedoch einen Beitrag zur Ressourcenschonung leisten. Die mögliche Ausgestaltung einer Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen ist abhängig von der Art der Phosphorelimination in der Kläranlage, respektive der Bindungsform des Phosphors im Klärschlamm (Kapitel 3.5). Vielfach ist die Phosphorrückgewinnung leichter durchführbar, wenn ausschließlich eine biologische Phosphorelimination durchgeführt wird.

Bei den Prozessen der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung besteht an mehreren Stellen die Möglichkeit, Anlagen zur Phosphorrückgewinnung zu integrieren bzw. konsekutiv einzusetzen. Es stehen dabei grundsätzlich vier Einsatzstellen zur Verfügung (Bild 4.1):

1. Kläranlagenablauf,
2. Schlammwasser,
3. entwässerter Faulschlamm,
4. Klärschlammmasche.

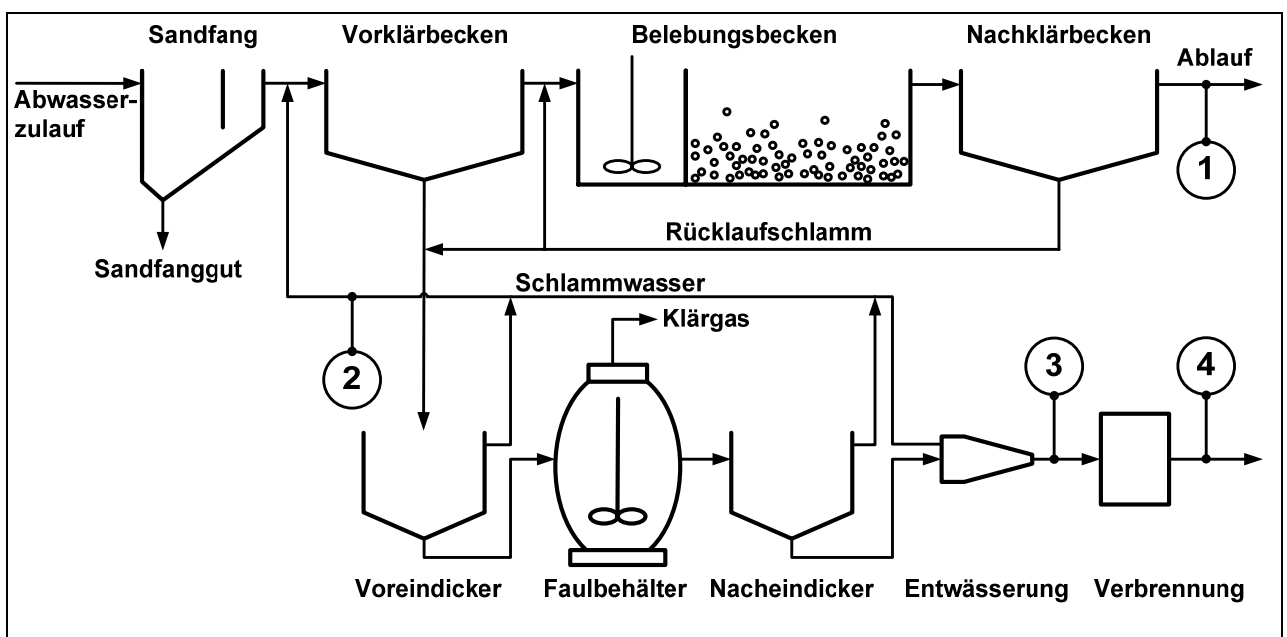


Bild 4.1: Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP et al., 2005, verändert)

Die Einsatzstellen unterscheiden sich hinsichtlich verschiedener Kriterien, die für die Art, die Effizienz und die Wirtschaftlichkeit der Rückgewinnungsverfahren von entscheidender Bedeutung sind (PINNEKAMP, 2002):

- Durchsatzmenge bzw. Volumenstrom,
- Phosphorkonzentration,
- Bindungsform des Phosphors,
- Rückgewinnungspotential,

Diese Kriterien werden im Folgenden für die vier Einsatzstellen genauer beleuchtet. Die Rückgewinnungspotentiale können je nach eingesetzter Verfahrenstechnik auf der Kläranlage sowie abhängig von lokalen Randbedingungen, allen voran der Zusammensetzung des Abwassers, von den angegebenen Werten abweichen (PINNEKAMP, 2002). Basis dieser Berechnungen ist die Bilanzierung des Phosphorverbleibs bei der Abwasserbehandlung, wie sie in Kapitel 3.3 vorgenommen wird.

1. Kläranlagenablauf

Im Ablauf einer Kläranlage, in der keine gezielten Maßnahmen zur Phosphorelimination eingesetzt werden, beträgt die Phosphorkonzentration bis zu 5 mg P/l bei einem Volumenstrom von etwa 200 l/(E·d). Phosphor liegt an dieser Einsatzstelle als gelöstes Orthophosphat im Abwasserstrom vor. Das Rückgewinnungspotential beträgt unter Berücksichtigung einer Ablauffracht von 0,2 g P/(E·d) maximal 55 % der Zulauffracht zur Kläranlage.

2. Schlammwasser

Je Einwohner und Tag fallen zwischen 1 und 10 Liter Schlammwasser an. Damit ist ein deutlich kleinerer Volumenstrom zu behandeln als bei der Einsatzstelle „Kläranlagenablauf“. Der Phosphor liegt auch hier als Orthophosphat vor, die Konzentrationen schwanken zwischen ca. 20 und 100 mg P/l. Das Rückgewinnungspotential beträgt bei der Rückgewinnung aus Schlammwasser bis zu 50 % der Zulauffracht zur Kläranlage. Anzumerken ist jedoch, dass für diese Einsatzstelle das Rückgewinnungspotential am schwierigsten abzuschätzen ist, da die Schlammwasserbelastung von zahlreichen Prozessabläufen in der Kläranlage abhängt. Leicht verfügbar für eine Rücklösung aus dem Schlamm und damit relevant für die Belastung des Schlammwassers ist der Anteil des Phosphors, der im Belebungsbecken über eine vermehrte biologische Phosphorelimination als Polyphosphate aus dem Abwasser entfernt wurde (JARDIN, 2002).

3. Entwässerter Faulschlamm

Im entwässerten Faulschlamm liegt Phosphor mit einer Konzentration von 33 g P/kg TR (Kapitel 3.3) bzw. ca. 10 g P/kg Faulschlamm (FS) biologisch und chemisch gebunden vor. Dies bedeutet, dass vor einer Phosphorrückgewinnung der Phosphor zunächst

gezielt aus der Schlammmatrix rückgelöst werden muss. Der Volumenstrom an dieser Einsatzstelle ist mit 0,15 l/(E·d) nochmals deutlich kleiner als bei den Verfahren, bei denen Phosphat gelöst vorliegt. Als Potential für eine Rückgewinnung steht sämtlicher in der Kläranlage eliminiertes Phosphor zur Verfügung, d. h. 1,8 g P/(E·d) ausgehend von 0,2 g P/(E·d) nicht eliminiertes Ablauffracht. Damit beträgt das Rückgewinnungspotential 90 % der Zulauffracht zur Kläranlage.

4. Klärschlammasche

In der Klärschlammasche liegt der Phosphor in chemisch gebundener Form vor. Der Massenstrom beträgt 0,03 kg Asche/(E·d) und weist mit einem Gehalt von etwa 64 g P/kg Asche (Kapitel 3.3) aufgrund der vollständigen Entwässerung und des weitgehenden Verlustes an organischer Substanz naturgemäß die höchste Phosphorkonzentration auf. Das Potential der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche beträgt wie bei entwässertem Faulschlamm ca. 90 % der Zulauffracht. Von entscheidender Bedeutung bei einer näheren Betrachtung einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche ist, dass nur geringe Mengen an Klärschlamm in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden. Im Jahr 2007 sind in Deutschland 15 kommunale Monoklärschlammverbrennungsanlagen mit einem Durchsatz von ca. 390.000 Mg TS/a in Betrieb (HANßEN, 2007). Zusätzlich entsorgen fünf Klärschlammverbrennungsanlagen der Chemie- und Pharmaindustrie ca. 40.000 Mg TS/a kommunale Klärschlämme (HANßEN, 2007). Damit werden etwa nur 430.000 Mg TS/a bzw. weniger als ein Fünftel der gesamten Klärschlammmenge in Deutschland in Monoverbrennungsanlagen entsorgt.

Eine Zusammen- und Gegenüberstellung der oben erörterten Kriterien wird in Tabelle 4.1 vorgenommen.

Tabelle 4.1: Charakterisierung der Einsatzstellen zur Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen (PINNEKAMP, 2002, verändert und ergänzt)

Einsatzstelle	Volumen/ Massenstrom	Phosphorkonzentration	Bindungsform	Rückgewinnungspotential (bezogen auf Zulauffracht der Kläranlage)	maximaler Rückgewinnungsgrad
1. Kläranlagenablauf	200 l/(E·d)	< 5 mg/l	gelöst	max. 55 %	50 %
2. Schlammwasser	1 – 10 l/(E·d)	20 – 100 mg/l	gelöst	max. 50 %	45 %
3. Entwässertes Faulschlamm	0,15 l/(E·d)	~ 10 g/kg FS	biologisch/ chemisch gebunden	~ 90 %	45 %
4. Klärschlammasche	0,03 kg/(E·d)	64 g/kg	chemisch gebunden	~ 90 %	80 %

Bei allen vier Einsatzstellen ist zu beachten, dass das angegebene Rückgewinnungspotential noch nicht den Wirkungsgrad des eingesetzten Verfahrens zur tatsächlichen Rückgewinnung des Phosphors einschließt. Angegeben wird lediglich der prozentuale Anteil des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf, der in dem jeweiligen Stoffstrom vorliegt. Je nach Einsatzstelle und verwendetem Rückgewinnungsverfahren beträgt der Wirkungsgrad etwa 50 % (Faulschlamm) bis 90 % (andere Einsatzstellen) (MONTAG et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2007a; PINNEKAMP et al., 2007b), so dass sich insgesamt die in Tabelle 4.1 angegebenen Rückgewinnungsgrade ergeben. Der geringe Wirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung bei der Einsatzstelle „Faulschlamm“ resultiert aus verfahrensbedingten Schwierigkeiten bei der Einstellung der exakten Dosiermenge von Komplexbildnern und Magnesiumfällmittel (PINNEKAMP et al., 2007b).

Um sowohl einen Überblick über den heutigen Stand der Phosphorelimination als auch über die örtlichen und betriebstechnischen Gegebenheiten der Kläranlagen für den Einsatz anderer Eliminationsverfahren zu erhalten, wurde vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen eine bundesweite Umfrage durchgeführt und ausgewertet. Da aufgrund der zur Verfügung stehenden Phosphorfracht eine Phosphorrückgewinnung erst bei Kläranlagen der Größenklasse 5 wirtschaftlich sinnvoll erscheint (PINNEKAMP et al., 2007a), wurden Fragebögen nur an die Betreiber dieser Kläranlagen versandt.

Im Jahr 2004 wurden in Deutschland 252 Kläranlagen der Größenklasse 5 mit einer Gesamtausbaugröße von 80.850.000 E betrieben (DESTATIS, 2006). Von den angesprochenen Kläranlagen beteiligten sich 182 mit einem ausgefüllten Fragebogen. Die Rücklaufquote betrug damit ca. 72 % und lässt eine verlässliche Ergebnisdarstellung bezüglich der bundesweit eingesetzten und möglichen Verfahren zur Phosphorelimination in Kläranlagen der Größenklasse 5 zu. Die erfassten 182 Kläranlagen haben eine Ausbaugröße von 61.064.220 E, was einem prozentualen Anteil an der Gesamtausbaugröße der Größenklasse 5 von ca. 75 % entspricht.

Gemäß den Angaben der Kläranlagenbetreiber kann auf 124 Kläranlagen (68 %) eine ausschließlich vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) im Hauptstrom betrieben werden (Tabelle 4.2). Diese 124 Kläranlagen besitzen eine Ausbaugröße von 38.053.370 E (62 % der erfassten Einwohnerwerte). Auf acht Kläranlagen besteht die Möglichkeit, eine Bio-P im Nebenstrom einzusetzen (4,4 % der Kläranlagen, 1.497.000 Mio. E). Fünf Kläranlagenbetreiber von diesen acht Anlagen gaben an, zusätzlich eine Bio-P im Hauptstrom betreiben zu können. Bei Berücksichtigung dieser Mehrfachnennungen resultieren 127 Kläranlagen (70 %) mit einer Ausbaugröße von 38.840.370 E (64 % der erfassten Einwohnerwerte), in denen eine ausschließlich biologische Phosphorelimination betrieben werden kann.

Tabelle 4.2: Anzahl und Ausbaugrößen der in der Umfrage erfassten Kläranlagen, in die eine Phosphorrückgewinnung integrierbar ist

Verfahren	Bio-P (Hauptstrom)	Bio-P (Nebenstrom)	Bio-P (gesamt)
Anzahl	124	8	127
Ausbaugröße [E]	38.053.370	1.497.000	38.840.370

In den Anlagenbetrieb dieser Kläranlagen können Verfahren zur Phosphorrückgewinnung mit geringerem Aufwand integriert werden als in Kläranlagen, die eine Metallsalzfällung verwenden. Die Hochrechnung auf die in der Umfrage nicht erfassten Einwohnerwerte ergibt 51.425.269 E, so dass der Kläranlagenbetrieb für etwa 64 % der Einwohnerwerte der Größenklasse 5 auf eine ausschließlich vermehrte biologische Phosphorelimination umgestellt werden kann.

4.2 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

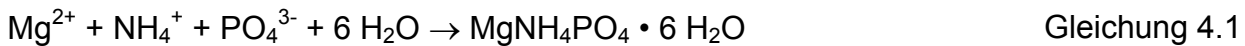
4.2.1 Einordnung und grundlegende Hinweise

Phosphorrückgewinnungsverfahren sind Techniken, mit denen Phosphor aus Sekundärrohstoffen als mineralisches Produkt rückgewonnen werden kann. Ziel ist es, dieses Produkt einer Verwertung direkt in der Landwirtschaft als Dünger, der Dünge(mittel)-industrie oder der Phosphorindustrie zuzuführen. Der Entwicklungsstand bzw. die Anwendungsreife der Verfahren ist sehr unterschiedlich. In den Kapiteln 4.2.2 bis 4.2.4 werden einige dieser Verfahren beschrieben und dabei in Abhängigkeit von der Bindungsform des Phosphors unterschieden in Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus

- der flüssigen Phase,
- Klärschlamm und
- Klärschlammasche.

Eine Gemeinsamkeit aller Einsatzstellen und Verfahren ist, dass einer der letzten Schritte die gezielte Überführung des gelösten Phosphates in eine nutzbare feste Form darstellt. Kristallisationsprozesse generieren hierbei ein reineres Produkt als Fällungsprozesse, bei denen ein höherer Anteil an Verunreinigungen, d. h. im Abwasser enthaltenen Schadstoffen, im Produkt zu verzeichnen ist. Auch wenn die erforderlichen Prozessparameter eingestellt wurden, ist im Kläranlagenbereich aufgrund der Abwasserzusammensetzung nicht immer von kontrolliert ablaufenden Kristallisationsvorgängen auszugehen. Häufig überlagern sich Kristallisations- und Fällungsreaktionen und es entstehen Mischprodukte.

Zur Ausfällung bzw. Kristallisation der gelösten Phosphate können hinsichtlich einer späteren Phosphorverwertung bzw. -verwendung insbesondere Magnesium-Verbindungen zum Einsatz kommen. Liegt außer Phosphat ebenfalls Ammonium in der flüssigen Phase vor, kann unter bestimmten Randbedingungen die Kristallisation von Magnesiumammoniumphosphat (MAP, mineralogisch als „Struvit“ bezeichnet) nach Gleichung 4.1 erfolgen.



Aus der Reaktionsgleichung ist zu erkennen, dass im MAP-Salz Magnesium (Mg^{2+}), Ammonium (NH_4^+) und Phosphat (PO_4^{3-}) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1:1 enthalten sind. Um dieses molare Gleichgewicht in einem wässrigen Medium zu erhalten, müssen in der Regel Phosphor und vor allem Magnesium zudosiert werden. Wird lediglich die Phosphorrückgewinnung (im Beisein von Ammonium) angestrebt, wird nur Magnesium bis zum Gleichgewicht mit Phosphat oder zur Verbesserung des Kristallisationsgrades leicht überstöchiometrisch zudosiert.

4.2.2 Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase

4.2.2.1 Vorbemerkungen

Für die Einsatzstellen „Kläranlagenablauf“ sowie „Schlammwasser“ sind verschiedene Verfahren bekannt, mit denen Phosphate aus der flüssigen Phase in einen festen Zustand überführt werden können, der eine anschließende Verwertung des Phosphatproduktes ermöglicht. In den folgenden Kapiteln werden einige verfahrenstechnische Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase vorgestellt. Weitere Verfahren, die derzeit keine Anwendung in der Praxis finden, wie beispielsweise die Magnetseparation (KRUMM, 1991; BRETT et al., 1997), werden hier nicht weiter erläutert.

4.2.2.2 Nachfällung

Die Phosphorrückgewinnung mittels chemischer Fällung läuft entsprechend der Verfahrensschritte der chemischen Phosphorelimination (Kapitel 3.4.2) ab. Eine Rückgewinnung von Phosphor ist lediglich bei Einsatz einer Nachfällung möglich, da nur an dieser Einsatzstelle der Phosphat-Fällschlamm separat vom biologischen Schlamm gewonnen werden kann. Bei Verwendung von Aluminium- oder Eisensalzen ist die Aufbereitung des Fällproduktes zu einem nutzbaren Phosphatprodukt aufwendig und kostenintensiv. Somit sollten als Fällmittel vornehmlich Magnesium-Verbindungen zum Einsatz kommen, die jedoch bislang kaum Verwendung in Kläranlagen finden.

4.2.2.3 Kristallisationsverfahren

Die Reaktoren der Kristallisationsanlagen sind im Anschluss an die biologische Stufe angeordnet und können im Haupt- oder Nebenstrom eingesetzt werden. Die Phosphate kristallisieren durch Chemikalieneinsatz aus und werden anschließend abgetrennt. Zum Einsatz kommen häufig Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und Calciumchlorid (CaCl_2), alternativ ist auch die Zugabe von Magnesiumoxid (MgO) bzw. Magnesiumchlorid (MgCl_2) möglich. Je nach Fällmittel entstehen so Calcium- bzw. Magnesiumphosphatverbindungen, abhängig von der Einsatzstelle wird ggf. Ammonium mit eingebunden. Zum Teil können diese Nährstoffe direkt in der Landwirtschaft als Düngemittel genutzt werden.

Insbesondere die Hauptstrom-Kristallisation (Bild 4.2) lässt sich als nachgeschaltete Stufe bei bestehenden kommunalen Kläranlagen ergänzen. Im Anschluss an die Kristallisation im Hauptstrom muss der pH-Wert des gereinigten Abwassers durch die Zudosierung von Säure auf Einleitbedingungen eingestellt werden, da der Ablauf der Kristallisation stark alkalisch ist und in dieser Qualität nicht direkt dem Vorfluter übergeben werden darf (BUER und MONTAG, 2003). Durch dieses Verfahren können maximal 45 % der Phosphorzulaufracht einer Kläranlage rückgewonnen werden (Kapitel 4.1).

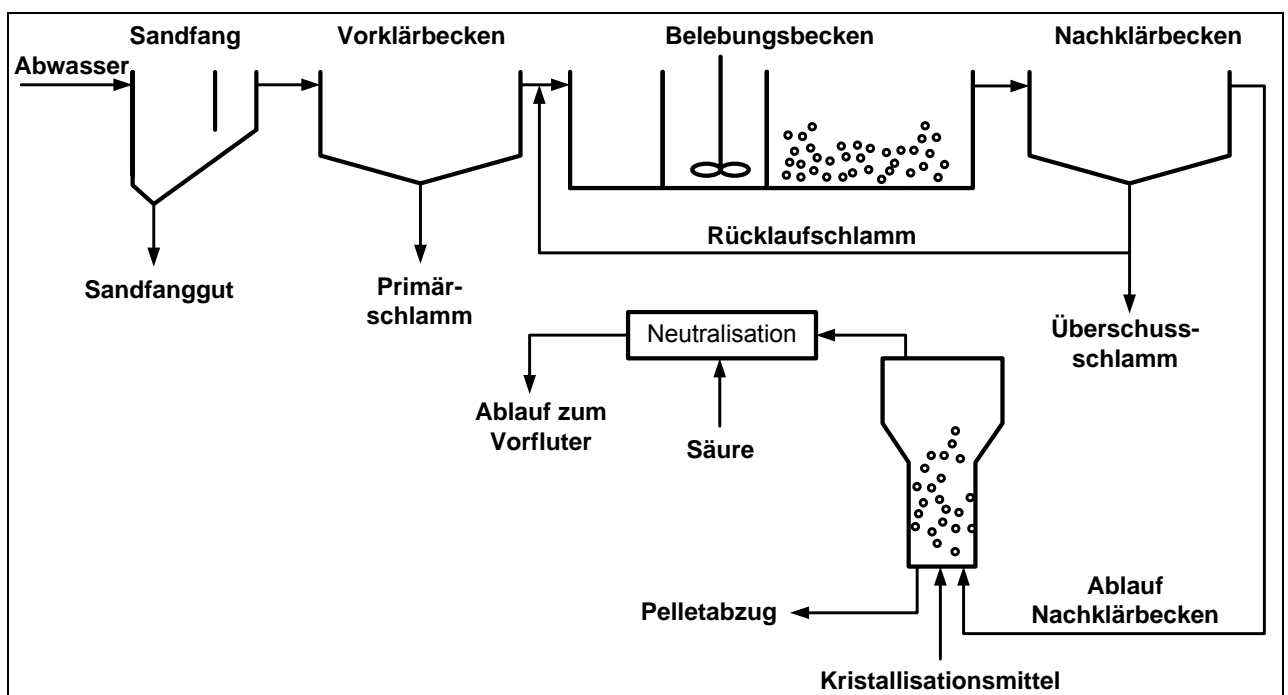


Bild 4.2: Verfahrensschema der Hauptstrom-Kristallisation

Der Einsatz der Nebenstrom-Kristallisation ist im Verbund mit einer vermehrten biologischen Phosphorelimination möglich. Ein Teil des phosphorreichen, belebten Schlammes aus der biologischen Reinigungsstufe (Überschussschlamm) wird in einem Absetzbecken und einem nachgeschalteten Kristallisator behandelt. Das Rückgewinnungspotential beträgt maximal 45 % des Phosphorzulaufs zur Kläranlage (Kapitel 4.1).

Ein bedeutender Nachteil der Kristallisationsverfahren ist die Gefahr der Krustenbildung in Rohren und Aggregaten, die bis zu deren vollständiger Verblockung führen kann. Hierdurch kann der Betriebsablauf der gesamten Kläranlage nachhaltig gestört werden bzw. dieser sogar zum Erliegen kommen. So berichtet z. B. HEINZMANN (2001) von massiven Betriebsproblemen infolge von MAP-Verkrustungen in den Zentratwasserleitungen der Kläranlage Berlin Waßmannsdorf, die eine vermehrte biologische Phosphorelimination einsetzt.

Verschiedene verfahrenstechnische Umsetzungen von Kristallisationsverfahren sind u. a. aus Australien, Großbritannien, Japan sowie den Niederlanden bekannt (BRETT et al., 1997; ANGEL, 1999; GIESEN, 1999). Dies sind beispielsweise:

- DHV-Crystalactor[®] (GIESEN, 1999; GIESEN und DE BOER, 2003),
- Kurita Festbett (BRETT et al., 1997; STRATFUL et al., 1999),
- CSIR Wirbelschichtreaktor (BRETT et al., 1997; STRATFUL et al., 1999),
- Unitika Phosnix (STRATFUL et al., 1999; UENO und FUJII, 2001),
- Sydney Water Board Reactor (BRETT et al., 1997).

In Bild 4.3 sind beispielhaft das Prinzip des Crystalactor[®] der Firma DHV Water BV und eine Ansicht der Anlage zur Nebenstromrückgewinnung von Phosphor in Geestmerambacht (230.000 E) dargestellt. Der Crystalactor[®] ist ein zylinderförmiger Wirbelschichtreaktor, der im unteren Teil mit einem Mineralstoffgemisch (z. B. Sand) als Aufwuchsmaterial für die Kristalle gefüllt ist. Das phosphathaltige Medium, dem zuvor als Fällmittel Calcium oder Magnesium zugesetzt wurde, durchströmt den Reaktor von unten nach oben. Dabei bilden sich auf dem Aufwuchsmaterial die Kristalle (z. B. Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Magnesiumammoniumphosphat, Kaliummagnesiumphosphat), die sich durch eine hohe Produktreinheit auszeichnen (GIESEN, 1999). Mit zunehmender Größe werden diese Partikel schwerer und sinken entgegen dem Aufstrom auf den Boden des Reaktors, wo sie in regelmäßigen Intervallen abgezogen werden. Die so entstehenden Pellets haben eine Größe von ca. 0,8 mm bis 1 mm und weisen nach einer Lufttrocknung einen sehr geringen Wasseranteil von 1 % bis 5 % auf (GIESEN et al., 2005). Die Pellets können je nach Zusammensetzung beispielsweise zur Produktion von Phosphorsäure, als Zwischenprodukt der Düngerherstellung oder als langsam wirkender Dünger verwendet werden. Der Anteil des Trägermaterials beträgt maximal 5 % der Gesamtmasse (GIESEN, 1999). Das Klarwasser wird im oberen Bereich des Reaktors abgezogen (Bild 4.3, links). Werden im Crystalactor[®] die Betriebs-einstellungen derart vorgenommen, dass als Produkt Calciumphosphat-Pellets entstehen, sind Ablaufwerte von unter 0,5 mg P/l möglich (GIESEN, 1999).



Bild 4.3: Prinzip des Crystalactor® und Ansicht der Reaktoren in Geestmerambacht (GIESEN und DE BOER, 2003)

Da sich Anfang der 1990er Jahre die Phosphorfrachten im Kläranlagenzulauf etwa halbiert hatten, waren Reaktoren zur Behandlung des Ablaufs der biologischen Stufe (Hauptstromverfahren) kommunaler Kläranlagen in den Niederlanden aus ökonomischer Sicht nicht mehr interessant und wurden, wie in Westerbork, abgeschaltet (GIESEN et al., 2005).

Dagegen stellt sich die Wirtschaftlichkeit des Crystalactor® im Nebenstrom positiver dar, wenn durch Rücklöseprozesse bis zu 80 mg P/l im Schlammwasser vorliegen (GIESEN, 1999). Dennoch betragen die Kosten für die Entfernung des Phosphors in der (überdimensionierten) Demonstrationsanlage auf der Kläranlage Geestmerambacht etwa 6 €/kg P, für hochkonzentrierte Ströme bei Industrieabwasser geben GIESEN und DE BOER (2003) 0,25 bis 3 €/kg P an, wobei nicht näher spezifiziert ist, um welche Industrieabwasser es sich handelt. Die bei der Industrieabwasserbehandlung entstehenden Kosten sind nicht zwangsläufig auf die Behandlung kommunaler Abwässer übertragbar.

4.2.2.4 RIM NUT-Ionenaustauscherverfahren

Von Anfang bis Mitte der 1980er Jahre wurde der RIM NUT- bzw. REM-NUT-Prozess als Verfahren zur Nährstoffelimination in Italien entwickelt (LIBERTI et al., 1986). Abwasser aus dem Ablauf der biologischen Stufe, in der keine gezielte Phosphorelimination durchgeführt wird, wird jeweils durch einen Kationen- und Anionentauscher geleitet. Im Kationentauscher werden Ammoniumionen mithilfe von natürlichen Zeolithen zurückgehalten. Im Anschluss erfolgt der Rückhalt von Phosphationen durch stark basische Austauscherharze. Um trotz der Regenerationsintervalle einen kontinuierlichen

Betrieb zu gewährleisten, ist der Prozess zweistraßig aufgebaut. Die Regenerierung der Ionentauscher erfolgt mit einer Natriumchloridlösung. (BRETT et al., 1997; LIBERTI et al., 2001; PETRUZZELLI, et al. 2002)

Die bei der Regenerierung der Ionentauscher anfallenden nährstoffhaltigen Spülwässer werden einer MAP-Kristallisationsstufe (Kapitel 4.2.1) zugeführt. In dieser wird der Mangel an Magnesium durch Zugabe von Magnesiumchlorid ausgeglichen. Ggf. wird ebenfalls Phosphorsäure zugesetzt, um ein optimales stöchiometrisches Verhältnis für eine vollständige Nährstoffentfernung mittels MAP-Kristallisation zu erhalten. Alternativ kann der im Abwasser naturgemäß gegenüber dem Phosphor überschüssig vorliegende Stickstoff in einer nachfolgenden Verfahrensstufe durch eine Strippung oder durch andere Verfahren entfernt werden. Durch Zugabe von Natronlauge wird der zur Bildung des MAP erforderliche pH-Wert von pH = 9,5 eingestellt. Ammonium wird zu über 90 % und Phosphat zu mehr als 95 % aus der flüssigen Phase in das Produkt eingebunden (BRETT et al., 1997). Abhängig von der Zusammensetzung des Abwassers ist auch die Entstehung von Kalium-Struvit möglich. (LIBERTI et al., 2001)

Das Kristallisationsprodukt enthält in der Trockensubstanz ca. 7 % hauptsächlich organische Verunreinigungen (LIBERTI et al., 2001) und besteht zu ca. 93 % aus MAP. Zur Entwässerung wird es direkt in Filtersäcke gepumpt. (BRETT et al., 1997)

Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass in den einzelnen Prozessstufen neben Ammonium und Phosphat auch organische Reststoffe zurückgehalten werden. Dies ruft Foulingprozesse hervor, die einen vollständigen Austausch des Trägermaterials in den Ionenaustauschern notwendig werden lassen können (BRETT et al., 1997).

Neben Laborversuchen wurden ebenfalls vollautomatische Pilotanlagen mit einem Durchsatz von 10 m³/h in Bari, Italien sowie in South Lyon, USA betrieben. Es konnten gute Wirkungsgrade erzielt werden mit Phosphor-Restgehalten im Kläranlagenablauf von etwa 0,5 mg P/l (BRETT et al., 1997). Auf der Basis der Pilotuntersuchungen scheint auch der großtechnische Einsatz möglich, wenngleich LIBERTI et al. (1986) keine Aussagen zum Personalbedarf, zu Wartungsaufwendungen und zur Zuverlässigkeit des Prozesses machen.

4.2.3 Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm

4.2.3.1 Vorbemerkungen

Um bei Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm bzw. Schlammwasser einen hohen Rückgewinnungsgrad zu erreichen, ist es notwendig, im Klärprozess möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden. Üblicherweise geschieht dies durch die chemische Phosphorelimination. Bei einigen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ist aber eine vorangestellte chemische Phosphorelimination dem Rückgewinnungsprozess hinderlich. Um dennoch möglichst viel Phosphor in den Klärschlamm einzubinden, sollten stattdessen Verfahren zur vermehrten biologischen Phosphorelimination (Kapitel 3.4.1) genutzt werden.

In jedem Fall muss im Rahmen einer Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm der chemisch und/oder biologisch gebundene Phosphor zunächst rückgelöst werden. Je nach Bindungsform (Kapitel 3.5) kommen hier unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Nach der Rücklösung gilt es, die Phosphate in eine pflanzenverfügbare oder industriell verwertbare Form zu überführen und von der flüssigen Phase abzutrennen. Die Verfahren, die am häufigsten in der Fachwelt diskutiert werden bzw. zumindest in Pilotanlagen bereits großtechnisch umgesetzt wurden, werden in den folgenden Kapiteln beschrieben. Weitere Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm werden nachfolgend ohne Anspruch auf Vollständigkeit genannt:

- Stuttgarter Verfahren (WEIDELNER et al., 2004; WEIDELNER et al., 2005; MAIER et al., 2005),
- Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm der Berliner Wasserbetriebe (HEINZMANN und ENGEL, 2005),
- Aqua Reci Prozess (STENDAHL und JÄFERSTRÖM, 2002; CORNEL und SCHAUM, 2003),
- CAMBI-Prozess (SIEVERS et al., 2005),
- Klärschlammbehandlung im Eisenbad (MOCKER und FAULSTICH, 2005),
- P-Roc-Verfahren (BERG, 2005; BERG und DONNERT, 2005).

4.2.3.2 Seaborne-Verfahren

Das Seaborne-Verfahren (Bild 4.4) ist ein Verfahren zur Aufbereitung verschiedener organischer Reststoffe. Es wurde vom Seaborne Environmental Research Laboratory entwickelt. Eine Pilotanlage zur Verfahrensentwicklung und -optimierung ist seit Februar 2000 in Owschlag, Schleswig-Holstein, in Betrieb.

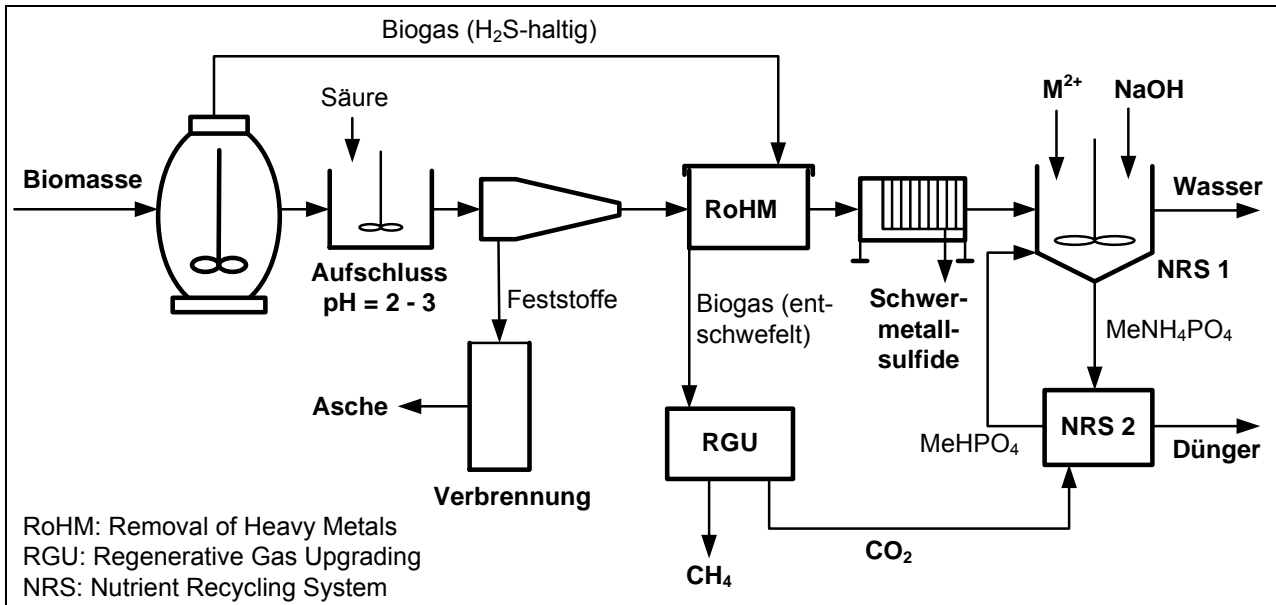


Bild 4.4: Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens

Der Prozess ermöglicht eine Rückgewinnung von Nährstoffen bei gleichzeitiger Ausschleusung der im Ausgangsstoff enthaltenen Schwermetalle aus dem Nährstoffkreislauf. Als Ausgangsstoff können neben Klärschlamm auch Co-Fermentate wie Wirtschaftsdünger und Abfälle aus landwirtschaftlichen Produktionsprozessen verwendet werden. Diese Stoffe werden vermischt und gemeinsam behandelt.

Das Verfahren besteht aus mehreren eng miteinander verbundenen Verfahrensstufen. In der Biogasanlage findet die anaerobe Schlammbehandlung statt, die das Biogas zur Energiegewinnung und -erzeugung bereitstellt. Das Biogas wird im RGU-Modul (Regenerative Gas Upgrading) aufbereitet und kann als Methan bereitgestellt werden. Darüber hinaus sind Module zur Schwermetallentfernung (RoHM = Removal of Heavy Metals) und Nährstoffrückgewinnung (NRS = Nutrient Recycling System) vorgesehen. Des Weiteren ist eine Verbrennungsanlage angeschlossen, in der die aus dem Gärrückstand abgetrennten Feststoffe entsorgt werden. Die Asche kann in den Aufbereitungsprozess zurückgeführt werden. (SCHULZ und SCHULTZE, 2001; SIMON, 2001; VESTERAGER, 2003)

Die Vergärung der Biomasse dient dem Abbau der Feststofffracht und der Energiegewinnung. Der in der ausgefaulten Biomasse gebundene Phosphor wird durch einen chemischen Aufschluss für eine Rückgewinnung verfügbar gemacht. Durch Säurezugabe wird der pH-Wert auf ca. pH = 2 bis pH = 3 abgesenkt und dadurch der Phosphor – aber auch die in der Biomassen enthaltenen Schwermetalle – in Lösung gebracht. Anschließend wird im RoHM-Modul in die flüssige Phase schwefelwasserstoffhaltiges Biogas aus der Fermentation eingedüst und der pH-Wert wieder angehoben, wodurch die Schwermetalle mit dem Schwefelwasserstoff reagieren, als Schwermetallsulfide ausfallen und mit einer Filterpresse abgetrennt werden können. Unterstützend kann externes Sulfat

zur Schwermetallfällung eingesetzt werden. (SCHULZ und SCHULTZE, 2001; VESTERAGER, 2003)

Im flüssigen Ablauf des RoHM-Moduls befinden sich ca. 86 % bis 96 % des Phosphors aus dem Zulauf des Moduls (VESTERAGER, 2003). Dieser wird der Nährstoffrückgewinnungsstufe zugeführt (NRS). In dieser werden durch Zugabe eines zweiwertigen Metalls (Me^{2+}) die Phosphate gezielt ausgefällt. In Frage kommen Calcium, Magnesium, Mangan oder Eisen. Bei Einsatz von Magnesium ist der Phosphor im entstehenden Produkt pflanzenverfügbar.

Mit dem Seaborne-Verfahren sollen ca. 80 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors rückgewonnen werden können (VESTERAGER, 2003). Außer dem Dünger (Ammoniakwasser und MeHPO_4) verbleiben am Ende des Prozesses Wasser, das sich weiter bis zur Vorfluterqualität reinigen lässt, elektrische und thermische Energie sowie abgetrennte Schwermetalle (SCHULZ und SCHULTZE, 2001). Die Schwermetalle können nach Aussage der Entwicklerfirma zu einem „großen Teil“ in industriellen Prozessen (Galvanisierung, Batterieherstellung) eingesetzt werden (SCHULZ und SCHULTZE, 2001).

Eine großtechnische Anlage mit einem Klärschlammumsatz von $110 \text{ m}^3/\text{d}$ wurde auf der Kläranlage Gifhorn in Niedersachsen errichtet und im Oktober 2007 in Betrieb genommen. Nach einer detaillierten Kostenanalyse während der Planungsphase entfiel bei dieser Umsetzung ein Teil der ursprünglichen Seaborne-Technologie. Dies betrifft zum einen die Anlagentechnik zur Biogasreinigung, und zum anderen sind in dieser Anlagenkonzeption durch den Verzicht auf die Kreislaufführung von MeHPO_4 die Produktionsmöglichkeiten von Dünger eingeschränkt (Bild 4.5). Die wichtigsten Bestandteile des Seaborne-Verfahrens wie die Schwermetallabtrennung und das Nährstoffrecycling bleiben erhalten. (MÜLLER, 2005)

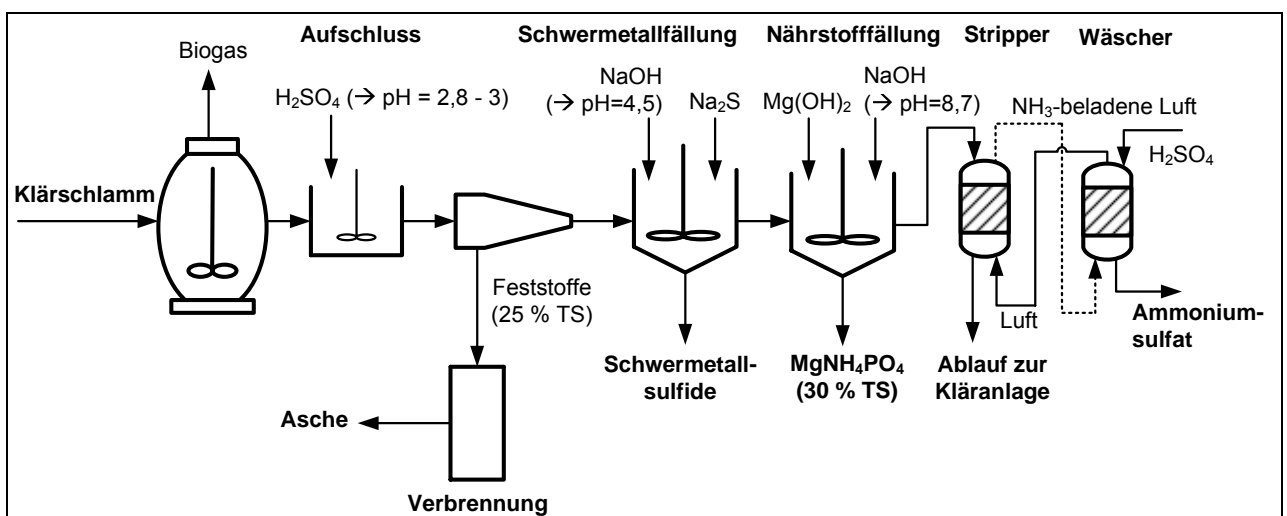


Bild 4.5: Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens in Gifhorn

Der Schwefelsäureaufschluss wird etwa bei $\text{pH} = 3$ durchgeführt. Bei niedrigeren pH -Werten erwies sich die anschließende Entwässerung aufgrund der weitgehenden Zerstörung der Schlammflocken als nicht handhabbar. Allerdings werden auf diese Weise lediglich 60 % bis 70 % des Phosphors aus dem Klärschlamm gelöst und stehen für eine Rückgewinnung zur Verfügung. Zu Betriebsbeginn Ende 2007 ist das MAP noch mit 30 % bis 35 % an organischen Bestandteilen verunreinigt. Anstelle der MeHPO_4 -Kreislaufführung ist der MAP-Kristallisation, die bei $\text{pH} = 8,7$ durchgeführt wird, eine Ammoniakstrippung nachgeschaltet, um überschüssigen Stickstoff aus dem Prozesswasser zu eliminieren und als weiteres Produkt Ammoniumsulfat zu gewinnen. Der Stripper reduziert die Stickstoffkonzentration auf $< 50 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$. (BAYERLE, 2007)

Auch nach der Beschränkung auf die entscheidenden Verfahrensstufen ist das Verfahren mit seinen zahlreichen Prozessschritten möglicherweise zu kompliziert für einen Praxisbetrieb mit Klärwerkspersonal. Derzeit wird das modifizierte Seaborne-Verfahren umfangreich von den Hochschulen Braunschweig und Hannover unter Koordination der PFI Planungsgemeinschaft GbR, Hannover wissenschaftlich begleitet (GÜNTHER et al., 2007).

Auf Basis der Owschlager Pilotanlage und der ersten großtechnischen Umsetzung in Gifhorn können noch keine belastbaren und übertragbaren Angaben zu den Kosten des Verfahrens gemacht werden. Nach Aussagen des Seaborne-Geschäftsführers und Verfahrensentwicklers können die Kosten durch Einnahmen für angenommene Substrate und den Einnahmen aus Verkäufen der Nährstoffe und der erzeugten überschüssigen Energie gedeckt werden (SIMON, 2001). Dies muss sicherlich standortspezifisch erörtert und kalkuliert werden.

4.2.3.3 Phostrip-Verfahren

Das Phostrip-Verfahren ist in erster Linie eine Variante der biologischen Phosphorelimination im Nebenstrom (Kapitel 3.4.1). Es ermöglicht allerdings durch chemische Fällung eine integrierte Phosphorrückgewinnung, weshalb der Prozess häufig den Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm zugeordnet wird. In Bild 4.6 ist das Verfahrensschema des Phostrip-Prozesses dargestellt.

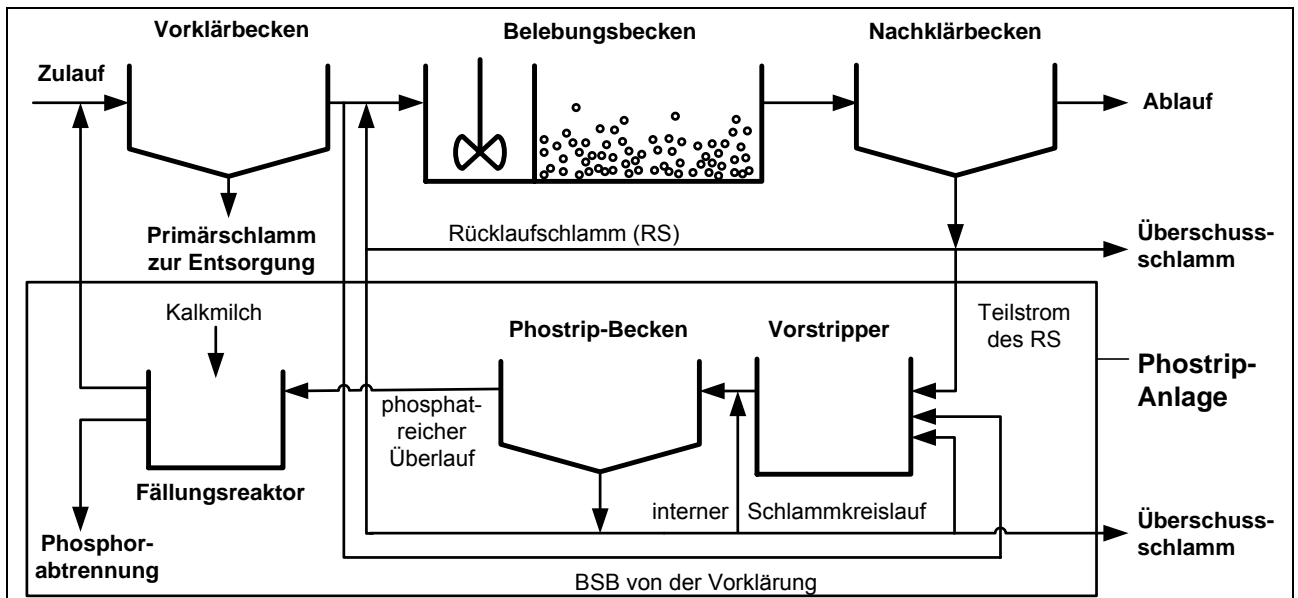


Bild 4.6: Verfahrensschema des Phostrip-Verfahrens (BARTL und ELSTER, 1992, verändert)

Die Phostrip-Verfahrenstechnik besteht im Wesentlichen aus einem Vorstripper, dem Phostrip-Becken und einem Fällungsreaktor. In den Vorstripper wird ein Teilstrom des Rücklaufschlammes zusammen mit vorgeklärtem Abwasser geleitet. Das noch im Schlammwasser enthaltene Nitrat wird denitrifiziert, und es entstehen organische Säuren, die im nachfolgenden Phostrip-Becken die Rücklösung des Phosphats beschleunigen. Im Phostrip-Becken geben die Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen über ihren Zellstoffwechsel die gespeicherten Phosphatreserven wieder ab, und der an Phosphat verarmte Schlamm sedimentiert. Ein Teil des Schlammes wird zurück ins Belebungsbecken geleitet, wo er wiederum Phosphat aufnehmen kann (Nebenstrom Bio-P). Der phosphatreiche Überlauf des Phostrip-Beckens wird dem Fällungsreaktor zugeführt. Die in die Wasserphase des abgesetzten Schlammes rückgelösten Phosphate gelangen durch den internen Schlammkreislauf in den Klarwasserteil des Phostrip-Beckens. Dadurch wird eine zu hohe Rückführung der gelösten Phosphate in die biologische Stufe der Kläranlage vermieden. Im Fällungsreaktor wird Phosphat bei pH-Werten zwischen $\text{pH} = 8,8$ und $\text{pH} = 9,2$ mit Kalkmilch als Calciumphosphat gefällt und anschließend abgeschieden. (FOCON, 1991; BARTL und ELSTER, 1992)

Das Fällprodukt enthält ca. 14 % bis 18 % P_{ges} in der Trockenmasse und ist frei von Stör- und Fremdstoffen (BARTL und ELSTER, 1992). Das Rückgewinnungspotential wird mit ca. 30 % der im Kläranlagenzulauf enthaltenen Phosphate angegeben (KASCHKA, 2003). Der Klarwasserüberstand der Fällung wird in den Zulauf der Kläranlage zurückgeleitet. Wird der phosphatreiche Überlauf eines solchen Rücklösevorganges in einem Crystalactor[®] behandelt, so erfüllen die Maximalgehalte an Kupfer, Eisen und Zink sowie der Mindestgehalt an Phosphor im Produkt die Prozess-Anforderungen der

Elementarphosphorindustrie (Firma Thermphos International, Vlissingen, Niederlande) (KLAPWIJK und RULKENS, 2001).

Aufgrund der Absatzschwierigkeiten für geringe Mengen an recyceltem Phosphor ist das Phostrip-Verfahren nur für große Kläranlagen interessant, in denen größere Phosphatschlamm-mengen anfallen. In Kombination mit einer Aktivfiltration bietet sich das Konzept auch für Kläranlagen kleinerer und mittlerer Größe an (KASCHKA, 2003; BERG, 2005; KASCHKA et al., 2005). Der Stripperüberlauf wird bei dieser Modifikation über einen Aktivfilter geleitet, der mit Calcit oder Tobermorit als Filtermaterial gefüllt ist. An der Oberfläche des Filtermaterials kristallisiert das Phosphat aus. Der Stripperüberlauf muss vor Beschickung des Filters einer mechanischen Vorreinigung unterzogen werden, damit auf die Rückspülung des Filters verzichtet werden kann. Das Filtermaterial ist nach einer Standzeit von 6 bis 12 Monaten vollständig mit Phosphat beladen, wird ausgetauscht und steht als Rohstoff für die phosphorverarbeitende Industrie zur Verfügung. Das Endprodukt (P-Gehalt $\geq 10\%$) erfüllt weitestgehend die chemischen und mineralogischen Anforderungen der Phosphorindustrie an Rohphosphate (BERG, 2005). Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass keine weiteren Fällungschemikalien nötig sind.

Verschiedene betriebstechnische Schwierigkeiten führten dazu, dass die beiden Darmstädter Phostrip-Anlagen stillgelegt wurden und in Deutschland keine Phostrip-Anlage mehr betrieben wird (CORNEL, 2002). Weltweit befanden sich mehr als 20 Phostrip-Anlagen in Betrieb (DONNERT et al., 1998). Von den 14 in den USA installierten Anlagen wurden im Jahr 2002 noch fünf genutzt (KASCHKA, 2003). 2006 wurden mindestens noch die Anlagen in Tahoe Truckee (PARKER, 2006) und Lansdale (SHINSKIE, 2006) betrieben.

4.2.3.4 KREPRO-Prozess (Thermische Hydrolyse) und KEMICOND-Verfahren

Zur thermischen Hydrolyse von Klärschlamm sind verschiedene Verfahren bekannt. An dieser Stelle wird stellvertretend der KREPRO-Prozess (Bild 4.7) beschrieben, der auf der Kläranlage in Helsingborg (Schweden) über mehrere Jahre im Pilotbetrieb untersucht wurde (CORNEL und SCHAUM, 2003).

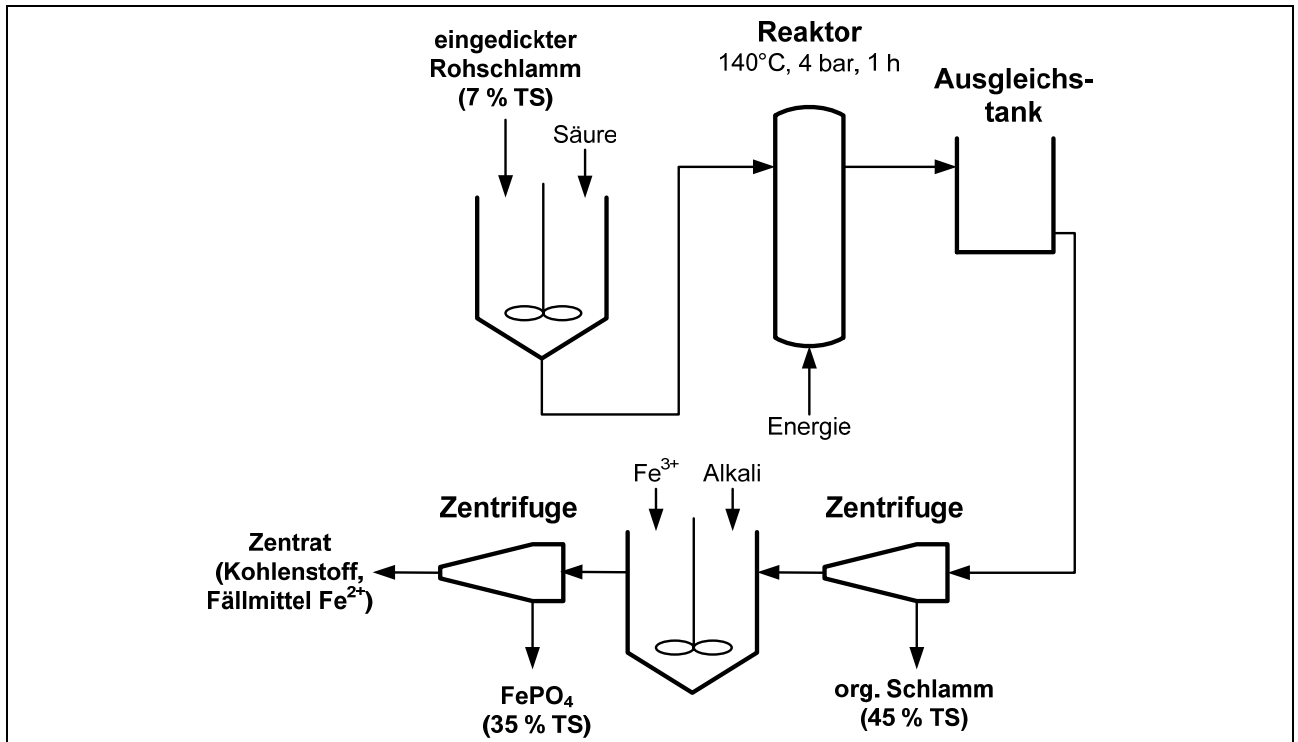


Bild 4.7: Verfahrensschema des KREPRO-Prozesses (KARLSSON, 2001, verändert)

Zu Beginn des Prozesses werden die Schlamminhaltsstoffe in einer Zentrifuge durch Entwässerung aufkonzentriert. Das abgeschiedene Trübwasser wird zur Kläranlage zurückgeleitet.

Mit Schwefelsäure wird anschließend der pH-Wert auf $\text{pH} = 1,5$ eingestellt. Hierdurch werden die im Schlamm enthaltenen Feststoffe aufgeschlossen und der weiteren Behandlung zugänglich gemacht. Anschließend wird der Schlamm über eine Zeitspanne von bis zu einer Stunde bei ca. 140°C erhitzt und bei 4 bar hydrolysiert (KARLSSON, 2001; KREPRO, 2002).

Die ungelöste Fraktion wird in einer weiteren Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifuge auf 45 % Trockensubstanz entwässert und abgetrennt (KREPRO, 2002). Im Zentrat befinden sich der gelöste Phosphor, die gelösten Schwermetalle und alle weiteren in Lösung gegangenen Metalle, beispielsweise die ursprünglich im Abwasserreinigungsprozess als Fällmittel verwendeten Eisensalze. Die hauptsächlich organischen Feststoffe enthalten nur wenige ungelöste anorganische Feinststoffe und können kompostiert werden (RECKTENWALD, 2002).

Im letzten Schritt werden die Wertstoffe aus der flüssigen Phase rückgewonnen. In einem Mischbehälter wird Eisen als Fällmittel sowie Alkali zur pH-Wert-Anpassung eingesetzt und die entstehenden Eisenphosphate in einer Zentrifuge abgetrennt (35 % TS, RECKTENWALD, 2002). Dieses Produkt kann wegen des hohen Eisengehalts allerdings keine Verwendung in der elektrothermischen Phosphorindustrie

(Thermphos International) finden. Etwa 75 % des Phosphors aus dem Klärschlamm können auf diese Weise rückgewonnen werden (RECKTENWALD, 2002). Nach einer weiteren pH-Wert-Anhebung fallen die Schwermetalle aus und werden separat abgezogen. Die flüssige Phase enthält gelösten organischen Kohlenstoff und gelöste Fällmittel, die ebenfalls wieder verwendet werden können. Auf Grund des hohen Kohlenstoffgehalts ist die flüssige Phase als Kohlenstoffquelle im Belebungsbecken von Kläranlagen einsetzbar. Jedoch ist anzumerken, dass sich in der flüssigen Phase auch der größte Teil der Schwermetallfracht befindet. (HAHN, 1997; KREPRO, 2002; RECKTENWALD, 2002)

Nach RECKTENWALD (2002) kann das Eisenphosphat auf den sauren schwedischen Böden zu Düngezwecken verwendet werden. Untersuchungen zur Düngewirkung von Eisenphosphat aus Klärschlämmen belegen jedoch eine schlechte Pflanzenverfügbarkeit des Eisenphosphates (RÖMER und SAMIE, 2002; RÖMER, 2003).

Die geplante Realisierung einer großtechnischen Anlage in Malmö ist bis heute nicht erfolgt und für die Zukunft fraglich (HULTMAN et al., 2003). Nach Aussagen der Entwickler war das Verfahren zu kostenintensiv, so dass mit dem Kemicond-Verfahren eine Modifikation entwickelt wurde (KREPRO, 2005).

Das nassoxidative Kemicond-Verfahren weist gegenüber dem KREPRO-Prozesses einen weiter verbesserten Entwässerungsgrad des Schlammes auf. Aufgrund der Energieintensität entfiel die thermische Schlammhydrolyse. Zunächst wird der gefaulte Klärschlamm durch Schwefelsäurezugabe auf einen pH-Wert von $\text{pH} = 4$ eingestellt. Dies führt zu einem Aufschluss der Eisenphosphate und Metallhydroxide. Anschließend erfolgt durch Zudosierung eines Oxidationsmittels (z. B. H_2O_2) die Einleitung der Oxidations- und Fällungsreaktionen. Zweiwertiges Eisen wird oxidiert und als Eisenhydroxid ausgefällt, weiterhin werden organische Gelstrukturen aufgelöst und gebundenes Wasser freigesetzt. (KEMICOND, 2005)

Die Konditionierung mit organischen Flockungsmitteln stellt den letzten Verfahrensschritt dar und ermöglicht eine Entwässerung bis zu sehr hohen Trockensubstanzgehalten (KEMICOND, 2005). Das Kemicond-Verfahren wird auf der Kläranlage Käppala (Schweden) seit Herbst 2005 großtechnisch getestet, nachdem erste Pilotversuche zufriedenstellend verlaufen sind (BENDLER, 2004). Die Möglichkeit der Integration einer Wertstoffrückgewinnung in dieses Verfahren wird noch erforscht.

4.2.3.5 Kurita- und Unitika-Phosnix-Verfahren

In Japan werden derzeit zwei großtechnische Anlagen betrieben, die eine MAP-Kristallisation aus Schlammwasser durchführen: Die von der Firma Kurita errichtete Anlage auf der Kläranlage in Fukuota mit sechs Einheiten à 170 m³/d (7 m hoch, 20 cm Durchmesser in der Kristallisationszone, 60 cm Durchmesser in der Trennzone) wurde im Juli 1997 in Betrieb genommen. Seit 1998 werden in Shinji zwei Reaktoren der Firma Unitika mit einem Durchsatz von 500 m³/d (9 m hoch, 1,43 m Durchmesser in der Kristallisationszone, 3,6 m Durchmesser in der Trennzone) sowie 150 m³/d (5,5 m hoch, 0,96 m Durchmesser in der Kristallisationszone, 2,6 m Durchmesser in der Trennzone) betrieben. Im September 2000 wurde die Anlage um einen dritten Reaktor mit ebenfalls 500 m³/d Behandlungskapazität erweitert. (UENO, 2004)

Die Kläranlage in Fukuota wird mit einer rein biologischen Phosphorelimination betrieben. Nach der Faulschlammwässerung wird das Schlammwasser (durchschnittlich 120 mg PO₄-P/l bzw. ca. 122 kg P/d) in einen Kristallisationsreaktor geleitet, der im Aufstrom betrieben wird. Die Anpassung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe von Natronlauge, als Magnesiumquelle wird Magnesiumchlorid eingesetzt. In der Kristallisationszone soll das Kristallwachstum durch Belüftung beschleunigt werden. Die MAP-Kristalle sinken im Reaktor nach unten, werden im Bodenbereich abgezogen und gelangen zur Entwässerung bzw. Wirbelschicht-Trocknung. Sie werden in Düngerefabriken als Rohstoff zur Düngerherstellung eingesetzt. Das nährstoffarme Wasser wird in der Trennzone im oberen Bereich des Reaktors abgezogen und zur Kläranlage zurückgeleitet, wo insbesondere der restliche Stickstoff aus dem Schlammwasser entfernt wird. (UENO, 2004)

Auf der Kläranlage in Shinji wird eine vermehrte biologische Phosphorelimination durchgeführt, die in Verbindung mit der MAP-Kristallisationseinheit im Nebenstrom in der Lage ist, die geforderten Einleitbedingungen zu erfüllen. Das Filtrat der Faulschlammwässerung (ca. 117 mg PO₄-P/l bzw. ca. 135 kg P/d) gelangt kontinuierlich in die aufwärts durchströmten MAP-Kristallisationsreaktoren. Magnesiumhydroxid wird als Kristallisationsmittel und Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung auf pH = 8,2 bis 8,8 zugegeben. Die Durchmischung im Reaktor wird durch Luftzufuhr gewährleistet. Der erzielte durchschnittliche Phosphatkristallisationsgrad beträgt ca. 90 %. Etwa alle zehn Tage werden MAP-Kristalle am Reaktorboden abgezogen und klassiert. Die großen Kristalle werden aus dem Prozess ausgeschleust und vor dem Verkauf an Düngerehersteller bis zu einem Trockensubstanzgehalt von 90 % getrocknet, wohingegen die kleineren Kristalle als Trägermaterial in den Reaktor zurückgeführt werden. Die Abnehmer des Produktes mischen das MAP mit anderen Düngern und stellen so die gewünschten Nährstoffverhältnisse ein. (UENO und FUJII, 2001)

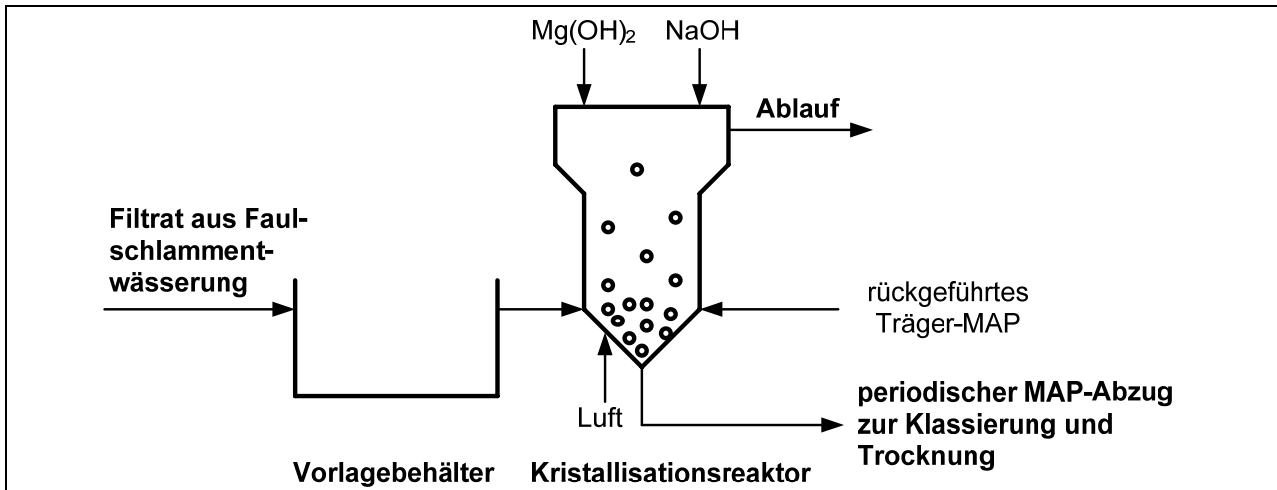


Bild 4.8: Phosnix-Verfahrensschema der Fa. Unitika auf der Kläranlage in Shinji (UENO und FUJII, 2001, verändert)

4.2.3.6 Ostara-MAP-Kristallisationsanlage

In Edmonton, Kanada, wurde von der Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc., einem spin-off der University of British Columbia, auf der Bio-P-Kläranlage Edmonton Goldbar eine großtechnische Demonstrationsanlage mit einem Schwebebettreaktor zur MAP-Kristallisation errichtet und über sechs Monate betrieben (BRITTON et al., 2007).

In dem aufwärts durchströmten Reaktor (Bild 4.9) werden Natronlauge zur pH-Wert-Einstellung und Magnesiumchlorid als Fällmittel zugegeben. Die im oberen Reaktorbereich gebildeten MAP-Kristalle sinken infolge der Querschnittserweiterung des Reaktors bzw. der Strömungsverlangsamung ab und dienen im unteren Reaktorbereich als Pellet-Keime, so dass keine externen Trägermaterialien wie z. B. Sand zugegeben werden müssen. Nach Erkenntnissen der Verfahrensentwickler aus dem Betrieb verschiedener Versuchsanlagen führen dieses Prinzip sowie ein patentiertes Einmischsystem für Chemikalien und Überstandswasser am Reaktorboden zu MAP-Kristallen mit einer Reinheit von mehr als 97 %. Die am Reaktorboden abgezogenen MAP-Pellets haben einen Durchmesser von bis zu 6 mm. (ESEMAG, 2006; N. N., 2006)

Bis zu 500 m³/d Überstandswasser aus Schlammteichen können mit dem Ziel einer 75 %igen Rückgewinnung von Phosphat in dem Pilotreaktor behandelt werden. Durch den Bau weiterer fünf Reaktoren und den Ausbau der Kapazität auf insgesamt 3.000 m³/d könnte das gesamte Schlammwasser der Kläranlage behandelt werden. Hierdurch ließen sich jährlich 1.000 bis 1.200 Mg MAP rückgewinnen. (ESEMAG, 2006; N. N., 2006; BRITTON et al., 2007)

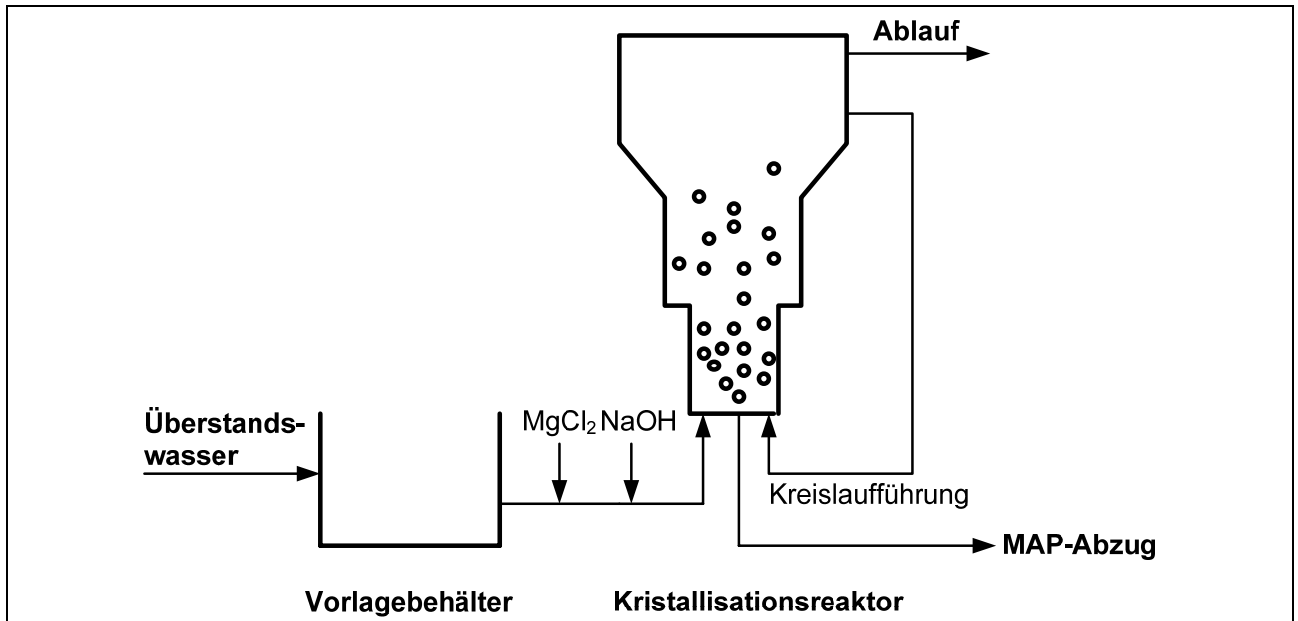


Bild 4.9: Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage in Edmonton (ESEMAG, 2006, verändert)

4.2.4 Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche

4.2.4.1 Vorbemerkungen

Durch den Verbrennungsprozess werden im Klärschlamm enthaltene Keime, geruchsverursachende Stoffe, organische Schadstoffe und endokrine Substanzen weitestgehend zerstört und sind in den Klärschlammaschen nicht nachweisbar. Phosphor verbleibt vollständig als Rückstand in der Asche, die zwischen 1,5 % und 10 % Phosphor enthält. Der Median untersuchter Klärschlammaschen beträgt 6,2 % P (WIEBUSCH und SEYFRIED, 1998). Dies deckt sich sehr gut mit der in Kapitel 3.3 vorgenommenen Bilanzierung, die einen P-Gehalt von 6,4 % in der Asche ergibt, zumal die Phosphorfracht im Kläranlagenzulauf seit 1998 wieder leicht gestiegen ist. Das in der Verbrennung entstehende Produkt ist gut transportier- und lagerbar.

Die Schwermetalle Pb, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni und Zn liegen in der Regel nur als Spurenkomponenten in der Asche vor. Dennoch kann es zu Überschreitungen dieser Elemente bezüglich der in der Düngemittelverordnung festgesetzten Grenzwerte kommen, so dass eine direkte Verwendung der Klärschlammasche als Dünger in der Landwirtschaft unrechtmäßig würde und eine weitere Behandlung der Asche erforderlich wird (KLEY et al., 2005). Außerdem ist im Boden die Verfügbarkeit des Phosphors, der in der Asche hauptsächlich als Apatit vorliegt, ohne weitere Behandlung für eine Nährstoffversorgung der Pflanzen nicht ausreichend (ROSYADI, 2004).

Zu beachten ist, dass hinsichtlich einer späteren Phosphorrückgewinnung aus der Asche nur die Monoverbrennung von Klärschlamm ein sinnvoller Ansatz ist. Wird der Klärschlamm in Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken oder Kohlekraftwerken mit-

verbrannt, ist der Phosphorgehalt in den jeweiligen Verbrennungsrückständen so niedrig, dass eine Rückgewinnung nicht sinnvoll ist. In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten derzeit bekannten Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmasche vorgestellt.

4.2.4.2 BioCon-Verfahren

Beim von der dänischen Firma PM Energie entwickelten BioCon-Verfahren (Bild 4.10) wird nach der Klärschlamm-trocknung und -verbrennung die Asche mechanisch aufgeschlossen und in ein Schwefelsäurebad gegeben. Phosphor und die meisten Metalle gehen hier in Lösung. Anschließend wird die Lösung über mehrere Ionenaustauscher geführt. In dieser Verfahrensstufe wird zunächst Eisenchlorid (FeCl_3), nachfolgend Kaliumhydrogensulfat (KHSO_4) und schließlich Phosphorsäure (H_3PO_4) gewonnen. Schwermetalle werden in einem kleinen Stoffstrom („Reststoffschlamm“) separiert und können entsorgt werden. (HULTMAN et al., 2001)

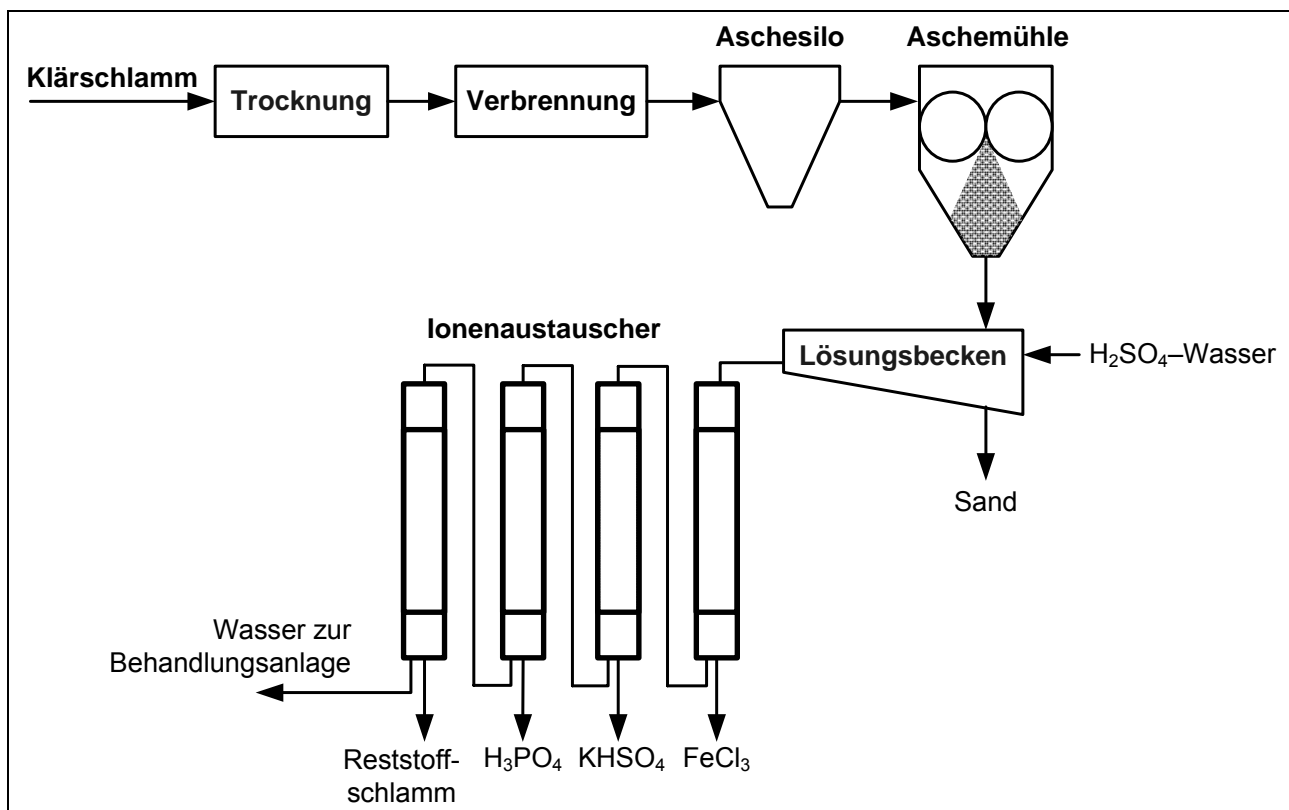


Bild 4.10: Verfahrensschema des BioCon-Verfahrens (HULTMAN et al., 2001, verändert)

Der Einsatz der Eisen- bzw. Aluminiumfällmittel zur Phosphorelimination in der Kläranlage sollte auf das erforderliche Minimum reduziert werden, da der Chemikalienbedarf für das BioCon-Verfahren linear mit dem Metallgehalt des Schlammes bzw. der Asche steigt (HULTMAN et al., 2001). Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab auf einer

Kläranlage bei Aalborg (Dänemark) erprobt (ATV-DVWK, 2003). Die Installation einer großtechnischen Anlage in Verbindung mit der Schlammverbrennungsanlage in Falun (Schweden) wurde vor einigen Jahren diskutiert, aber nicht umgesetzt (HULTMAN et al., 2003; STARK, 2004).

4.2.4.3 SEPHOS-Verfahren

Mit dem SEPHOS (Sequential Precipitation of Phosphorus)-Verfahren (Bild 4.11) erfolgt die Phosphorrückgewinnung als Aluminium- bzw. Calciumphosphat. Das Verfahren wurde im Labormaßstab erforscht und ermöglicht eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen, die von Kläranlagen mit Eisen- oder Aluminiumsalzfällung stammen.

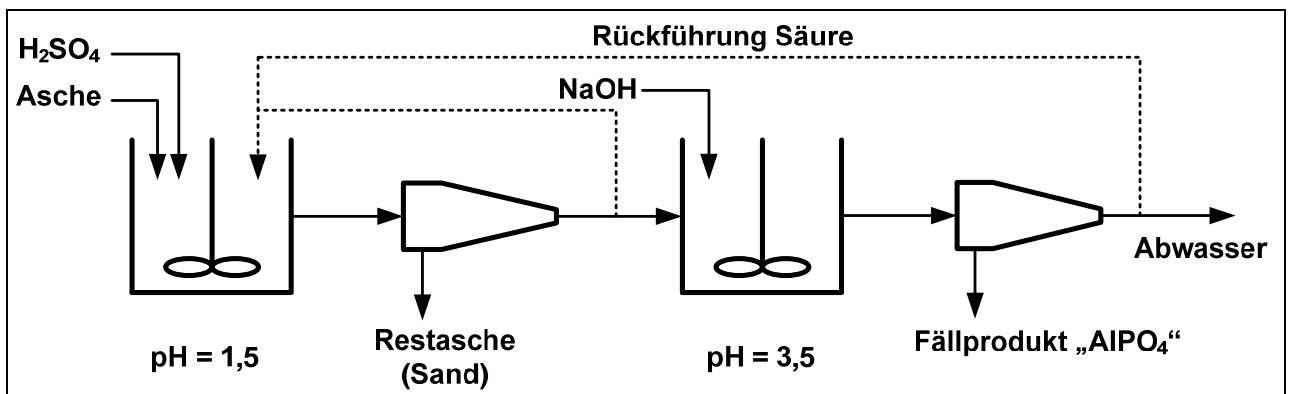


Bild 4.11: Verfahrensschema des SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Die Klärschlammasche wird mit Schwefelsäure versetzt bis der pH-Wert auf $pH < 1,5$ abgesenkt ist. Der Phosphor wird auf diese Weise nahezu vollständig rückgelöst. Der Einsatz von Salz- oder Salpetersäure als Elutionsmittel erzielt hier geringere Rücklösegrade. Auch die in der Asche gebundenen (Schwer-)Metalle gehen zu einem großen Teil in Lösung. In einem nächsten Schritt erfolgt die Abtrennung der flüssigen von der festen Phase. Das Filtrat wird stufenweise mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. $pH = 3$ bis $pH = 4$ angehoben und so Aluminiumphosphat ausgefällt. Dieses wird von der flüssigen Phase getrennt und abgezogen. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Der Phosphorgehalt des Fällprodukts beträgt etwa 12 % P. Die Schwermetallbelastung des Produktes ist wesentlich geringer als die von Klärschlammasche, es wurde eine Abreicherung von 70 % bis 90 % erreicht. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Eine Weiterentwicklung des Verfahrens bzw. eine zusätzliche Aufbereitung des produzierten Aluminiumphosphates ermöglicht die Erzeugung von Calciumphosphat (Bild 4.12).

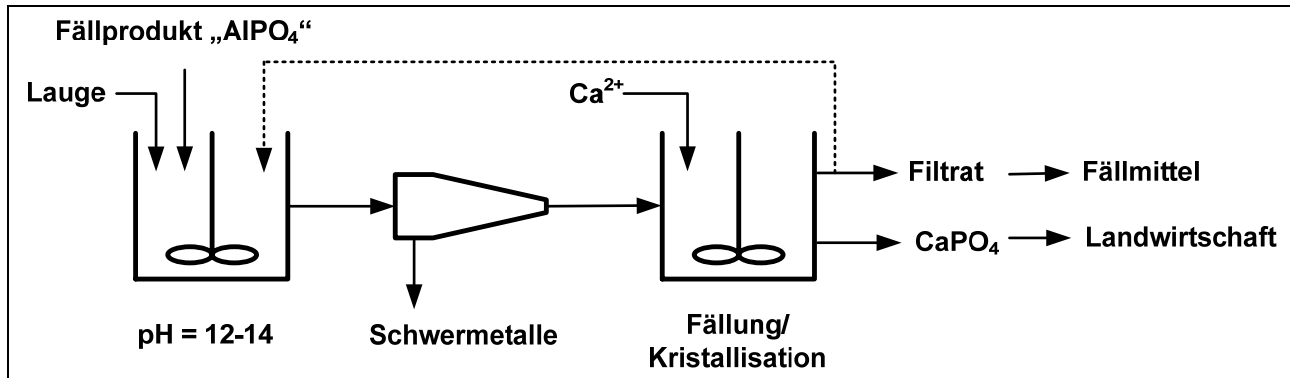


Bild 4.12: Verfahrensschema des erweiterten SEPHOS-Verfahrens (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Das Fällprodukt (AlPO_4) wird hierzu mit einem alkalischen Elutionsmittel bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 12$ bis $\text{pH} = 14$ gelaugt, so dass Aluminium und Phosphor in Lösung gehen. Die Schwermetalle werden unter diesen Bedingungen nicht rückgelöst und verbleiben im Fällschlammrest. Das Schlamm-Wasser-Gemisch wird zentrifugiert und die Schwermetalle somit abgetrennt. Dem Zentrat wird Calcium zudosiert, so dass Calciumphosphat ausfällt. Das Aluminium verbleibt in der Lösung, die als Fällmittel in der Abwasserbehandlung eingesetzt werden kann. (CORNEL und SCHAUM, 2005)

Ob das erzeugte Calciumphosphat direkt landwirtschaftlich verwertet werden kann, ist umstritten. Gefällte Calciumphosphate ähneln in ihrer ackerbaulichen Effizienz den nicht sonderlich gut pflanzenverfügbaren Rohphosphaten und nicht dem wasserlöslichen Monocalciumphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) (RÖMER, 2006).

4.2.4.4 Verfahren zu thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen im EU-Projekt SUSAN

Ein Verfahren zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern befindet sich derzeit im Entwicklungsstadium. Erste erfolgreiche Untersuchungen wurden dazu von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in einem UFOPLAN-Projekt durchgeführt. Die Weiterentwicklung des Verfahrens erfolgt durch ein internationales Projektteam im EU-Projekt SUSAN (Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery) von November 2005 bis Oktober 2008 (ADAM et al., 2007).

Die thermische Behandlung von Klärschlammaschen zielt darauf ab, die Schwermetalle durch Verdampfung aus der Asche zu entfernen, da erhöhte Schwermetallgehalte eine direkte Verwendung der Aschen in der Landwirtschaft verhindern. Ein weiteres Ziel ist es, die Phosphate in eine pflanzenverfügbare Form zu überführen. In Bild 4.13 ist das Prinzip der thermochemischen Behandlung dargestellt. (KLEY et al., 2005)

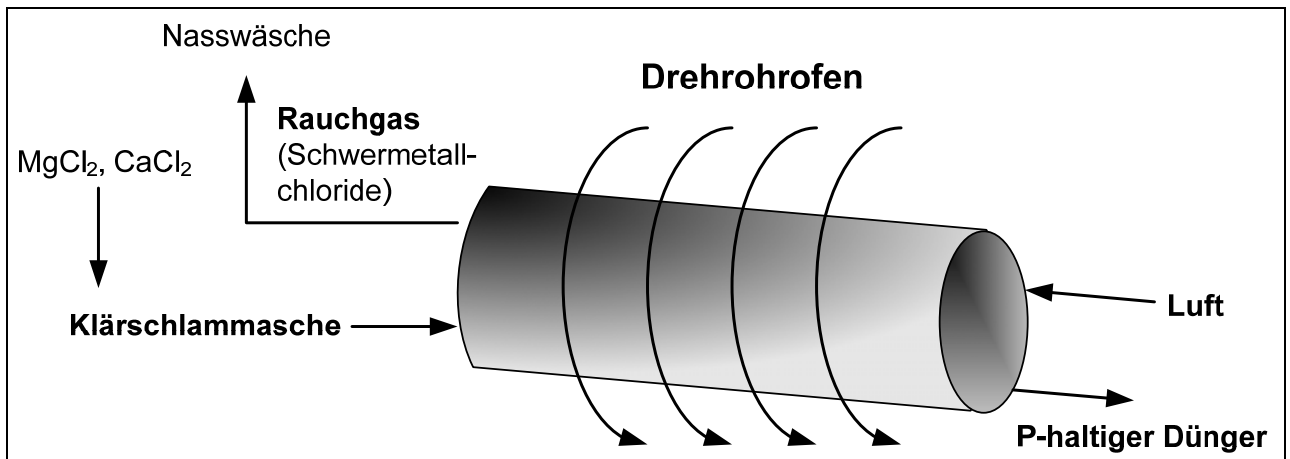


Bild 4.13: Verfahrensschema zur thermochemischen Behandlung von Klärschlammasche (ADAM et al., 2007, verändert)

Zunächst wird die phosphathaltige Klärschlammasche mit Calciumchlorid ($CaCl_2$) und/oder Magnesiumchlorid ($MgCl_2$) versetzt. Diese werden in destilliertem Wasser gelöst, mit der Asche vermischt und so ein Wassergehalt im Ausgangsstoff von ca. 30 % eingestellt. Das Gemisch wird anschließend der thermischen Behandlung zugeführt. In geschlossenen Systemen wie z. B. Drehrohrföfen werden bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1.000 °C die Schwermetalle in die entsprechenden Chloride überführt und verdampft. Das mit Schwermetallchloriden angereicherte Abgas wird ausgeschleust und die Schadstoffe über einen Nasswäscher abgetrennt und entsorgt. (KLEY et al., 2005; ADAM et al., 2007)

Eine weitgehende Entfrachtung der Asche von den Schwermetallen Pb, Cd, Cu und Zn von > 90 %, von Mo > 80 % und von Sn > 70 % ist durch das Verfahren möglich. Eine Chlorzugabe von 50 bis 100 g Cl/kg Asche ist bei ca. 1.000 °C Behandlungstemperatur notwendig, um im Produkt die Schwermetallgrenzwerte der Düngeverordnung einzuhalten. (ADAM et al., 2007)

In Gegenwart von Eisenoxiden sind As-, Cr- und Ni-Chloride nur eingeschränkt beständig und lassen sich somit nicht in nennenswerten Größenordnungen durch $MgCl_2$ -Donatoren entfernen. Daher muss für eine quantitative Entfernung von As, Cr und Ni aus der Asche zunächst durch Chlorgasdosierung (statt der Zugabe von Magnesiumchlorid) eine Cl_2 -haltige Atmosphäre erzeugt werden, in der auch das Eisenoxid weitgehend in Eisenchlorid umgeformt werden kann. (KLEY et al., 2005)

Durch diesen Prozess werden die in der Klärschlammasche vorliegenden Phosphate in pflanzenverfügbare Magnesiumphosphate überführt. Untersuchungen zur Zitronensäurelöslichkeit der behandelten Aschen sind ein erstes Indiz für eine deutlich gesteigerte Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors in den Rückständen. Bis zu 100 % des Phosphors sind nach der Behandlung zitronensäurelöslich, gegenüber 30 % bis 50 % in der Rohasche (KLEY et al., 2005). Erste Topfversuche zur Pflanzenverfügbarkeit

zeigten etwas geringere Erträge auf als konventionelle Düngemittel. Der Phosphorgehalt der Produkte beträgt durchschnittlich ca. 9 %. (KLEY et al., 2005; ADAM et al., 2007; SUSAN, 2007)

In Leoben (Österreich) befindet sich eine Technikumsanlage mit einer Auslegungskapazität von 100 kg Asche/h, die nach diesem Verfahren arbeitet. Die Anlage kann bis zu fünf Tage kontinuierlich betrieben werden. Am gleichen Standort soll im zweiten Quartal 2008 eine weitgehend automatisierte Pilotanlage in Betrieb genommen werden. In dieser Anlage sollen jährlich etwa 2.000 Mg Asche behandelt bzw. bis zu 4.000 Mg Dünger produziert werden (ASHDEC, 2007). Offene Fragen zu dieser Verfahrenstechnik können nach Aufnahme des kontinuierlichen Probetriebes beantwortet werden, beispielsweise hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der Anlagenteile und der ökonomischen und ökologischen Auswirkungen der Reaktionsgase bzw. der entstehenden schadstoffhaltigen Waschwässer aus der Rauchgasreinigung.

4.2.4.5 RüPA bzw. PASCH-Verfahren

Laborversuche am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen bzw. dem Institut für Angewandte Polymerchemie der Fachhochschule (FH) Aachen (PINNEKAMP et al., 2007b) haben gezeigt, dass sich der Phosphor nahezu vollständig aus Klärschlammasche rücklösen lässt. Hierzu ist bei Verwendung von 7 %iger Salzsäure als Aufschlussmittel eine Laugungszeit von maximal einer Stunde bei einer Temperatur von 30 °C bis 40 °C ausreichend. Außer Phosphor werden bei diesen Bedingungen auch Al, Ca, Fe und andere Metalle gelöst, die als Spurenstoffe in der Asche enthalten sind. Diese gilt es vor der Fällung des Phosphors aus der Aufschlusslösung zu entfernen, um ein möglichst gering mit Metallen belastetes Phosphatprodukt zu erhalten. Zur Abtrennung von Fe aus der Laugungslösung wurde eine Solventextraktion mit handelsüblichen Komplexbildnern eingesetzt. Mit den untersuchten Extraktionschemikalien lässt sich Fe aus chloridischen Lösungen fast vollständig entfernen. Zur Abtrennung von Pb, Cd, Cu, Cr und Zn werden Ionentauscherharze eingesetzt. Mit diesen lässt sich Cd vollständig abtrennen, die Konzentrationen der restlichen Metalle werden zum Teil deutlich herabgesetzt. (MONTAG et al., 2005)

Nach der Metallabtrennung entsteht eine saure Lösung, die neben Salzsäure hauptsächlich Aluminium, Calcium, Magnesium und Phosphor enthält. Durch Anheben des pH-Wertes der Lösung fällt ab einem pH-Wert von pH = 2 Aluminiumphosphat aus. Bei pH = 5 ist die Fällung vollständig abgeschlossen. Der P_{ges} -Gehalt im Produkt beträgt zwischen 10 % und 16 %. Die Verfahrenskonzeption wird als RüPA-Verfahren (**R**ückgewinnung von **P**hosphor aus **A**sche) bezeichnet. (MONTAG et al., 2005; PINNEKAMP et al., 2007b)

Das Aluminiumphosphat stellt aufgrund seiner schlechten Pflanzenverfügbarkeit ein Produkt dar, das nicht direkt in der Düngemittelindustrie eingesetzt werden kann, sondern lediglich in der Phosphorindustrie verwertbar ist. Im Forschungsvorhaben „Rückgewinnung von Pflanzennährstoffen, insbesondere Phosphor aus der Asche von Klärschlamm“ (PASCH) verfolgt daher ein Projektverbund der RWTH Aachen, der FH Aachen und der ATEMIS GmbH, Aachen den Ansatz des RüPA-Verfahrens im kontinuierlichen Technikumsmaßstab weiter, insbesondere mit dem Ziel, auch das Aluminium aus der Aufschlusslösung abzutrennen. Durch Zugabe von Magnesium könnte der Phosphor in diesem Fall als pflanzenverfügbares Magnesiumphosphat rückgewonnen werden.

Da Rückgewinnungsverfahren naturgemäß umso effizienter sind, je höher der Phosphorgehalt der Ausgangssubstanz ist, wird in einem ersten Ansatz des Projektes angestrebt, eine phosphorangereicherte bzw. metallabereicherte Fraktion aus den Aschen zu generieren. Hierzu werden verschiedene aufbereitungstechnische Maßnahmen, die Zugabe von Additiven in den Verbrennungsprozess sowie eine thermische Nachbehandlung der Asche erforscht (Bild 4.14). Die in der Asche enthaltenen Schwermetalle können durch die Aschenaufbereitung jedoch nicht vollständig ausgeschleust werden.

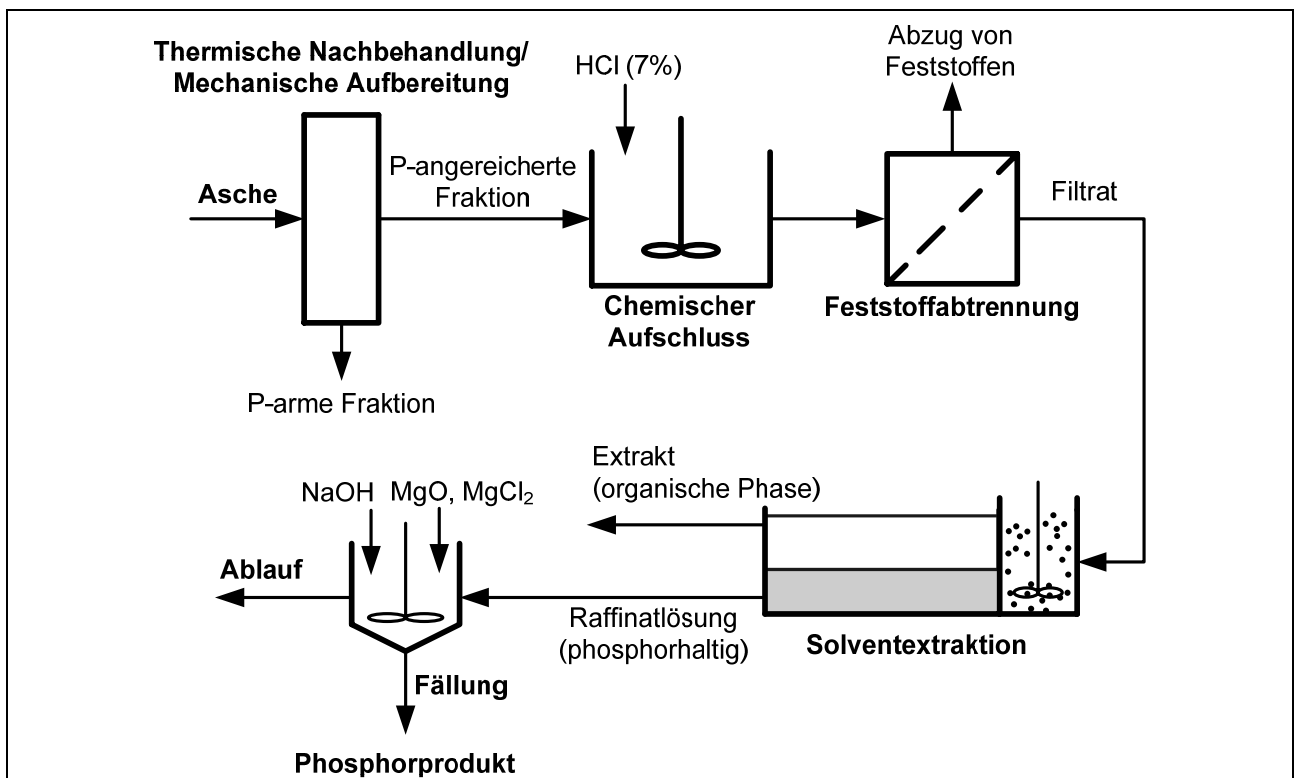


Bild 4.14: Verfahrensschema zur Phosphorrückgewinnung im Forschungsvorhaben PASCH

Der nächste Schritt der Phosphorrückgewinnung ist die Lösung des Phosphors aus der Asche durch einen Säureaufschluss (Bild 4.14). Um möglichst den gesamten Phosphor aus der Asche in Lösung zu bringen, wird weiterhin eine ca. 7 %ige Salzsäurelösung bei

etwa 60 Minuten Reaktionszeit und Raumtemperatur verwendet. Um am Ende des Prozesses einen möglichst schadstoffarmen Sekundärrohstoff erhalten zu können, müssen Metalle und Schwermetalle aus dieser Aufschlusslösung entfernt werden. Hierzu werden eine mehrstufige Solventextraktion mit Re-Extraktion sowie der Einsatz einer selektiven Fällung erprobt. Als Extraktionsmittel wird derzeit eine Mischung aus Alamine 336® und Tributylphosphat in einer Kerosinverdünnung eingesetzt. Mit der selektiven Fällung kann u. a. die Entfernung des Aluminiums erreicht werden. Zuletzt muss das gelöste Phosphat durch die Zugabe geeigneter Fällmittel in einen unlöslichen Zustand überführt und aus der Lösung abgetrennt werden. Damit der Phosphor im Produkt in pflanzenverfügbarer Form vorliegt, werden als Fällmittel Magnesium-Verbindungen eingesetzt (Bild 4.14).

Die Versuche haben ergeben, dass fast der gesamte im Klärschlamm gebundene Phosphor über die Asche einem Recycling zugeführt werden kann. Der zu behandelnde Massenstrom ist deutlich kleiner als bei einer Rücklösung von Phosphaten aus dem Klärschlamm. Das Verfahren ist unabhängig von der Art der Phosphorelimination auf der Kläranlage, in der somit keinerlei Umstellungen vorgenommen werden müssen. Allerdings ist das Verfahren chemikalienintensiv sowie mit einem hohen verfahrenstechnischen Aufwand und damit hohen Kosten für ein Recycling des Phosphors verbunden und bietet sich ausschließlich für große Anlagendurchsätze an.

4.3 Bewertung der Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

Die zuvor beschriebenen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus der flüssigen Phase wurden für stark phosphathaltige Abwasserströme entwickelt. Solche sind bei kommunalen Kläranlagen im Ablauf einer funktionstüchtigen Belebungsstufe – auch wenn diese ohne gezielte Maßnahmen zur Phosphorelimination betrieben wird – nicht anzutreffen, und in Abwasserteilströmen werden hohe Belastungen durch betriebliche Maßnahmen weitgehend vermieden.

Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus dem Klärschlamm zeichnen sich zumeist durch eine komplexe Verfahrenstechnik aus. In der Regel ist eine zusätzliche Verfahrensstufe vollständig neu zu errichten. Ein großer verfahrenstechnischer Aufwand bedeutet auch hohe Anforderungen an die Qualifikation des Betriebspersonals. Der Bedarf an Chemikalien zur Rückgewinnung des Phosphors ist bei einigen Verfahren sehr hoch.

Von den dargestellten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase sowie dem Klärschlamm wird in Deutschland derzeit nur das Seaborne-Verfahren großtechnisch eingesetzt. Die Gesamtkosten dieses Pilotprojektes in Höhe von 8,6 Mio. € werden vom Land Niedersachsen mit 4 Mio. € gefördert (MÜLLER, 2005).

Zur Phosphorrückgewinnung aus Asche wurden vier Verfahren beschrieben. Das BioCon-Verfahren wurde vor einigen Jahren im Labormaßstab erforscht, seitdem erfolgte keine weitere Untersuchung. Das SEPHOS- und das PASCH-Verfahren sind Gegenstand aktueller Forschungsarbeit und werden bis 2009 im halbtechnischen Maßstab weiterentwickelt. Für große Anlagen mit einem Aschedurchsatz von mehr als 10.000 Mg könnte nach derzeitigem Kenntnisstand eine Phosphorrückgewinnung aus der Asche wirtschaftlich tragbar sein. Allerdings zeichnet sich bereits heute ein enormer verfahrenstechnischer Aufwand ab. Die erste großtechnische Pilotanlage zur Phosphorrückgewinnung aus Asche soll ab Mitte 2008 in Leoben (Österreich) nach dem im EU-Projekt SUSAN entwickelten Verfahren den Betrieb aufnehmen und bis zu 4.000 Mg Dünger jährlich produzieren (ASHDEC, 2007).

Es ist davon auszugehen, dass in wenigen Jahren Techniken weiterentwickelt sein werden, die eine wirtschaftliche Nutzung des Phosphors aus Klärschlammaschen, in denen sich die höchsten Rückgewinnungspotentiale befinden (siehe Kapitel 4.1 sowie Tabelle 4.1), ermöglichen. Allerdings besitzt bislang die Monoverbrennung von Klärschlamm aus Kostengründen nur eine untergeordnete Rolle. Derzeit können mit jährlich etwa 560.000 Mg TS lediglich rund ein Viertel der in Deutschland anfallenden Klärschlämme in Monoverbrennungsanlagen entsorgt werden, und eine nennenswerte Ausweitung dieser Kapazität ist nicht absehbar (HANßEN, 2007). Bei der alternativ für beträchtliche Klärschlammmengen durchzuführenden Mitverbrennung in Kohlekraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder Zementwerken wird der Klärschlammphosphor soweit verdünnt, dass eine Rückgewinnung aus den Reststoffen praktisch nicht mehr sinnvoll ist.

Im Bereich der Siedlungswasserwirtschaft sind verschiedene Ansatzstellen einer Phosphorrückgewinnung auch außerhalb der Kläranlage grundsätzlich denkbar. Beispielsweise bietet der menschliche Urin mit über 50 % des Phosphorgehaltes des kommunalen Abwassers in nur 1,5 bis 2 Liter je Person und Tag einen hoch konzentrierten phosphathaltigen Stoffstrom (Kapitel 3.1). Allerdings sind in Deutschland und weiten Teilen West-Europas nahezu flächendeckend Schwemmkanalisationen und Abwasserreinigungsanlagen errichtet worden. Ein weitverbreiteter Einsatz alternativer, dezentraler Sanitärkonzepte mit der Installation von Separationstoiletten, die Grundvoraussetzung für ein Phosphorrecycling aus dem Urin sind, ist daher auch auf lange Sicht in Deutschland nicht zu erwarten. In den wenigen derart ausgerüsteten Siedlungen ist die Installation von Verfahrenseinheiten zur Phosphorrückgewinnung aus Nachhaltigkeitsgesichtspunkten dennoch sinnvoll, zumal hier die Schließung von Nährstoffkreisläufen in enger Abstimmung mit der Behandlung des Teilstromes Urin erfolgen kann. Für den gesamten Phosphorbedarf in Deutschland sind aufgrund der geringen Anzahl solcher Systeme die recycelbaren Mengen jedoch nicht relevant.

Damit ist offenkundig, dass zwar zahlreiche Verfahrenstechniken der Phosphorrückgewinnung konzipiert und in unterschiedlicher Intensität erforscht wurden, allerdings die meisten Entwicklungen noch nicht zum großtechnischen Einsatz kommen. Dies ist – neben den Kosten, die noch die Erlöse für Sekundärphosphate übersteigen – zurückzuführen auf

- zu komplexe und schwer handhabbare Verfahrenstechniken,
- zu große Aufwendungen an Einsatzstoffen und/oder Energie bzw.
- zu einzelfallspezifische und nicht anpassbare bzw. nicht universell integrierbare Konzepte.

Es fehlt bislang die Entwicklung und wissenschaftliche Untersuchung eines nachträglich in bestehende Abwasserreinigungsprozesse integrierbaren Verfahrens zur Rückgewinnung eines wieder verwertbaren Sekundärphosphatproduktes. Zudem sollte der Prozess mit dem Ausbildungs- und Kenntnisstand des vorhandenen Klärwerkpersonals zu betreiben sein, um eine verbreitete Einführung des Verfahrens nicht von vornherein auszuschließen. Das Schlammwasser ist eine vielversprechende Einsatzstelle für eine Phosphorrückgewinnung, da hier bis zu 50 % (Tabelle 4.1) des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf gelöst vorliegen kann, wenn entsprechend geeignete Maßnahmen ergriffen werden.

Im folgenden Kapitel wird das PRISA (Phosphorrückgewinnung entwickelt am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen)-Verfahren erläutert, das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und soweit optimiert wurde, dass es den oben genannten Anforderungen entspricht. Neben Phosphor lassen sich mit dem PRISA-Verfahren auch andere Nährstoffe, insbesondere Stickstoff, aus dem Abwasser gewinnen. In dieser Arbeit soll jedoch der Schwerpunkt der Verfahrensoptimierung auf die Phosphorrückgewinnung gesetzt werden, da Stickstoff prinzipiell endlos aus Luft gewonnen werden kann und sich somit von der Ressource Phosphor unterscheidet, deren Lagerstätten in der uns bekannten Form endlich sind.

5 Beschreibung des PRISA-Verfahrens

Das PRISA-Verfahren (Bild 5.1) ermöglicht die Rückgewinnung von Phosphat und Ammonium aus Schlammwasser. Voraussetzungen für eine leichte Integration des Prozesses in bestehende Kläranlagen sind:

- eine vermehrte biologische Phosphorelimination im Hauptstrom sowie
- eine anaerobe Schlammstabilisierung.

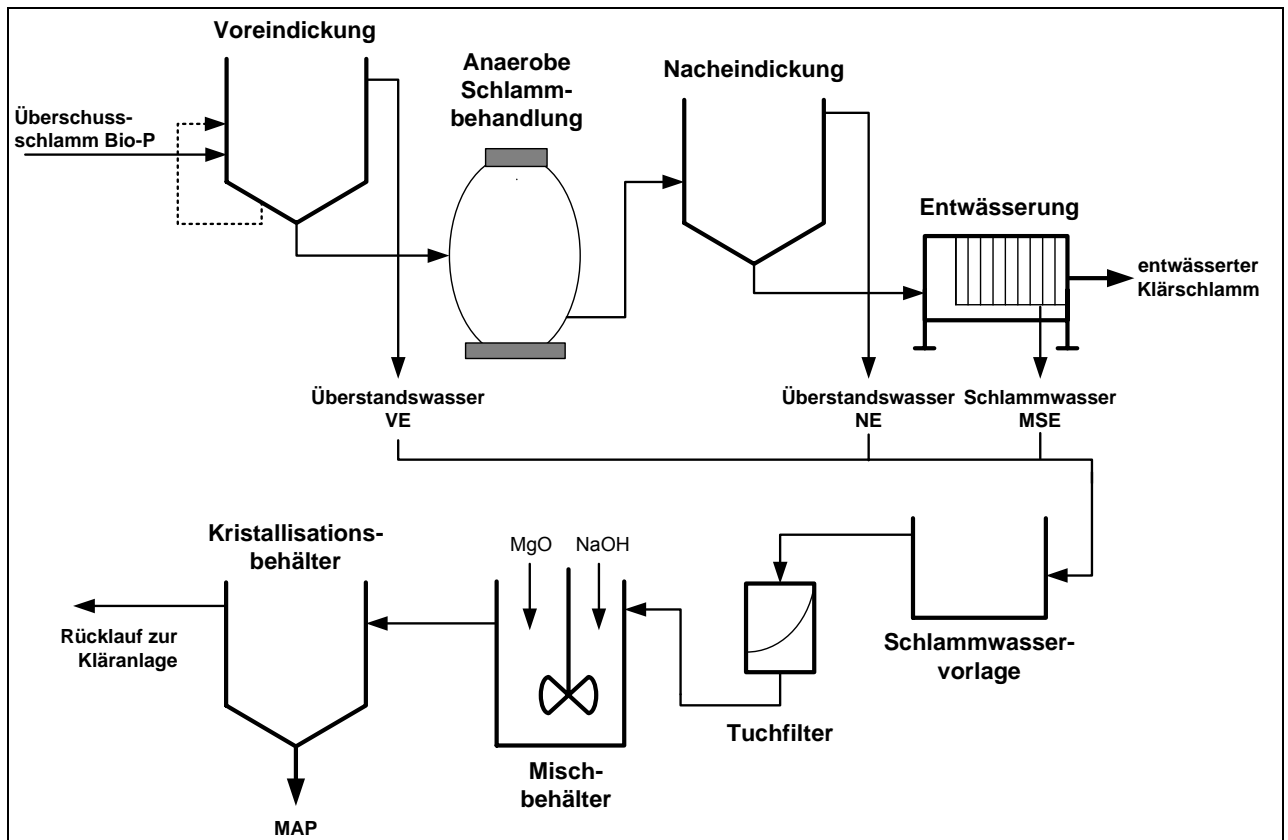


Bild 5.1: Verfahrensschema des PRISA-Verfahrens

Die statische Voreindickung wird mit dem Überschussschlamm der Bio-P-Kläranlage beschickt. Die übliche Betriebsweise des Voreindickers wird in der Form verändert, dass die Eindickzeit verlängert und der bereits sedimentierte Schlamm mittels eines Rührwerks oder einer Umwälzleitung periodisch durchmischt wird. Auf diese Weise wird einerseits eine erhöhte biologische Rücklösung von Phosphat im anaeroben Milieu erzielt sowie andererseits eine Überführung des rückgelösten Phosphates ins Überstandswasser gewährleistet.

Für die Phosphorrückgewinnung wird das Überstandswasser aus dem Vor- (VE) und Nacheindicker (NE) sowie das Schlammwasser aus der maschinellen Schlammwässerung (MSE) genutzt. Der entwässerte Klärschlamm wird aus dem Verfahren ausgeschleust und entsorgt, so dass keinerlei negative Beeinflussungen des Abwasserreinigungsprozesses durch zurückgeführten Klärschlamm auftreten können, wie dies

von Nebenstromverfahren der Phosphorelimination, z. B. dem Phostrip-Verfahren (Kapitel 4.2.3.3), bekannt ist. Das phosphatreiche Überstandswasser des Voreindickers wird mit dem hoch ammonium- sowie phosphathaltigen Überstandswasser des Nacheindickers und mit dem Schlammwasser aus der maschinellen Schlammwässerung zusammengeführt und beispielsweise mittels eines Tuchfilters von Feststoffen (Schlammpartikeln) befreit. Abhängig vom angestrebten Reinheitsgrad des späteren Sekundärphosphatproduktes können hier auch alternative Techniken eingesetzt werden, wie z. B. Siebtrommeln sowie Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen.

Das filtrierte nährstoffreiche Schlammwasser wird im nächsten Schritt einem Mischbehälter zugeführt. Dem Schlammwasser werden hier Magnesiumoxid (MgO) als Fällmittel und Natronlauge (NaOH) zur Einstellung des pH-Wertes zugemischt. Im Kristallisationsbehälter bilden sich die Magnesiumammoniumphosphat-(MAP)-Kristalle und sedimentieren. Zur Überführung der gesamten gelöst vorliegenden Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen ist ein stöchiometrisches Verhältnis von $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4 = 1:1:1$ notwendig (Kapitel 4.2.1). Da das Schlammwasser bei üblichen Betriebsweisen einer Kläranlage etwa 15fach höhere Konzentrationen an Ammoniumstickstoff enthält als Phosphatphosphor (ATV-DVWK, 2000b), wird für eine vollständige Ammoniumelimination eine Zudosierung von Phosphorsäure als Phosphatquelle notwendig. Dies gilt auch, wenn das Phosphat zuvor gezielt und deutlich erhöht rückgelöst wurde. Magnesium, das nur in geringen Konzentrationen im Abwasser enthalten ist, muss in noch höherem Maße zudosiert werden.

Ziel für das hier entwickelte PRISA-Verfahren ist nicht die vollständige Elimination von Ammonium aus dem Schlammwasser, sondern die gezielte Entfernung des Phosphats in Form von weiterverwertbarem oder -verwendbarem MAP, das zur Pflanzenernährung genutzt werden kann. Während also die MAP-Kristallisation ursprünglich zur vollständigen Ammoniumelimination durch Zudosierung von Magnesium- und Phosphationen (beispielsweise in Form von Phosphorsäure) entwickelt und betrieben wurde (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988), ist bei einer Betriebsweise mit dem Ziel der weitgehenden Phosphorentfernung bzw. -rückgewinnung lediglich eine Zugabe von Mg^{2+} -Ionen beispielsweise in Form von Magnesiumoxid erforderlich. Eine Zudosierung von Phosphor, die den Gesamtprozess verteuern würde, ist nicht Bestandteil des PRISA-Verfahrens. Erhebliche Anteile des Ammoniums verbleiben somit auch bei einer nahezu vollständigen Phosphatentfernung im Ablauf der MAP-Kristallisation.

Abhängig von der Belastungssituation der Kläranlage kann im Anschluss an die Phosphorrückgewinnung als MAP eine gezielte Stickstoffelimination bzw. -rückgewinnung, beispielsweise mittels Strippung, durchgeführt werden. Alternativ wird der Ablauf der MAP-Kristallisation in den Zulauf der Kläranlage bzw. der Belebungsstufe zurückgeführt.

6 Bisherige Erkenntnisse über Phosphatrücklösung und MAP-Kristallisation

In diesem Kapitel wird der derzeitige Kenntnisstand über die in Kapitel 5 beschriebenen zentralen Prozesse des PRISA-Verfahrens – die Phosphatrücklösung aus dem Überschussschlamm sowie die gezielte Phosphorrückgewinnung mittels MAP-Kristallisation – dargestellt.

6.1 Anaerobe biologische Phosphatrücklösung aus Bio-P-Überschussschlamm

6.1.1 Grundlegende Hinweise

Die durch biologische Vorgänge aus dem Abwasser in den Schlamm überführten Phosphate lassen sich zumindest teilweise durch entsprechende biologische Umkehrvorgänge wieder rücklösen. Die biologische Phosphatrücklösung beruht dabei auf den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Vorgängen der erneuten Abgabe zuvor aufgenommener Phosphate durch die Mikroorganismen infolge des Wechsels zwischen anaeroben und aeroben Milieubedingungen (vermehrte biologische Phosphorelimination, Bio-P). Für eine Phosphorrückgewinnung kann daher die Schaffung anaerober Bedingungen gezielt genutzt werden, um gespeicherte Polyphosphate aus dem Bio-P-Überschussschlamm freizusetzen. Das Konzept des PRISA-Verfahrens sieht vor, im Bereich der Schlammbehandlung einen Schwerkrafteindicker derart zu betreiben, dass bewusst eine erhöhte Phosphatrücklösung erzeugt wird (Kapitel 5). Das entstehende phosphatreiche Schlammwasser kann anschließend einer Verfahrensstufe zur Phosphorrückgewinnung zugeführt werden. Von entscheidender Bedeutung für eine gezielte Rücklösung von Polyphosphat ist, dass strikt anaerobe Bedingungen vorherrschen. Gelöster Sauerstoff muss unbedingt vermieden werden, aber auch das Vorhandensein von gebundenem Sauerstoff, z. B. als Nitrat, beeinträchtigt ab etwa 3,5 mg NO₃-N/l bis 5 mg NO₃-N/l (KUNST, 1991) die Aufnahme von leicht abbaubarem Substrat und damit die Rücklöseprozesse. Bei Anlagen mit simultaner, chemischer Phosphatfällung ist naturgemäß keine Freisetzung nennenswerter Phosphoranteile durch biologische Prozesse aus dem Überschussschlamm möglich.

Bei der herkömmlichen statischen Überschussschlammeindickung erfolgt zwar eine Freisetzung eines Teils der Polyphosphate aus dem Schlamm, die gelösten Phosphate verbleiben allerdings in der flüssigen Phase in der Schlammschicht und führen nicht zwangsläufig zu einer höheren Belastung des Überstandswassers (JARDIN, 1995; OSS, 1995). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Durchlässigkeitsbeiwert bei zunehmender Konsolidierung des belebten Schlammes schnell abnimmt (ATV, 1996). Bild 6.1 veranschaulicht ein Phosphatkonzentrations- und Feststoffprofil eines statischen Eindickers.

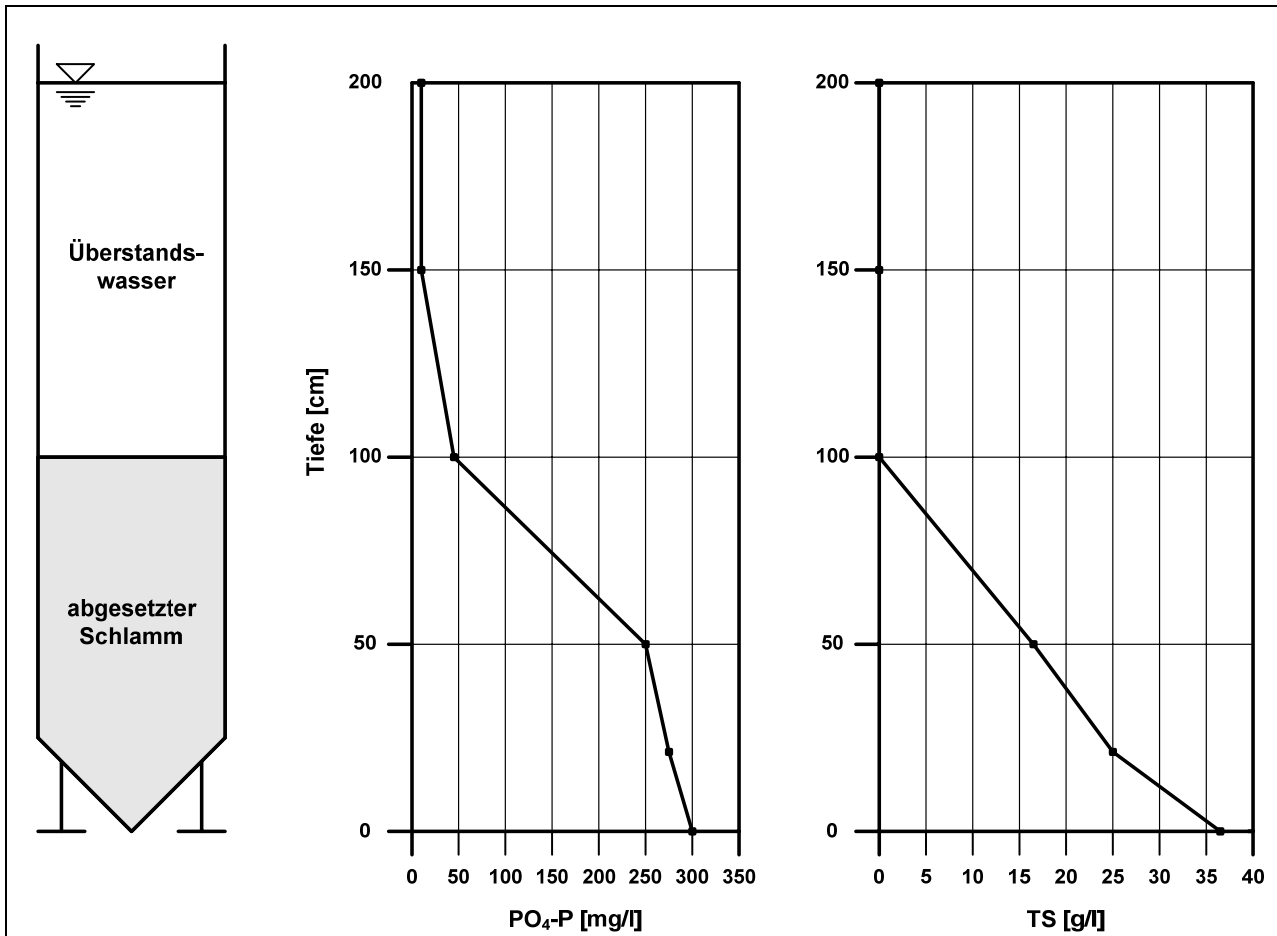


Bild 6.1: Profil der Phosphat- und Feststoffkonzentration in einem Standeindicker nach 24 Stunden Eindickzeit (OSS, 1995, verändert)

Um eine Überführung gelösten Phosphates ins Überstandswasser zu erreichen, muss eine gezielte, periodische vertikale Durchmischung des Eindickerinhaltes vorgenommen werden. Die Effizienz einer biologischen Freisetzung gebundenen Phosphats im Eindicker ist von mehreren Einflussfaktoren abhängig, die in den folgenden Kapiteln diskutiert werden.

6.1.2 Aufenthaltszeit des Überschussschlammes im Voreindicker

Um hohe Rückbelastungen zu vermeiden, wird in der Schlammbehandlung üblicherweise die Eindickzeit auf höchstens einen Tag begrenzt (ATV, 1996). Bei längeren Aufenthaltszeiten ist mit einer Freisetzung der Polyphosphate zu rechnen (OSS, 1995). LOHSE et al. (2005) geben für eine optimale Phosphatrücklösung drei bis vier Tage als durchschnittliche Zeitspanne an. Die Aufenthaltszeit hat auch bei Variation aller anderen Einflussgrößen entscheidende Auswirkungen auf die Rücklösung und wird daher bei den Einflussgrößen der Kapitel 6.1.3 bis 6.1.6 mitbetrachtet.

6.1.3 Temperatur

Eine Abhängigkeit der Kinetik des biologischen Rücklöseprozesses von der Temperatur ist in OSS (1995) angemerkt und beispielsweise von LOHSE et al. (2005) nachgewiesen. Bei „untertemperierter“ Betriebsweise – anzunehmen sind hier 10 °C bis 20 °C – ist die Rücklösung des Phosphates aus Bio-P-Überschussschlamm an den ersten beiden Tagen geringer als in Vergleichsversuchen, für die ein mesophiles (35 °C) Temperaturniveau eingestellt wurde. Das resultierende maximale Rückgewinnungspotential nach drei bis vier Tagen liegt jedoch bei beiden Ansätzen in gleicher Höhe. Eine weitere Variante der Rücklösung im thermophilen Bereich (55 °C) führte ebenfalls zu keiner höheren Rücklösung. Die Konzentration gelösten Phosphates lag bereits zu Beginn der thermophilen Rücklösung sehr hoch, ließ sich jedoch nicht weiter steigern und blieb bei ca. 75 % bis 80 % der in den anderen beiden Temperaturbereichen ermittelten Konzentrationen. (LOHSE et al., 2005)

Weitere Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Rücklösung wurden mit Essigsäure, Propionsäure und Milchsäure bei Temperaturen von 5 °C, 10 °C, 15 °C und 20 °C durchgeführt (KUNST, 1991), also im unteren Bereich der von LOHSE et al. (2005) untersuchten Temperaturen. Ziel der Versuche von KUNST (1991) war die Optimierung der Phosphatrücklösung im Anaerobbecken der Belebungsstufe zur Verbesserung der biologischen Phosphorelimination. Die Absenkung der Temperatur von 20 °C auf 15 °C ergab keinen signifikanten Einfluss auf die Phosphatrücklösung. Bei 10 °C ist eine Verminderung der Rücklösung nach fünf Stunden Versuchsdauer bei Essigsäure um 10 %, bei Propionsäure um 22 % und bei Milchsäure um 52 % feststellbar. Nach fünf Stunden bewirkt eine Temperatur von 5 °C für alle untersuchten Säuren etwa eine Halbierung der Rücklösung bezogen auf die Rücklösung bei 15 °C. Nach 24 bzw. 36 Stunden sind die bei 10 °C, 15 °C und 20 °C absolut rückgelösten Phosphatfrachten gleich. Lediglich bei 5 °C ist eine nachhaltige Verminderung der rückgelösten Phosphatmenge von 10 % verglichen mit der Rücklösung bei 20 °C feststellbar. (KUNST, 1991)

Die Polyphosphathydrolyse in Abhängigkeit der Temperatur und der Aufenthaltszeit wurde auch von JARDIN (1995) in Standversuchen untersucht. Der starke Einfluss der Temperatur auf die Hydrolysegeschwindigkeit wird hier bestätigt. In Abwesenheit von direkt verwertbarem Substrat wurde eine 90 %ige Polyphosphathydrolyse bei 55 °C nach 2,5 Stunden und bei 10 °C erst nach über 12 Tagen erreicht. Die Versuchsergebnisse von JARDIN (1995) sind in Bild 6.2 dargestellt und zeigen die deutliche Temperaturabhängigkeit der Rücklösung auf.

Damit ist die Kernaussage dieser Untersuchungen identisch: Die Kinetik der biologischen Phosphatrücklösung ist temperaturabhängig. Allerdings lässt sich alleine durch erhöhte Temperaturen keine Steigerung der absoluten Phosphatkonzentrationen bzw. -mengen erzielen, sondern lediglich eine höhere Umsatzgeschwindigkeit einstellen.

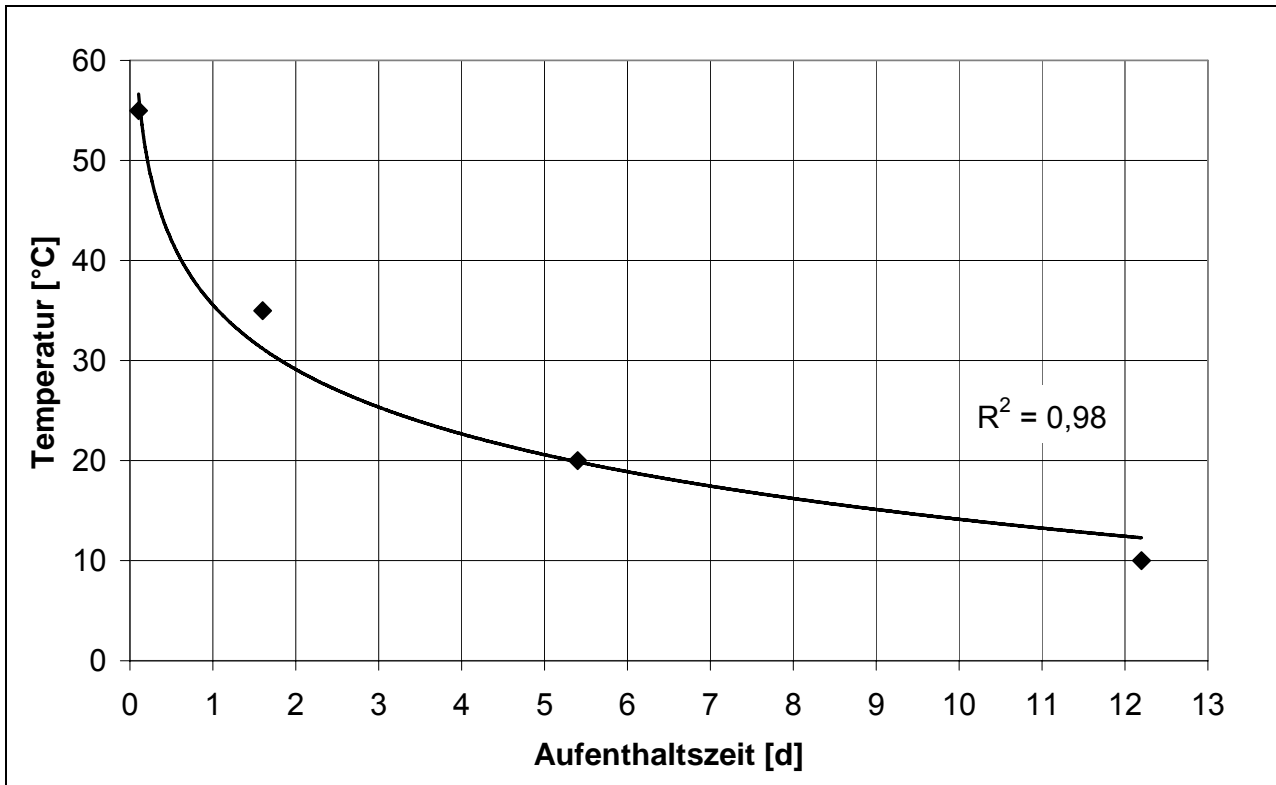


Bild 6.2: 90 %ige Polyphosphathydrolyse in Abhängigkeit von der Aufenthaltszeit und Temperatur; eigene Darstellung der Daten aus (JARDIN, 1995)

6.1.4 TS-Gehalt des Überschussschlammes

LOHSE et al. (2005) haben anhand direkt aus dem Belebungsbecken abgezogenen (0,5 % TS) sowie maschinell eingedickten (3,8 % TS) Überschussschlammes Untersuchungen zum Einfluss des TS-Gehaltes auf die Rücklösung während des Eindickprozesses durchgeführt. Bei bereits zuvor maschinell eingedicktem Schlamm waren die Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser deutlich höher als bei nicht vorab eingedicktem Überschussschlamm. Dennoch sank die im Überstand ermittelte und auf den TS-Gehalt bezogene Phosphatrücklösung bei steigendem TS-Gehalt des Überschussschlammes. Dies wird auf zwei Ursachen zurückgeführt: Einerseits erfolgt bei höherem TS-Gehalt eine geringere Phosphatfreisetzung der Polyphosphat speichernden Mikroorganismen. Andererseits ist bei einem bereits zu Beginn der Rücklöse- und Sedimentationsphase höherem TS-Gehalt – bzw. bei geringerem Wasseranteil – die resultierende Menge an Schlammwasser geringer. Ein relativ hoher Anteil phosphatreichen Schlammwassers verbleibt also in der Schlammschicht. (LOHSE et al., 2005)

Vor einem biologischen Rücklöseprozess sollte also eine maschinelle Schlammverdickung vermieden werden bzw. zumindest eine Durchmischung oder Umwälzung vorgesehen werden, durch die eine Überführung gelöster Phosphate ins Schlammwasser möglich wird. Ansonsten kann die rückgewinnbare Phosphormenge merklich reduziert sein. Nach einer vorangegangenen maschinellen Entwässerung resultiert in

der statischen Eindickung eine geringere Menge an Überstandswasser und somit bei gleichbleibender Phosphatfracht höhere Phosphatkonzentrationen. Dies kann vorteilhaft sein, da sich hohe Konzentrationen günstig auf Kristallisationsprozesse auswirken können. Des Weiteren böte sich die Möglichkeit, die entsprechenden Rücklöse- und Kristallisationsreaktoren kleiner und damit kostengünstiger zu errichten (LOHSE et al., 2005).

6.1.5 Substratzugabe

Die Kinetik der Polyphosphatrücklösung sowie der Grad der Rücklösung lassen sich durch hohe Gehalte leicht abbaubarer Substanzen bzw. durch die Zugabe externer Kohlenstoffquellen fördern (JARDIN, 1995; OSS, 1995). Untersuchungen zur Rücklösung unter Zudosierung von Primärschlamm (Anteile 0 %, 25 %, 50 %) haben ergeben, dass hierdurch grundsätzlich eine vermehrte Rücklösung des Phosphatanteils aus dem Überschussschlamm möglich ist (LOHSE et al., 2005). Allerdings lässt sich aufgrund der Versuchsbedingungen keine allgemein gültige Aussage zur tatsächlich in Vor-eindickern kommunaler Kläranlagen erreichbaren absoluten Steigerung des Rücklöseerfolges ableiten, da in den Untersuchungen mesophile Bedingungen herrschten. Außerdem wurde 3- bzw. 6fach mehr Primärschlamm zugegeben, als bei kommunalen Kläranlagen anfällt, und die Referenzschlammcharge ohne Zugabe von Primärschlamm war nicht identisch mit den Chargen mit Primärschlammverwendung. Die Umsatzgeschwindigkeit war bei den drei Ansätzen ähnlich.

Untersuchungen zur Phosphatrücklösung aus belebtem Schlamm durch Zugabe verschiedener Substrate unter anaeroben Bedingungen wurden von KUNST (1991) vorgenommen. Die Versuchsdauer war auf drei Stunden begrenzt, da das Ziel der Versuche die Optimierung der Phosphatrücklösung im Anaerobbecken der Belebungsstufe zur Verbesserung der biologischen Phosphorelimination war (Kapitel 3.4.1). Nach drei Stunden lag die Rücklösung durch die Verwendung von Propionsäure, Essigsäure, angefaultem Abwasser (280 mg/l organische Säuren) und Buttersäure jeweils in einem ähnlichen Bereich (ca. 11 mg P/g TS bis 13 mg P/g TS). Nach 1,5 Stunden ist die Rücklösung durch Buttersäure aufgrund des progressiven Kurvenverlaufes noch mehr als 50 % unter derjenigen, die zu diesem Zeitpunkt für Propionsäure, Essigsäure und angefaultes Abwasser bestimmt wurde. Bei der vergleichenden Untersuchung von belebten Schlämmen verschiedener Kläranlagen zeigte sich, dass entweder durch die Essigsäure oder die Propionsäure die höchste Rücklösegeschwindigkeit resultiert. (KUNST, 1991)

An der Bauhaus Universität Weimar wurden im Labormaßstab Untersuchungen zur anaeroben Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm einer Kläranlage ohne gezielte Phosphorelimination durchgeführt. Zur Rücklösung wurde eine Essigsäurekonzentration von 200 mg/l eingestellt, der pH-Wert betrug stets $\text{pH} \geq 6$. Unter diesen

Bedingungen sind nach sechs Stunden etwa 20 % und nach 24 Stunden 27,5 % des im Schlamm gebundenen Phosphates rückgelöst (Bild 6.3). Ohne Zudosierung von Essigsäure ergibt sich eine deutlich geringere Rücklösung. Nach 24 Stunden beträgt diese fast ein Drittel (8 %-Punkte) weniger als bei dem Versuch mit Essigsäure. (VON HORN und LONDONG, 2006)

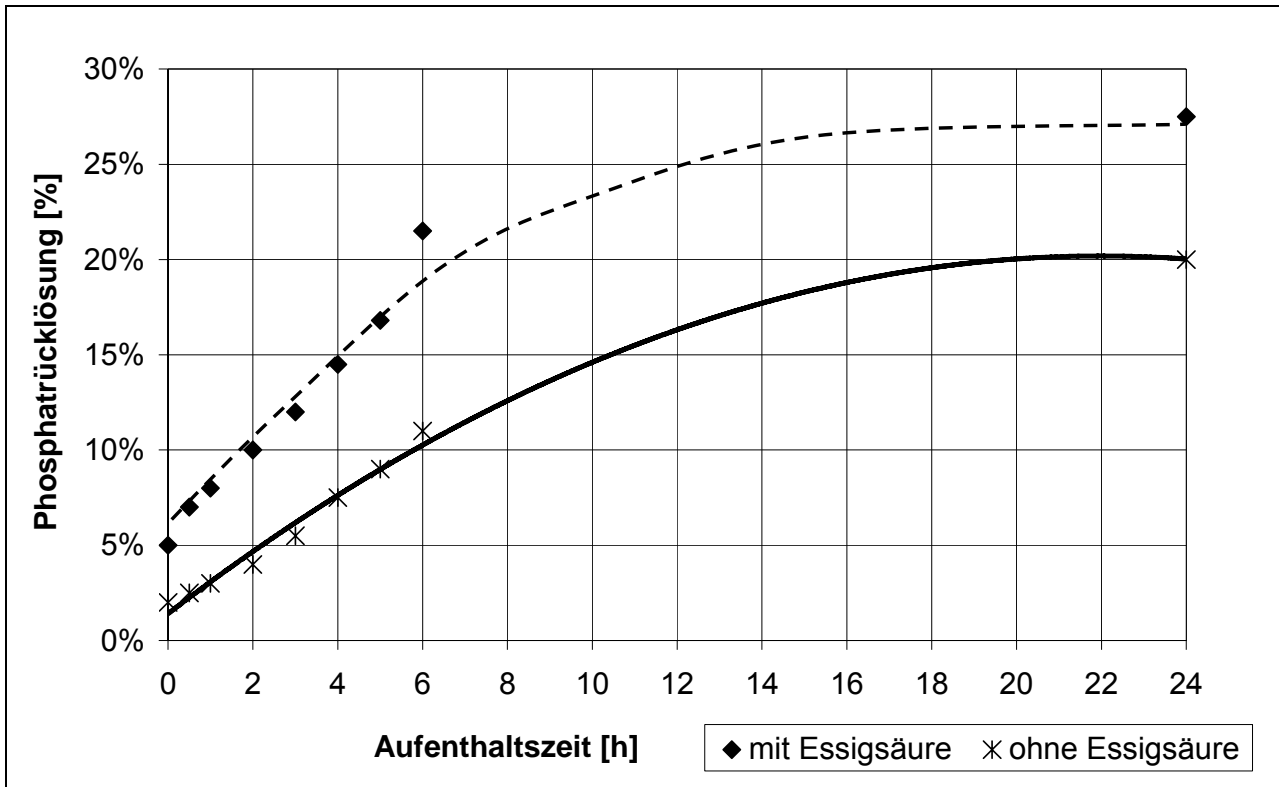


Bild 6.3: Anaerobe Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm bei 200 mg/l Essigsäure; eigene Darstellung der Daten aus (VON HORN und LONDONG, 2006)

Diese Rücklösegrade unter Essigsäureeinsatz wurden in einem weiteren Versuch mit Bio-P-Schlamm einer Versuchsanlage mit 25 % nach sechs bzw. 29 % nach sieben Stunden noch übertroffen. Der pH-Wert in diesen Untersuchungen betrug pH = 6. (VON HORN und LONDONG, 2006)

Erwartungsgemäß hat leicht verfügbares Substrat (z. B. Essigsäure) einen merklichen Einfluss auf die Phosphatrücklösung. Die vorliegenden Erkenntnisse ermöglichen jedoch aufgrund abweichender Rahmenbedingungen der Versuche bzw. unterschiedlicher Zielstellungen der Untersuchungen keine exakte Bezifferung der Erhöhung der Rücklösung.

6.1.6 pH-Wert

Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf zahlreiche biologische und/oder chemische Rücklösungsprozesse. Die Zersetzung der bakteriellen Zellsubstanz, d. h. eine überwiegend chemische Phosphorrücklösung, setzt unterhalb eines pH-Wertes von pH = 6 ein (VON HORN und LONDONG, 2006). Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes

auf die Phosphatrücklösung aus belebtem Schlamm wurden von KUNST (1991) mit Buttersäure bei pH-Werten von pH = 4 und pH = 7,5 durchgeführt. Die absolute Phosphorrücklösung ist bei diesen beiden pH-Werten gleich, allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede in der Kinetik. Bei pH = 4 erfolgt vor allem eine chemische Rücklösung des gebundenen Phosphates, die deutlich schneller abläuft als die Freisetzung bei neutralem pH-Wert. Bei pH = 7,5 wird zunächst die Buttersäure zu Substraten wie Essigsäure umgewandelt, die für die Rücklösung besser verwertbar sind, so dass die Rücklösung später einsetzt. (KUNST, 1991)

6.1.7 Zusammenfassung

Aus den Betrachtungen der Kapitel 6.1.3 bis 6.1.6 lassen sich für das in Kapitel 5 beschriebene PRISA-Verfahren folgende Schlussfolgerungen ziehen und damit Rahmenbedingungen für die labor- und halbtechnischen Versuche definieren (Tabelle 6.1):

Tabelle 6.1: Schlussfolgerungen und resultierende Rahmenbedingungen für die Rücklöseversuche beim PRISA-Verfahren

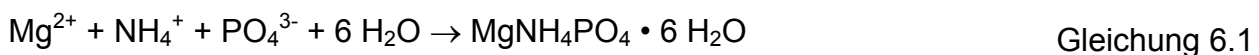
Schlussfolgerung	Rahmenbedingung für den Versuchsbetrieb
Rückgelöste Phosphate befinden sich häufig im unteren Bereich des Eindickers in der Schlammschicht.	Um eine Überführung des Phosphats ins Überstandswasser zu erreichen, muss eine vertikale Durchmischung des Eindickerinhaltes vorgenommen werden. Diese muss periodisch eingesetzt werden, um den Rücklöse- sowie den Sedimentationsprozess nicht zu behindern. Eingesetzt werden können Rührwerke oder externe Schlammzirkulationsleitungen.
Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit bei der Phosphatrücklösung, die maximal erzielbaren Rücklösungen sind jedoch in beheizten und nicht beheizten Systemen ähnlich.	Das PRISA-Verfahren soll in den bestehenden Betrieb einer kommunalen Kläranlage integriert werden. Die Errichtung beheizbarer Eindicker wird daher nicht als Option betrachtet.
Höhere TS-Gehalte des Schlammes führen zu einer TS-spezifisch geringeren Phosphatrücklösung.	Vor einem biologischen Rücklöseprozess wird keine maschinelle Schlammeindickung vorgesehen. Diese würde den Gesamtprozess verteuern und die rückgewinnbare Phosphormenge verringern.

Schlussfolgerung	Rahmenbedingung für den Versuchsbetrieb
Leicht verfügbares Substrat (z. B. Essigsäure) erhöht die Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm.	Die Zugabe von externen Säuren wird für das PRISA-Verfahren nicht verfolgt, um den Chemikalienbedarf und damit die Betriebskosten gering zu halten. Die Möglichkeit eines Einsatzes vorgeklärten Abwassers zur Bereitstellung organischer Säuren ist zu untersuchen. Eine weitere Option ist die Verwendung von Primärschlamm.
Der pH-Wert im Voreindicker hat einen großen Einfluss auf verschiedene Rücklöseprozesse und hängt u. a. direkt vom Einsatz externer Säuren ab.	Eine pH-Wert-Regulierung im Voreindicker des PRISA-Verfahrens wird nicht angestrebt, um die Praxistauglichkeit des Verfahrens nicht zu reduzieren.

6.2 Magnesiumammoniumphosphat-Kristallisation

6.2.1 Grundlegende Hinweise

Enthält eine wässrige Lösung Magnesium, Ammonium und Phosphat, kann unter bestimmten Randbedingungen die Kristallisation von Magnesiumammoniumphosphat (MAP, mineralogisch „Struvit“) nach Gleichung 6.1 erfolgen (vgl. Kapitel 4.2.1).



Um das für eine vollständige Nährstoffentfernung notwendige Stoffmengenverhältnis in einem wässrigen Medium zu erhalten, müssen in der Regel Phosphor und vor allem Magnesium zudosiert werden. Das Struvitkristall hat bei idealem Kristallisationsverlauf die in Tabelle 6.2 angegebene Zusammensetzung.

Tabelle 6.2: Zusammensetzung von idealen Struvitkristallen

	Struvit	Mg	N	P	H	O
Molmasse [g/mol]	245,41	24,31	14,01	30,97	1,01	16,00
Gew.-%	100,00	9,90	5,71	12,62	6,57	65,20

Trockenes Struvit besteht zu ca. 28 % aus den Nährstoffen Magnesium, Stickstoff und Phosphor. Die übrigen 72 % setzen sich aus dem Kristallwasser (44 %) sowie den restlichen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen des Ammoniums bzw. des Phosphates zusammen. Die Dichte des Struvits beträgt 1,71 g/cm³ (GMELIN, 1953).

Obwohl die technische Umsetzung der MAP-Kristallisation schon seit den 1980er Jahren bekannt und im Grundsatz erforscht ist, spielen MAP-Anlagen zur Nährstoffrückgewinnung in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen in Deutschland keine bedeutende Rolle. Dies ist – neben ursprünglichen Schwierigkeiten bei der Prozesssteuerung (FOCON, 1991) – insbesondere darauf zurückzuführen, dass die MAP-Kristallisation zunächst als Alternative zur Stickstoffelimination entwickelt wurde und die Zugabe großer Mengen an Phosphorsäure erforderte. Die MAP-Kristallisation war damit keine wirtschaftlich sinnvolle technische Alternative zur Nitrifikation/Denitrifikation. Erst nachdem sich der Schwerpunkt von der Stickstoffelimination auf die Phosphorrückgewinnung verlagert hatte, wurde der MAP-Kristallisation ein höherer Stellenwert eingeräumt.

Im Bereich der Abwasserreinigung kann nicht sicher von der Kristallisation eines reinen Struvites ausgegangen werden, da in dem Vielstoffgemisch Abwasser zum einen zahlreiche weitere Inhaltsstoffe enthalten sind und zum anderen in Abwasserreinigungsanlagen keine idealen Laborbedingungen einstellbar sind. Mit geringen Verunreinigungen ist daher immer zu rechnen. In der Praxis der Abwasserbehandlung wird folglich das MAP-Verfahren als Begriff für die Fällung bzw. Kristallisation verschiedener Produkte verwendet, die Magnesium sowie Stickstoff und/oder Phosphor enthalten. Neben reinem Struvit nennt BLANK (1996) als mögliche Produkte

- $\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$,
- $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sowie
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Des Weiteren wird häufig der Einschluss von Calcium beobachtet, da Ca-Kationen stets im Abwasser vorliegen und mit Phosphaten in einem ähnlichen pH-Wert-Bereich ausfallen wie Magnesiumphosphatverbindungen (JAFFER et al., 2002). Mögliche Calciumverbindungen sind (BATTISTONI et al., 2001)

- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$,
- CaHPO_4 ,
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sowie
- $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$.

Ungeachtet der in den folgenden Kapiteln diskutierten chemischen und/oder physikalischen Parameter ist zu beachten, dass auch der Versuchsmaßstab und die Art bzw. Herkunft der wässrigen Lösung entscheidenden Einfluss auf die Reaktion haben können. Als Magnesiumquellen kommen in den im Folgenden ausgewerteten Versuchen zur MAP-Kristallisation Magnesiumchlorid und Magnesiumoxid zum Einsatz. In

den eigenen Untersuchungen wird ausschließlich Magnesiumoxid verwendet, um keine unnötige Aufsalzung der Gewässer durch die Verwendung chloridhaltigen Fällmittels hervorzurufen. Darüber hinaus haben Untersuchungen am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen ergeben, dass bei Verwendung von Magnesiumchlorid häufig höhere Schwermetallkonzentrationen im Fällschlamm zu verzeichnen sind als bei Einsatz von Magnesiumoxid (PINNEKAMP et al, 2007a). Durch die Zugabe von Magnesiumoxid erhöht sich der pH-Wert, so dass geringere Mengen Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes benötigt werden. Ein weiterer Nachteil des Magnesiumchlorids sind die wirksubstanzspezifisch etwa dreimal höheren Kosten gegenüber Magnesiumoxid.

6.2.2 Löslichkeitsprodukt

Die Kristallisation von MAP ist u. a. abhängig vom Löslichkeitsprodukt L_{MAP} . Wenn das Produkt der Konzentrationen in der Lösung geringer ist als das Löslichkeitsprodukt (Gleichung 6.2), liegt eine ungesättigte Lösung vor und die Nährstoffe bleiben in Lösung. Überschreitet das Produkt der Konzentrationen von Mg^{2+} , NH_4^+ und PO_4^{3-} das Löslichkeitsprodukt von MAP (übersättigte Lösung), kristallisiert das MAP aus, bis die Lösung wieder gesättigt ist. (SCHWISTER, 1999)

$$L_{MAP} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] \quad [mol^3/l^3] \quad \text{Gleichung 6.2}$$

In Wasser beträgt bei 25 °C das Löslichkeitsprodukt von MAP $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^3/l^3$. Auf Abwasser bzw. Schlammwasser kann dieser Wert jedoch nicht übertragen werden, da die chemische Zusammensetzung des Abwassers die Randbedingungen für die Kristallisation verändern. Es ist davon auszugehen, dass jedes Abwasser ein spezifisches Löslichkeitsprodukt bei verschiedenen pH-Werten hat (DOYLE und PARSONS, 2002). Die Untersuchung des Löslichkeitsproduktes ist somit nicht praxisrelevant und wird daher in dieser Arbeit nicht weiter erörtert.

6.2.3 pH-Wert

Bei der Einstellung des für die Kristallisation optimalen pH-Wertes müssen die Löslichkeit des MAP sowie die entsprechenden Dissoziationsgleichgewichte beachtet werden. Abwasser(teil)ströme, die aufgrund ihrer Zusammensetzung für eine MAP-Kristallisation in Frage kommen, weisen einen pH-Wert etwa im neutralen Bereich auf. Die Löslichkeit verschiedener Magnesiumphosphatverbindungen ist in Bild 6.4 dargestellt. Bei pH-Werten von pH = 9 bzw. pH = 10 sind die Löslichkeiten am geringsten.

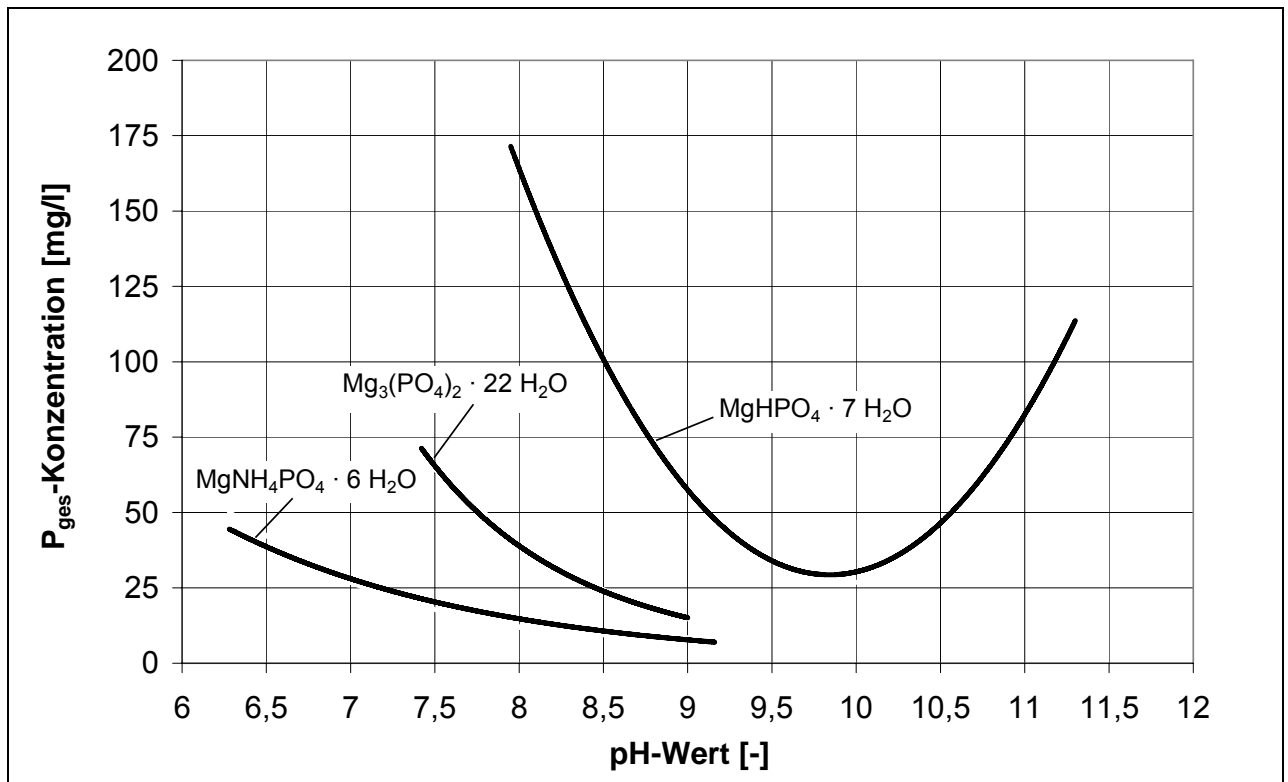


Bild 6.4: Löslichkeit verschiedener Magnesiumphosphate in Abhängigkeit vom pH-Wert (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988, verändert)

Das NH_3/NH_4 -Dissoziationsgleichgewicht ergibt sich aus folgender Gleichung (KOLLBACH et al., 1996):

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3 + \text{NH}_4} = \frac{10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6344}{T[\text{K}]}\right) + 10^{\text{pH}}} \quad \text{Gleichung 6.3}$$

T [K]: Abwassertemperatur in Kelvin.

Das in Bild 6.5 dargestellte NH_3/NH_4 -Dissoziationsgleichgewicht weist für ein wässriges Medium mit 20 °C bei pH = 8,5 ca. 90 % NH_4 -N auf, und bei pH = 9 liegen noch ca. 70 % als NH_4 -N vor. Bei höheren Temperaturen wird das entsprechende NH_3/NH_4 -Verhältnis jeweils bei geringeren pH-Werten erreicht. Etwa ab pH = 9,5 dominiert bei 20 °C Ammoniak, allerdings ist bei diesem pH-Wert immer noch genügend gelöstes Ammonium für eine MAP-Kristallisation vorhanden. Der Prozess des Ammoniakstripens wird in der angegebenen Größenordnung (Bild 6.5) nur durch eine entsprechende gezielte Verfahrensausgestaltung erreicht. Außerdem ist Ammonium im Abwasser in vielfach höheren Konzentrationen enthalten als Phosphat, so dass geringe Stickstoffverluste aus dem Schlammwasser keine direkten Nachteile für die MAP-Kristallisation bedeuten.

Somit ergibt sich der für eine MAP-Kristallisation relevante pH-Wert-Bereich zwischen pH = 7 – bei dem die Löslichkeit verschiedener Magnesiumphosphate stark sinkt – und

pH = 10, bei dem die Löslichkeiten wieder ansteigen und der Großteil des Stickstoffes in die Gasphase übergeht. Um den gewünschten pH-Wert zu erreichen, ist in der Regel eine Anhebung durch eine Lauge notwendig. In der Praxis wird hierfür Natronlauge eingesetzt.

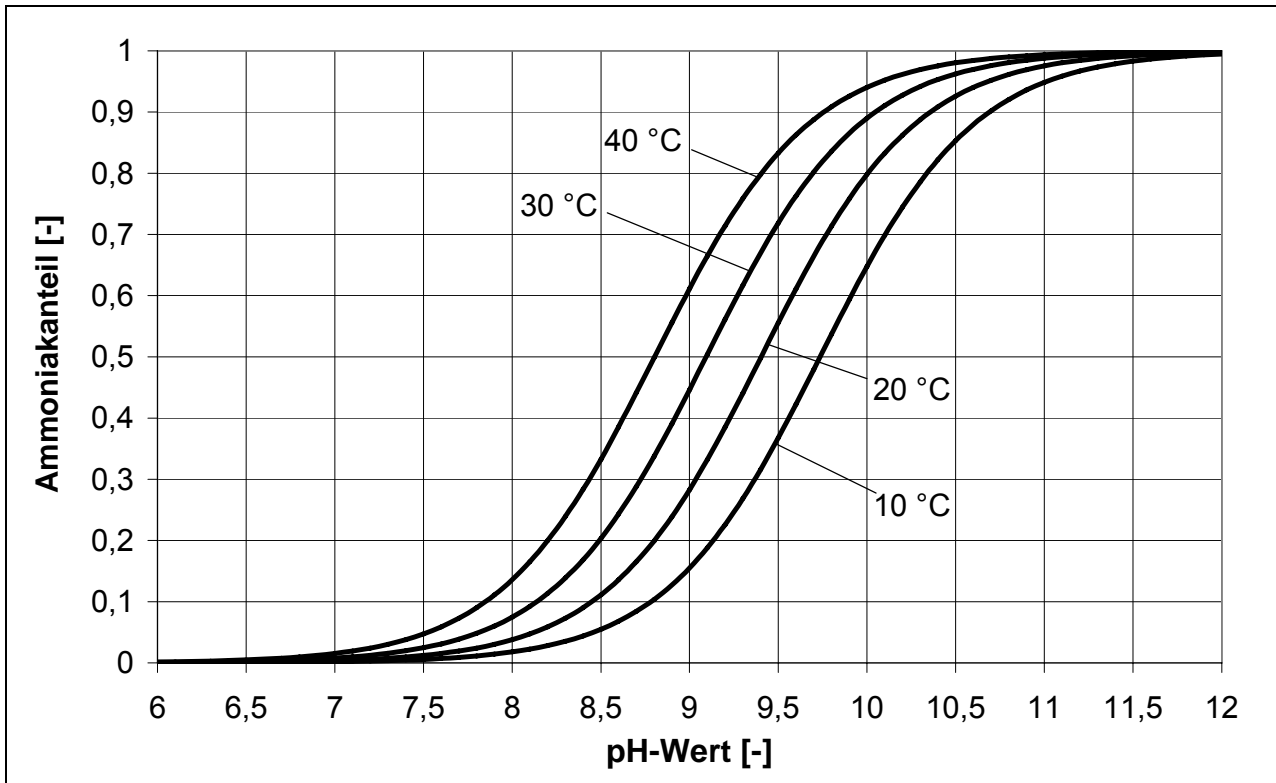


Bild 6.5: pH-Wert- und temperaturabhängiges Dissoziationsgleichgewicht NH_3/NH_4

Verschiedene experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung des optimalen pH-Wertes für die MAP-Kristallisation wurden für unterschiedliche wässrige Lösungen durchgeführt. Ausgehend von pH-Werten im neutralen Bereich, erhöht sich der Kristallisationsgrad zunächst mit steigendem pH-Wert. Bei pH = 9,2 ermittelten SCHULZE-RETTMER und YAWARI (1988) den optimalen pH-Wert für eine MAP-Kristallisation in Reinsubstanz. Die Rest-Phosphatkonzentration nimmt bei höheren pH-Werten nur noch wenig ab, die Rest-Ammoniumkonzentration steigt jedoch wieder stark an. Nach BOOKER et al. (1999) beginnt ab ca. pH = 9,5 die Löslichkeit des MAP wieder zu steigen, so dass etwa um diesen pH-Wert das Optimum für eine Nährstoffrückgewinnung liegt. CELEN und TÜRKER (2001) ermittelten bei anaerob behandeltem, melassehaltigem Industrieabwasser einen pH-Wert von pH = 7,5 als mindestens notwendig für eine Nährstoffrückgewinnung mittels MAP-Kristallisation. Bei den meisten Versuchseinstellungen verbesserte sich der Wirkungsgrad bis zu einem pH-Wert von pH = 9,0. Höhere pH-Werte wurden von den Autoren nicht eingestellt. Versuche zur MAP-Kristallisation aus Schlammwasser bei pH-Werten zwischen pH = 7,8 und pH = 9,7 ergaben ein

Optimum bei $\text{pH} = 9,1$ (SEKOULOV und STÜBNER, 1990). SCHULZE-RETTMER und BLANK (1992) geben an, dass die Kristallisation der in Abwasser bzw. Schlammwasser enthaltenen gelösten Ionen am besten bei pH -Werten zwischen $\text{pH} = 8$ und $\text{pH} = 10$ abläuft. Allerdings wird bei pH -Werten $\text{pH} > 9$ nur die Rest-Phosphatkonzentration minimiert, wohingegen die Ammoniumkonzentration wieder steigt. Das heißt, in diesem Fall werden vermehrt Magnesium- oder Calciumphosphate ohne Ammonium gebildet.

Zur Bestimmung des optimalen pH -Wertes ist festzuhalten, dass eine Vielzahl von Untersuchungen hinsichtlich dieses Parameters existiert. In den veröffentlichten Ergebnissen werden ähnliche pH -Bereiche angegeben. Der für eine MAP-Kristallisation ideale pH -Wert liegt im Bereich von $\text{pH} = 8,5$ bis $9,5$. Das Optimum muss jedoch für jeden Einsatzfall bzw. jedes Abwasser gesondert ermittelt werden.

6.2.4 Stoffmengenverhältnisse

In realen Lösungen weicht das optimale stöchiometrische Verhältnis der MAP-Kristallisation von der theoretischen Zusammensetzung von 1:1:1 ab. Zahlreiche Untersuchungen an flüssigen Stoffströmen unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung wurden in den vergangenen Jahrzehnten durchgeführt. Allgemein gültige Angaben sind nicht zu finden. Das experimentell ermittelte ideale N:P-Verhältnis weicht nur geringfügig um 5 % bis 10 % von dem molaren Gleichgewicht ab. Vorliegende Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der optimalen Mg-Dosierung weisen eine größere Schwankungsbreite auf. Häufig wird von einer Überdosierung von Magnesium, vergleichbar mit dem Beta-Wert (Kapitel 3.4.2.2), berichtet.

In den Laborversuchen von JAFFER et al. (2002) wurde eine leichte Überdosierung von $\text{Mg:P} = 1,05:1,00$ als Optimum für die Elimination von 95 % des Gesamtphosphors festgestellt, allerdings wird für eine großtechnische Anwendung ein Verhältnis von $\text{Mg:P} = 1,3:1,0$ als besser geeignet empfohlen. Von AHN und SPEECE (2006) wurden Untersuchungen bei einem Mg:P -Verhältnis von 1:1 vorgenommen und dabei nur eine 50 %ige Phosphorentfernung festgestellt. Die Einstellung des molaren Gleichgewichtes genügt für eine zufriedenstellende Elimination demnach nicht. SIEGRIST et al. (1992) definieren ein optimales Verhältnis bei $\text{Mg:P} = 1,3:1,0$. Von RAHAMAN et al. (2007) wurde festgestellt, dass bei Mg:P -Verhältnissen von 1,3:1,0 bzw. 1,5:1,0 etwa 83 % bzw. 90 % des Phosphates kristallisieren, wohingegen bei molarem Gleichgewicht nur etwa 60 % des Phosphates aus der flüssigen Phase abgetrennt werden können. Zur Minimierung des Rest-Phosphatgehaltes empfehlen SCHULZE-RETTMER und BLANK (1992) eine Dosierung von $\text{Mg:P} = 1,5:1,0$. Eine Überdosierung von Magnesium wird auch von SUSCHKA et al. (2003) empfohlen und angegeben, dass ab $\text{Mg:P} = 1,5:1,0$ keine Steigerung des Rückgewinnungsgrades mehr möglich ist. SEYFRIED et al. (1993)

empfehlen ebenfalls die überstöchiometrische Zugabe von $Mg:P = 1,3:1,0$ für eine möglichst weitgehende Reduzierung des Phosphatgehaltes im Abwasser.

Der optimale Bereich für das $Mg:P$ -Verhältnis liegt damit für eine großtechnische Anwendung zwischen $1,3:1,0$ und $1,5:1,0$. Gründe für die teils erhebliche Überdosierung entsprechen denen der chemischen Phosphorelimination mittels Eisen- bzw. Aluminiumsalzen (Kapitel 3.4.2.2). Wie hoch die Überdosierung von Magnesium sein muss, ist u. a. abhängig von vorhandenen Konkurrenzreaktionen im Abwasser (JAFFER et al., 2002). Abzuwägen sind die Vorteile der vermehrten Phosphatentnahme stets gegenüber den resultierenden höheren Chemikalienkosten. Verwertungsschwierigkeiten des MAP durch geringfügig erhöhte Magnesiumgehalte oder Probleme für die Prozesse der Abwasserreinigung durch gelöstes Magnesium im Ablauf der MAP-Kristallisation sind nicht zu erwarten.

6.2.5 Temperatur

BLANK (1996) konstatiert bei der MAP-Kristallisation eine lineare Abhängigkeit der Ammonium- und Phosphat-Restkonzentrationen in der Lösung von der Abwassertemperatur. Die Untersuchungen wurden bei 10, 20, 30, 40, 50 und 60 °C durchgeführt. Mit jeweils um 10 °C sinkender Temperatur sind ca. 12 mg NH_4-N/l bzw. 8 mg PO_4-P/l mehr eliminiert worden. In Untersuchungen von SCHULZE-RETTMER und YAWARI (1988) war der Einfluss der Temperatur nicht so hoch, jedoch analytisch deutlich bestimmbar. Der Restgehalt an NH_4-N betrug 7,7 mg/l bei 25 °C und bei 10 °C mit 4,6 mg NH_4-N/l etwa 40 % weniger.

Der Einfluss der Temperatur auf den Wirkungsgrad der Ammoniumelimination wurde von CELEN und TÜRKER (2001) im Labormaßstab in 200 ml-Bechergläsern untersucht. Das $Mg:N:P$ -Verhältnis betrug im Originalablauf der anaeroben Behandlung von melassehaltigem Industrieabwasser $3,5:300:1$ und nach Dosierung künstlicher Phosphor- und Magnesiumquellen $1,2:1,0:1,2$. Der Wirkungsgrad variierte in den Experimenten nicht signifikant und betrug bezüglich der Ammoniumelimination bei 25, 30, 35 und 40 °C jeweils ca. 95 %. Damit leiten die Autoren für diese Versuchsbedingungen keine Temperaturabhängigkeit ab. Denkbar ist aber auch, dass der sich bei steigender Temperatur verschlechternde Kristallisationsgrad in diesen Versuchen durch Ammoniakverluste in die Gasphase kompensiert wurde und somit analytisch eine scheinbar gleichbleibende Ammoniumelimination durch MAP-Kristallisation resultierte.

Die dargestellten Untersuchungsergebnisse sind vollständig konsistent. Gesichert scheint, dass geringe Temperaturen den Kristallisationsprozess nicht beeinträchtigen, höhere Temperaturen jedoch eine Phosphorrückgewinnung ggf. erschweren können. Insofern ist zu berücksichtigen, dass beispielsweise das Schlammwasser vor der Kristallisation idealerweise in einem Ausgleichsbehälter aufgefangen wird und nicht etwa nach

einem Anaerobprozess direkt eingesetzt wird, wenn es noch ggf. höhere Temperaturen aufweist. Die Durchflusszeiten in Eindickern genügen, um die Schlammwassertemperatur zu reduzieren. Insgesamt hat die Temperatur nur einen untergeordneten Einfluss auf den Kristallisationsgrad von MAP.

6.2.6 Reaktionszeit

Bei dem chemischen Prozess der MAP-Kristallisation ist gegenüber biologischen Vorgängen von vergleichsweise geringen Reaktionszeiten auszugehen. CELEN und TÜRKER (2001) haben nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten keine weitere Reduzierung der Ammoniumkonzentrationen festgestellt. Dies ist unabhängig von der eingesetzten Magnesiumquelle (Magnesiumoxid oder Magnesiumchlorid). Die Reaktion ist des Weiteren unabhängig von den vorliegenden Stoffmengenverhältnissen von Magnesium, Ammonium und Phosphat. Dies belegen Untersuchungen von SEKOULOV und STÜBNER (1990), bei denen für verschiedene Mg:N:P-Verhältnisse jeweils nach ca. 15 Minuten nahezu der endgültige Eliminationsgrad erreicht war. Für Kristallisation und Sedimentation des Salzes genügen üblicherweise 30 Minuten. Bei stark verschmutzten Abwässern ist der Absetzvorgang leicht verzögert (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988).

Die Zeit bis zur Beendigung der Reaktion kann ungeachtet der verwendeten Magnesiumquelle bzw. der vorliegenden Stoffmengenverhältnisse mit maximal 15 Minuten angesetzt werden. Naturgemäß ist eine gute Durchmischung des Systems erforderlich. Vorteilhaft ist daher, für die Zugabe des Fällmittels und der Natronlauge eine Einsatzstelle mit möglichst hoher Turbulenz zu wählen bzw. durch Einblasen von Luft oder mittels eines Rührwerkes eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Für die anschließende Sedimentation ist eine Beruhigungszone vorzusehen.

6.2.7 Zusammenfassung

Aus den Betrachtungen der Kapitel 6.2.2 bis 6.2.6 lassen sich hinsichtlich des in Kapitel 5 beschriebenen PRISA-Verfahrens folgende Schlussfolgerungen ziehen und Rahmenbedingungen für die labor- und halbtechnischen Versuche definieren (Tabelle 6.3):

Tabelle 6.3: Schlussfolgerungen und resultierende Rahmenbedingungen für die MAP-Kristallisationsversuche beim PRISA-Verfahren

Schlussfolgerung	Rahmenbedingung für den Versuchsbetrieb
Die MAP-Kristallisation ist abhängig vom Löslichkeitsprodukt. Jedes Abwasser hat bei verschiedenen pH-Werten jeweils ein spezifisches Löslichkeitsprodukt.	Das Löslichkeitsprodukt wird nicht näher untersucht, da letztlich keine Übertragbarkeit vom untersuchten Abwasser auf andere Abwässer möglich ist.
Neben der Temperatur bestimmt der pH-Wert das NH_4/NH_3 -Dissoziationsgleichgewicht sowie die Löslichkeit verschiedener Magnesium-Verbindungen und ist damit einer der entscheidendsten Parameter für die MAP-Kristallisation.	Im Bereich $\text{pH} = 8,5$ bis $\text{pH} = 9,5$ wird das Optimum vermutet. Der pH-Wert wird umfangreich untersucht.
Das optimale Mg:N:P-Verhältnis für den Betrieb der MAP-Kristallisation unter nicht idealen Laborbedingungen weicht von dem theoretischen molaren Gleichgewicht ab.	Die Überdosierung von Magnesium zwischen $\text{Mg:P} = 1,3:1,0$ und $1,5:1,0$ erscheint als Optimum. Das Mg:N:P-Verhältnis wird umfangreich untersucht.
Der Einfluss der Temperatur auf die MAP-Kristallisation ist umstritten, in keinem Fall jedoch für die im Schlammwasser vorliegenden Temperaturen von großer Bedeutung.	Die Durchflusszeit im Eindicker genügt, um das Schlammwasser auf 10 °C bis 20 °C abzukühlen. In diesem Temperaturbereich kann von einer gut funktionierenden MAP-Kristallisation ausgegangen werden. In jedem Fall wird eine gezielte Absenkung der Schlammwassertemperatur nicht als zielführend angesehen und dieser Parameter keiner weiteren Untersuchung unterzogen.
Die Kristallisation des MAP ist nach maximal 15 Minuten abgeschlossen. Etwa weitere 15 Minuten sind ausreichend für eine vollständige Sedimentation des MAP.	Die Kristallisationsreaktion ist als hinreichend untersucht zu bezeichnen. Ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zur Reaktionskinetik ist somit nicht erforderlich. Die Versuchsreaktoren werden für einen Batch-Betrieb ausgelegt.

7 Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung mit dem PRISA-Verfahren

7.1 Laborversuche zur Phosphatrücklösung

7.1.1 Versuchsaufbau

Die Laborversuche zur Phosphatrücklösung wurden im Labormaßstab mit verschiedenen Mischungsverhältnissen von Überschuss- (ÜSS) und Primärschlamm (PS) durchgeführt. Der Überschussschlamm stammte aus der halbtechnischen Versuchsanlage, die in Kapitel 7.2.1.1 beschrieben ist. In dieser wurde der Phosphor ausschließlich biologisch aus dem Abwasserstrom entfernt. Der verwendete Primärschlamm wurde aus dem Eindicktrichter des Vorklärbeckens der Kläranlage Neuss-Süd abgezogen. Der Überschussschlamm wird auf dieser Kläranlage separat maschinell eingedickt, so dass im Vorklärbecken ausschließlich Primärschlamm abgezogen werden konnte.

Drei unterschiedliche, parallel verlaufende Eindick- bzw. Rücklösevarianten wurden eingesetzt:

1. Statische Eindickung,
2. Tägliches, kurzes Durchmischen,
3. Permanentes Durchmischen.

Zur Simulation einer statischen Schlammeindickung wurde der Schlamm in fünf gleichartige Ein-Liter-Gefäße gefüllt (Bild 7.1), so dass er bis zu fünf Tage sedimentieren konnte. Für die Varianten 2 und 3 mit Durchmischung wurde der Schlamm in Gefäße mit einem Volumen von jeweils fünf Litern gefüllt. Im ersten Fünf-Liter-Gefäß (tägliches, kurzes Durchmischen) wurde der Schlamm täglich zur gleichen Tageszeit einmal kurz manuell durchmischt, im zweiten Fünf-Liter-Gefäß sorgte ein Rührwerk im Gefäß für eine permanente Durchmischung. Das Rührwerk lief über den gesamten Versuchszeitraum von fünf Tagen mit ca. 18 Umdrehungen pro Minute.

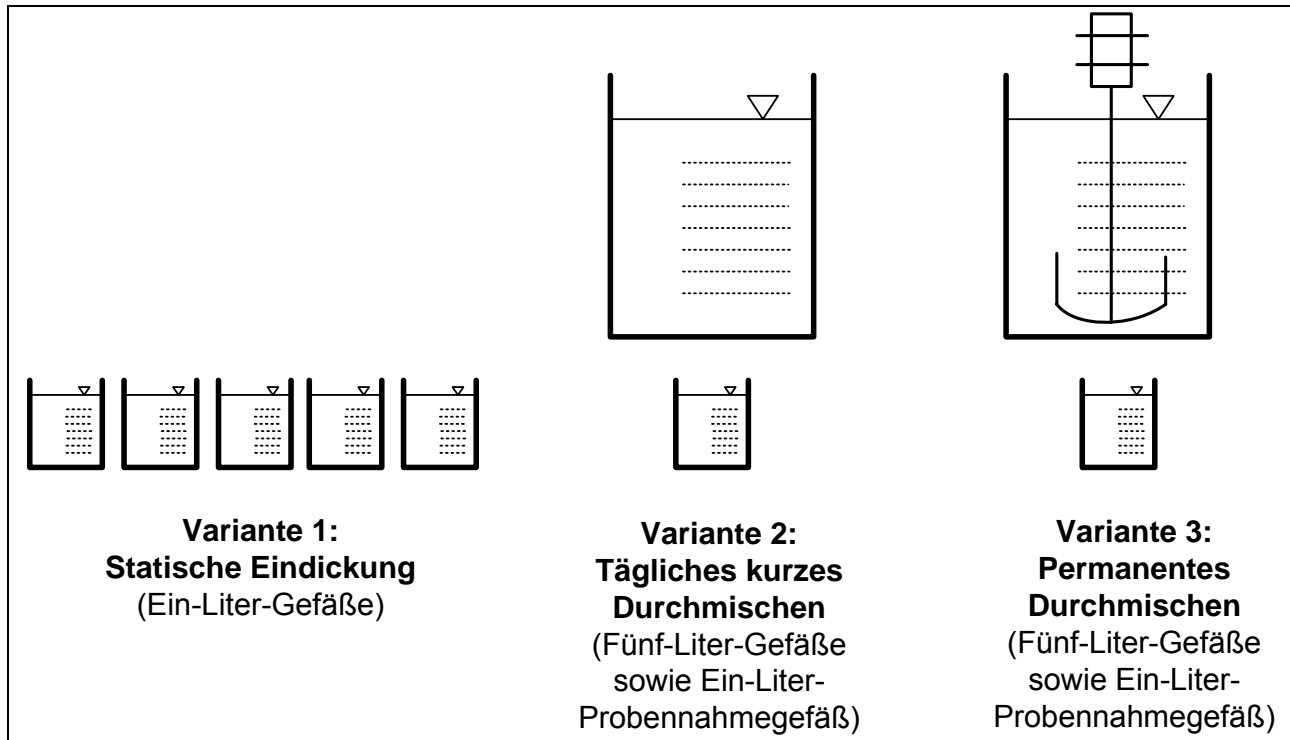


Bild 7.1: Eindickvarianten zur Phosphatrücklösung (Laborversuche)

7.1.2 Versuchsdurchführung

Es wurden für die drei Eindickvarianten drei verschiedene Mischungsverhältnisse von Überschussschlamm zu Primärschlamm eingestellt ($\text{ÜSS:PS} = 1:1; 2:1; 1:2$) sowie jeweils zunächst ein Rücklöseversuch ausschließlich mit Überschussschlamm bzw. Primärschlamm durchgeführt. Da die Analysen der separaten Primärschlammeindickung (Versuchsreihe e) teilweise unerwartete Ergebnisse lieferten, wurde diese Versuchsreihe zur Absicherung wiederholt (Versuchsreihe f). Die Versuche erstreckten sich jeweils über fünf Tage. In Tabelle 7.1 sind die Volumenverhältnisse der Versuche sowie die resultierenden TS-Verhältnisse zusammengestellt.

Tabelle 7.1: Volumen- und TS-Verhältnisse der durchgeführten Laborversuche

Versuchsreihe	Volumenverhältnis		TS-Verhältnis		TS-Gehalt Mischung	TS-Anteil aus ÜSS
	ÜSS [-]	PS [-]	ÜSS [g/l]	PS [g/l]	[g/l]	[%]
a	1	0	5,0	0	5,0	100
b	2	1	20,4	1,0	13,9	98
c	1	2	10,2	2,0	4,7	72
d	1	1	4,0	9,8	6,9	29
e	0	1	0	19,7	19,7	0
f	0	1	0	15,9	15,9	0

Der hohe TS-Gehalt des Überschussschlammes bei den Volumenverhältnissen 2:1 bzw. 1:2 (Versuchsreihe b und c) ist darin begründet, dass im Vorfeld der Probennahme die Rücklaufschlammpumpe der Versuchsanlage ausgefallen war. Somit wurde der belebte

Schlamm im Nachklärbecken gestapelt, und es stellten sich Feststoffgehalte von $> 10 \text{ g TS/l}$ bzw. $> 20 \text{ g TS/l}$ ein. Die stark schwankenden TS-Gehalte des Primärschlammes ergaben sich aus den unterschiedlich langen Eindickzeiten im Trichter des Vorklärbeckens der Kläranlage Neuss-Süd. Abgezogen wird der Primärschlamm dort zweimal täglich, nämlich um sechs und um zwölf Uhr. Wurde der Schlamm für die Laboruntersuchungen morgens aus dem überwiegend leeren Trichter entnommen, war dieser weniger stark eingedickt als bei Entnahme kurz vor der Entleerung am Mittag.

Vor Beginn der Versuchsreihe wurde der Schlamm nach jeweiliger Ermittlung des TS-Gehalts von Primär- bzw. Überschussschlamm im vorgesehenen Volumenverhältnis gemischt und in die Versuchsgefäße gefüllt. Eine Probe des Gemisches wurde auf die P_{ges} - und N_{ges} -Gehalte analysiert. Ein Teil des Schlammgemisches wurde filtriert und die Anfangskonzentrationen an Phosphat ($\text{PO}_4\text{-P}$) und Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) im Filtrat bestimmt. Für diese Analytik wurden Küvettentests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) eingesetzt.

Bei den Versuchen der statischen Eindickung, für welche zum Versuchsstart fünf Ein-Liter-Gefäße (Bild 7.1) mit dem entsprechenden Schlammgemisch gefüllt wurden, ist täglich ein Gefäß zur Ermittlung des Überstandswasseranteils und für die Analytik der $\text{PO}_4\text{-P}$ - und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Überstand verwendet und der Inhalt anschließend verworfen worden. Schwebstoffe im Überstandswasser wurden vor der Durchführung der Analytik abfiltriert. In den übrigen Gefäßen dickte der Schlamm weiter ein. Dem Fünf-Liter-Gefäß mit kurzer täglicher Durchmischung wurde nach der Durchmischung eine Schlammprobe von einem Liter entnommen, die dann drei Stunden sedimentierte. Anschließend wurde das Überstandswasser entnommen, dessen Volumen erfasst sowie in der filtrierten Probe die enthaltenen Konzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ ermittelt. Aus dem Fünf-Liter-Gefäß mit permanenter Durchmischung wurde ebenfalls täglich eine Schlammprobe von einem Liter entnommen. Im Anschluss sedimentierte der Schlamm drei Stunden, bevor das Überstandswasser entnommen wurde. Die Mengenanteile von Schlamm und Überstand wurden erfasst und im filtrierten Überstandswasser die $\text{PO}_4\text{-P}$ - und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen ermittelt.

7.1.3 Ergebnisse

7.1.3.1 Untersuchung der Phosphatkonzentration

Die in Bild 7.2 dargestellten Diagramme veranschaulichen den Einfluss der Art der Schlammeindickung (statische Eindickung, tägliches kurzes Durchmischen, permanentes Durchmischen) und des Mischungsverhältnisses ÜSS:PS auf die Phosphatkonzentration im Überstandswasser. Es werden ausschließlich die aus der Rücklösung resultierenden Phosphatkonzentrationen dargestellt, indem die Phosphatkonzentrationen des Versuchsstarts subtrahiert wurden. Daher beginnen alle Kurven bei $0 \text{ mg PO}_4\text{-P/l}$. Wenn die Rücklösung von Refixierungsvorgängen überkompensiert wird, ergeben sich rech-

nerisch negative Phosphatkonzentrationen. Die Konzentrationen für den ersten bis vierten Tag wurden jeweils 24 Stunden nach dem vorangegangenen Analysewert ermittelt.

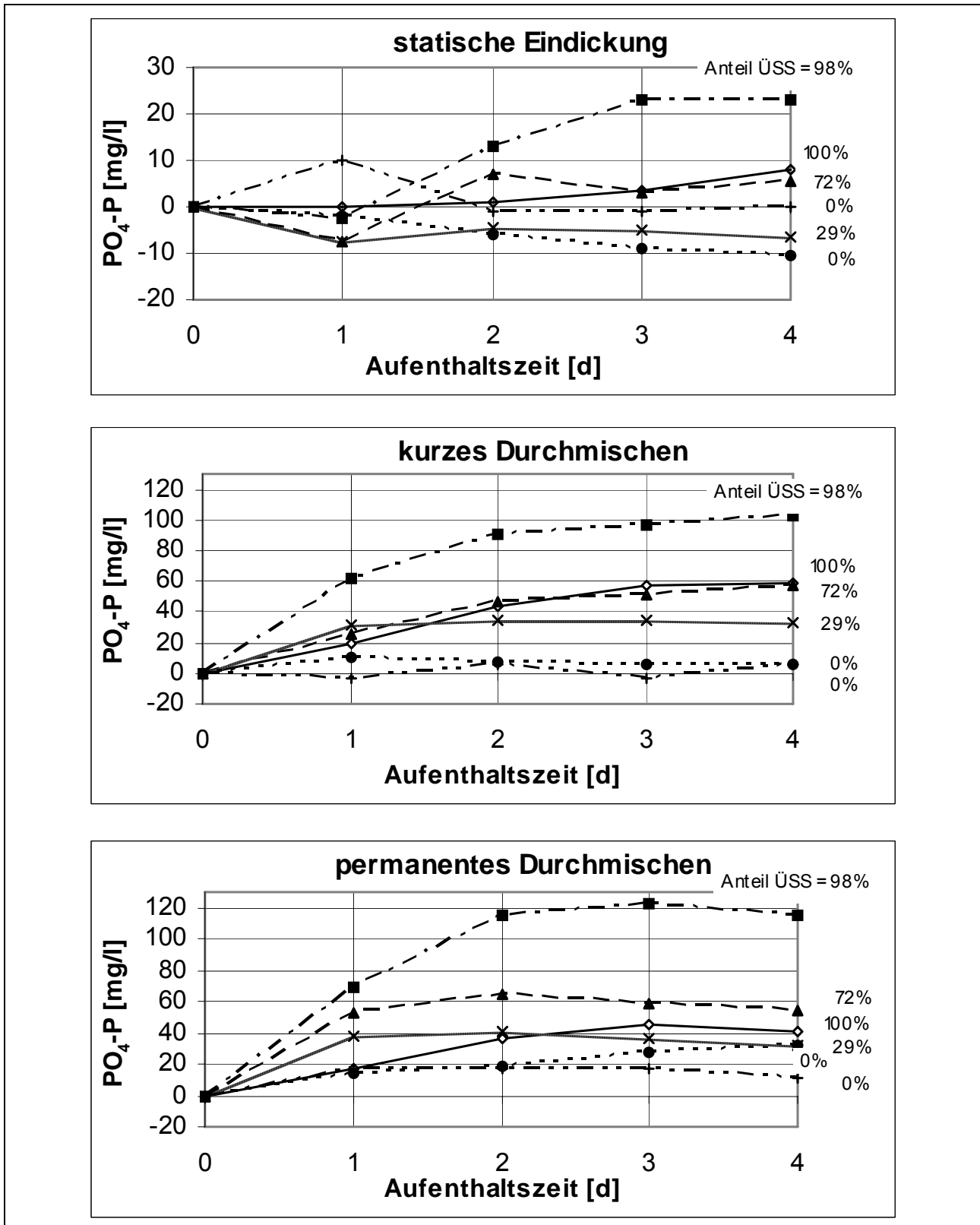


Bild 7.2: Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser bei statischer Eindickung sowie kurzem bzw. permanentem Durchmischen

Wenn der Schlamm lediglich einer statischen Eindickung unterzogen wird, werden erwartungsgemäß die niedrigsten Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser festgestellt. Dies gilt für alle sechs untersuchten Mischungsverhältnisse. Die Ursache für diese geringen Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser liegt in der schlechten Durchmischung von fester und flüssiger Phase. Zwar sorgt das anaerobe Milieu bei den Mikroorganismen für den Abbau bzw. die Rücklösung von gespeichertem Polyphosphat, allerdings gelangt dieses phosphatreiche Wasser aufgrund ausbleibender Turbulenzen nicht in die oberen Schichten des Überstandswassers, sondern verbleibt zwischen den Flocken des belebten Schlammes. Wird der Schlamm allerdings durchmischt, so kann die hochkonzentrierte flüssige Phase ins Überstandswasser überführt werden. Weitaus höhere Phosphatkonzentrationen ergeben sich demzufolge, wenn der Schlamm permanent oder periodisch durchmischt wird.

Weiterhin auffällig bei einem Vergleich der Kurven in den Diagrammen von Bild 7.2 ist, dass tendenziell mit geringeren Anteilen Überschussschlamm für alle drei Eindickvarianten die rückgelöste Phosphatkonzentration über die Versuchsdauer kaum zunimmt. Für die beiden Versuchsreihen e und f, bei denen ausschließlich Primärschlamm untersucht wurde (0 % ÜSS), ist jeweils nur eine sehr geringe Konzentrationssteigerung messbar. Dies lässt sich auf das Fehlen der Polyphosphat speichernden Mikroorganismen zurückführen, die naturgemäß im belebten Schlamm zu finden sind.

Bei allen drei Eindickvarianten wurden die weitaus höchsten Phosphatkonzentrationen bei einem TS-Anteil des Überschussschlammes von 98 % erzielt (Versuchsreihe b, Volumenverhältnis ÜSS:PS = 2:1). Der hohe TS-Gehalt des Überschussschlammes von 20,4 g/l ist auf die in Kapitel 7.1.2 erläuterten langen Aufenthaltszeiten in der Nachklärung zurückzuführen. Für die Variante „kurzes Durchmischen“ ergaben sich mit diesem Mischungsverhältnis Konzentrationen von ca. 100 mg PO₄-P/l. Bei permanent durchmischem Schlamm lag der Maximalwert bei 123 mg PO₄-P/l. Mit etwa 60 mg PO₄-P/l wurden in der Versuchsreihe c (Üerschussschlammanteil 72 %) für den kurz und permanent durchmischten Schlamm sowie in Versuchsreihe a (ausschließlich Überschussschlamm) bei kurzer Durchmischung ca. 40 % bis 50 % geringere Konzentrationen erzielt. Die Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser bei den Versuchen mit einem TS-Anteil des Überschussschlammes von 29 % (Versuchsreihe d) waren deutlich geringer als bei den vorgenannten TS-Verhältnissen, allerdings mit ca. 30 mg PO₄-P/l noch signifikant höher als bei den Versuchen ausschließlich mit Primärschlamm, bei denen die Phosphatkonzentrationen jeweils kaum zunahmten (Versuchsreihen e und f).

Festzuhalten ist, dass lediglich der TS-Gehalt des Überschussschlammes einen Einfluss auf die Phosphatkonzentration des Überstandswassers hat, nicht aber die Beimischung

bzw. der TS-Gehalt des Primärschlammes. Je höher der TS-Gehalt des Überschussschlammes ist, desto höher sind auch die rückgelösten PO₄-P-Konzentrationen.

7.1.3.2 Untersuchung der Phosphatrücklösung

Zur Ermittlung der Phosphatfracht im Überstandswasser wurden die Phosphatkonzentrationen und die Mengen des Überstandswassers erfasst. Für die permanent bzw. die täglich einmal durchmischten Schlämme wurde nach einer Absetzzeit von drei Stunden – nach der sich eine Trennlinie zwischen fester Phase und Überstandswasser gebildet hatte – das Volumen des Überstandswassers anhand der Skalierung am Messgefäß ermittelt. Für die statisch eingedickten Schlämme wurde nach der Absetzzeit von ein bis vier Tagen – also entsprechend der Probenahme zur Untersuchung der Schlammwasserzusammensetzung – die Überstandswassermenge an der Skalierung des Absetzgefäßes abgelesen.

Bei der Betrachtung der rückgelösten Phosphatmenge wird ausschließlich die durch Rücklösungsprozesse entstandene Phosphatbelastung im Schlammwasser berücksichtigt. Analog zu Kapitel 7.1.3.1 wird deshalb von den im Verlauf der Eindickung bzw. Rücklösung ermittelten Phosphatkonzentrationen die Phosphatkonzentration im Schlammwasser zu Beginn des Rücklöseversuches in Abzug gebracht. Als Bezugsgröße des rückgelösten Phosphatanteils wird die bei Versuchsstart (0. Tag) ermittelte P_{ges}-Menge des Schlammgemisches verwendet. Die Phosphatrücklösung wird damit nach Gleichung 7.1 ermittelt.

$$PO_4\text{-P}_{\text{Rück}} = \frac{V_{\text{ÜW}} \cdot [c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜW}}) - c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜW},0})]}{V_{\text{KS}} \cdot c(\text{P}_{\text{ges}})} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad \text{Gleichung 7.1}$$

V:	Volumen [l],
c:	Konzentration [mg/l],
PO ₄ -P:	Phosphatphosphor,
P _{ges} :	Gesamtphosphor,
Index „ÜW“:	Überstandswasser,
Index „ÜW,0“:	Überstandswasser beim Versuchsstart,
Index „KS“:	Klärschlamm.

In die Berechnung der prozentualen Rücklösung geht neben der im Überstandswasser gemessenen Phosphatkonzentration ebenfalls die Menge des durch Sedimentation des Schlammes entstandenen Überstandswassers und damit das Schlammabsetzverhalten ein. Eine Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung würde daher zur Berechnung einer höheren Rücklösung führen. Allerdings wird bewusst die Berechnung der Rücklösung auf diese Weise durchgeführt, um eine

weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Betrieb kommunaler Kläranlagen zu gewährleisten, in denen eine kostengünstige statische Voreindickung betrieben wird.

In Bild 7.3 ist die Phosphatrücklösung jeweils für die verschiedenen Mischungsverhältnisse der drei Eindickvarianten dargestellt. Bei einem TS-Anteil aus Überschussschlamm von 98 % (Volumenverhältnis 2:1, Versuchsreihe b) wurden die höchsten Phosphatkonzentrationen festgestellt (Kapitel 7.1.3.1). Die Phosphatrücklösung dieses Ansatzes fiel jedoch sehr gering aus. Ursache hierfür ist die geringe Menge an Überstandswasser, die umso kleiner ausfällt, je höher der TS-Gehalt der Schlammprobe im Eindickversuch ist. Nach vier Tagen statischer Eindickung waren in Versuchsreihe b lediglich 120 ml Überstandswasser abzuziehen.

Bei der Überschussschlamm-Eindickung ohne Primärschlamm (Versuchsreihe a) wurde für die Varianten „kurzes“ und „permanentes Durchmischen“ jeweils die weitaus höchste Phosphatrücklösung mit ca. 25 % bzw. 20 % nach bereits drei Tagen erreicht. Die Phosphatkonzentrationen dieser Versuche betragen dagegen nur 40 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ bis 60 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ und waren damit deutlich niedriger als die Maximalwerte von $> 100 \text{ mg PO}_4\text{-P/l}$ (Bild 7.2). Die Rücklösung in den Versuchsreihen b bis f mit Schlammgemischen und reinem Primärschlamm lagen für die Varianten „kurzes Durchmischen“ und „permanentes Durchmischen“ $< 6 \%$. Bei der statischen Eindickung konnten keine nennenswerten Rücklösungen erreicht werden, unabhängig von den Mischungsverhältnissen und TS-Gehalten der Schlämme. Damit lässt sich mit der separaten Eindickung von Überschussschlamm die effektivste Rücklösung von Phosphat erzielen.

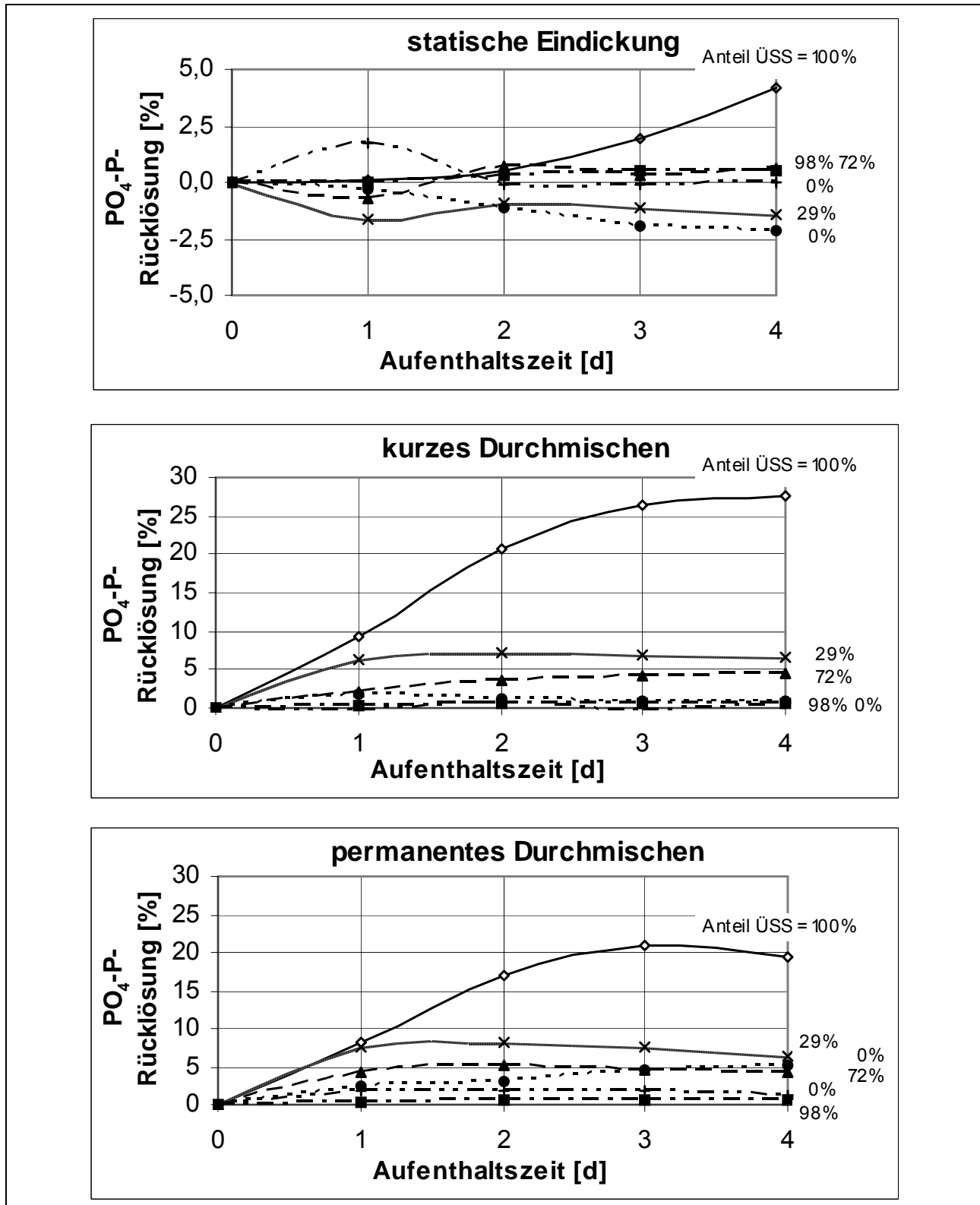


Bild 7.3: Phosphatrücklösung bei statischer Eindickung sowie kurzem bzw. permanentem Durchmischen

7.1.3.3 Schlussfolgerungen

Folgende Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus den durchgeführten Laborversuchen ableiten:

- Die statische Eindickung führt für alle untersuchten Schlamm-mischungen zu den mit Abstand geringsten Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser. Die nach permanentem bzw. kurzem Durchmischen erzielten Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser fallen im Vergleich zur statischen Eindickung mindestens um den Faktor 5 höher aus.
- Durch eine gemeinsame Eindickung von Primär- und Überschussschlamm können keine erhöhten Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser erzielt werden.
- Entscheidend für hohe Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser ist ein hoher TS-Gehalt des Überschussschlammes.
- Die signifikant höchsten Phosphatrücklösungen werden in täglich kurz durchmischtem reinem Überschussschlamm erzielt. Hier ist nach drei Tagen Aufenthaltszeit eine Rücklösung von 20 % bis 25 % des P_{ges} -Gehaltes des Überschussschlammes möglich. Der TS-Gehalt lag in den Versuchen bei rund 5 g TS/l, was etwa dem durchschnittlichen TS-Gehalt von Überschussschlamm entspricht, der aus Nachklärbecken kommunaler Kläranlagen abgezogen wird.

7.2 Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung im halbtchnischen Maßstab

7.2.1 Versuchsaufbau

7.2.1.1 Vermehrte biologische Phosphataufnahme

Das PRISA-Verfahren setzt eine vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) im Hauptstrom voraus. Um für die Untersuchungen Überschussschlamm erhalten zu können, der keine Metallsalze aus der chemischen Phosphorelimination enthält, wurde eine Versuchskläranlage mit Stickstoffelimination und ausschließlich biologischer Phosphorelimination betrieben. Das Verfahrensschema der halbtchnischen Belebungsstufe sowie die zugehörigen Beckenvolumina sind in Bild 7.4 dargestellt.

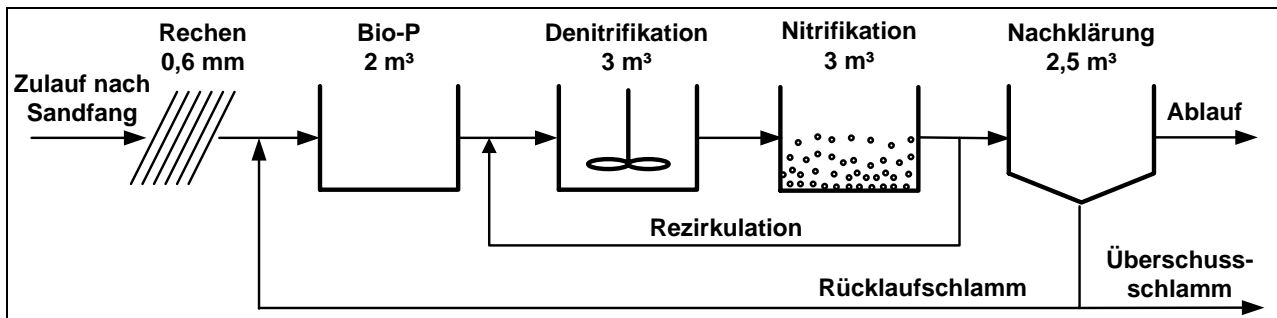


Bild 7.4: Verfahrensschema der Bio-P-Versuchskläranlage im halbtchnischen Maßstab

7.2.1.2 Schlammbehandlung

In Laufe der Versuche wurden zwei verschiedene Versuchsanlagen zur Schlammbehandlung betrieben, die sich hinsichtlich ihres Behältervolumens bzw. Durchsatzes unterschieden. Das verfahrenstechnische Konzept der Schlammbehandlungsanlage war jeweils identisch und ist in Bild 7.5 dargestellt. Die Volumina der Eindicker und der Faulbehälter sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Die Versuchsanlage war durchgängig zweistraßig aufgebaut, so dass über den gesamten Versuchszeitraum eine Straße als Referenzstraße (Straße 1) gemäß dem heutigen Stand der Technik betrieben werden konnte. In Straße 2 wurden die Maßnahmen zur gezielten Phosphatrücklösung durchgeführt (Kapitel 7.2.2.2). Die Schlammwasser dieser Straße wurden für eine spätere Rückgewinnung des Phosphors verwendet.

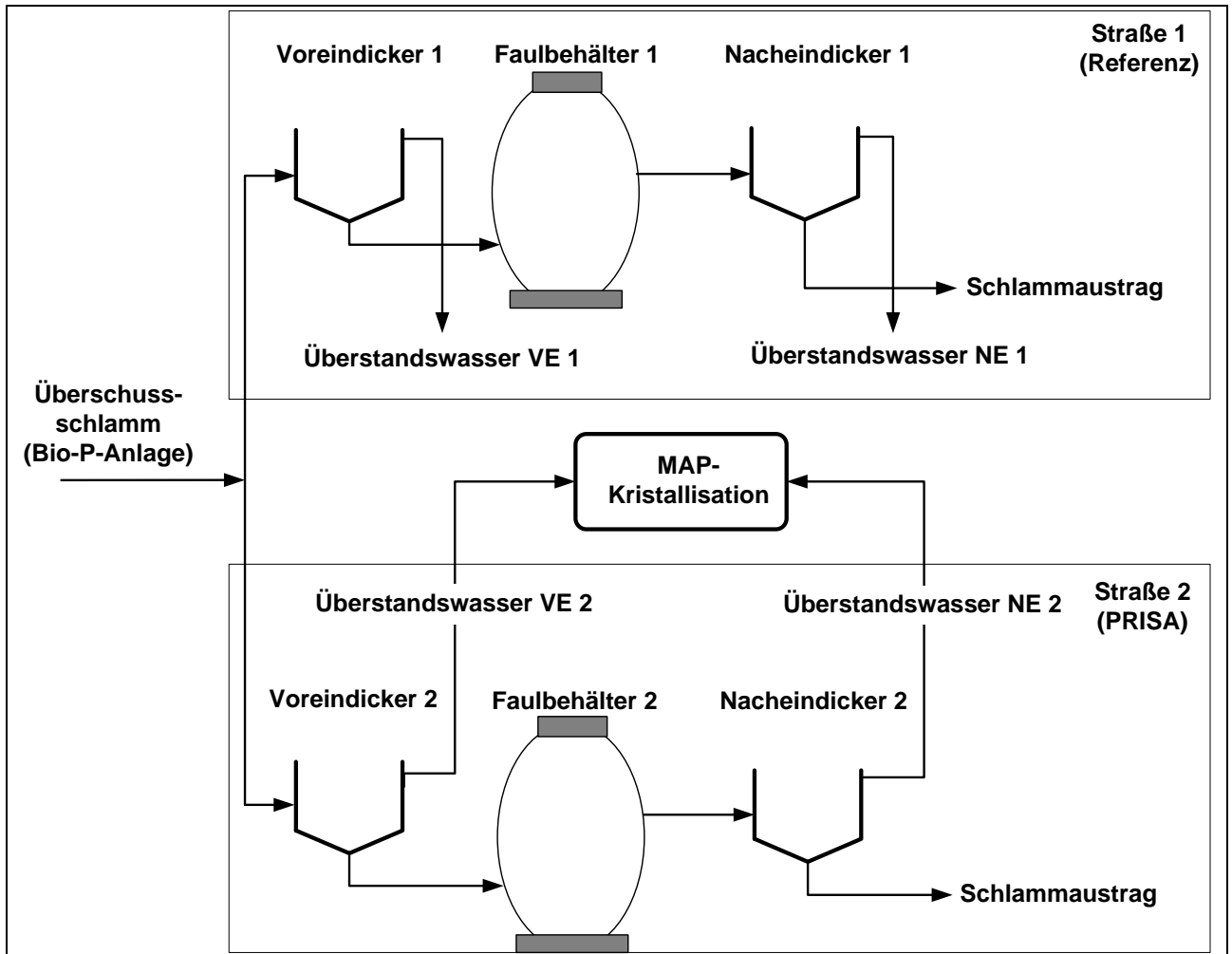


Bild 7.5: Verfahrensschema der Versuchsanlage zur Schlammbehandlung

Tabelle 7.2: Behältervolumina der Versuchsanlagen zur Schlammbehandlung

	Anlage 1	Anlage 2
Voreindicker 1	150 Liter	200 Liter
Voreindicker 2	180 Liter	300 Liter
Faulbehälter	500 Liter	1.000 Liter
Nacheindicker 1/2	50 Liter	160 Liter

7.2.1.3 MAP-Kristallisationsanlagen

Zur MAP-Kristallisation wurden zwei Versuchsanlagen betrieben, die sich hinsichtlich ihres Durchsatzes, der Behälteranordnung und der Art des Rührwerkes unterschieden. Außerdem wurde eine Versuchsanlage mit Beutelfiltern eingesetzt.

In Bild 7.6 ist das Schema der MAP-Kristallisationsanlage 1 dargestellt. Aus der Schlammwasservorlage wurde der Mischbehälter beschickt, in dem zur Vermischung

von Schlammwasser und Fällmittel ein Rührwerk eingebaut war. Außerdem war im Mischbehälter eine pH-Messsonde (Fabrikat Fa. WTW) installiert. Die Beschickungspumpe schaltete sich bei Erreichen des maximalen Füllstands über eine im Mischbehälter installierte Höhenstandsmessung ab. Der Kristallisationsbehälter diente gleichzeitig als Eindicker. Über einen am Boden liegenden Abzug konnte das eingedickte MAP in einen Sammelbehälter abgelassen werden.

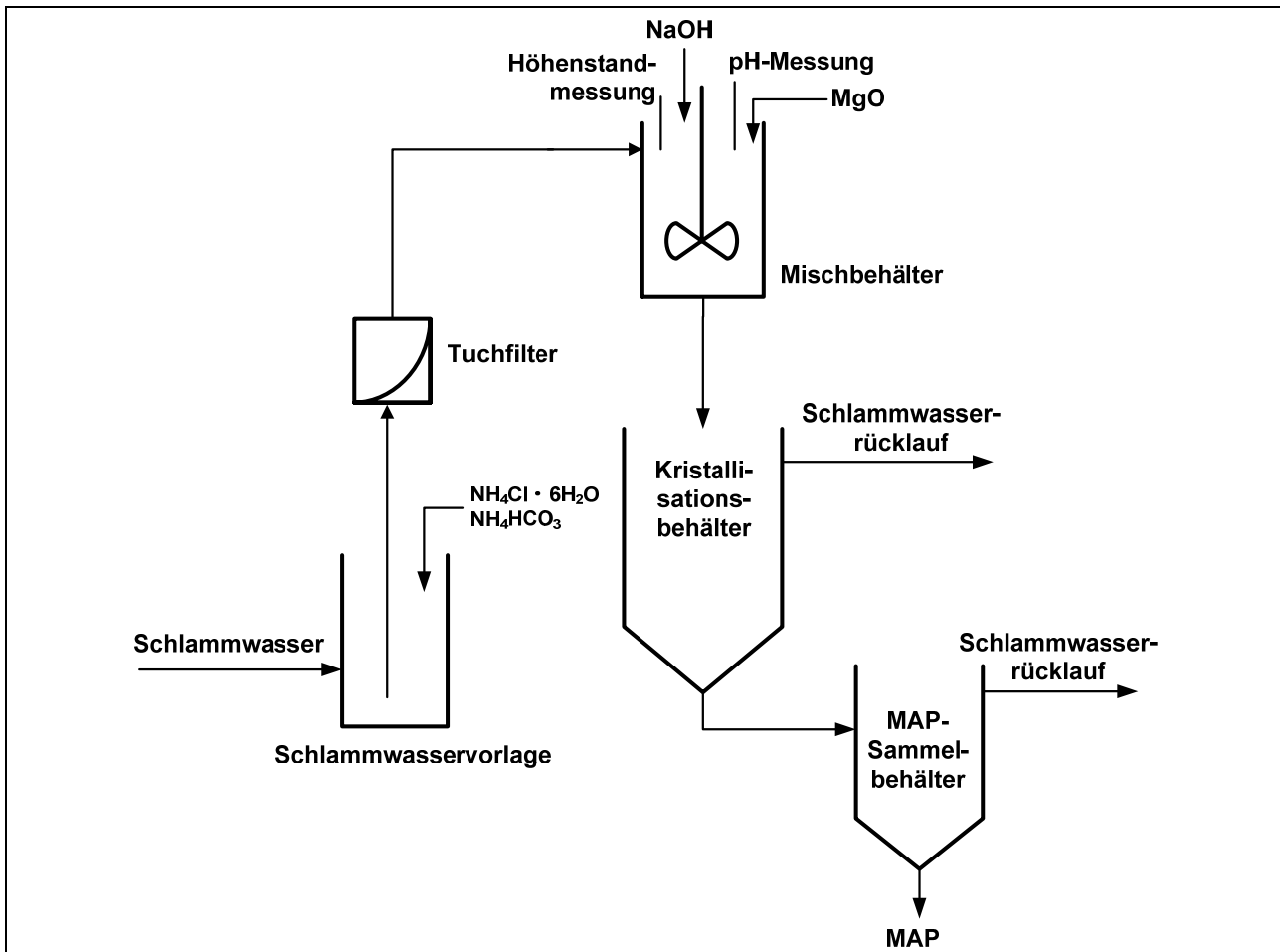


Bild 7.6: Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage 1 mit Sedimentation

In der MAP-Kristallisationsanlage 2 (Bild 7.7) wurde die Einmischung des Fällmittels und die Kristallisation/Sedimentation periodisch in einem Behälter vorgenommen. Die Volumina der einzelnen Becken sowie die Rührwerksdrehzahlen der beiden MAP-Kristallisationsanlagen sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

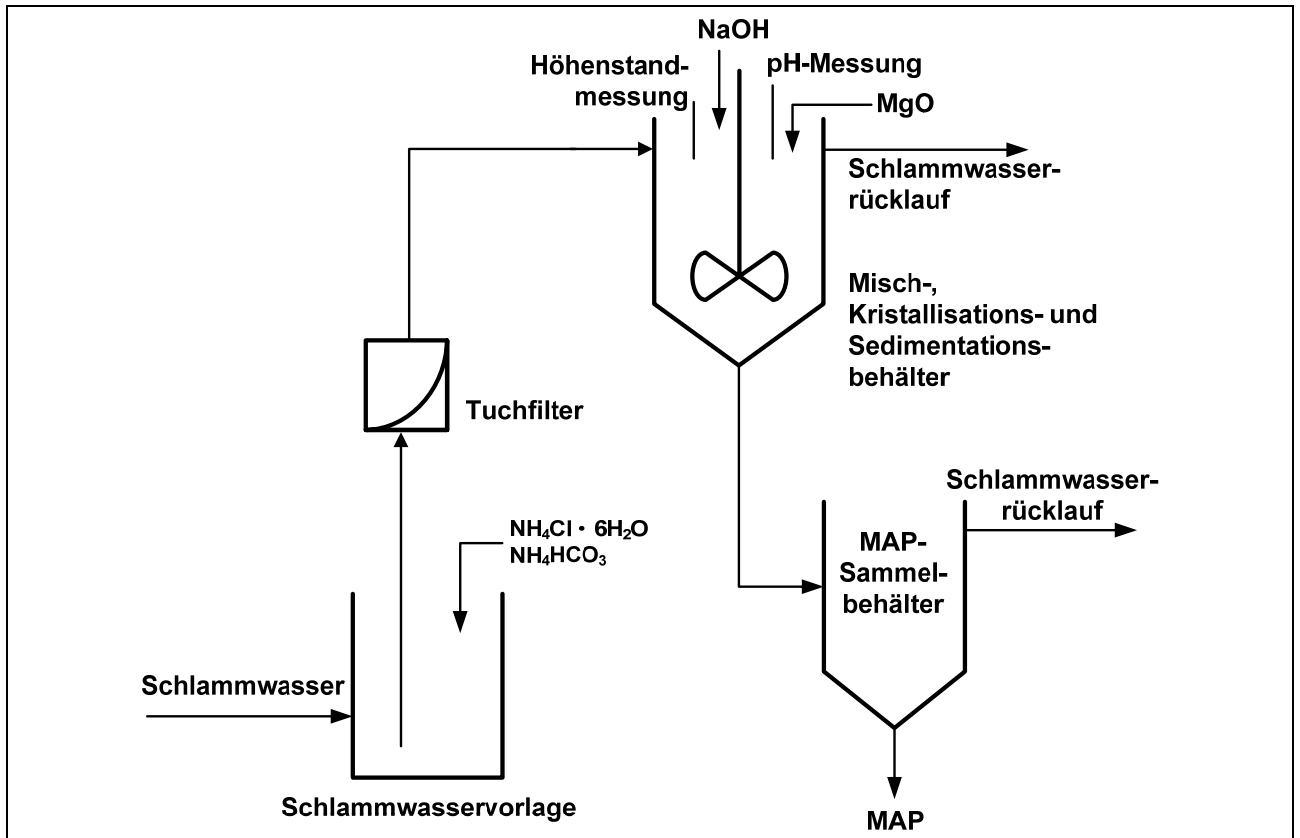


Bild 7.7: Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage 2 mit Sedimentation

Tabelle 7.3: Beckenvolumina sowie Rührwerksdrehzahlen der MAP-Kristallisationsanlagen 1 und 2

	Anlage 1	Anlage 2
Schlammwasservorlage	1.000 Liter	1.000 Liter
Mischbehälter	50,4 Liter	400 Liter
Kristallisationsbehälter	100 Liter	
MAP-Sammelbehälter	3 Liter	3 Liter
Rührwerksdrehzahl	1.600 U/min	150 U/min

Alternativ zu dieser konventionellen Variante der Phosphatkristallisation mit Misch- und Sedimentationsbehälter wurde eine Versuchsanlage mit Beutelfiltern konzipiert, in der die Bildung und Abtrennung der Kristalle aus der flüssigen Phase simultan stattfinden konnten (Bild 7.8). In das Beutelfiltergehäuse können Beutelfilter mit Porengrößen von ca. 1 µm bis 600 µm und unterschiedlichen Materials eingesetzt werden. Für die Versuche wurde ein Polypropylenfilter verwendet, dessen Filterfläche ca. 0,15 m² beträgt. Der maximale Durchsatz lag bei 12 m³/h bei einem Betriebsdruck von 10 bar.

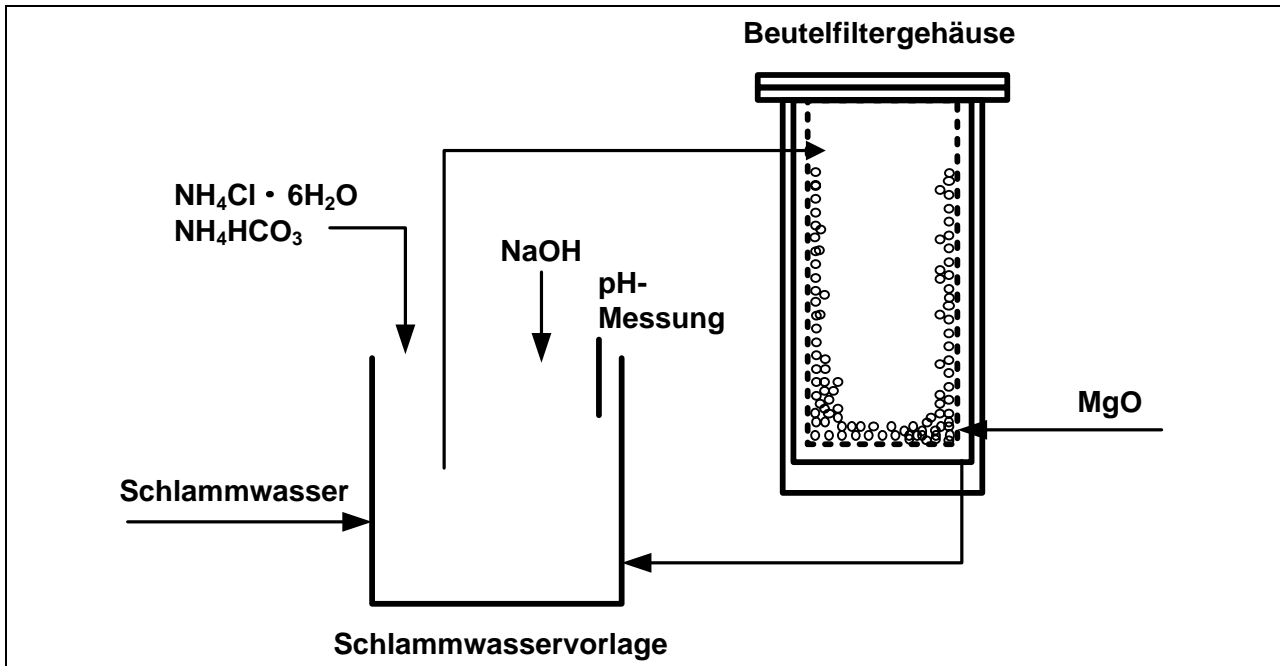


Bild 7.8: Verfahrensschema der MAP-Kristallisationsanlage mittels Beutelfilter

7.2.2 Versuchsdurchführung

7.2.2.1 Betrieb der Anlage zur vermehrten biologischen Phosphataufnahme

In die Versuchskläranlage wurde über einen als Vorklärung eingesetzten Siebrechen der Spaltweite 0,6 mm ein Zulaufvolumenstrom von $Q_{zu} = 350$ l/h aus dem Ablauf des Sandfanges der Kläranlage Neuss-Süd geleitet. Der Zu- und Ablauf der Bio-P-Versuchskläranlage sowie der abgezogene Überschussschlamm wurden durch regelmäßige Routineanalytik über einen Zeitraum von insgesamt 551 Versuchstagen mittels Küvetten-tests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) überwacht (Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Beprobung der Bio-P-Kläranlage

Parameter	Zulauf	Dr. Lange Test	Ablauf	Dr. Lange Test
CSB	phasenweise werktäglich	LCK 114	einmal wöchentlich	LCK 314
P_{ges}	werktäglich	LCK 350	werktäglich	LCK 349
PO_4 -P	phasenweise werktäglich	LCK 350	phasenweise werktäglich	LCK 349
N_{ges}	werktäglich	LCK 338	werktäglich	LCK 238
NH_4 -N	phasenweise werktäglich	LCK 303	phasenweise werktäglich	LCK 304
NO_3 -N	-	-	phasenweise einmal wöchentlich	LCK 339

Von Montag bis Freitag wurden täglich 350 Liter Überschussschlamm (ÜSS) aus der Versuchskläranlage abgezogen, so dass 1.750 Liter ÜSS pro Woche (durchschnittlich 250 l/d) aus dem System entfernt wurden. Der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken betrug ca. 3,5 g/l. Der Volumenstrom des Rücklaufschlammes betrug $Q_{RS} = 350$ l/h (entspricht 100 % Q_{zu}), die interne Rezirkulation $Q_{RZ} = 700$ l/h (entspricht 200 % Q_{zu}).

7.2.2.2 Betrieb der Anlage zur Schlammbehandlung

Der Untersuchungszeitraum gliederte sich in elf Versuchsphasen (Tag 1 bis Tag 1.022). Die Untersuchungsdauer, die zugehörigen Verfahrenseinstellungen und Betriebsweisen der Voreindicker sowie die in die Voreindicker eingeleiteten Mengen an Überschussschlamm (ÜSS) und ggf. vorgeklärtem Abwasser (VK Abwasser) sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt. Die hydraulische Durchflusszeit der Faulbehälter betrug in beiden Straßen jeweils 20 Tage, im Nacheindicker jeweils einen Tag.

Tabelle 7.5: Betriebseinstellungen und Beschickung der Voreindicker

		Voreindicker 1	Voreindicker 2
Phase 1 VT 1 - 104	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	2 Tage, Mischen 1x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	nur ÜSS	nur ÜSS
Phase 2 VT 105 - 139	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	2 Tage, Mischen 2x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	nur ÜSS	nur ÜSS
Phase 3 VT 140 - 242	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 1x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	nur ÜSS	nur ÜSS
Phase 4 VT 280 - 452	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 1x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (130 Liter) und VK Abwasser (20 Liter) = 6,5:1	ÜSS (156 Liter) und VK Abwasser (24 Liter) = 6,5:1
Phase 5 VT 456 - 574	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 1x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (120 Liter) und VK Abwasser (30 Liter) = 4:1	ÜSS (144 Liter) und VK Abwasser (36 Liter) = 4:1
Phase 6 VT 595 - 671	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 3x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (140 Liter) und VK Abwasser (30 Liter) = 4:1	ÜSS (226 Liter) und VK Abwasser (54 Liter) = 4:1
Phase 7 VT 673 - 765	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 3x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (153 Liter) und VK Abwasser (17 Liter) = 9:1	ÜSS (225 Liter) und VK Abwasser (25 Liter) = 9:1
Phase 8 VT 766 - 831	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	2 Tage, Mischen 3x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (162 Liter) und VK Abwasser (18 Liter) = 9:1	ÜSS (195 Liter) und VK Abwasser (25 Liter) = 8:1
Phase 9 VT 835 - 905	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	2 Tage, Mischen 2x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (162 Liter) und VK Abwasser (18 Liter) = 9:1	ÜSS (195 Liter) und VK Abwasser (25 Liter) = 8:1
Phase 10 VT 906 - 943	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 2x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	ÜSS (162 Liter) und VK Abwasser (18 Liter) = 9:1	ÜSS (225 Liter) und VK Abwasser (25 Liter) = 9:1
Phase 11 VT 946 - 1022	Betriebseinstellung	1 Tag, nur absetzen lassen	3 Tage, Mischen 2x pro Tag und wieder absetzen lassen
	Beschickung	nur ÜSS	nur ÜSS

VT: Versuchstag

Um gezielt eine verstärkte Phosphatrücklösung im Voreindicker zu erreichen, wurde für die Straße 2 eine verlängerte Eindickzeit von zwei bzw. drei Tagen gewählt. Das mit rückgelöstem Phosphat hoch belastete Schlammwasser des unteren Bereiches des Eindickers wurde in den Überstand überführt, indem der Inhalt des Eindickers bis zu dreimal täglich durchmischt wurde. Dieser Durchmischung folgte wiederum ein Absetzvorgang mit erneuter Phasenseparation. In insgesamt sieben Phasen wurde der Über-

schussschlamm gemeinsam mit vorgeklärtem Abwasser, das bereits einen Tag zuvor aus der Versuchskläranlage abgezogen worden war und ansäuern konnte, in den Voreindicker geleitet. Ziel war es, dadurch die Bildung organischer Säuren im anaeroben Milieu des Eindickers zu induzieren und so die Rücklösung des Polyphosphates zu beschleunigen bzw. die Rücklösung bei den gewählten Aufenthaltszeiten zu erhöhen.

Voreindicker 1 (VE 1), Faulbehälter 1 (FB 1) und Nacheindicker 1 (NE 1) dienten über den gesamten Versuchszeitraum als Referenzstraße. VE 1 und NE 1 wurden mit einer Aufenthaltszeit von einem Tag betrieben. VE 1 wurde von Montag bis Donnerstag einmal täglich mit Überschussschlamm bzw. mit Überschussschlamm und vorgeklärtem Abwasser befüllt. Die hydraulische Durchflusszeit in FB 1, der dienstags bis freitags mit eingedicktem Schlamm aus VE 1 beschickt wurde, betrug 20 Tage. Der Abzug des Faulschlammes aus dem Faulbehälter und die Beschickung des Nacheindickers erfolgten ebenfalls dienstags bis freitags. Der wöchentliche Ablauf der Beschickung und des Abzuges der einzelnen Behandlungsstufen in Straße 1 der Schlammbehandlung ist in Tabelle 7.6 zusammengestellt.

Tabelle 7.6: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1, ein Tag Voreindickung

Voreindicker 1 (1 Tag)	
Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser	Abzug Überstand/Dickschlamm
Montag	Dienstag
Dienstag	Mittwoch
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
Faulbehälter 1 (20 Tage)	
Beschickung Dickschlamm	Abzug Faulschlamm
Dienstag	Dienstag
Mittwoch	Mittwoch
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
Nacheindicker 1 (1 Tag)	
Beschickung Faulschlamm	Abzug Überstand/Faulschlamm
Dienstag	Mittwoch
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)

Die Versuche zur gezielten Phosphatrücklösung wurden in der zweiten Straße der Schlammbehandlung durchgeführt. Die Faulzeit im Faulbehälter 2 (FB 2) von 20 Tagen sowie die eintägige Aufenthaltszeit in Nacheindicker 2 (NE 2) waren identisch mit Straße 1. Die Betriebsweise des Voreindickers 2 (VE 2) wurde wie oben beschrieben gegenüber VE 1 variiert. Die Eindickzeit betrug zwei bzw. drei Tage. Der sich aus der Eindickzeit ergebende Beschickungsplan ist in Tabelle 7.7 (zwei Tage Voreindickung) und Tabelle 7.8 (drei Tage Voreindickung) zusammengestellt.

Da die Versuchsanlage an Wochenenden nicht besetzt wurde, traten bei allen Betriebsweisen der Nacheindicker jeweils einmal wöchentlich längere Aufenthaltszeiten auf. Dies ist in der entsprechenden Zeile der Tabelle 7.6 bis Tabelle 7.8 vermerkt („3 Tage“).

Tabelle 7.7: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, zwei Tage Voreindickung

Voreindicker 2 (2 Tage)	
Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser	Abzug Überstand/Dickschlamm
Montag	Mittwoch
Dienstag	Donnerstag
Mittwoch	Freitag
Freitag (spät)	Montag (früh)
Faulbehälter 2 (20 Tage)	
Beschickung Dickschlamm	Abzug Faulschlamm
Mittwoch	Mittwoch
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
Montag	Montag
Nacheindicker 2 (1 Tag)	
Beschickung Faulschlamm	Abzug Überstand/Faulschlamm
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)
Montag	Dienstag

Tabelle 7.8: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, drei Tage Voreindickung

Voreindicker 2 (3 Tage)	
Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser	Abzug Überstand/Dickschlamm
Montag	Donnerstag
Dienstag	Freitag
Freitag	Montag
Faulbehälter 2 (20 Tage)	
Beschickung Dickschlamm	Abzug Faulschlamm
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
Montag	Montag
Nacheindicker 2 (1 Tag)	
Beschickung Faulschlamm	Abzug Überstand/Faulschlamm
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)
Montag	Dienstag

Bei den einzelnen Verfahrensstufen des Schlammbehandlungsprozesses wurden die jeweiligen In- und Outputströme beprobt und mit Küvettentests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) analysiert. Der Analysenumfang der einzelnen Schlamm- und Schlammwasserströme ist in Tabelle 7.9 zusammengestellt.

7.2.2.3 Betrieb der Anlagen zur MAP-Kristallisation

Im Mischbehälter (Bild 7.6) wurde das erforderliche Nährstoffverhältnis von Stickstoff zu Phosphor (N:P) des Schlammwassers eingestellt. Es wurde vornehmlich Überstandswasser aus VE 2 verwendet, dem das hoch ammoniumhaltige Schlammwasser des NE 2 zugegeben wurde. Zur exakten Einstellung eines gewünschten molaren N:P-Verhältnisses wurde bei Bedarf Ammoniumchlorid ($\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bzw. Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) verwendet. Das Schlammwasser wurde vor der Fällung über Tuchfilter weitestgehend von Feststoffen (Schlamm) befreit, um eine nahezu störstofffreie MAP-Kristallisation zu erreichen.

Tabelle 7.9: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage, Straßen 1 und 2

Parameter	Dr. Lange Test	ÜSS Bio-P	vorgeklärtes Abwasser	Schlamm Input FB	Schlamm Output FB	Überstandswasser VE	Überstandswasser NE
P _{ges}	LCK 349 LCK 350	werktäglich	phasenweise werktäglich	werktäglich	werktäglich bis 943. VT	werktäglich	werktäglich bis 943. VT
PO ₄ -P	LCK 349 LCK 350	-	werktäglich	-	-	werktäglich	werktäglich bis 943. VT
N _{ges}	LCK 238 LCK 338	werktäglich bis 943. VT	-	werktäglich bis 943. VT	werktäglich bis 943. VT	phasenweise werktäglich	phasenweise werktäglich
NH ₄ -N	LCK 303 LCK 304	einmal wö- chentlich bis 242. VT	-	-	-	phasenweise werktäglich bis 943. VT	phasenweise werktäglich bis 943. VT
CSB _{fit.}	LCK 114 LCK 314	-	-	-	-	werktäglich 1.-242. VT 595.-943. VT	werktäglich 1.-242. VT 595.-943. VT
AFS	-	-	-	-	-	täglich	phasenweise täglich
Leitfähigkeit	-	-	-	-	werktäglich bis 943. VT	-	-
Redox-potential	-	-	-	-	werktäglich bis 943. VT	-	-

VT: Versuchstag

Die Fällmittelmenge wurde in Bezug auf das gewünschte molare Verhältnis von Magnesium zu Phosphor (Mg:P) berechnet, abgewogen und als pulverförmiges Magnesiumoxid (MgO) dem Mischbehälter zugegeben. Für die hier vorliegenden Phosphatkonzentrationen und Schlammwassermengen war eine Fällmittelmenge von ca. 5 g MgO bis 30 g MgO pro Ansatz ausreichend. Eine automatisierte Förderschnecke hätte zu Ungenauigkeiten bei der Dosierung in einer ähnlichen Größenordnung geführt und wurde daher nicht eingesetzt. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH) manuell direkt in den Mischbehälter zudosiert und mit der installierten pH-Sonde kontrolliert.

In Tabelle 7.10 sind die Variationsparameter zusammengestellt, die für die Versuche zur MAP-Kristallisation vorgesehen wurden. Die vorgesehenen molaren N:P-Verhältnisse konnten zum Teil nicht exakt eingestellt werden. Die tatsächlichen, analytisch bestimmten N:P-Verhältnisse der einzelnen Kristallisationsversuche können daher abweichen und sind den jeweiligen Auswertungen (siehe Kapitel 7.2.3.3) zu entnehmen.

Tabelle 7.10: Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation

Parameter	Werte
pH-Wert	8,0 / 8,5 / 9,0 / 9,2 / 9,3 / 9,5 / 9,7 / 9,8 / 10,0 / 10,2 / 10,3 / 10,5
Mg:P	1,0 / 1,3 / 1,5 / 1,7 / 2,0 / 3,0
N:P	1,0 / 1,3 / 2,0 / 2,5 / 3,5 / 4,0 / 4,5 / 5,0 / 6,0 / 7,0 / 8,0 / 9,0 / 10,0

Im Mischbehälter wurde eine Aufenthaltszeit von 30 Minuten, im Kristallisationsbehälter von 45 Minuten gewählt. Für jede Kristallisationsreihe wurden zunächst zwei Einzelansätze mit der gleichen Schlammwassercharge durchgeführt, sofern genügend Schlammwasser aus den Eindickern zur Verfügung stand. Der Zulauf sowie der Ablauf der Kristallisationsanlagen wurden mit Küvettentests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) jeweils auf die Parameter P_{ges} und $\text{PO}_4\text{-P}$ (LCK 349, LCK 350) sowie $\text{NH}_4\text{-N}$ (LCK 303, LCK 304) analysiert. Da das Verhältnis der Konzentrationen von P_{ges} zu $\text{PO}_4\text{-P}$ bei den Versuchen 1 bis 12 stabil war, wurde die P_{ges} -Analytik ab der Versuchsreihe 13 eingestellt. In Versuchsreihe 11 wurden dem Mischbehälter je Versuch 100 ml MAP als Impfkristalle zugegeben (ca. 0,2 Vol.-%).

Bei der Anlagenvariation mit Beutelfilter (Bild 7.8) wurde in dem Vorlagebehälter des Schlammwassers das angestrebte Nährstoffverhältnis von Stickstoff zu Phosphor eingestellt. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH) direkt manuell in den Vorlagebehälter zudosiert und mit einer mobilen pH-Sonde kontrolliert. Die benötigte Fällmittelmenge wurde nach dem Abwiegen direkt in den Polypropylen-Beutelfilter gegeben und das Schlammwasser zwischen Vorlage und Beutelfilter zirkuliert. In festgelegten Zeitintervallen wurde dem Schlammwasserstrom eine Probe entnommen und auf die Parameter $\text{PO}_4\text{-P}$ (LCK 349, LCK 350) und $\text{NH}_4\text{-N}$ (LCK 303, LCK 304) analysiert. Nach Abschluss der Versuche wurde das Fällprodukt aus dem Inneren des Beutelfilters entnommen.

Die Analytik des gewonnenen MAP erfolgte nach den in Tabelle 7.11 zusammengestellten Analysemethoden. Die meisten der angegebenen Parameter besitzen nach aktuell gültigem sowie nach in der Diskussion über eine Novellierung befindlichem Abfall- bzw. Düngerecht für eine Produktbewertung Relevanz. Das Bisphenol A und die untersuchten Tenside sind Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion über Gefährdungspotentiale von Düngemitteln.

Tabelle 7.11: Zusammenstellung der Methoden zur Analyse des MAP-Feststoffes

Parameter/Stoff/Stoffgruppe	Methode
Metalle, Schwermetalle, Erdalkali	Aufschluss: DIN 38414 Teil 7a; Analyse: EN ISO 11885
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	DIN 38414 S18
Moschusverbindungen	Hausmethode des Umweltanalytischen Laboratoriums des ISA mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) basierend auf MÜLLER et al. (2003) sowie PECK und HORNBUCKLE (2004)
Organozinnverbindungen	DIN 38407 F13
Bisphenol A	Methode von MEESTERS und SCHRÖDER (2002)
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	EPA 610
Polychlorierte Biphenyle	DIN 38414 S20
Tenside	Methode von MEESTERS und SCHRÖDER (2002)

7.2.3 Ergebnisse

7.2.3.1 Ergebnisse der vermehrten biologischen Phosphataufnahme

Während des Versuchszeitraumes konnten in der biologischen Stufe der Versuchskläranlage Ablaufwerte erreicht werden, die weitgehend den Anforderungen an kommunale Kläranlagen der Größenklassen 4 (GK 4, 600 bis 6.000 kg BSB₅/d) gemäß Abwasserverordnung (ABVV, 2004) genügen. In Tabelle 7.12 sind die erzielten Ablaufwerte für die überwachungsrelevanten Parameter CSB, NH₄-N, N_{ges} und P_{ges} sowie die Grenzwerte für die Größenklasse 4 und zusätzlich die PO₄-P-Ablaufwerte zusammengestellt.

Tabelle 7.12: Grenzwerte GK 4 sowie Ablaufwerte der Bio-P-Anlage

	CSB [mg/l]	NH ₄ -N [mg/l]	N _{ges} [mg/l]	P _{ges} [mg/l]	PO ₄ -P [mg/l]
Grenzwert GK 4 > 10.000 E	90	10	18	2	
arithmetisches Mittel	50	0,39	14	1,3	1,1
Median	48	0,16	14	0,9	0,6
85%-Perzentil	63	0,39	17	2,1	2,0
Höchstwert	108	7,98	32	8,4	7,8
Niedrigstwert	19	0,04	2,4	0,11	0,01
Probenanzahl	99	249	346	351	204

Die ermittelten arithmetischen Mittelwerte und Mediane halten die zugehörigen Grenzwerte der Größenklasse 4 sicher ein. In der Regel konnte die Versuchsanlage mit einer üblicherweise nur für Kläranlagen mit hohen Anschlussgrößen geforderten Reinigungsleistung betrieben werden.

Die biologische Phosphataufnahme der Mikroorganismen ist in Bild 7.9 dargestellt. Die gute Korrelation zwischen CSB- und P-Elimination aus dem Abwasser wird deutlich und beträgt etwa 15 mg P/g CSB. Gemäß dem DWA-Arbeitsblatt A 131 ist von einer Elimination von 10 mg P/g CSB bis 12 mg P/g CSB durch heterotrophen Zellaufbau und vermehrte biologische Phosphorelimination auszugehen (ATV-DVWK, 2000a). In der Versuchsanlage wurde damit etwas mehr Phosphor aus dem Abwasser entfernt und in den Überschussschlamm eingebunden, als im Rahmen einer Kläranlagenbemessung angesetzt wird.

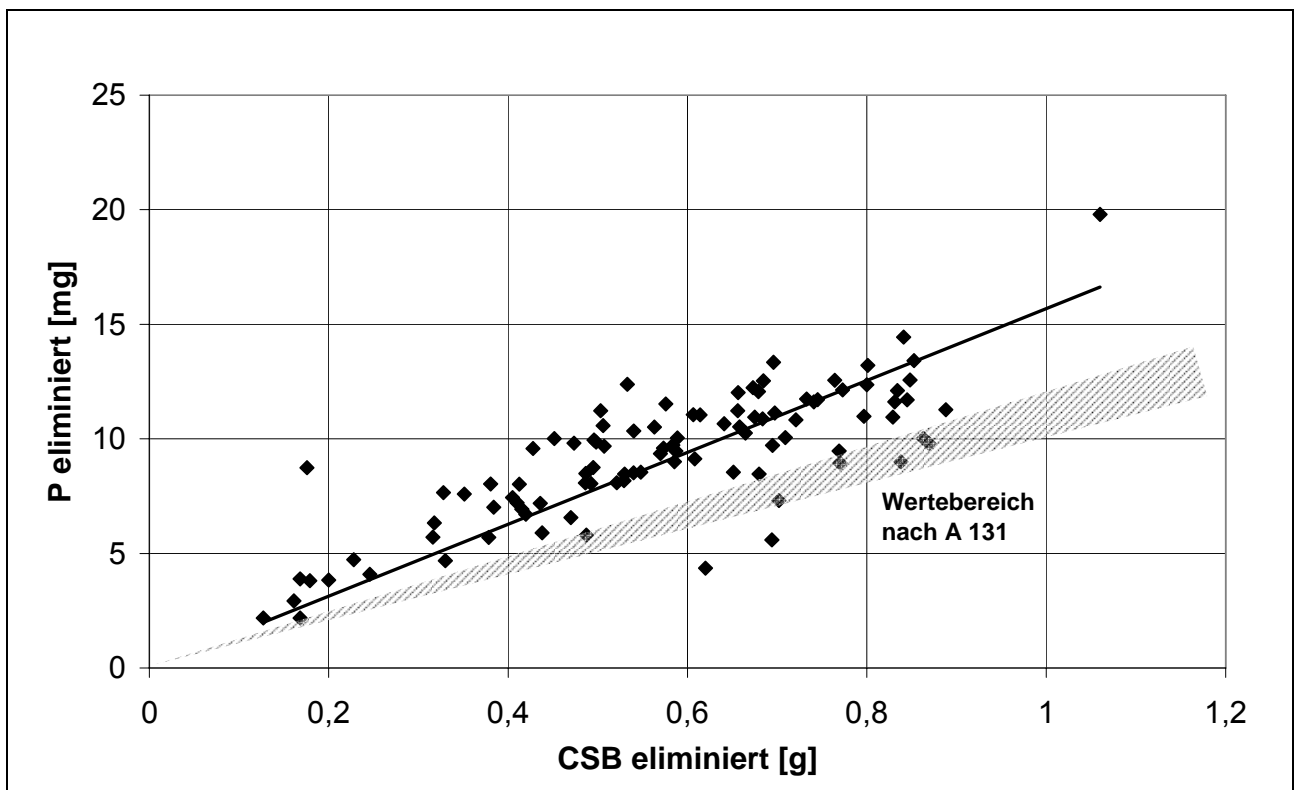


Bild 7.9: Zusammenhang der Elimination von P und CSB in der Bio-P-Anlage (Versuchstage 1-312)

7.2.3.2 Ergebnisse der Phosphatrücklösung

7.2.3.2.1 Erhöhte Phosphatrücklösung im Voreindicker

Das entscheidende Ziel der Versuche war, im Voreindicker eine erhöhte Phosphatrücklösung ins Überstandswasser zu erzeugen. Die arithmetischen Mittelwerte der Phosphatkonzentrationen in den Überstandswässern der Voreindicker 1 (Referenz) und 2

(PRISA) sowie die entsprechenden Konzentrationssteigerungen von VE 1 zu VE 2 sind in Tabelle 7.13 zusammengestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mittleren Konzentrationen im VE 2 in allen Phasen höher sind als im VE 1. Zu beachten ist, dass dem Überschussschlamm in den Phasen 4 bis 10 vorgeklärtes Abwasser zugemischt wurde (siehe Kapitel 7.2.2.2). Die angegebenen Phosphatkonzentrationen sind in diesen Phasen keine gemessenen, sondern gemäß Gleichung 7.2 berechnete Werte, die ausschließlich die Rücklösung des Phosphates aus dem Überschussschlamm abbilden ($\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Konz}}$). Die im zugegebenen vorgeklärten Abwasser bereits gelöst vorliegenden Phosphate wurden in Abzug gebracht.

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Konz}} = \frac{V_{\text{ÜW-VE}} \cdot c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜW-VE}}) - V_{\text{VK-Ab}} \cdot c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{VK-Ab}})}{V_{\text{ÜW-VE}} - V_{\text{VK-Ab}}} \quad [\text{mg/l}]$$

Gleichung 7.2

- V: Volumen [l],
 c: Konzentration [mg/l],
 $\text{PO}_4\text{-P}$: Phosphatphosphor,
 Index „ÜW-VE“: Überstandswasser Voreindicker,
 Index „VK-Ab“: vorgeklärtes Abwasser.

Tabelle 7.13: Phosphatkonzentration im Voreindicker 1 und 2 (arithmetische Mittelwerte)

	arithmetisches Mittel [mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$]		Erhöhung
	Voreindicker 1	Voreindicker 2	
Phase 1	22,5	66,7	196%
Phase 2	20,3	70,2	246%
Phase 3	11,5	79,7	593%
Phase 4	17,7	83,7	373%
Phase 5	22,3	101,1	353%
Phase 6	17,0	95,2	460%
Phase 7	21,5	108,5	405%
Phase 8	28,8	143,8	399%
Phase 9	25,1	110,0	338%
Phase 10	6,3	75,5	1.098%
Phase 11	20,3	110,2	443%

Von größerer Bedeutung als diese konzentrationsbezogene Auswertung ist die Ermittlung und Betrachtung der prozentual im Voreindicker rückgelösten Phosphatmenge ($\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}}$). Hierzu wurden die Anteile von eingedicktem Schlamm und Überstandswasser der Voreindicker bestimmt. Die sich aus dem Volumen des Überstandswassers und der Phosphatkonzentration ergebende Phosphatmenge wurde in Bezug zu der in den Eindicker eingebrachten Phosphormenge des Überschussschlammes gesetzt.

Zur Berechnung wurde die Gleichung 7.3 (Phasen 1 bis 3 sowie Phase 11) bzw. die Gleichung 7.4 (Phasen 4 bis 10) verwendet. In Gleichung 7.4 berücksichtigt analog zu Gleichung 7.2 ein zusätzlicher Term die mit dem vorgeklärten Abwasser in den Voreindicker eingebrachte und bereits gelöst vorliegende Phosphatmenge.

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{V_{\text{ÜW-VE}} \cdot c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜW-VE}})}{V_{\text{ÜSS}} \cdot c(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \cdot 100 [\%] \quad \text{Gleichung 7.3}$$

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{V_{\text{ÜW-VE}} \cdot c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜW-VE}}) - V_{\text{VK-Ab}} \cdot c(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{VK-Ab}})}{V_{\text{ÜSS}} \cdot c(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \cdot 100 [\%] \quad \text{Gleichung 7.4}$$

V:	Volumen [l],
c:	Konzentration [mg/l],
$\text{PO}_4\text{-P}$:	Phosphatphosphor,
P_{ges} :	Gesamtphosphor,
Index „ÜW-VE“:	Überstandswasser Voreindicker,
Index „ÜSS“:	Überschussschlamm,
Index „VK-Ab“:	vorgeklärtes Abwasser.

In Tabelle 7.14 sind die arithmetischen Mittelwerte der auf die eingebrachte Phosphormenge bezogenen prozentualen Phosphatrücklösung sowie die entsprechende Erhöhung der Rücklösung bei Gegenüberstellung der Ergebnisse des Betriebes von VE 1 und VE 2 aufgeführt.

Tabelle 7.14: Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 (arithmetische Mittelwerte)

	arithmetisches Mittel		Erhöhung
	Voreindicker 1	Voreindicker 2	
Phase 1	4,5 %	7,6 %	69 %
Phase 2	5,5 %	17,9 %	225 %
Phase 3	3,5 %	22,8 %	551 %
Phase 4	4,0 %	17,4 %	335 %
Phase 5	3,6 %	15,7 %	336 %
Phase 6	5,2 %	13,2 %	151 %
Phase 7	6,0 %	16,9 %	184 %
Phase 8	5,1 %	8,5 %	68 %
Phase 9	5,2 %	16,7 %	224 %
Phase 10	1,9 %	21,6 %	1059 %
Phase 11	3,6 %	20,8 %	476 %

Die Berechnung der Rücklösung wird auf die oben beschriebene Weise durchgeführt, um eine weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Betrieb kommunaler Kläranlagen zu gewährleisten, in denen eine kostengünstige statische Voreindickung betrieben wird. Eine Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung würde zur Berechnung einer höheren Rücklösung führen. In Bild 7.10 sind die Mittelwerte der Rücklösung im Voreindicker 2 sowie die entsprechende Erhöhung der Rücklösung gegenüber Voreindicker 1 graphisch aufbereitet.

In den Phasen 3, 10 und 11 wurde bezogen auf den Gesamtphosphorgehalt des Überschussschlammes eine mittlere Phosphatrücklösung von über 20 % erreicht. In diesen Phasen war zudem nicht nur die Rücklösung im VE 2 am erfolgreichsten, sondern verglichen mit VE 1 war auch die Steigerung der Rücklösung am höchsten. Somit sind die Versuchseinstellungen dieser drei Phasen am besten geeignet, um gezielt Phosphat aus Überschussschlamm rückzulösen.

Eine Diskussion der mittleren rückgelösten Phosphatkonzentrationen sowie des prozentualen Anteils des Phosphates, das aus dem Schlamm rückgelöst wurde, wird nachfolgend für sämtliche Versuchsphasen vorgenommen. Eine detaillierte Betrachtung mittels graphischer Auswertung erfolgt ausschließlich für die o. g. Phasen 3, 10 und 11. Die Betriebseinstellungen der einzelnen Phasen sind in Tabelle 7.5 zusammengestellt.

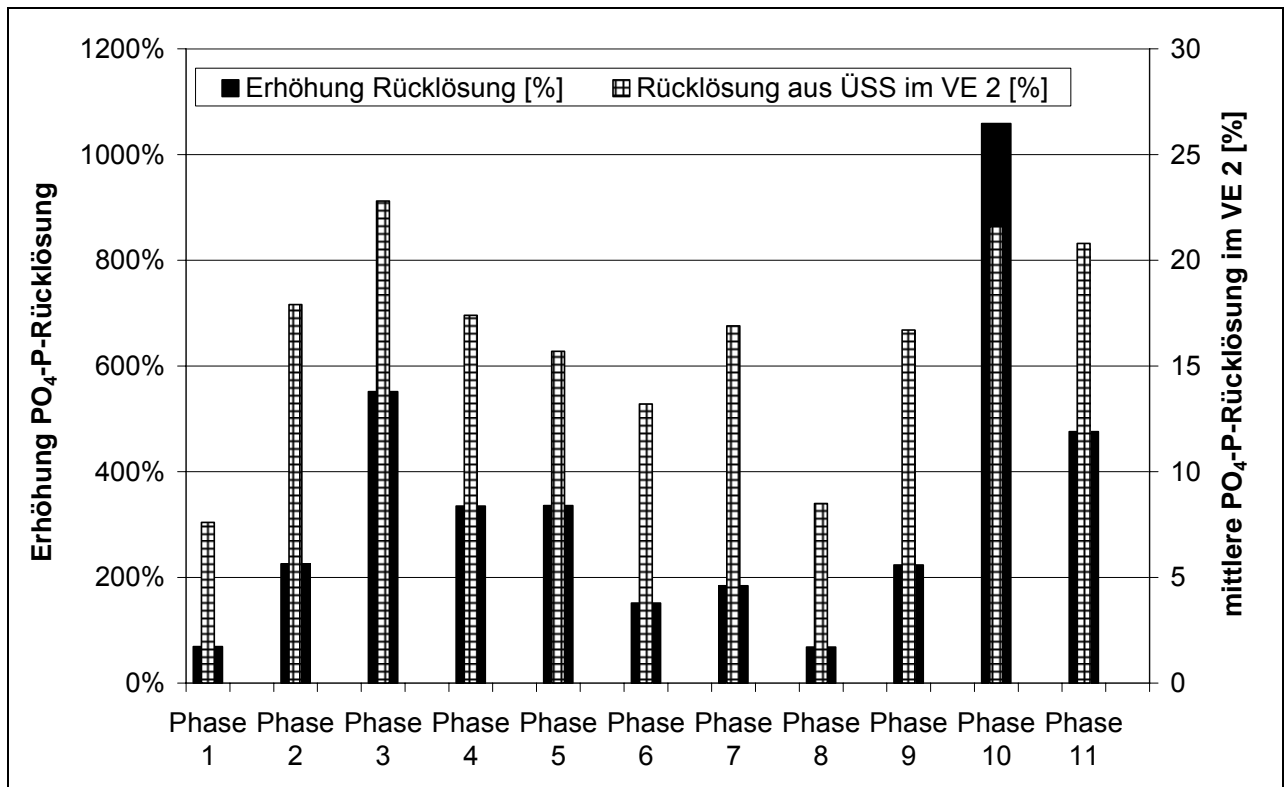


Bild 7.10: Erhöhung der Phosphatrücklösung sowie Rücklösung im Voreindicker 2 (arithmetische Mittelwerte)

Die mittlere Erhöhung der Phosphatkonzentration im Überstandswasser des VE 2 gegenüber der im Referenzeindicker VE 1 betrug 196 % in Phase 1 (Steigerung von 22,5 mg PO₄-P/l auf 66,7 mg PO₄-P/l, Tabelle 7.13). Bei zweitägiger Eindickzeit und täglich einmaligem Durchmischen des Eindickerinhaltes ist nur eine sehr geringe Erhöhung der Phosphatrücklösung festzustellen. In der Regel lag die Rücklösung im VE 2 über der im Referenz-Eindicker (VE 1) und betrug im Mittel 7,6 % (Referenz 4,5 %, Tabelle 7.14). Damit wurde in Phase 1 weniger als eine Verdopplung der Phosphatrücklösung erreicht.

In Phase 2 erhöhten sich die Konzentrationen im Mittel von 20,3 mg PO₄-P/l auf 70,2 mg PO₄-P/l. Demzufolge betrug die mittlere Erhöhung der Phosphatkonzentration im Überstandswasser des VE 2 gegenüber der des VE 1 246 % (Tabelle 7.13). Damit ist hinsichtlich der Konzentrationen eine relativ geringe positive Auswirkung eines zweimaligen anstelle einmaligen Durchmischens (Phase 1) gegeben. Allerdings konnte in Phase 2 eine deutlich höhere Steigerung der Rücklösung erreicht werden als in Phase 1. Es wurden im VE 2 zumeist Rücklösungen von mehr als 15 % des eingetragenen Phosphors erreicht. Die durchschnittliche Rücklösung betrug 17,9 % gegenüber 5,5 % in der Referenzstraße (Tabelle 7.14), was mehr als einer Verdreifachung entspricht.

In Phase 3 wurde eine mittlere Erhöhung der Phosphatkonzentration um 593 % erreicht. Die Phosphatkonzentrationen stiegen von 11,5 mg PO₄-P/l (VE 1) auf 79,7 mg PO₄-P/l (VE 2) an (Tabelle 7.13, Bild 7.11). In Bild 7.12 sind die Werte der Phosphatrücklösung in Versuchsphase 3 dargestellt. Bis auf einen Ausreißer < 12 %, der auf einen sehr hohen Analysewert für den Phosphorgehalt im Überschussschlamminput in VE 2 zurückzuführen ist (583 mg P_{ges}/l), lagen die Rücklösungen stets über 15 %, meistens zwischen 20 % und 30 %. In diesem Bereich ist auch der Mittelwert mit 22,8 % angesiedelt (Tabelle 7.14). Etwa 75 % der Ergebnisse (25 %-Quartil) weisen eine Rücklösung von über 20 % auf. In der Referenzstraße trat im Mittel eine Rücklösung von 3,5 % des eingetragenen Phosphors auf. Durchschnittlich wurde damit in der PRISA-Straße bei drei Tagen Eindickung und einmal täglicher Durchmischung im Vergleich zur Referenzstraße mehr als die sechsfache Menge an Phosphat aus dem Überschussschlamm rückgelöst.

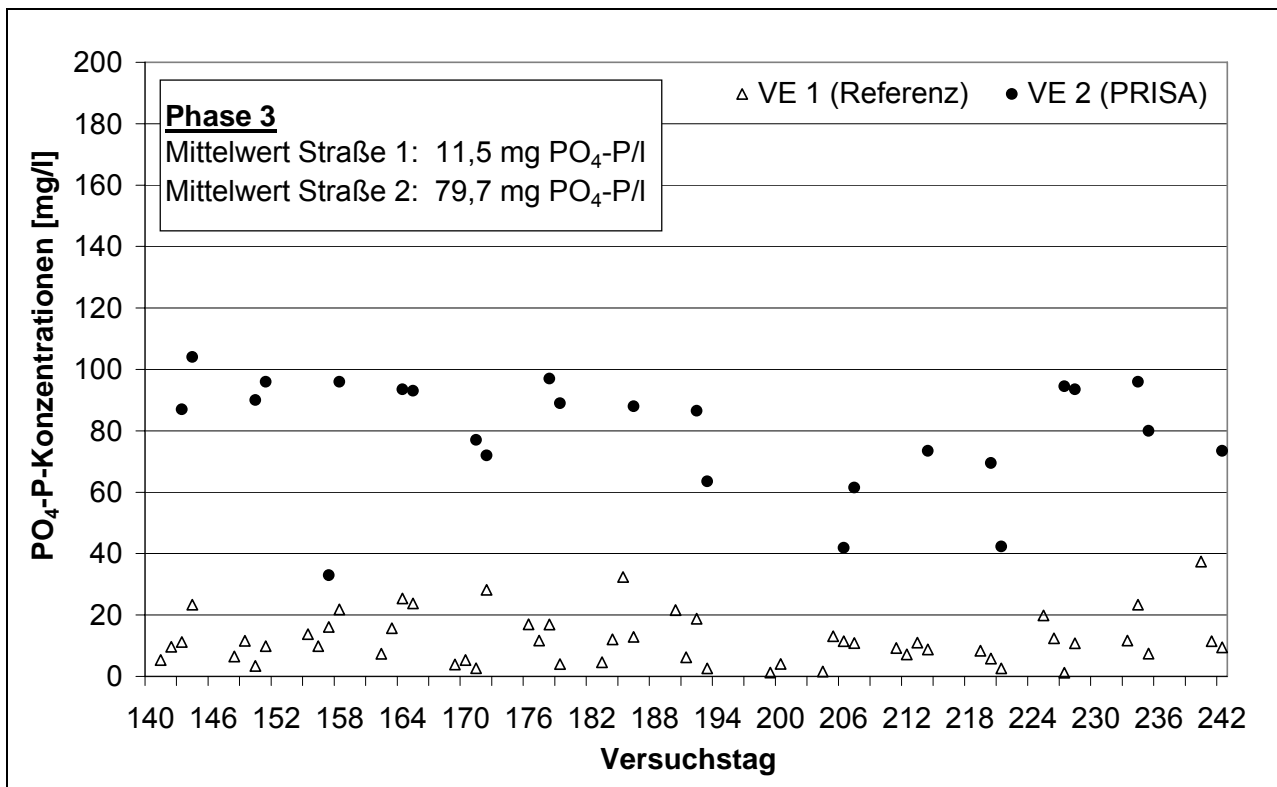


Bild 7.11: Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3

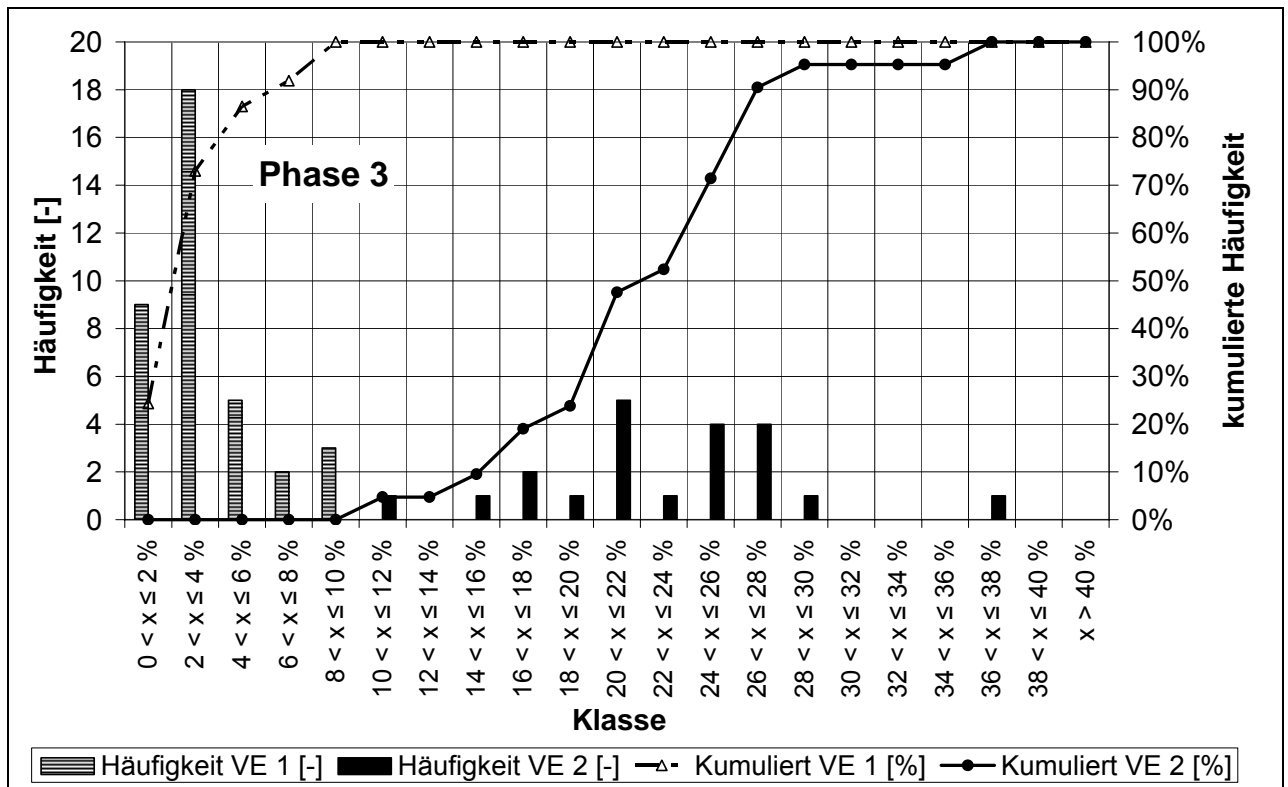


Bild 7.12: Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3

In Phase 4 und 5 wurden Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser im Verhältnis 6,5:1 bzw. 4:1 bei ansonsten identischen Bedingungen wie in Phase 3 in die Eindicker geleitet. Nach Gleichung 7.2 wurde für VE 1 und VE 2 die Phosphatkonzentration errechnet, die aus dem Überschussschlamm rückgelöst wurde (Tabelle 7.13). Die arithmetischen Mittelwerte der Erhöhung der Phosphatkonzentration lagen mit 373 % und 353 % in einer ähnlichen Größe und damit deutlich unter den in Phase 3 erreichten Steigerungen. Mit einer mittleren Rücklösung von 17,4 % in Straße 2 gegenüber 4,0 % in der Referenzstraße (Phase 4, Tabelle 7.14) bzw. 15,7 % gegenüber 3,6 % (Phase 5, Tabelle 7.14) war in den Versuchsphasen 4 und 5 eine Erhöhung der Phosphatrücklösung um jeweils den Faktor 4,4 möglich. Die Zugabe von vorgeklärtem Abwasser führte damit zu keiner verbesserten Rücklösung gegenüber Phase 3 (Erhöhung um den Faktor 6,5).

In Phase 6 lag der Mittelwert der Phosphatkonzentration in Voreindicker 2 bei 95,2 mg PO₄-P/l (Tabelle 7.13). Damit wurde eine durchschnittliche Phosphatrücklösung von 13,2 % im VE 2 erreicht, die etwa 2,5fach höher lag als im VE 1 (5,2 %, Tabelle 7.14). Täglich dreimaliges Durchmischen bei einer Eindickzeit von drei Tagen sowie die Zumischung eines hohen Anteils an vorgeklärtem Abwasser (ÜSS:VK-Ab = 4:1) führen demnach nicht zu einer zufriedenstellenden Phosphatrücklösung. Die einzelnen Werte der berechneten Rücklösungen schwanken zudem stark und liegen häufig unter 10 %.

Die Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser konnten in Phase 7 von 21,5 mg PO₄-P/l (VE 1) auf 108,5 mg PO₄-P/l (VE 2) erhöht werden (Tabelle 7.13). Die Steigerung der Phosphatrücklösung (16,9 % im VE 2 sowie 6,0 % im VE 1, Tabelle 7.14) war bei einer halbierten Zugabemenge des vorgeklärten Abwassers (ÜSS:VK-Ab = 9:1) und ansonsten gleichen Versuchseinstellungen ähnlich der der Phase 6. Die Werte der errechneten Phosphatrücklösung schwanken zudem stark.

In Phase 8 konnten die im Überstandswasser gemessenen Phosphatkonzentrationen um das 4fache gesteigert werden (28,8 mg PO₄-P/l in VE 1 und 143,8 mg PO₄-P/l in VE 2, Tabelle 7.13). Allerdings wurde in dieser Phase bei zweitägiger Eindickung, täglich dreimaligem Durchmischen und einem Verhältnis von ÜSS:VK-Ab = 8:1 die geringste Erhöhung der Phosphatrücklösung aller Versuchsphasen ermittelt. Insgesamt war weniger als eine Verdopplung der durchschnittlichen Rücklösung möglich. Im VE 1 wurden 5,1 % und im VE 2 8,5 % des eingetragenen Phosphors rückgelöst (Tabelle 7.14). Es gab im VE 2 nur einen Wert für eine Rücklösung, die mehr als 14 % des eingebrachten Phosphors aufwies.

Durch Umstellung der Verfahrenseinstellungen der Phase 8 auf lediglich zweimal tägliches Umwälzen des Eindickerinhaltes wurde in Phase 9 eine deutliche Steigerung der Phosphatrücklösung erzielt (Tabelle 7.14). Statt der Rücklösung von 5,2 % im VE 1 konnten im VE 2 16,7 % des Phosphors – und damit mehr als das 3fache – rückgelöst werden. Die Phosphatkonzentrationen wurden von 25,1 mg PO₄-P/l (VE 1) auf 110,0 mg PO₄-P/l (VE 2) erhöht (Tabelle 7.13).

Die Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers im VE 2 in Phase 10 lagen relativ konstant zwischen 50 mg PO₄-P/l und 100 mg PO₄-P/l (Bild 7.13). Der für Straße 1 ermittelte Mittelwert konnte von 6,3 mg PO₄-P/l auf 75,5 mg PO₄-P/l erhöht werden. Bei einer dreitägigen Eindickung und täglich zweimaligem Durchmischen des Eindickerinhaltes sowie geringen Zugaben vorgeklärten Abwassers (ÜSS:VK-Ab = 9:1) wurde in der Phase 10 mit durchschnittlich 21,6 % die zweithöchste Phosphatrücklösung erzielt. Im betrachteten Zeitraum betrug die Rücklösung im Referenzeindicker VE 1 1,9 %, so dass die Rücklösung im VE 2 auf etwa den 10fachen Wert erhöht wurde (Tabelle 7.14). Dies ist die deutlichste Steigerung der Rücklösung aller Phasen, die sich allerdings hauptsächlich durch den sehr niedrigen Wert in der Referenzstraße ergibt. Die Werte der Phosphatrücklösung im VE 2 lagen im Bereich zwischen 14 % und 28 % (Bild 7.14).

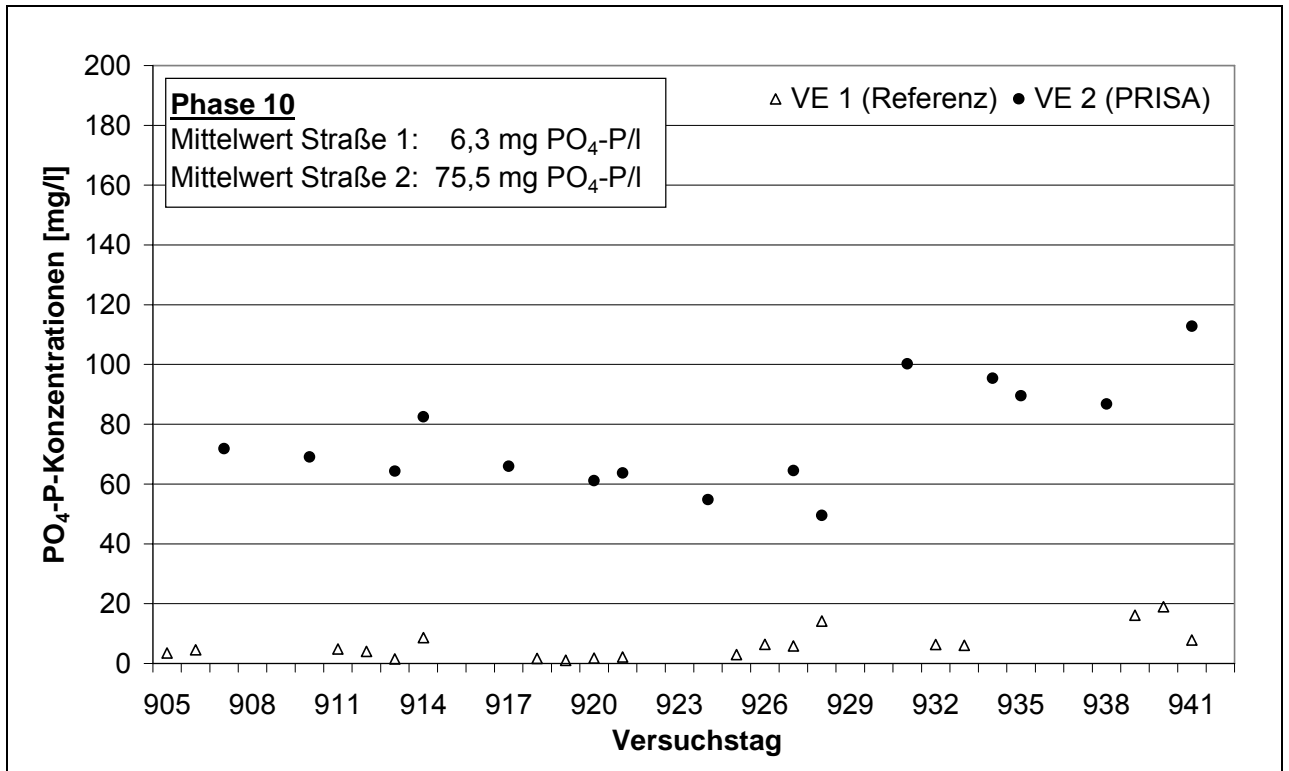


Bild 7.13: Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 10, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

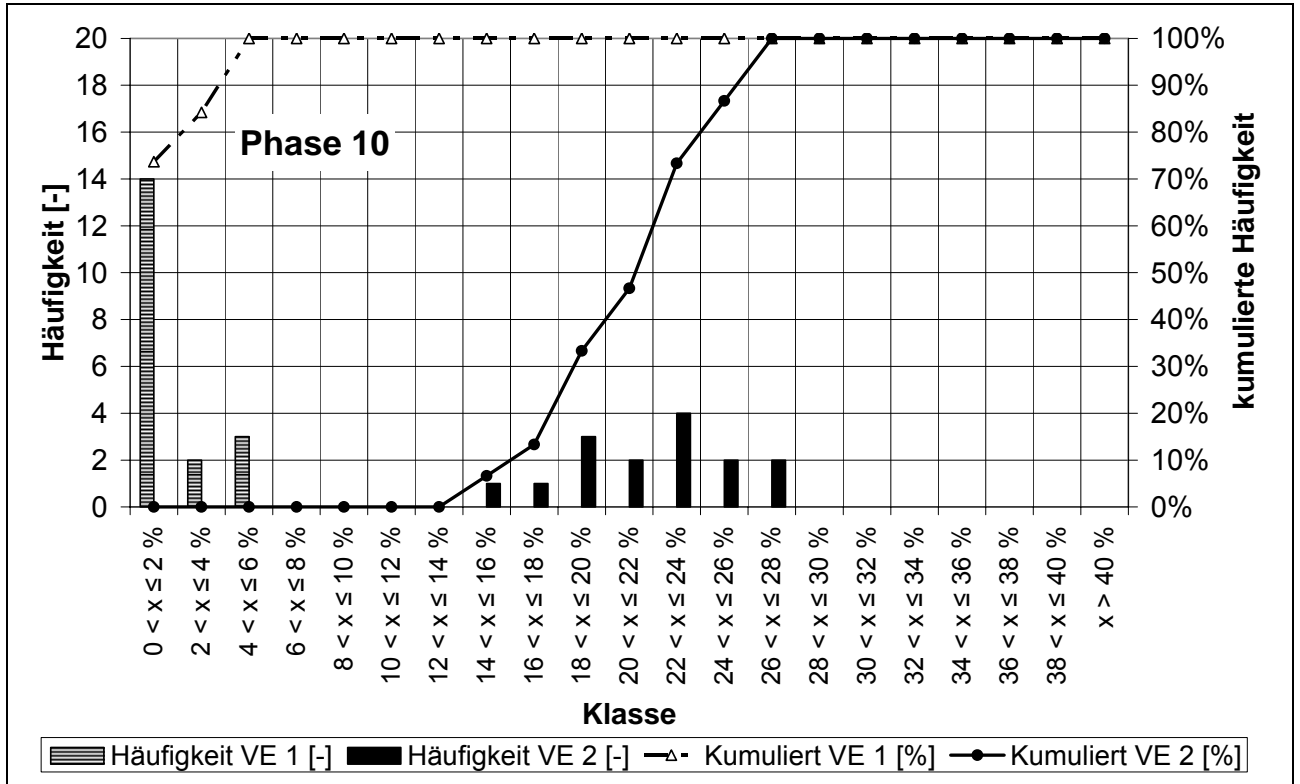


Bild 7.14: Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 10

In Phase 11 (Bild 7.15) wurden für den Eindickerbetrieb die gleichen Einstellungen verwendet wie in Phase 10, allerdings wurde ausschließlich Überschussschlamm eingebracht. Die mittleren Phosphatkonzentrationen im Überstandswasser der Voreindicker betragen 20,3 mg PO₄-P/l (VE 1) bzw. 110,2 mg PO₄-P/l (VE 2). Damit war eine 5,5fache Konzentrationserhöhung möglich. Die Rücklösung im VE 2 fiel mit 20,8 % nur 0,8 %-Punkte geringer aus als in Phase 10. Da im VE 1 jedoch während der Phase 11 mit 3,6 % deutlich mehr Phosphat in Lösung ging als in Phase 10 im Referenzeindicker VE 1 (1,9 %), ergab sich nur eine Steigerung der Rücklösung um durchschnittlich 476 % (Tabelle 7.14). Der Großteil der errechneten Werte der Phosphatrücklösung im VE 2 liegt im Bereich zwischen 16 % und 26 %, mit einer deutlichen Häufung über 20 % (Bild 7.16).

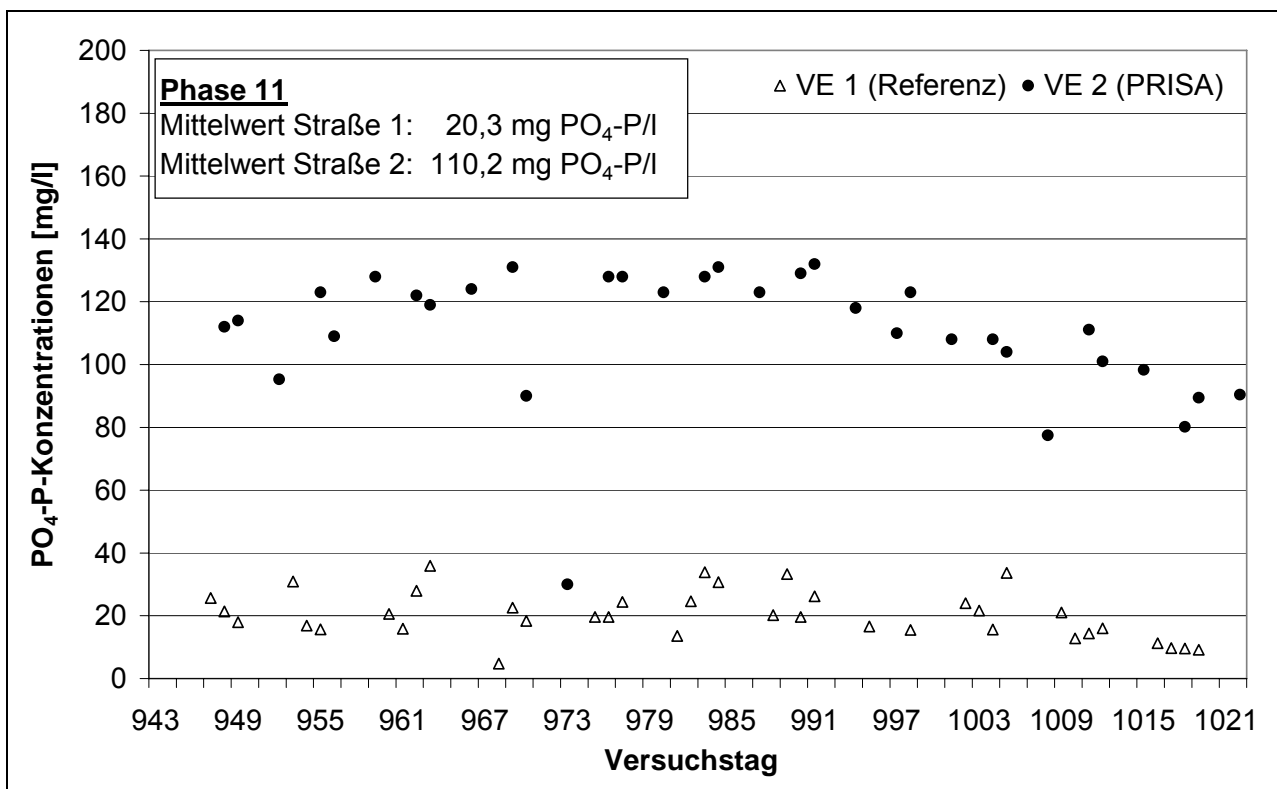


Bild 7.15: Phosphatkonzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 11

Auffällig an den Versuchsphasen 1 bis 9 und 11 ist, dass die Rücklösung im VE 1 mit 3,5 % bis 6,0 % nur gering schwankte. In Phase 10 betrug die Rücklösung lediglich 1,9 %. Dies bedeutet, dass bei einer eintägigen Eindickzeit ohne Durchmischung des Eindickerinhaltes mit und ohne Zugabe unterschiedlicher Anteile vorgeklärten Abwassers keine signifikante Rückführung des Phosphors aus der Schlammmatrix in das Überstandswasser erfolgt. In Bild 7.17 ist die Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von der Aufenthaltszeit im Voreindicker über alle Versuchsphasen dargestellt.

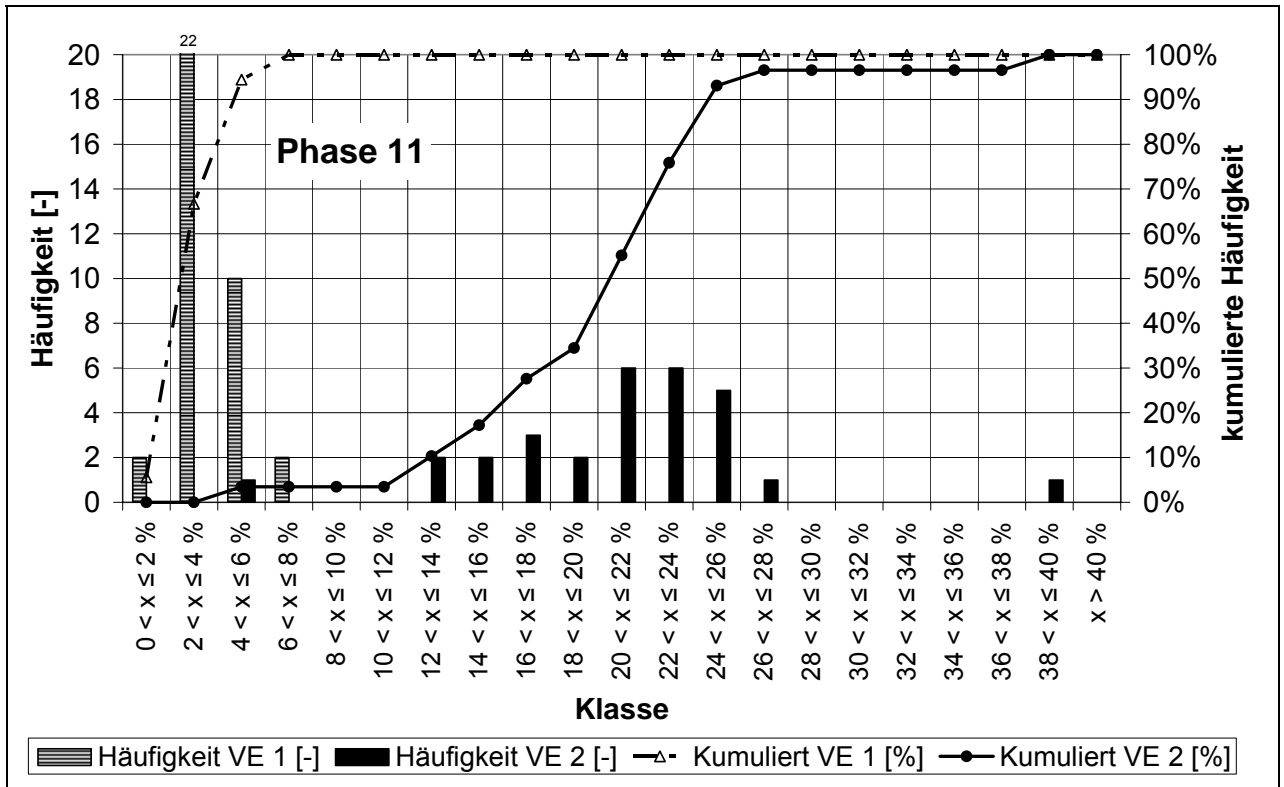


Bild 7.16: Absolute und kumulierte Häufigkeit der Phosphatrücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 11

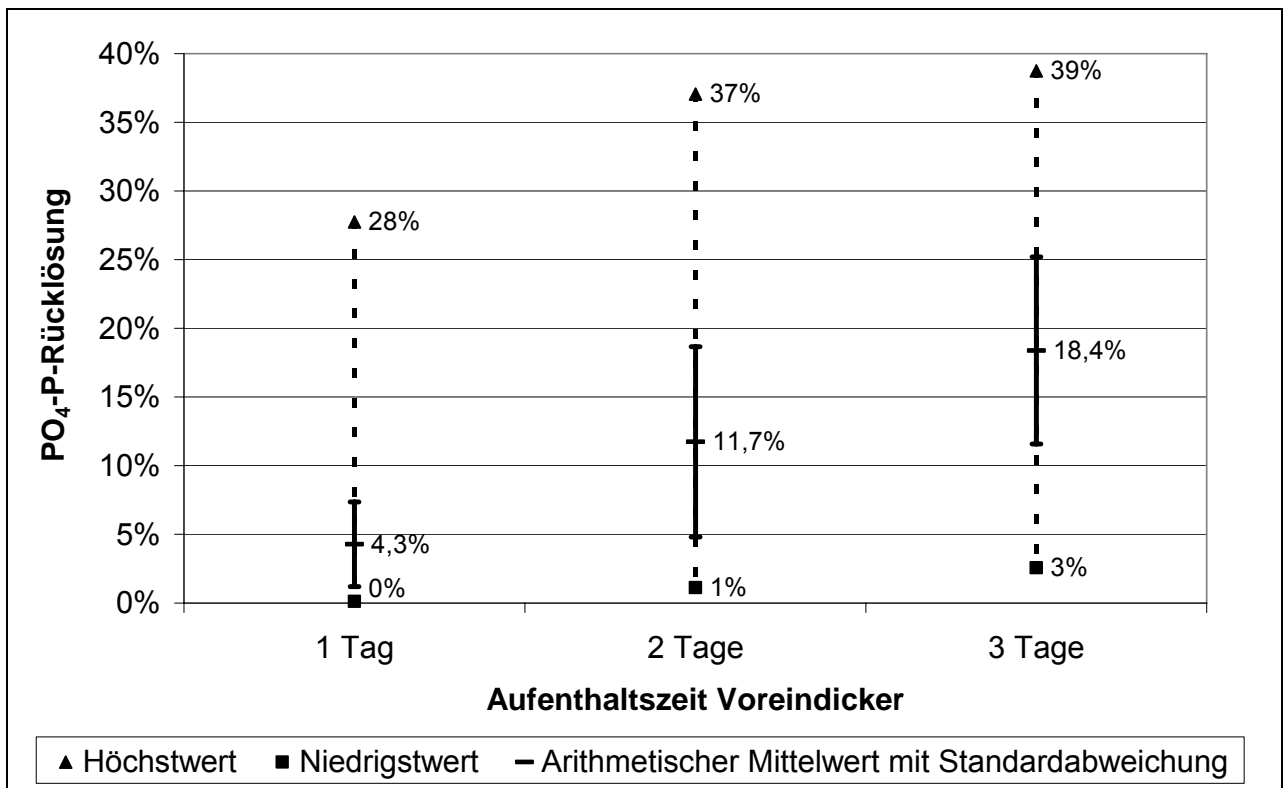


Bild 7.17: Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von der Aufenthaltszeit im Voreindicker

Deutlich erkennbar sind bei dieser Darstellung die über alle Versuchsphasen insgesamt großen Schwankungen für die ein-, zwei- und dreitägige Eindickung. Mit durchschnittlich 4,3 % Phosphatrücklösung werden bei eintägiger Aufenthaltszeit übliche Werte für die Rohschlammeindickung festgestellt. Bei zweitägiger Aufenthaltszeit werden 11,7 % und bei dreitägiger Aufenthaltszeit 18,4 % im Mittel über alle derart betriebenen Versuchszeiträume erreicht.

Eine zweitägige Aufenthaltszeit wurde in vier Versuchsphasen gewählt. Hierbei wurde ein- (Phase 1), zwei- (Phase 2 und 9) bzw. dreimal (Phase 8) täglich durchmischt sowie teilweise vorgeklärtes Abwasser zugegeben (Phase 8, 9). In diesen Phasen betrug die höchste mittlere Phosphatrücklösung 17,9 % bei lediglich 3,3facher Erhöhung gegenüber der Referenzstraße (Phase 2). Die Rücklösung bei zweitägiger Aufenthaltszeit fällt damit deutlich geringer aus als in den Phasen 3, 10 und 11 bei drei Tagen Aufenthaltszeit. Die durchschnittliche Rücklösung liegt mit > 20 % in Phase 3 (6,5fache Erhöhung), Phase 10 (11,6fache Erhöhung) und Phase 11 (5,8fache Erhöhung) im gleichen Bereich.

In Bild 7.18 ist die Auswirkung der Zugabe vorgeklärten Abwassers auf die Phosphatrücklösung aus dem Überschussschlamm in Voreindicker 2 dargestellt. Ein eindeutig positiver Einfluss auf den Rücklösegrad bzw. eine Korrelation zwischen Rücklösung und dem Einsatz vorgeklärten Abwassers kann nicht festgestellt werden. So werden in allen Versuchsphasen ohne Abwasserzugabe im Mittel 17,9 % Phosphat rückgelöst. Durch die Zugabe von 10 Volumenprozent vorgeklärten Abwassers werden mit 18,5 % eine geringe Menge mehr und bei einem Verhältnis von ÜSS:VK-Ab = 8:1 mit 12,3 % signifikant weniger ermittelt. Allgemeingültig kann somit keine verbesserte Rücklösung durch die Zufuhr organischer Säuren aus vorgeklärtem Abwasser bestätigt werden.

Die Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von den Durchmischungsintervallen des Inhaltes in Voreindicker 2 ist in Bild 7.19 aufgetragen. Die errechneten Rücklösungen schwanken erneut bei allen drei Versuchseinstellungen stark. Dennoch ergibt die Betrachtung der Mittelwerte ein eindeutiges Ergebnis. Bei zweimal täglicher Durchmischung werden 19,5 % Phosphat rückgelöst, bei einmal täglicher Durchmischung dagegen 3,2 %-Punkte (16,3 %) weniger und bei dreimaliger Durchmischung 6,4 %-Punkte (13,1 %) weniger. Bei dreimaligem Durchmischen (alle 8 Stunden) scheinen die Ruhe- bzw. Rücklösezeiten zu gering zu sein, um eine biologische Phosphatfreisetzung möglichst weitgehend sicherzustellen.

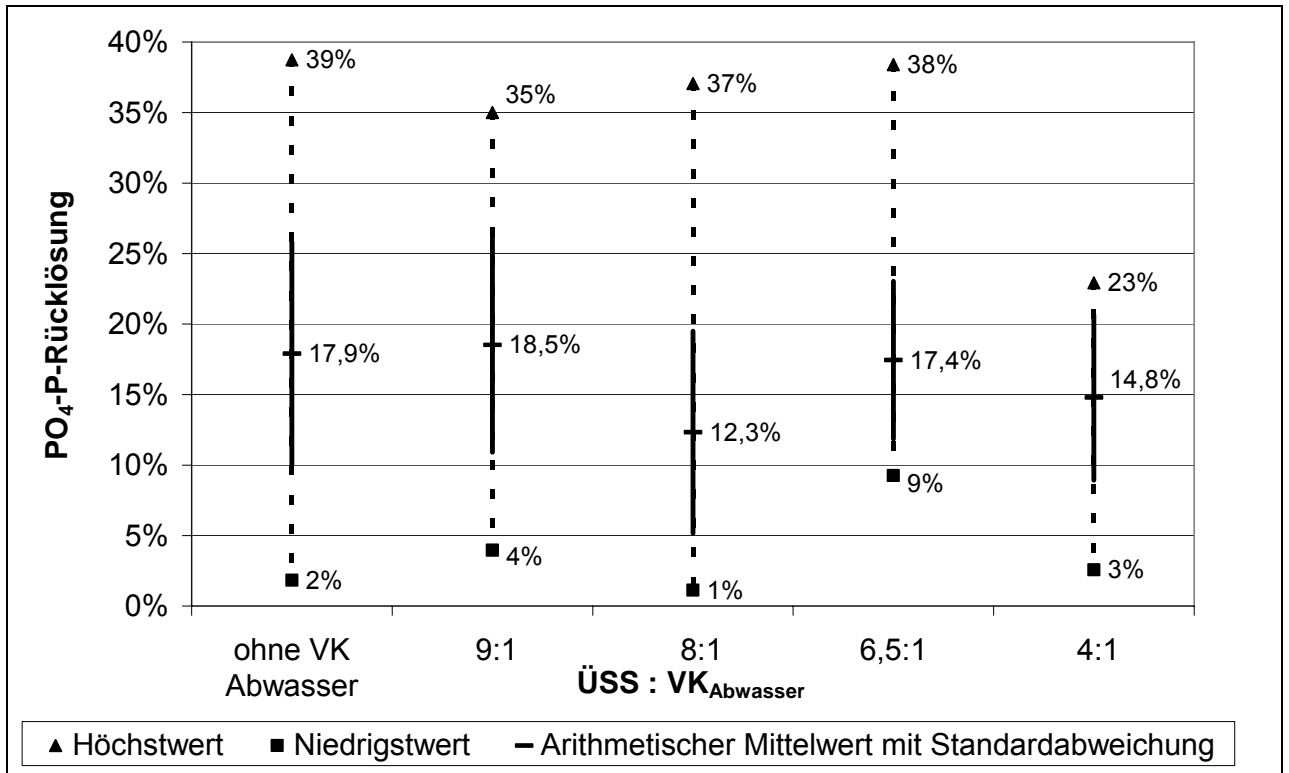


Bild 7.18: Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von dem volumenbezogenen Mischungsverhältnis von Überschussschlamm und vorgeklärtem Abwasser

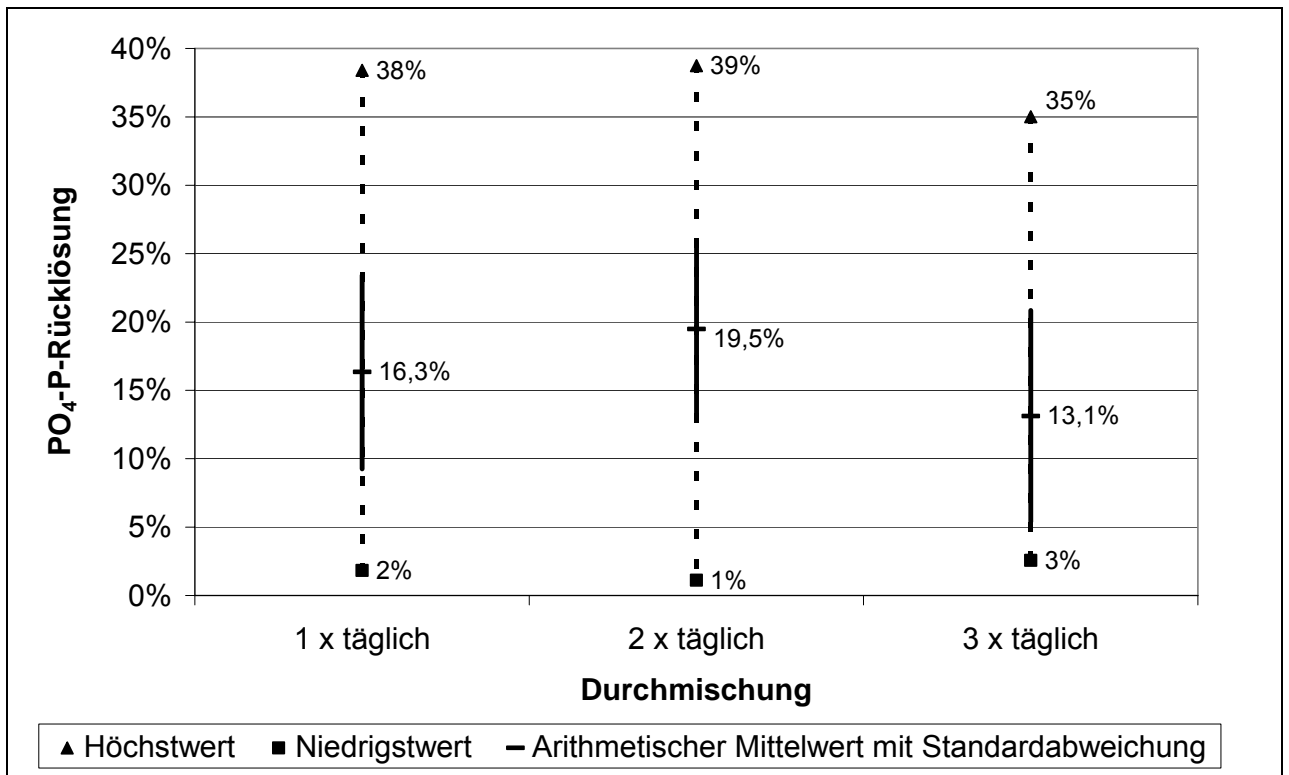


Bild 7.19: Abhängigkeit der Phosphatrücklösung von den Durchmischungsintervallen des Eindickerinhaltes

Schlussfolgerungen

- Die Einstellung einer dreitägigen Aufenthaltszeit im Voreindicker mit täglich zweimaliger Durchmischung ist die optimale Verfahrenseinstellung für eine weitgehende Rücklösung von Polyphosphat aus Überschussschlamm. In Phase 3 wurden bei drei Tagen Aufenthaltszeit auch bei einmal täglicher Durchmischung des Eindickerinhaltes hohe Rücklösegrade erzielt.
- Die Zugabe geringer Mengen vorgeklärten Abwassers (etwa 10 Vol.-%, vgl. Phase 10) kann bei Bedarf eingesetzt werden, um den Grad der Phosphatrücklösung durch die gezielte Zufuhr organischer Säuren ggf. zu erhöhen. Insgesamt scheint jedoch der Einfluss dieser Verfahrensoption gering zu sein.
- Durchschnittlich etwa 22 % Phosphatrücklösung aus Überschussschlamm sind über einen längeren Versuchszeitraum reproduzierbar. Die in den halbtechnischen Versuchsanlagen gewonnenen Ergebnisse weisen eine sehr gute Übereinstimmung zu den vorausgegangen Laboruntersuchungen auf (vgl. Kapitel 7.1.3.3).

7.2.3.2.2 Phosphatrücklösung im Nacheindicker und bei der maschinellen Faulschlammentwässerung

Nach der anaeroben Stabilisierung wurde der gefaulte Überschussschlamm beider Versuchsstraßen dem jeweiligen Nacheindicker zugeführt. Bei einer großtechnischen Umsetzung des PRISA-Verfahrens würde das Überstandswasser aus den Nacheindickern abgezogen und die Stickstoff- und Phosphorfrachten der Nährstoffrückgewinnung zugeführt werden. Die im Versuchsbetrieb auf diese Weise rückgewonnenen Phosphormengen werden jedoch nicht in die Berechnung der Rücklösung einbezogen. Das PRISA-Verfahren beruht auf der separaten Eindickung von Bio-P-Überschussschlamm vor der Faulung, also ohne die Zugabe von Primärschlamm. Bei einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens ist davon auszugehen, dass die anschließende anaerobe Schlammstabilisierung nicht getrennt für verschiedene Schlammströme durchgeführt werden wird. Bei einer gemeinsamen Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm würde aufgrund des erheblich höheren Refixierungspotentials von Primärschlamm eine deutlich vermehrte Bindung des Phosphates im Faulbehälter erfolgen bzw. eine entsprechend verringerte Phosphatrücklösung nach der Stabilisierung auftreten, als dies im Versuchsbetrieb bei ausschließlicher Überschussschlammbehandlung auftrat. JARDIN (1995) führt das höhere Refixierungspotential auf den „in der Regel beträchtlich höheren Metallgehalt“ des Primärschlammes zurück. Durch diesen kommt es bei gemeinsamer Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm zu einer Ausfällung bzw. Kristallisation von Magnesiumphosphatverbindungen sowie zu Adsorptionsreaktionen unter der Beteiligung von Aluminiumverbindungen, die in großen Mengen über Waschmittel ins Abwasser gelangen. Bezogen auf den Gesamt-

phosphorgehalt des Faulschlammes liegen nach der anaeroben Stabilisierung im Mittel 21 % als Phosphat gelöst im Schlammwasser vor (JARDIN, 1995).

7.2.3.2.3 Bilanzierung der Phosphatrücklösung

Ausgehend von 2,0 g P/(E·d), die bei kommunalen Kläranlagen als Zulauffracht angesetzt werden können, gelangen jeweils ca. 10 % in den Kläranlagenablauf sowie im Vorklärbecken in den Primärschlamm. Damit verbleiben noch ca. 1,60 g P/(E·d), die in der biologischen Reinigungsstufe im Überschussschlamm gebunden werden und in die Voreindickung gelangen (Bild 7.20).

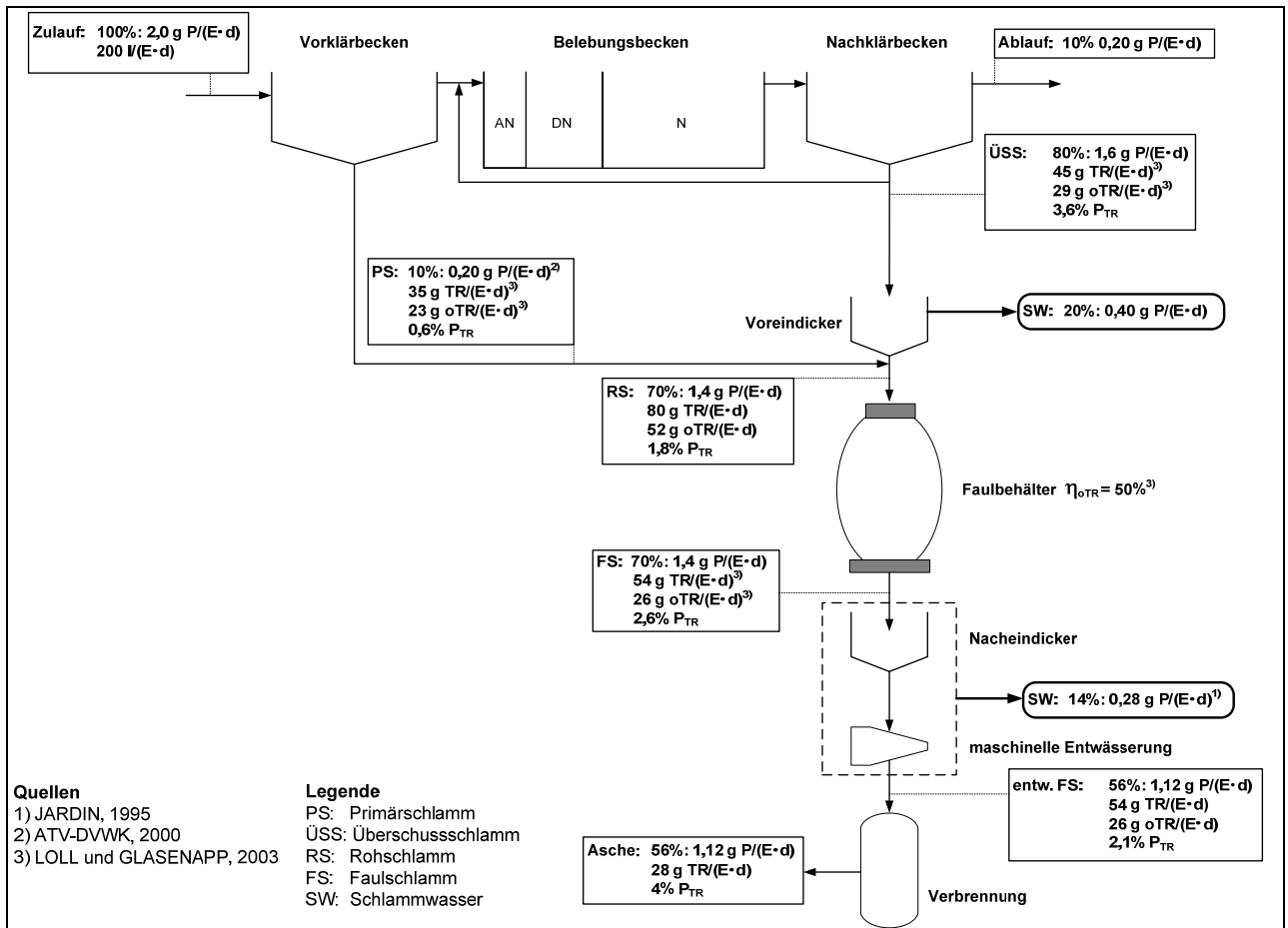


Bild 7.20: Vereinfachte Phosphorströme in der Kläranlage bei Anwendung des PRISA-Verfahrens

Wie in Kapitel 7.2.3.2.1 aufgezeigt wird, ist im Voreindicker bei Anwendung des PRISA-Verfahrens eine Phosphatrücklösung von etwa 22 % erreichbar, was ca. 25 % des eingetragenen Gesamtphosphors ausmacht. Dies entspricht etwa 0,40 g P/(E·d) (20 % der Zulauffracht), so dass den Faulbehältern noch 1,20 g P/(E·d) aus der Überschussschlamm-eindickung und 0,20 g P/(E·d) mit dem Primärschlamm zugeführt werden. Von diesen insgesamt 1,40 g P/(E·d) werden ca. 20 %, entsprechend 0,28 g P/(E·d) (14 % der Zulauffracht) nach der anaeroben Schlammstabilisierung bei der Faulschlamm-eindickung und -entwässerung in das Schlammwasser überführt (Kapitel 7.2.3.2.2). Mit

dem PRISA-Verfahren sind damit aus dem Schlammwasser insgesamt 0,68 g P/(E·d) bzw. ein Drittel der Phosphorzuladung zur Kläranlage rückgewinnbar.

7.2.3.3 Ergebnisse der MAP-Kristallisation

7.2.3.3.1 Grundlegende Hinweise

Wie in Kapitel 7.2.2.3 (Seite 109 ff.) beschrieben, wurden zunächst für jede Einstellung der Kristallisationsversuche zwei Ansätze durchgeführt. Ziel dieses Vorgehens war es, versuchsbedingte Ausreißer identifizieren zu können. An den nahezu deckungsgleichen Phosphatkristallisationswirkungsgraden ist in Bild 7.21 die hohe Reproduzierbarkeit der Versuche zu erkennen.

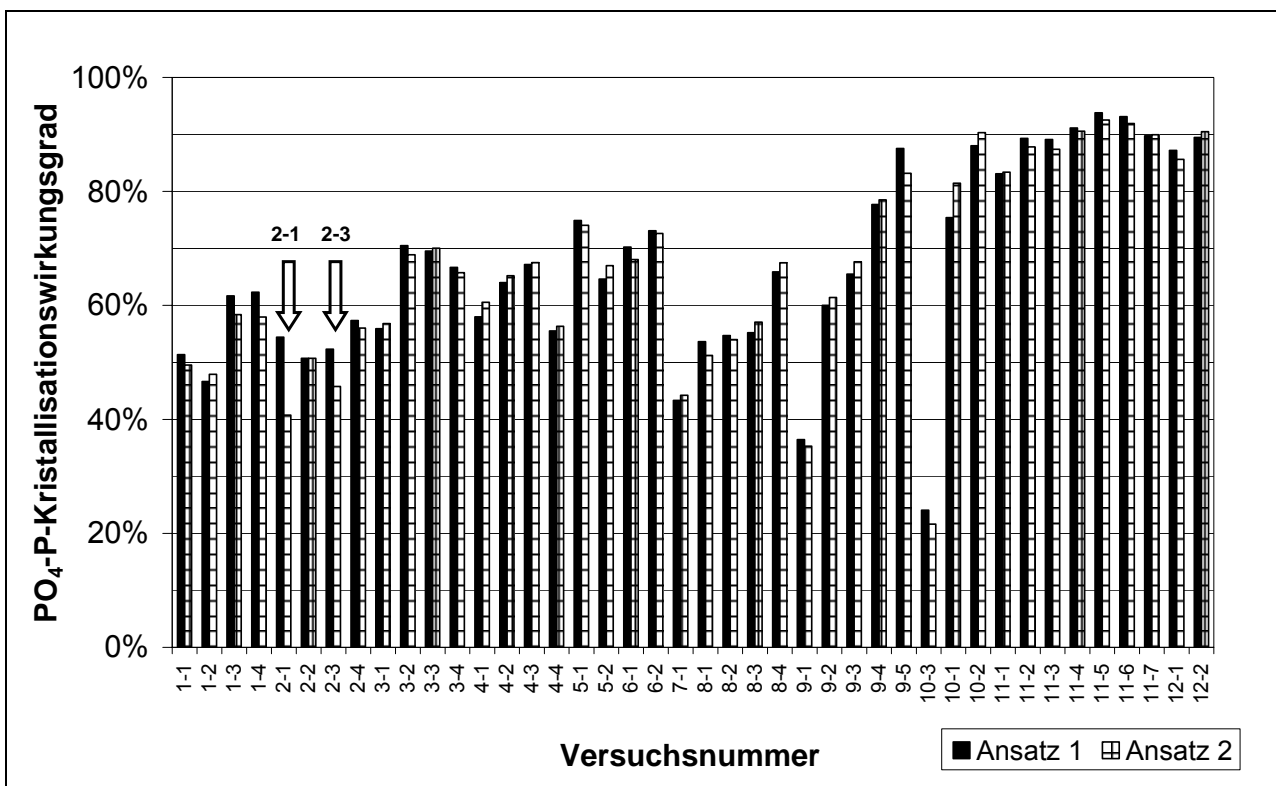


Bild 7.21: Phosphatkristallisationswirkungsgrade der Versuche 1 und 2 im Vergleich

Die Wirkungsgrade der beiden Einzelansätze weisen in der Regel eine sehr gute Übereinstimmung auf. Lediglich die Versuche V 2-1 und V 2-3 haben mit einer Differenz von 14 %-Punkten bzw. 7 %-Punkten eine merkliche Abweichung, ohne dass hierfür Ursachen im Versuchsbetrieb erkennbar gewesen wären. Insofern wurde für einige Untersuchungen toleriert, dass teilweise nur ein Einzelversuch durchgeführt werden konnte, wenn beispielsweise nicht genügend Schlammwasser für eine Doppeldurchführung vorlag bzw. das gesamte Schlammwasser für einen Versuch mit größerem Durchsatz verwendet werden sollte. Für die weiteren Betrachtungen wird – sofern nicht anders vermerkt – stets der arithmetische Mittelwert der Ansätze 1 und 2 der Versuchsreihen V 1 bis V 12 verwendet. In V 13 bis V 17 wurde jeweils nur ein Ansatz erprobt.

Um hohe Rückgewinnungsgrade zu erreichen, ist bei der Handhabung des Magnesiumoxids unbedingt zu beachten, dass es aufgrund seiner hohen Reaktivität bis zur Verwendung luftdicht verschlossen gelagert werden muss. Ansonsten bindet es Luftfeuchtigkeit und verliert dadurch einen Teil seiner Reaktivität bzw. die Dissoziations- und Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. In Bild 7.22 ist dargestellt, wie der Phosphatkristallisationswirkungsgrad des verwendeten Magnesiumreaktionsmittels bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen nachlässt, wenn das MgO über einen längeren Zeitraum nicht luftdicht verschlossen gelagert wird. Für beide Kristallisationsversuche wurde jeweils die gleiche Schlammwassercharge verwendet. Der pH-Wert wurde auf pH = 9,5 eingestellt und Magnesium im Verhältnis Mg:P = 2:1 zugegeben, der molare Stickstoffüberschuss bezogen auf Phosphor betrug 3,5:1. Ein Absinken des Phosphatkristallisationswirkungsgrades bei Verwendung des offen gelagerten Magnesiumoxids ist deutlich zu erkennen. Nach drei bis vier Wochen beträgt dieser nur noch etwa 85 % der Werte, die mit luftdicht verschlossen gelagerten Fällmitteln erzielt wurden.

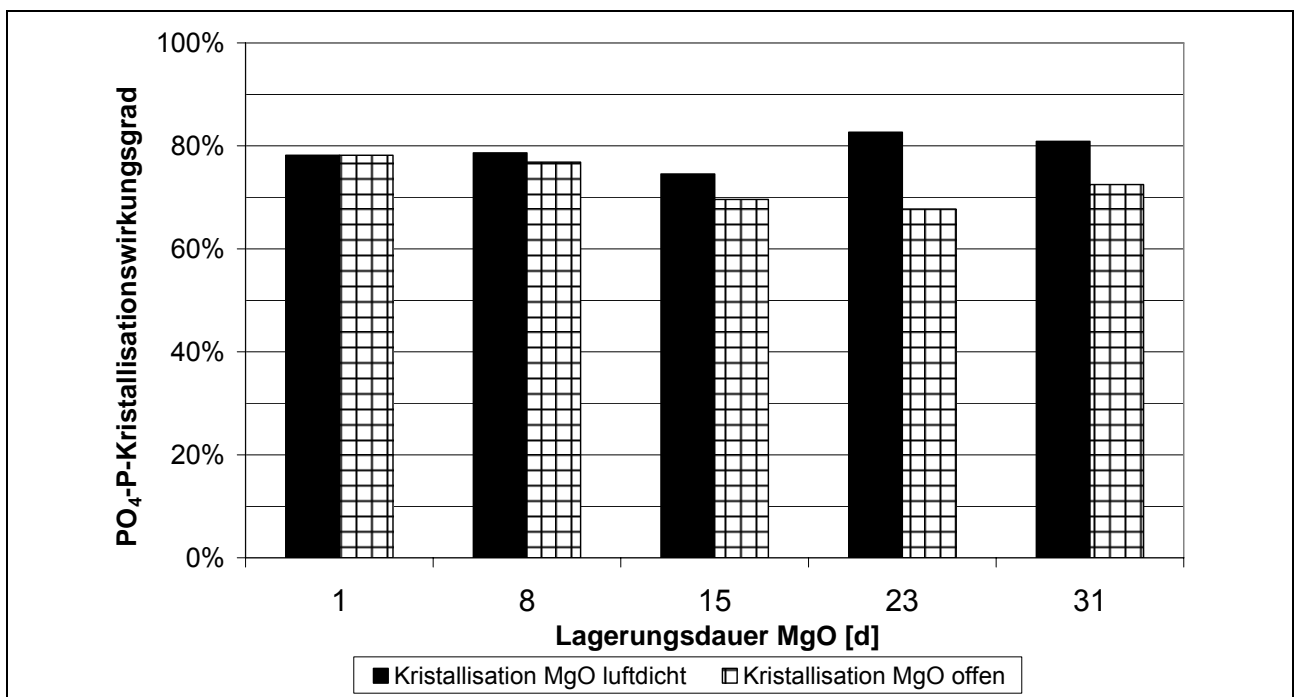


Bild 7.22: Phosphatkristallisationswirkungsgrade von luftdicht und offen gelagertem Magnesiumoxid

Zur Bestimmung der optimalen Betriebsparameter für eine möglichst weitgehende Phosphorrückgewinnung werden die Versuche hinsichtlich des Einflusses von pH-Wert, N:P-Verhältnis und Mg:P-Verhältnis durchgeführt und ausgewertet. In diese Auswertung werden nur die Versuchsreihen 8 bis 17 einbezogen, da in den vorausgegangenen Versuchen Magnesiumoxid verwendet wurde, das bereits überlagert war und somit nicht mehr seine vollständige Reaktivität besaß. Die Versuchseinstellungen und Wirkungsgrade der Phosphatkristallisation sind in Tabelle 7.15 zusammengestellt.

Tabelle 7.15: Versuchseinstellungen und Phosphatkristallisationswirkungsgrade ($\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$) der Versuchsreihen 8 bis 17

Versuchsnummer	Mg:P	N:P	pH-Wert	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Ansatz 1	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Ansatz 2	$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}}$ Mittel
8-1	1,3	1,2	8,0	53,6%	51,2%	52,4%
8-2	1,3	1,3	8,5	54,7%	54,0%	54,4%
8-3	1,3	1,4	9,0	55,2%	57,1%	56,1%
8-4	1,3	1,2	9,5	65,9%	67,5%	66,7%
9-1	1,5	2,6	8,0	36,5%	35,3%	35,9%
9-2	1,5	2,6	8,5	60,0%	61,4%	60,7%
9-3	1,5	2,6	9,0	65,5%	67,6%	66,6%
9-4	1,5	2,6	9,5	77,7%	78,5%	78,1%
9-5	1,5	2,8	10,0	87,5%	83,2%	85,3%
10-1	1,7	4,0	9,5	75,4%	81,5%	78,4%
10-2	1,7	4,3	10,0	88,0%	90,3%	89,1%
10-3	1,7	3,8	8,0	24,1%	21,6%	22,8%
11-1	1,5	5,8	9,0	83,1%	83,4%	83,3%
11-2	1,5	5,9	9,3	89,3%	87,8%	88,6%
11-3	1,5	6,6	9,5	89,1%	87,4%	88,3%
11-4	1,5	6,3	9,7	91,1%	90,6%	90,9%
11-5	1,5	5,9	10,0	93,8%	92,5%	93,2%
11-6	1,5	5,7	10,3	93,1%	91,9%	92,5%
11-7	1,5	5,4	10,5	89,8%	90,0%	89,9%
12-1	1,5	6,2	9,3	87,2%	85,6%	86,4%
12-2	1,5	5,8	10,0	89,5%	90,5%	90,0%
13-1	1,5	6,4	9,5	93,4%		
13-2	1,5	5,7	9,5	91,7%		
14-1	1,5	6,0	9,5	96,6%		
14-2	1,5	6,5	9,5	95,7%		
15-1	1,5	7,6	9,2	86,1%		
15-2	1,5	8,2	9,2	85,5%		
16-1	1,5	7,8	9,2	91,5%		
16-2	1,5	7,8	9,2	89,9%		
16-3	1,5	7,9	9,2	89,3%		
16-4	1,5	8,1	9,2	93,2%		
16-5	1,5	6,0	9,2	88,0%		
16-6	1,5	5,6	9,2	87,9%		
16-7	1,5	5,4	9,2	87,8%		
16-8	1,5	6,0	9,2	88,5%		
16-9	1,5	5,9	9,2	87,7%		
16-10	1,5	6,0	9,2	88,2%		
16-11	1,5	6,0	9,2	88,0%		
17-1	1,5	6,8	9,2	91,1%		
17-2	1,5	6,0	9,2	92,7%		

Die angegebenen Mg:P-Verhältnisse geben die dosierten Magnesiummengen wieder, d. h. bereits im Schlammwasser enthaltenes gelöstes Magnesium wurde nicht berücksichtigt. Dies wäre auch bei einer großtechnischen Umsetzung gängige Praxis, da für gelöstes Magnesium standardmäßig keine Online-Messtechnik in Abwasserreinigungsanlagen verfügbar ist. Die nach Gleichung 7.5 errechneten Phosphatkristallisationswirkungsgrade > 85 % sind in Tabelle 7.15 hervorgehoben.

$$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}} = \frac{C_{\text{PO}_4\text{-P, Zu}} - C_{\text{PO}_4\text{-P, Ab}}}{C_{\text{PO}_4\text{-P, Zu}}} \cdot 100 \text{ [\%]} \quad \text{Gleichung 7.5}$$

- η : Kristallisationswirkungsgrad,
c: Konzentration [mg/l],
PO₄-P: Phosphatphosphor,
Index „Zu“: Zulauf,
Index „Ab“: Ablauf.

7.2.3.3.2 Vergleich der MAP-Kristallisationsanlagen 1 und 2

Um festzustellen, ob mit den beiden Versuchsanlagen mit Sedimentation (Kapitel 0, S. 101 ff.) trotz unterschiedlicher Behältergrößen und Aggregate (insbesondere Rührwerke) sowie verschiedener Abmessungen dennoch vergleichbare Resultate erzielt werden können, wurden mit der gleichen Schlammwassercharge in beiden Anlagen bei identischen Prozessparametern Vergleichstests durchgeführt. Bei folgenden Einstellungen erfolgten die Versuche, deren Ergebnisse in Tabelle 7.16 dargestellt sind:

- Verhältnis Mg:N:P = 1,5:6,8:1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO₄-P-Konzentration: 52 mg/l
- Fällmittel: MgO POLL[®]
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Tabelle 7.16: Ergebnisse des Vergleichstests zwischen MAP-Kristallisationsanlage 1 und 2

	Zulauf	Ablauf Anlage 1	Ablauf Anlage 2
PO ₄ -P [mg/l]	51,9	8,1	6,6
NH ₄ -N [mg/l]	160,2	138,5	133,2
PO ₄ -P-Kristallisationswirkungsgrad [%]		84,4	87,2
NH ₄ -N-Kristallisationswirkungsgrad [%]		13,5	16,9

Die Wirkungsgrade der Nährstoffrückgewinnung unterscheiden sich nicht signifikant. Bei Anlage 2 (ein periodisch beschickter Behälter) wurde jeweils nur ein geringfügig höherer Wirkungsgrad ermittelt als bei Anlage 1 (separater Misch- und Kristallisationsbehälter). Somit können Ergebnisse aus den beiden MAP-Kristallisationsanlagen trotz deutlich unterschiedlicher Behälterabmessungen und Betriebsweisen gemeinsam ausgewertet werden. Die Rührwerksgeschwindigkeit hat im Bereich von 150 U/min (Anlage 2) bis 1.600 U/min (Anlage 1) keine Auswirkung auf das Kristallisationsergebnis.

Die Ausführung mit Fällmitteldurchmischung, Kristallisation und Sedimentation in einer Prozesseinheit ermöglicht eine kostengünstigere Anlagentechnik und bedingt keinerlei betriebliche Nachteile. Die verfahrenstechnische Variante der MAP-Kristallisation mittels Beutelfilter wurde nur in geringem Umfang untersucht und ist in Kapitel 7.2.3.3.10 ausgewertet.

7.2.3.3.3 Einfluss des pH-Wertes

Der Einfluss des pH-Wertes auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad ist in Bild 7.23 dargestellt. Bei molaren Mg:P-Verhältnissen zwischen 1,3 und 1,7 sowie bei molaren N:P-Verhältnissen zwischen 1,2 und 8,2 standen 40 Kristallisationsversuche für diese Auswertung zur Verfügung. Die Einstellung eines optimalen pH-Wertes hat erwartungsgemäß einen großen Einfluss auf eine weitgehende Phosphorrückgewinnung. Oberhalb von pH = 9,0 ist grundsätzlich ein Phosphatkristallisationswirkungsgrad von > 80 % zu erreichen, ab pH = 10 sinkt der Wirkungsgrad ab.

Die Versuchsreihen 8 und 9 werden anhand von Bild 7.23 einer detaillierteren Diskussion unterzogen. Ab einem pH-Wert von pH = 8,5 verlaufen die Kurven der Phosphatkristallisationswirkungsgrade nahezu parallel und liegen im Trend mit der Gesamtheit der ausgewerteten Versuche, zunächst bei höher werdendem pH-Wert anzusteigen. Dennoch sind die Phosphatkristallisationswirkungsgrade geringer als in den übrigen Versuchsansätzen, da das N:P-Verhältnis im Schlammwasser nicht optimal eingestellt worden war (siehe Kapitel 7.2.3.3.4).

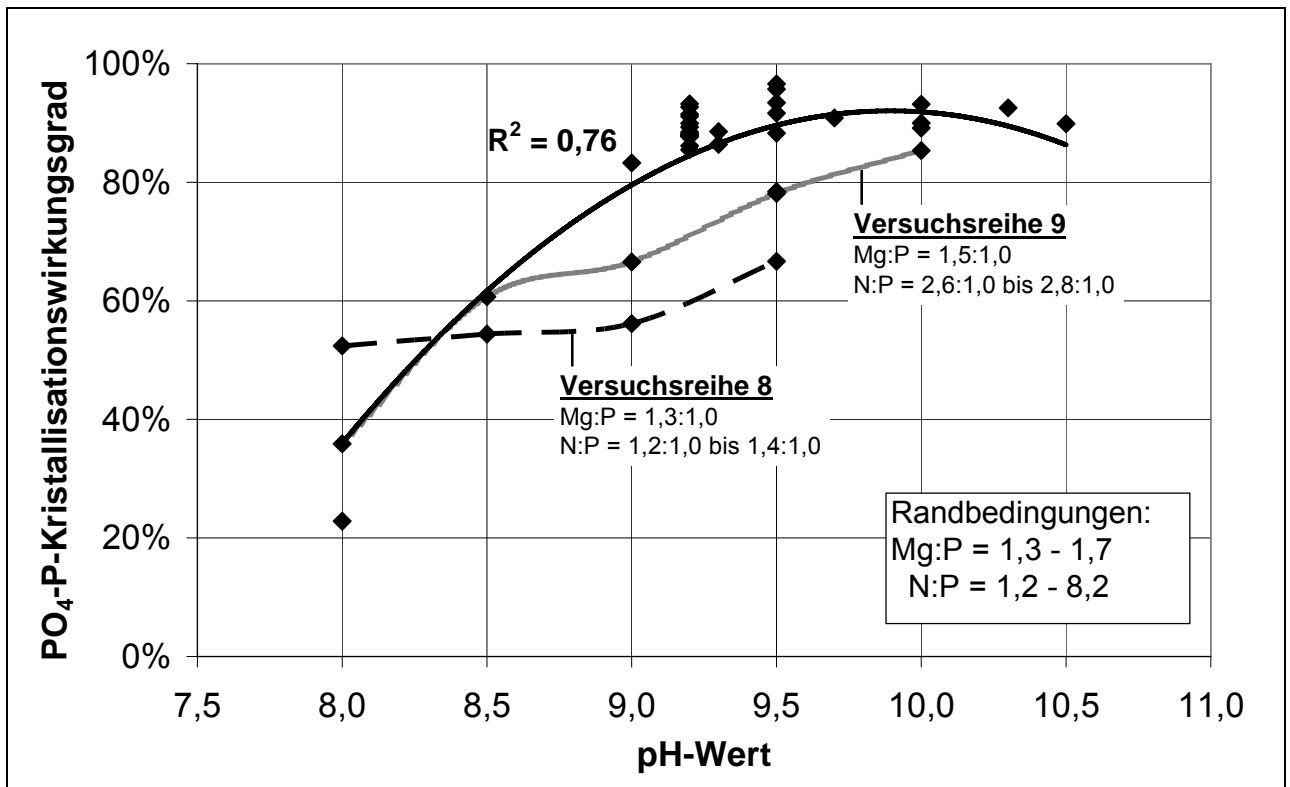


Bild 7.23: Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Abhängigkeit vom pH-Wert; Werte der Versuchsreihen 8 bis 17 einschließlich Trendlinie, Versuchsreihen 8 und 9 hervorgehoben

In Bild 7.24 sind die Phosphatkristallisationswirkungsgrade in Versuchsreihe 11 für die Ansätze 1 und 2 sowie die errechneten Mittelwerte in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Das N:P-Molverhältnis wurde auf etwa 6:1 eingestellt, das Mg:P-Verhältnis betrug 1,5:1,0. Eine Besonderheit der Versuchsreihe 11 war, dass zusätzlich zur dosierten MgO-Menge 100 ml MAP-Impfkristalle in den Mischbehälter gegeben wurden. Die hierdurch erreichbare Verbesserung des Wirkungsgrades beträgt 2 bis 3 %-Punkte (vgl. V 11-2 und V 12-1 sowie V 11-5 und V 12-2, Tabelle 7.15). Diese Steigerung lässt sich auf die Kristallisationskeime zurückführen. Das N:P-Verhältnis bei V 11-5 und V 12-2 war mit 5,9:1,0 bzw. 5,8:1,0 nahezu identisch. Bei V 11-2 (5,9:1,0) und V 12-1 (6,2:1,0) war die Differenz der Nährstoffverhältnisse zugunsten des Versuches ohne Impfkristalle geringfügig höher. Dennoch war der Kristallisationsgrad im Versuch V 11-2 unter MAP-Zugabe im Mittel 2,2 %-Punkte höher als bei V 12-1.

Anhand von Bild 7.24 ist zu erkennen, dass etwa bei $\text{pH} = 9,3$ bis $9,5$ ein erstes Optimum des Phosphatkristallisationswirkungsgrades liegt. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes steigt die Kurve erneut bis zu einem pH-Wert von $\text{pH} = 10,0$ an und fällt dann wieder ab (siehe auch Bild 7.23). Es ist wahrscheinlich, dass der erste Hochpunkt im optimalen pH-Bereich für die MAP-Kristallisation unter diesen Randbedingungen liegt. Dies stimmt mit den in Kapitel 6.2.3 dargestellten bisher vorliegenden Erkenntnissen zur MAP-Kristallisation überein. Der erneute Anstieg des Phosphatkristallisationswirkungs-

grades ab pH = 9,5 lässt sich durch einsetzende Überkompensation des schlechter werdenden MAP-Rückgewinnungsgrades durch eine vermehrte Calciumphosphatfällung begründen. Diese Schlussfolgerung wird durch erhöhte Calciumanteile belegt, die im rückgewonnenen Produkt analysiert wurden (vgl. Kapitel 7.2.3.4).

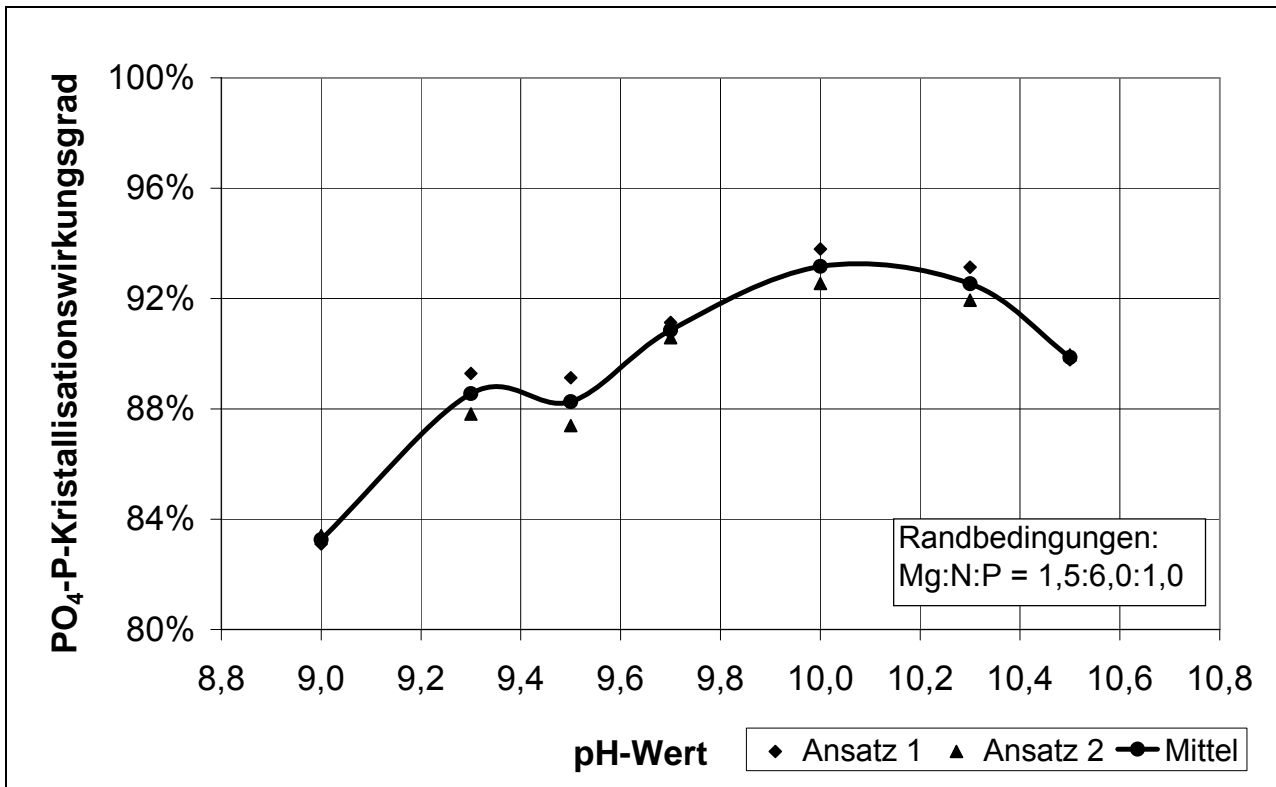


Bild 7.24: Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Versuchsreihe 11 in Abhängigkeit vom pH-Wert

7.2.3.3.4 Einfluss des Stickstoff-Phosphor-Verhältnisses

Für die Untersuchung der Abhängigkeit des Phosphatkristallisationswirkungsgrades vom molaren N:P-Verhältnis wurden 37 Kristallisationsversuche im pH-Wert-Bereich von pH = 8,5 bis 10,5 und mit molaren Mg:P-Verhältnissen zwischen 1,3 und 1,7 ausgewertet. Bild 7.25 zeigt den großen Einfluss des N:P-Verhältnisses. Um konstant hohe Wirkungsgrade zu erreichen, sind große Stickstoffüberschüsse im Schlammwasser erwünscht. Je größer das Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor ist, desto höher ist zunächst die zu erzielende Rückgewinnung. Bei einem molaren Verhältnis von N:P = 6:1 lassen sich ca. 90 % des zugeführten Phosphates aus dem Schlammwasser kristallisieren. Etwa ab diesem Verhältnis ist kein signifikanter Anstieg des Phosphatkristallisationswirkungsgrades durch weitere Erhöhung des Stickstoffüberschusses mehr feststellbar.

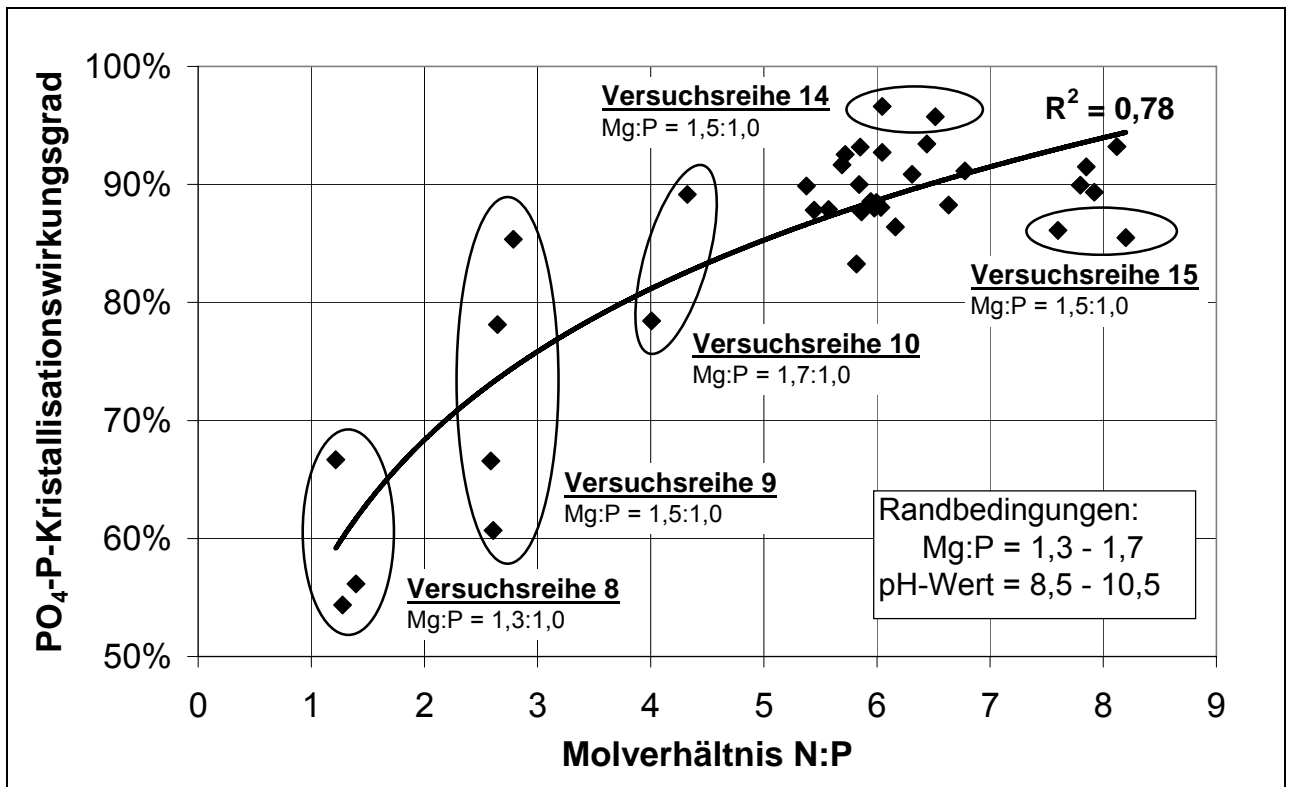


Bild 7.25: Phosphatkristallisationswirkungsgrad in Abhängigkeit vom Molverhältnis N:P; Werte der Versuchsreihen 8 bis 17 einschließlich Trendlinie

In Bild 7.25 sind einige Versuchreihen hervorgehoben, die für eine weitergehende Interpretation herangezogen werden, um zu verdeutlichen, dass die festgestellte starke Abhängigkeit des Phosphatkristallisationswirkungsgrades vom N:P-Verhältnis im Schlammwasser nicht durch überlagernde Effekte der anderen Versuchseinstellungen vorgetäuscht wird.

In der Versuchsreihe 8 wurde ein Mg:P-Verhältnis von 1,3:1,0 eingestellt, das N:P-Verhältnis betrug 1,2:1,0 bis 1,4:1,0. Bei steigendem pH-Wert erhöhte sich auch der Phosphatkristallisationswirkungsgrad der Versuche, allerdings war der Stickstoffüberschuss im Schlammwasser zu gering, um insgesamt eine zufriedenstellende Rückgewinnung zu realisieren. Bei einem pH-Wert von 9,5 kristallisierten 67 % des Phosphates, bei pH = 9,0 lediglich 56 %. Dass diese geringen Phosphatkristallisationswirkungsgrade nicht durch eine zu geringe Dosierung von Magnesium bedingt sind, verdeutlicht der Vergleich mit Versuchsreihe 9. In dieser wurde das Mg:P-Verhältnis auf 1,5:1,0 eingestellt und das N:P-Verhältnis mit 2,6:1,0 (N:P = 2,8:1,0 bei Versuch 9-5) gegenüber der Reihe 8 erhöht. Auch bei diesen Einstellungen wurden bei pH-Werten im optimalen Bereich (vgl. Kapitel 7.2.3.3.3) lediglich 67 % (Versuch 9-3, pH = 9,0) bzw. 78 % (Versuch 9-4, pH = 9,5) Phosphatkristallisationswirkungsgrad erzielt. Im Versuch 9-5 wurden 85 % des Phosphates bei pH = 10,0 eliminiert. Dies ist auf die parallel zur MAP-Kristallisation einsetzende Calciumphosphatfällung zurückzuführen.

Eine nochmals höhere Magnesiumüberdosierung ($Mg:P = 1,7:1,0$) bei einem N:P-Verhältnis von etwa 4:1 wurde in Versuchsreihe 10 eingesetzt. In diesem Fall ist bei einem pH-Wert von $pH = 9,5$ mit 78 % (Versuch 10-1) ein höherer, aber dennoch nicht zufriedenstellender Phosphatkristallisationswirkungsgrad ermittelt worden. Beim Versuch 10-2 war die Phosphatelimination aus dem Schlammwasser mit 89 % deutlich höher. Dies kann wie bei Versuch 9-5 mit einer bei $pH = 10,0$ parallel ablaufenden Calciumphosphatfällung erklärt werden.

Damit ist festzuhalten, dass für eine MAP-Kristallisation aus Schlammwasser das N:P-Verhältnis einen hohen Einfluss hat und für eine weitgehend vollständige Reaktion auch ein etwa vierfacher molarer Stickstoffüberschuss nicht hinreichend ist. In Versuchsreihe 14 wurde daher bei einem Mg:P-Verhältnis von $1,5:1,0$ und einem pH-Wert von $pH = 9,5$ ein N:P-Verhältnis von $> 6,0:1,0$ eingestellt und dabei Phosphatkristallisationswirkungsgrade von 96 bzw. 97 % ermittelt. Bei identischer Magnesiumdosierung sowie einem mit $pH = 9,2$ etwas geringeren pH-Wert wurden in Versuchsreihe 15 trotz hoher Stickstoffüberschüsse ($N:P = 7,6$ bzw. $8,2$) ca. 10 %-Punkte geringere Phosphatkristallisationswirkungsgrade erzielt als in Versuchsreihe 14.

Die deutliche Abhängigkeit des Phosphatkristallisationswirkungsgrades vom Überschuss an Stickstoff im Schlammwasser ist in dieser Form in anderen Untersuchungen noch nicht beobachtet worden (vgl. Kapitel 6.2.4). Eine zufriedenstellende Erklärung für diese deutlich abweichenden Ergebnisse kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Im Schlammwasser kommunaler Kläranlagen liegen naturgemäß hohe Stickstoffüberschüsse vor, so dass der hier festgestellte Zusammenhang kein Hindernis darstellt und keine weitergehenden Anforderungen an das PRISA-Verfahren stellt. Es ist lediglich zu beachten, dass vor einer MAP-Kristallisation keine Stickstoffentfernung aus dem Schlammwasser durchgeführt wird. Im Anschluss an die MAP-Kristallisation kann dann beispielsweise durch Strippung oder biologische Verfahren der überschüssige Stickstoff eliminiert werden.

7.2.3.3.5 *Erste Schlussfolgerungen*

Aus den Untersuchungsergebnissen der Kapitel 7.2.3.3.3 und 7.2.3.3.4 können einige erste Schlussfolgerungen gezogen werden. Eine Fällmitteldosierung von Mg:P = 1,5:1,0 scheint in jedem Fall ausreichend für einen Phosphatkristallisationswirkungsgrad von ca. 90 % zu sein.

Die Betriebsparameter für eine möglichst weitgehende Phosphorrückgewinnung aus Schlammwasser lassen sich damit wie folgt zusammenfassen:

- Verhältnis Mg:P = 1,5:1,0
- Verhältnis N:P > 6,0:1,0
- pH-Wert 9,2 bis 10,0

Diese Ergebnisse werden als Basis für weitergehende Untersuchungen genutzt (Kapitel 7.2.3.3.6 bis 7.2.3.3.9). Außerdem wird mit dem Beutelfilter eine alternative Verfahrenstechnik für die Kristallisation bzw. die Abtrennung des MAP entwickelt und erprobt (Kapitel 7.2.3.3.10).

7.2.3.3.6 *MAP-Kristallisation bei hohen N:P-Verhältnissen sowie hohen N- und P-Konzentrationen*

Bei verschiedenen pH-Werten wurden Kristallisationsversuche mit der gleichen Schlammwassercharge in der MAP-Kristallisationsanlage 1 (Kapitel 0) durchgeführt und dabei mit einem N:P-Verhältnis von 10:1 ein Nährstoffverhältnis gewählt, das in dieser Größenordnung üblicherweise im Schlammwasser kommunaler Kläranlagen anzutreffen ist. Ansonsten wurden folgende Einstellungen und Parameter verwendet:

- Verhältnis Mg:N:P = 1,5:10,0:1,0
- pH-Wert 8,0 bis 10,5
- PO₄-P-Konzentration: 96 mg/l
- Fällmittel: MgO POLL[®]
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

In Bild 7.26 sind die Phosphatrestkonzentrationen sowie der Wirkungsgrad der resultierenden Phosphatkristallisation dargestellt.

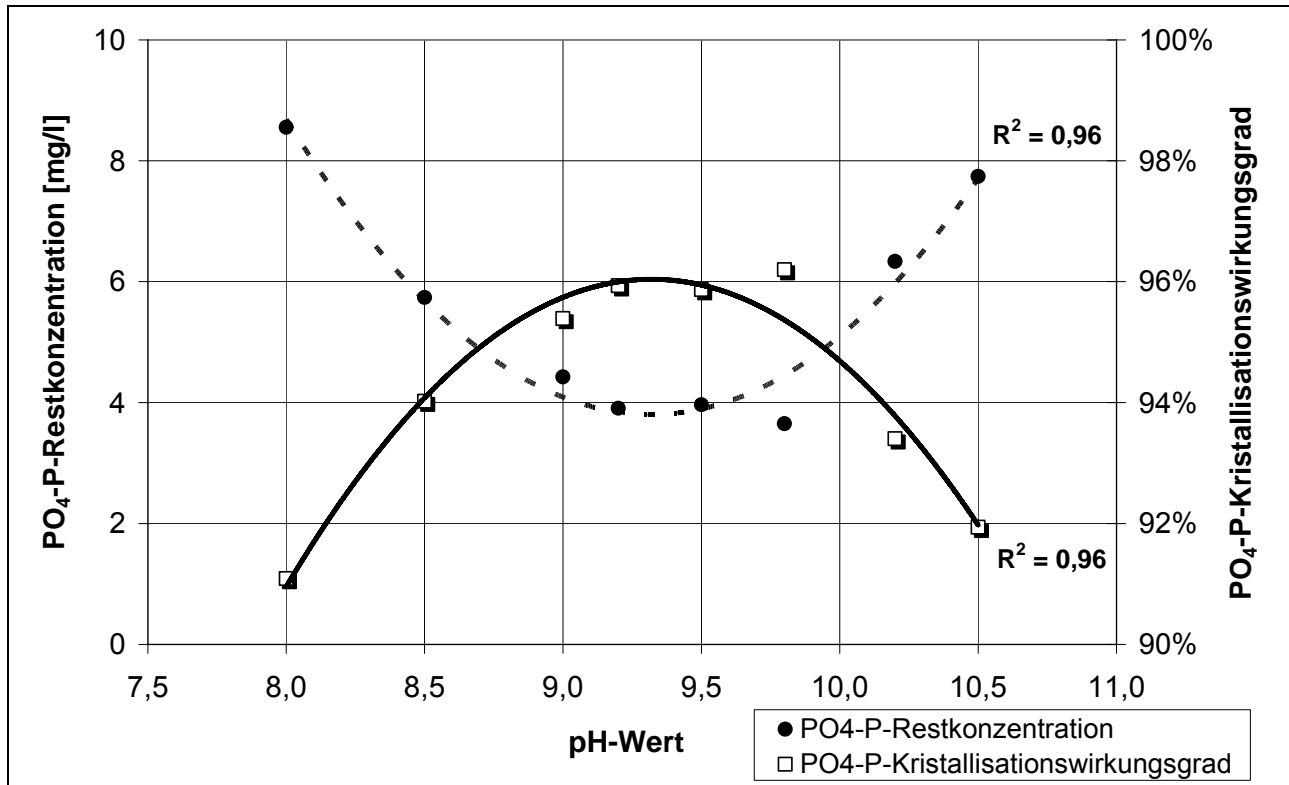


Bild 7.26: Phosphatrestkonzentrationen sowie resultierende Phosphat-kristallisationswirkungsgrade

Bei den in diesem Versuch verwendeten hohen Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen wurde bereits bei einem pH-Wert von pH = 8,0 ein sehr hoher Wirkungsgrad (91 %) erzielt. Bei geringeren Phosphatkonzentrationen resultieren bei pH = 8,0 deutlich geringere Wirkungsgrade (Kapitel 7.2.3.3.3). Damit wird deutlich, dass sehr hohe Stickstoffüberschüsse bzw. -konzentrationen den Kristallisationsprozess begünstigen bzw. beschleunigen. Der zuvor als optimal ermittelte pH-Wert wurde mit pH = 9,0 bis 9,5 bestätigt. In diesem Bereich konnten 96 % des Phosphates aus der wässrigen Phase in ein abtrennbares Produkt überführt werden. Die Restkonzentrationen betragen ca. 4 mg PO₄-P/l.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Phosphatkonzentrationen im Schlammwasser auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad und die Reaktionszeit untersucht. In drei Ansätzen der gleichen Schlammwassercharge wurden im 15-Liter-Labormaßstab folgende Einstellungen und Parameter gewählt:

- PO₄-P-Anfangskonzentration: 56 mg PO₄-P/l bis 146 mg PO₄-P/l
- Verhältnis Mg:N:P = 1,5:6,0:1,0
- pH-Wert = 9,2
- Fällmittel: MgO POLL[®]
- Reaktionszeit: max. 30 Minuten

Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde eine Probe entnommen, filtriert und das Filtrat analysiert. Die Ergebnisse sind in Bild 7.27 dargestellt.

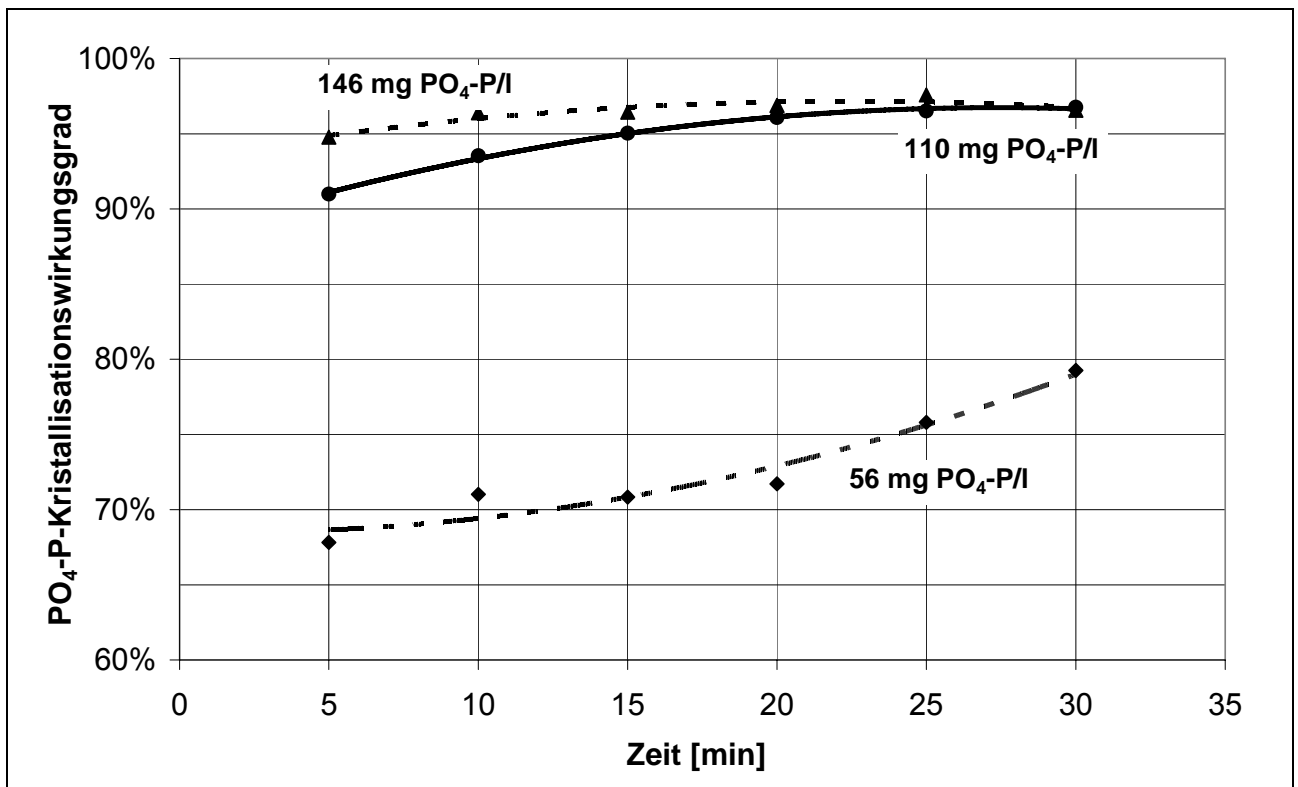


Bild 7.27: Einfluss der Phosphatanfangskonzentration auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad und die Reaktionszeit

Für die Schlammwasservorlage mit einer Anfangskonzentration von 56 mg PO₄-P/l ist bei diesen Randbedingungen eine Reaktionszeit von 30 Minuten zu gering, um die angestrebten > 90 % Phosphatkristallisationswirkungsgrad zu erreichen. Ist im Schlammwasser eine Konzentration von mehr als 100 mg PO₄-P/l vorhanden, so ist die Phosphatkristallisation bereits nach etwa 10 Minuten mit ca. 95 % weitestgehend vollständig abgeschlossen. Bei geringeren Konzentrationen an Phosphat sind damit deutlich längere Reaktionszeiten notwendig und bei einer Anlagenkonzeption entsprechend vorzusehen.

7.2.3.3.7 Vergleich unterschiedlicher MgO-Reaktionsmittel

Aus den in Kapitel 7.2.3.3.1 dargestellten Untersuchungen ist bekannt, dass das Reaktionsmittel Magnesiumoxid höchstens zwei Wochen offen gelagert werden sollte, da es die Eigenschaft besitzt, Luftfeuchtigkeit zu binden. Hierdurch verliert das Magnesiumoxid einen Teil seiner Reaktivität, so dass der Phosphatkristallisationswirkungsgrad sinkt.

In der MAP-Kristallisationsanlage 2 wurde untersucht, ob durch den Einsatz von reinem Magnesiumoxid, das zur chemischen Analytik verwendet wird (MgO p. a.), der Kristallisationswirkungsgrad gegenüber MgO, das als Fällmittel für die Abwasserreinigung hergestellt wurde (MGO POLL[®]), weiter gesteigert werden kann. Um weitere Einflüsse auf das Ergebnis durch vorhandene Feststoffe o. ä. möglichst weitgehend auszuschließen, aber dennoch keine vollständig synthetische Lösung zu verwenden, wurde als Zulauf das Filtrat eines halbertechnischen Membranbioreaktors verwendet, in dem durch Zugabe von Phosphorsäure die gewünschte Phosphatkonzentration eingestellt wurde. Bei folgenden Einstellungen wurden die Versuche in Doppel- bzw. Dreifachbestimmung (MgO p. a.) durchgeführt:

- Verhältnis Mg:P = 1,5:1,0
- angestrebtes Verhältnis N:P = 6:1
- pH-Wert = 9,2
- PO₄-P-Konzentration: 60 mg/l
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.17 dargestellt.

Tabelle 7.17: Ergebnisse (Mittelwerte) des Vergleichs unterschiedlicher MgO-Reaktionsmittel

	MgO p. a.	MgO POLL [®]	MgO POLL [®] , alt
N:P-Verhältnis [-]	5,3:1,0	8,6:1,0	6,4:1,0
PO ₄ -P-Kristallisationswirkungsgrad [%]	95,3	78,5	69,4

Bei Verwendung des MgO p. a. konnte mit ca. 95 % der höchste Phosphatkristallisationswirkungsgrad erzielt werden, obwohl bei diesen Versuchen das geringste N:P-Verhältnis vorhanden war. Ebenso zeigte sich erneut die Notwendigkeit, das Fällmittel nicht zu lange offen zu lagern, denn offensichtlich war die Reaktivität des MgO POLL[®] bereits nicht mehr vollständig vorhanden. Mit 78,5 % lag der Phosphatkristallisationswirkungsgrad – trotz des sich durch Dosierungenauigkeiten eingestellten höchsten N:P-Verhältnisses von 8,6:1,0 – deutlich unter dem bei diesen Versuchseinstellungen erwarteten Ergebnis und ca. 18 %-Punkte niedriger als das Resultat des Versuches mit MgO p. a.. Bei Einsatz von frisch geöffnetem Magnesiumoxid-Fällmittel sind bei den hier verwendeten Versuchsparametern > 90 % Phosphatkristallisationswirkungsgrad erzielbar (Kapitel 7.2.3.3.5), und somit bietet das MgO p. a. lediglich eine äußerst geringe Steigerung der Rückgewinnung bei etwa 40fach höheren Fällmittelkosten. Mit dem bereits mehrere Wochen an der Luft gelagerten alten MgO POLL[®] konnten lediglich 69,4 % des Phosphates aus dem Abwasser gewonnen werden.

7.2.3.3.8 Untersuchung des Einflusses von Störstoffen im Schlammwasser auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad

Verglichen mit anderen Untersuchungen zur MAP-Kristallisation, die häufig bereits bei molarem N:P-Gleichgewicht eine zufriedenstellende Phosphatkristallisation erzielen, ist das bei den Versuchen zur Phosphatkristallisation aus Schlammwasser (Kapitel 7.2.3.3.4) ermittelte optimale Nährstoffverhältnis mit $N:P \geq 6:1$ auffällig. Neben den hier stets praxisnah eingestellten Reaktionszeiten von 30 bis 60 Minuten ist eine nahe-liegende Ursache der Einfluss der Schlammwassermatrix bzw. der im Schlammwasser vorhandenen gelösten und ungelösten Störstoffe auf den Kristallisationswirkungsgrad. Aus diesem Grund wurden in der MAP-Kristallisationsanlage 1 Kristallisationsversuche mit Trinkwasser in Doppelbestimmung durchgeführt, bei denen das in idealem MAP vorliegende molare Verhältnis von $N:P = 1:1$ im Wasser eingestellt wurde. Weitere Versuchseinstellungen waren:

- Verhältnis Mg:P = 1,5:1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO_4 -P-Konzentration: 60 mg/l
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.18 dargestellt. Die verwendeten Fällmittel entsprechen den in Kapitel 7.2.3.3.7 beschriebenen.

Tabelle 7.18: Kristallisationsversuche (Mittelwerte) mit Trinkwasser

	MgO p. a.	MgO POLL [®]	MgO POLL [®] , alt
N:P-Verhältnis [-]	0,97	0,89	0,98
PO_4 -P-Kristallisationswirkungsgrad [%]	85,9	70,2	59,9

Durch Dosierungenauigkeiten war das molare Verhältnis im Versuchsansatz mit MgO POLL[®] mit etwa $N:P = 0,9:1,0$ zu gering eingestellt. Entsprechend war der Wirkungsgrad der Phosphatkristallisation mit 70,2 % deutlich geringer als bei Verwendung des MgO p. a.. Erwartungsgemäß noch niedriger war der Wirkungsgrad bei Verwendung des alten MgO POLL[®] (59,9 %). Hier zeigen sich die Auswirkungen, die bereits anhand der Tabelle 7.17 verdeutlicht wurden.

Insgesamt resultieren in den MAP-Kristallisationsversuchen mit Trinkwasser höhere Phosphatkristallisationswirkungsgrade als in den Versuchen mit Schlammwasser. In den in Kapitel 7.2.3.3.4 hinsichtlich des Einflusses des N:P-Verhältnisses ausgewerteten Kristallisationsversuchen konnte bei vergleichbaren Versuchsbedingungen keine Phosphatkristallisation erreicht werden, die gesichert über einem Wirkungsgrad von 60 % lag.

Die zahlreichen Nebenreaktionen, die in der Schlammwassermatrix ablaufen, scheinen einen entscheidenden Einfluss auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad zu haben.

7.2.3.3.9 *Untersuchung des Einflusses von Feststoffen im Schlammwasser auf den Phosphatkristallisationswirkungsgrad*

Schlammwasser ist nicht völlig feststofffrei, sondern enthält nicht vollständig sedimentierte Schlammartikel bzw. Schwebstoffe. Diese können vor einer MAP-Kristallisation entfernt werden, indem beispielsweise eine Tuch- bzw. Membranfiltration des Schlammwassers eingesetzt wird. Um einen möglichen Einfluss von Feststoffen auf den Kristallisationswirkungsgrad zu untersuchen, wurden in der MAP-Kristallisationsanlage 1 Kristallisationsversuche mit phosphat- und ammoniumangereichertem Trinkwasser in Doppelbestimmung durchgeführt, bei denen unterschiedliche Konzentrationen an Schlammpartikeln gezielt zugegeben wurden (25, 50 und 100 mg AFS/l). In einem Referenzversuch wurde der Phosphatkristallisationswirkungsgrad ohne Zumischung von Feststoffen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 7.19 dargestellt. Weitere Versuchseinstellungen waren:

- Verhältnis Mg:N:P = 1,5:1,0:1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO₄-P-Konzentration: 60 mg/l
- Fällmittel MgO p. a.
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Tabelle 7.19: Phosphatkristallisationswirkungsgrade (Mittelwerte) bei unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen

	keine AFS	25 mg AFS/l	50 mg AFS/l	100 mg AFS/l
PO ₄ -P-Kristallisationswirkungsgrad [%]	85,9 %	74,3 %	76,2 %	77,0 %

Die Kristallisationsversuche, bei denen Feststoffe in das Wasser zudosiert wurden, weisen einen um etwa 10 %-Punkte geringeren Phosphatkristallisationswirkungsgrad auf als bei dem feststofffreien Ansatz. Bereits geringe Mengen abfiltrierbarer Stoffe stören die Phosphatkristallisation offenbar deutlich.

7.2.3.3.10 *Untersuchung des Einsatzes einer Beutelfiltration zur Kombination von Kristallisation und Produktabtrennung*

Anstelle der Anlagen 1 (Bild 7.6) bzw. 2 (Bild 7.7) wurde als verfahrenstechnische Variante der MAP-Kristallisation ein Beutelfilter verwendet. Durch die mehrmalige Zirku-

lation des Schlammswassers durch den mit MgO-Reaktionsmittel gefüllten Filter erfolgt einerseits eine effektive Ausnutzung des Fällmittels sowie andererseits die Abtrennung der gebildeten Kristalle simultan in einem Prozessschritt (Bild 7.8, Seite 104). Eine Sedimentation ist nicht mehr notwendig, und der Trockensubstanzgehalt des Produktes direkt nach Entfernung aus dem Filter ist mit ca. 30 % TS deutlich höher als der bei einer Sedimentation erreichbare. Eine weitere Entwässerung des Produktes kann durch Trocknen der Filterbeutel an der Luft erfolgen.

In Bild 7.28 sind die Ergebnisse von zwei Versuchen zur Kristallisation und Filtration im Beutelfilter dargestellt. Folgende Versuchseinstellungen wurden verwendet:

- Verhältnis Mg:N:P = 1,5:1,0:1,0 bzw. Mg:N:P = 1,5:6,0:1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO₄-P-Konzentration: 99 mg/l
- Fällmittel: MgO POLL[®]
- Porengröße des Filters: 30 µm
- Ansatzmenge: 218 l
- Reaktionszeit: max. 120 Minuten

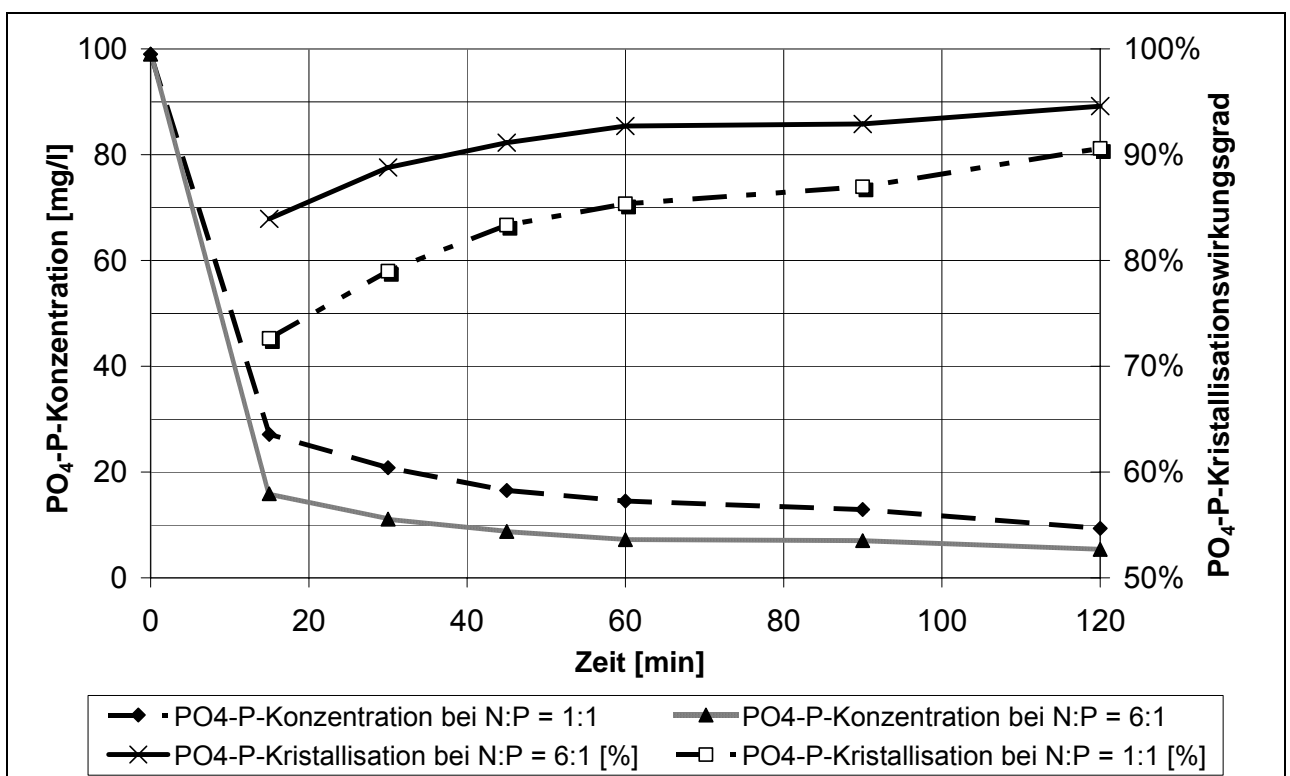


Bild 7.28: Phosphatkonzentrationen und Phosphatkristallisationswirkungsgrade bei der Kristallisation und Filtration im Beutelfilter

Bereits nach 45 Minuten waren bei dem Ansatz mit molarem N:P-Verhältnis von 6:1 ca. 91 % des Phosphates aus dem Schlammwasser kristallisiert. Bei molarem Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Phosphor waren nach gleicher Zeit 83 % des Phosphates kristallisiert. Die Verlängerung der Filtrationszeit auf 120 Minuten erhöhte den Phosphatkristallisationswirkungsgrad um weitere 4 %-Punkte bzw. 8 %-Punkte. Der Einsatz dieser Technik in Verbindung mit einer MAP-Kristallisation hat sich damit als sehr erfolgreich erwiesen. Insbesondere die hohen Phosphatkristallisationswirkungsgrade bei molarem N:P-Gleichgewicht fallen auf.

7.2.3.3.11 Schlussfolgerungen

In Tabelle 7.20 sind der Einflussgrad der zuvor dargestellten Untersuchungsgegenstände bzw. -parameter zusammengestellt sowie Betriebsempfehlungen bzw. optimale Betriebsparameter für das PRISA-Verfahren angegeben.

Tabelle 7.20: Untersuchungsgegenstände und -parameter sowie Empfehlungen für eine optimale Betriebsführung beim PRISA-Verfahren

Untersuchungsgegenstand/ -parameter	Einfluss- grad	Empfehlung/optimaler Wert
pH-Wert	hoch	pH ca. 9,5
N:P-Verhältnis	hoch	N:P > 6:1
Phosphatkonzentration	hoch	ca. 100 mg PO ₄ -P/l
Reaktionszeit	hoch	ca. 15 Minuten bei 100 mg PO ₄ -P/l ca. 45 Minuten bei 50 mg PO ₄ -P/l
MgO-Reaktionsmittel (Art und Alter)	hoch	technisches MgO, max. 2 Wochen geöffnet
gelöste Störstoffe im Schlamm- wasser	hoch	nicht zu beeinflussen
Feststoffe im Schlammwasser	mittel	möglichst gering (< 25 mg AFS/l)
Rührwerksgeschwindigkeit	gering	150 bis 1.600 U/min
separate Misch- und Sedimenta- tionsbecken oder ein periodisch beschicktes Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken	gering	ggf. kostengünstiger als Ausführung in einem Behälter
Sedimentation oder Hybridtechnik mittels Beutelfilter	mittel	Verwendung eines Beutelfilters im Einzelfall zu prüfen

7.2.3.4 Zusammensetzung des Sekundärphosphates

Die Untersuchung der Sekundärphosphate umfasst die Beschreibung und Beurteilung sowohl der Nährstoffgehalte als auch der Konzentrationen anorganischer und organischer Schadstoffe.

7.2.3.4.1 Nährstoffgehalte

In Tabelle 7.21 ist die Zusammensetzung von idealen MAP-Kristallen sowie von handelsüblichem Stickstoff-Phosphor-Kali(NPK)-Düngemittel zusammengestellt. Die Stickstoffgehalte im MAP ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) sind deutlich geringer als bei NPK-Dünger, Phosphor ist dagegen im MAP in zweifach höherer Konzentration vorhanden als im NPK-Dünger.

Tabelle 7.21: Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger

	MAP	Mg	N	P
Molmasse [g/mol]	245,41	24,31	14,01	30,97
Gewichtsprozent in MAP	100,00	9,90	5,71	12,62
Gewichtsprozent in NPK-Dünger 15/15/15	-	-	15,00	6,55

Die molaren Verhältnisse der Elemente Magnesium, Stickstoff und Calcium von 33 im Rahmen dieser Arbeit in Versuchsanlagen entstandenen und analysierten Sekundärphosphaten sind in Tabelle 7.22 zusammengestellt.

Tabelle 7.22: Molare Verhältnisse Mg:P, N:P, Ca:P der Sekundärphosphate

	mol Mg/mol P	mol N/mol P	mol Ca/mol P
arithmetisches Mittel	2,11	0,29	0,80
Median	2,06	0,27	0,96
Niedrigstwert	0,32	0,03	0,03
Höchstwert	5,05	0,84	1,34

Würde es sich um ideale MAP-Kristalle handeln, müsste das molare Verhältnis von Mg:P und von N:P jeweils ca. 1:1 betragen. Stickstoff wird jedoch in erheblich geringeren Konzentrationen eingebunden als erwartet und erreicht höchstens 0,84 mol N/mol P, im Mittel 0,29 mol N/mol P (Median 0,27 mol N/mol P). Im Vergleich zu idealem MAP wird deutlich mehr Magnesium als erwartet im Produkt gefunden, durchschnittlich enthält das Produkt ca. 2 mol Mg/mol P. Dies ist einerseits auf die Überdosierung von Magnesium mit einem Molverhältnis von zumeist Mg:P = 1,5:1,0 zurückzuführen, andererseits auf bereits im Schlammwasser gelöst vorliegendes Magnesium, das bei Einstellen des optimalen pH-Wert-Bereichs mit kristallisiert.

Calciumphosphatverbindungen kristallisieren bei ähnlichen pH-Werten wie Magnesiumphosphatverbindungen. Im Schlammwasser gelöstes Calcium wird daher ebenfalls in

nennenswerten Anteilen (arithmetisches Mittel 0,80 mol Ca/mol P) in das Produkt eingebunden. Somit handelt es sich bei den kristallisierten Phosphatprodukten selten um ideales MAP, sondern um Mischprodukte aus MAP sowie verschiedenen Magnesium- und Calciumphosphaten. Dies wird belegt durch eine röntgenpulverdiffraktometrische Kristallstrukturanalyse, die an einem in der Versuchsanlage erzeugten Phosphatprodukt durchgeführt wurde (PINNEKAMP et al., 2007b).

Die Mittel-, Niedrigst- und Höchstwerte der Magnesium-, Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen der analysierten Produkte sind in Tabelle 7.23 zusammengestellt. Mit 8,5 % bzw. 9,3 % P liegt der durchschnittliche Phosphorgehalt der rückgewonnenen Sekundärphosphate zwischen den Phosphorkonzentrationen von idealem MAP und NPK-Dünger (vgl. Tabelle 7.21).

Tabelle 7.23: Mg-, N- und P-Konzentrationen der erzeugten Sekundärphosphate

	Mg [g/kg TS]	N [g/kg TS]	P [g/kg TS]
arithmetisches Mittel	151,9	11,8	92,9
Median	148,0	10,1	85,0
Niedrigstwert	19,0	1,0	54,0
Höchstwert	420,0	30,3	156,0

7.2.3.4.2 Anorganische Schadstoffe

Neben dem Nährstoffgehalt sind die Schwermetallkonzentrationen ein entscheidendes Kriterium für die Produktqualität eines Sekundärdüngemittels. In Tabelle 7.24 sind für sieben relevante Schwermetalle arithmetische Mittel-, Median-, Höchst- und Niedrigstwerte von 18 untersuchten Sekundärphosphatprodukten (MAP), die in den Versuchsanlagen gewonnen wurden, sowie die entsprechenden Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DÜMV, 2003) zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt sind die aktuell gültigen Grenzwerte nach Klärschlammverordnung (ABFKLÄRV, 2003), die von sämtlichen rückgewonnenen Phosphatprodukten deutlich unterschritten werden (Tabelle 7.24). Diese Grenzwerte dürften in Zukunft verschärft werden. Es sind daher die derzeit auf EU-Ebene diskutierten Grenzwerte (EU, 2000) für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung sowie die vom BMU als Eckpunktepapier zur Expertentagung am 6./7. Dezember 2006 bekanntgegebenen Grenzwertvorschläge für eine Novellierung der Klärschlammverordnung angegeben (BERGS, 2007a).

Tabelle 7.24: Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (ABFKLÄRV, 2003; EU, 2000; BERGS, 2007a; DÜMV, 2003³)

	Pb [mg/kg TS]	Cd [mg/kg TS]	Cr [mg/kg TS]	Cu [mg/kg TS]	Ni [mg/kg TS]	Zn [mg/kg TS]	Hg [mg/kg TS]
MAP arithmetisches Mittel	13	1,76	12	93	10	403	0,146
MAP Median	10,3	0,50	10	76	6,7	384	0,139
MAP Höchstwert	49	14	31	235	30	921	0,280
MAP Niedrigstwert	0,93	0,03	0,75	4,0	0,39	17	0,016
Grenzwert Klärschlammverordnung	900	10	900	800	200	2.500	8
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	750	10	1.000	1.000	300	2.500	10
Grenzwertvorschlag BMU; Stand 12/2006 (diskutiert)	100	2	80	600	60	1.500	1,4
Grenzwert Düngemittelverordnung	150	1,5	-	70	80	1.000	1

19 Messwerte für Cd, davon drei Werte > 2 (2,8; 8,8; 14,0 mg/kg TS)

Es wird deutlich, dass die derzeit auf europäischer Ebene diskutierten Grenzwerte für eine landwirtschaftliche Klärschlammausbringung – die mit Ausnahme des Bleis keine Verschärfung der Werte der aktuellen Klärschlammverordnung bedeuten würden – in der Regel sogar von den gemessenen Höchstwerten im MAP unterschritten werden. Lediglich bei dem Metall Cadmium tritt eine nicht erklärable Überschreitung (14 mg/kg TS) des Grenzwertes von 10 mg/kg TS auf. Der Median der analysierten Cadmiumgehalte des MAP liegt um den Faktor 20 unter dem diskutierten EU-Cadmium-Grenzwert von 10 mg/kg TS. Der deutlich schärfere Grenzwert des BMU-Vorschlages (2 mg/kg TS) wird dreimal überschritten, allerdings können diese Werte als Ausreißer bezeichnet werden. Etwa 80 % der Cadmiumgehalte waren kleiner als 1 mg/kg TS, so dass in der Regel eine ausreichende Sicherheit zum diskutierten BMU-Grenzwert vorhanden ist. Alle anderen Grenzwerte beider Novellierungsvorschläge werden von allen Parametern stets eingehalten.

Beim Vergleich der im MAP enthaltenen mittleren Metallkonzentrationen mit den Grenzwerten der Düngemittelverordnung ist lediglich Kupfer als kritisches Element einzustufen. So können im Mittel (arithmetisches Mittel 93 mg/kg TS, Median 76 mg/kg TS) die Kupfer-Grenzwerte (70 mg/kg TS) nicht eingehalten werden. Dabei ist anzumerken, dass die Schwermetalle Kupfer und Zink sowohl für Pflanzen als auch den Menschen als Mikronährstoffe anzusehen sind (BANNICK et al., 2006; BERGS, 2007a). Erst in hohen Konzentrationen wirken diese Elemente als Schadstoffe. Dies ist der Grund, weshalb die noch im März 2006 ebenfalls im deutschen Diskussionspapier zur Novellierung

³ Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung gelten nicht für Klärschlämme, Wirtschaftsdünger und Bioabfälle. Die Grenzwerte für Cu und Zn gelten nicht für Düngemittel mit Spurennährstoffen gemäß Anlage 1, Abschnitt 4. Für Düngemittel ab 2,18 % P gilt ein Grenzwert von 115 mg Cd/kg P, d. h. 0,0115 %.

der Klärschlammverordnung schärfer formulierten Kupfer- und Zinkgrenzwerte von 80 mg/kg TS bzw. 480 mg/kg TS (BANNICK et al., 2006) auf 600 mg/kg TS bzw. 1.500 mg/kg TS angehoben wurden. Gleichwohl ist gemäß dem Expertenvotum von Dezember 2006 eine Begrenzung des Eintrages dieser Elemente nach wie vor unverzichtbar (BERGS, 2007a). Der angegebene Cadmiumgrenzwert der Düngemittelverordnung gilt nicht für Düngemittel ab 5 % P₂O₅ und hinsichtlich des Phosphorgehaltes von stets > 12,4 % P₂O₅ (vgl. Tabelle 7.23: Niedrigstwert 5,4 % P) auch nicht für die rückgewonnenen Sekundärphosphate (vgl. Kapitel 7.2.3.4.1).

Zur Beurteilung des Schadstoffgehaltes eines Düngemittels werden diese auf den wertgebenden Nährstoff Phosphor bezogen. In Tabelle 7.25 sind für MAP, den Überschussschlamm der Versuchsanlage, Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat die Schwermetallgehalte auf den enthaltenen Phosphor bezogen sowie die entsprechenden Grenzwerte des EU-Entwurfs Schlämme angegeben.

Tabelle 7.25: Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger aus (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte aus (EU, 2000)

	Pb [mg/kg P]	Cd [mg/kg P]	Cr [mg/kg P]	Cu [mg/kg P]	Ni [mg/kg P]	Zn [mg/kg P]	Hg [mg/kg P]
MAP arithmetisches Mittel	165	22	151	1.144	128	4.850	1,67
MAP Median	129	7	116	1.000	91	4.499	1,71
MAP Höchstwert	636	182	434	2.935	392	10.286	3,02
MAP Niedrigstwert	9,2	0,29	7,4	40	3,9	168	0,217
Überschussschlamm PRISA (Median)	1.462	42	1.068	6.372	470	26.845	129
Klärschlamm	2.962	66	2.163	12.884	1.082	38.041	47
NPK-Dünger 15/15/15	226	58	699	173	166	1.771	0,9
Tripelsuperphosphat	61	136	1.466	139	185	2.488	0,2
Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	18.750	250	25.000	25.000	7.500	62.500	250

Auch bei dieser Bezugsgröße fallen die im Vergleich zu Klärschlamm deutlich niedrigeren Schwermetallgehalte des MAP auf. In den Sekundärphosphaten ist der Median der Schwermetallgehalte um den Faktor 9 (Cadmium) bis 27 (Quecksilber) niedriger als im Klärschlamm. Verglichen mit mineralischen Handelsdüngern weisen auch bei dieser Betrachtung Kupfer und Zink höhere Konzentrationen auf. Diese liegen jedoch jeweils eine Zehnerpotenz niedriger als bei Klärschlamm.

Die spezifischen Schwermetallkonzentrationen des Überschussschlammes der Versuchsanlage sind – mit Ausnahme des auffällig hohen Quecksilbergehaltes – gegenüber den Durchschnittswerten von Klärschlamm geringer, da bei letzterem auch Primärschlamm enthalten ist. Vom Überschussschlamm zum MAP ist eine deutliche Abreicherung der Schwermetallgehalte festzustellen.

Alle im MAP gemessenen Höchstwerte halten die phosphorspezifischen Grenzwerte des „3. EU-Entwurfs Schlämme“ ein. In der Düngemittelverordnung wird ein phosphorspezifischer Grenzwert nur für Cadmium angegeben. Dieser Grenzwert von 115 mg Cd/kg P wird im MAP einmal durch den nicht erklärbaren Ausreißer überschritten, der Mittelwert (22 mg Cd/kg P) sowie der Median (7 mg Cd/kg P) unterschreiten den Grenzwert deutlich.

Uran konnte in keinem der untersuchten MAP oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg TS quantifiziert werden. Im Klärschlamm sind zwischen 4 und 32 mg U/kg TS enthalten. In mineralischem NPK-Dünger wurden bis zu 113 mg U/kg TS, in Tripelsuperphosphat bis zu 232 mg U/kg TS analysiert (KRATZ, 2004).

Das Schlammwasser wurde vor der MAP-Kristallisation über eine Tuchfiltration von groben Schlammpartikeln befreit (Kapitel 7.2.2.3). Wird stattdessen eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Schlammwasserreinigung eingesetzt, ist die Reduzierung organischer Verunreinigungen, an denen Schwermetalle adsorbiert sind, noch deutlich weitgehender.

7.2.3.4.3 Organische Schadstoffe

Für mehrere Stoffe bzw. Stoffgruppen wird auf unterschiedlichen politischen Ebenen die Einführung von Spurenstoff-Grenzwerten für eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung diskutiert. Bei einigen der in den Versuchsanlagen rückgewonnenen Phosphatprodukte wurde ein umfangreiches Spektrum an Spurenstoffanalytik durchgeführt.

Die Mittelwerte aus den gemessenen Spurenstoffkonzentrationen (Tabelle 7.26) werden den Grenzwerten gegenübergestellt, die im 3. Novellierungsentwurf der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) bzw. in dem Vorschlag des BMU zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007a) veröffentlicht wurden. Des Weiteren sind Mittelwerte für die in Klärschlamm auftretenden Schadstoffgehalte angegeben, die einem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramm entnommen sind (MUNLV, 2004).

In den Auswertungen ist außerdem das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Schadstoffkonzentration des Klärschlammes und des MAP angegeben. Verhältnisse größer als eins geben den Faktor an, um den der Klärschlamm höher belastet ist als das MAP. Ein Wert kleiner als eins deutet darauf hin, dass das MAP eine höhere Schadstoffkonzentration aufweist als der Klärschlamm. Da einige Stoffkonzentrationen im MAP unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte das KS:MAP-Verhältnis nicht für alle Stoffe ermittelt werden. In diesen Fällen ist das Verhältnis gekennzeichnet durch ein „Größer-als“-Zeichen (>) in Verbindung mit dem resultierenden Wert bei Berechnung mit der jeweiligen Bestimmungsgrenze.

Der mittlere Phosphorgehalt der für diese Betrachtungen verwendeten Sekundärphosphatprodukte, die in den Versuchsanlagen gewonnen wurden, beträgt 99 g P/kg TS und liegt damit nahe am rechnerisch idealen Phosphorgehalt von MAP (vgl. Kapitel 7.2.3.4.1).

Tabelle 7.26: Spurenstoffkonzentrationen im MAP und Klärschlamm (Mittelwerte) sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007a); Klärschlammwerte aus (MUNLV, 2004)

Stoff/ Stoffgruppe	Mittelwert MAP [mg/kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/kg TS]	KS:MAP-Verhältnis	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/kg TS]	Vorschlag BMU Stand 12/2006 [mg/kg TS]
Adsorbierte Organische Halogenverbindungen (AOX)	84,4	208	2,5	500	400
Moschusverbindungen					
Cashmeran / DPML	< 0,05				
Celestolid / ADBI	< 0,05				
Phantolid / AHMI	< 0,05				
Traseolid / ATIT	< 0,05				
Tonalid / AHTN	< 0,05	2,65	> 53		evtl. 10 oder 15
Moschus Xylol / MX	< 0,05	0,0053	<i>n.b.</i>		
Moschus Keton / MK	< 0,05				
Galaxolid / HHCB	< 0,05	5,92	> 118		evtl. 10 oder 15
Organozinnverbindungen					
Monobutylzinn	< 0,010	0,17	> 17		evtl. 0,6
Dibutylzinn	0,013	0,22	17		evtl. 0,6
Tributylzinn	0,022	0,033	1,5		
Tetrabutylzinn	< 0,010	0,0067	<i>n.b.</i>		
Monooctylzinn	< 0,010	0,031	> 3,1		
Dioctylzinn	< 0,010	0,056	> 5,6		
Triphenylzinn	< 0,010				
Tricyclohexylzinn	< 0,010				
Phenole					
Bisphenol A (BPA)	0,165	0,28	1,7		
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe					
Chrysen	0,025	0,64	25		
Benzo(a)pyren	0,020	0,47	23		1
SUMME PAK 10 (EU)	< 0,254			6	
SUMME PAK 16 (EPA)	< 0,410				
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	< 0,390	6,65	> 17		
Polychlorierte Biphenyle					
PCB ₆	0,109	0,091	0,84	0,8 (PCB ₇)	0,1 je Kongener
Tenside					
Lineare Alkylbenzolsulfonate	< 0,10	1.723	> 17.230	2.600	
Nonylphenol	0,51	21,5	42	50	
Nonylphenoethoxylate	3,20				

n.b.: nicht bestimmbar, da Bestimmungsgrenze MAP > Mittelwert Klärschlamm

PCB₇: PCB₆ (28,52,101,138,153,180) und PCB 118

Die im MAP gemessenen AOX-Konzentrationen lagen über 50 % unter den Durchschnittswerten in kommunalen Klärschlämmen. Die diskutierten Grenzwerte von 500 bzw. 400 mg/kg TS werden deutlich um den Faktor 5 bis 6 unterschritten (Tabelle 7.26).

Sämtliche Moschusverbindungen lagen unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/kg TS. Dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge ihrer lipophilen Eigenschaften polyzyklische Moschusverbindungen in der Abwasserreinigungsanlage vorwiegend an Schlamm-partikel gebunden werden und sich auch während der Prozesse der Schlammbehandlung nicht ins Schlammwasser rüchlösen und somit auch nicht ins MAP eingebunden werden können. Die vom BMU vorgelegten Grenzwertvorschläge werden demzufolge sicher eingehalten. Tonalid und Galaxolid sind im Klärschlamm um mindestens den Faktor 53 bzw. 118 höher eingebunden als im MAP. Bei Moschus Xylol, dem dritten Vertreter dieser Gruppe für den Vergleichswerte aus Klärschlämmen vorliegen, konnte kein Verhältnis zwischen Klärschlamm und MAP berechnet werden (n. b.), da die Bestimmungsgrenze der MAP-Analytik mit 0,05 mg/kg TS etwa eine Zehnerpotenz höher lag als die durchschnittliche Konzentration im Klärschlamm (Tabelle 7.26).

Mit Ausnahme von Di- und Tributylzinn lagen alle Organozinnverbindungen (Tabelle 7.26) unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/kg TS. Dibutylzinn ist im Klärschlamm in 17fach höherer Konzentration zu finden als im MAP, beim Tributylzinn beträgt dieser Faktor 1,5. Wie beim Moschus Xylol ist auch bei Tetrabutylzinn kein KS:MAP-Verhältnis ermittelbar. Dies liegt auch in diesem Fall an der relativ hohen Bestimmungsgrenze für Tetrabutylzinn bei der MAP-Analytik bzw. der sehr niedrigeren Angabe für diesen Stoff im Klärschlamm. Die übrigen untersuchten Organozinnverbindungen wurden in zumeist deutlich niedrigeren Konzentrationen im Phosphatprodukt gefunden als im Klärschlamm. Der vom BMU erwogene Grenzwert von 0,6 mg/kg TS jeweils für Mono- und Dibutylzinn wird sicher eingehalten.

Das untersuchte Phenol Bisphenol A (BPA) wurde im Mittel mit 0,165 mg/kg TS im MAP analysiert und liegt damit um den Faktor 1,7 unter den Mittelwerten von Klärschlämmen (Tabelle 7.26). Die im MAP gemessenen BPA-Höchstwerte lagen im Bereich der Klärschlammwerte (0,3 mg/kg TS), mehrfach auch eine Zehnerpotenz niedriger.

Bei den Polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sind in Tabelle 7.26 nur Benzo(a)pyren und Chrysen, deren Kanzerogenität erwiesen ist bzw. vermutet wird, sowie die Summe der PAK 16 (nach EPA) und die Summe der PAK 16 ohne Acenaphthylen aufgeführt. Da bei der PAK-Analytik des MAP jeweils einige Stoffe unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde in diesen Fällen die jeweilige Bestimmungsgrenze in die PAK-Summen eingerechnet. Daher kann für die Summe PAK 16 nur ein Maximalgehalt von 0,41 mg/kg TS bzw. für die PAK ohne Acenaphthylen von 0,39 mg/kg TS angegeben werden. Dieser Höchstwert liegt beim MAP mindestens um den Faktor 17 niedriger als im Klärschlamm. Das als PAK-Leitparameter verwendbare Benzo(a)pyren wird

mit 0,020 mg/kg TS im MAP etwa 23 Mal weniger eingebunden als in Klärschlamm (MUNLV, 2004). Der Grenzwertvorschlag des BMU für Benzo(a)pyren von 1 mg/kg TS wird um den Faktor 50 unterschritten. Der EU-Grenzwertvorschlag für die Summe aus zehn PAK, die alle auch den PAK 16 zugehörig sind (siehe Tabelle 2.3, Seite 17), liegt mit 6 mg/kg TS sehr deutlich über den analysierten Konzentrationen im MAP von durchschnittlich 0,25 mg/kg TS.

Die im Phosphatprodukt analysierten Polychlorierten Biphenyle (PCB) als PCB₆-Summe sind mit 0,109 mg/kg TS geringfügig höher konzentriert als die in Klärschlämmen gemessenen Durchschnittswerte (Verhältnis KS:MAP = 0,84, Tabelle 7.26). Der diskutierte EU-Grenzwert von 0,8 mg/kg TS wird von den MAP-Produkten im Mittel um den Faktor 7 unterschritten. Allerdings ist in diesem Grenzwert neben den PCB₆ (28, 52, 101, 138, 153, 180) ebenfalls das in diesem Rahmen nicht untersuchte PCB 118 enthalten. Der Grenzwertvorschlag des BMU von 0,1 mg/kg TS je Kongener wird eingehalten.

Auch für die Tenside Nonylphenol und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden im dritten Novellierungsentwurf der EU-Klärschlammrichtlinie Grenzwerte veröffentlicht. In sämtlichen untersuchten Sekundärphosphatdüngern konnten keine LAS bestimmt werden (< 0,1 mg/kg TS). Der diskutierte Grenzwert von LAS in Höhe von 2.600 mg/kg TS wird damit sicher unterschritten. Im Klärschlamm sind LAS durchschnittlich in einer Konzentration von 1.723 mg/kg TS enthalten (Tabelle 7.26). Nonylphenol ist im MAP mit 0,51 mg/kg TS um ein Vielfaches geringer eingebunden als in Klärschlamm (21,5 mg/kg TS, Faktor 42). Nonylphenoethoxylate wurden mit durchschnittlich 3,2 mg/kg TS analysiert. Der diskutierte Grenzwert von 50 mg/kg TS für Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen wird sicher eingehalten.

7.2.3.4.4 *Schlussfolgerungen*

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe existieren aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, das Recyclingprodukt zu Düngezwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen als auch an einschlägigen organischen Schadstoffen sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Die vom BMU vorgelegten strikteren Grenzwertvorschläge zur Novelle der Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten MAP ebenfalls deutlich unterschritten (Tabelle 7.27).

Tabelle 7.27: Zusammenstellung der KS:MAP-Verhältnisse sowie Angaben zur Einhaltung diskutierter Grenzwerte für verschiedene Stoffe und Stoffgruppen

Stoff/Stoffgruppe	KS:MAP-Verhältnis	Grenzwert 3. EU-Entwurf	Vorschlag BMU Stand 12/2006
Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg	-	eingehalten	eingehalten
Adsorbierte Organische Halogenverbindungen (AOX)	2,5	eingehalten	eingehalten
Moschusverbindungen	> 53	-	eingehalten
Organozinnverbindungen	≥ 1,5	-	eingehalten
Bisphenol A (BPA)	1,7	-	-
Polychlorierte Biphenyle (PCB ₆)	0,84	eingehalten	eingehalten
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)			
Chrysen	25	-	-
Benzo(a)pyren	23	-	eingehalten
SUMME PAK 10 (EU)	-	eingehalten	-
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	> 17	-	-
Tenside			
Lineare Alkylbenzolsulfonate	> 17.230	eingehalten	-
Nonylphenol	42	eingehalten	-
Nonylphenoethoxylate	-		

7.2.3.5 Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

Zur Phosphorrückgewinnung aus Schlammwasser wurden Versuche im Labor- und halbertechnischen Maßstab mit einer kontinuierlich bzw. semi-kontinuierlich betriebenen Schlammbehandlungsanlage sowie an batchweise betriebenen MAP-Kristallisationsanlagen durchgeführt.

Die Phosphatrücklösung im Voreindicker ist bei einer Eindickzeit von drei Tagen und täglich zweimaliger Umwälzung des Eindickerinhaltes am höchsten. Eine Zugabe geringer Mengen vorgeklärten Abwassers (Volumenverhältnis Schlamm zu Abwasser ca. 9:1) kann zur Verbesserung der Phosphatrücklösung führen. Etwa 25 % des Phosphorgehaltes des zugeführten Überschussschlammes können so ins Überstandswasser des Voreindickers überführt werden. Unter Berücksichtigung der Phosphorfrachten aus dem Nacheindicker bzw. der maschinellen Schlammwässerung stehen insgesamt 34 % des der Kläranlage zufließenden Phosphors für eine Rückgewinnung aus dem Schlammwasser zur Verfügung.

Die MAP-Kristallisation lässt sich unter optimierten Bedingungen mit stabilen Phosphat-kristallisationswirkungsgraden betreiben. Hohe Stickstoff-Phosphor-Verhältnisse $\geq 6:1$ begünstigen die Kristallisation ebenso wie hohe Nährstoffkonzentrationen im Schlammwasser. Der pH-Wert sollte etwa bei $\text{pH} = 9,5$ liegen. Als Fällmittel ist technisches MgO einzusetzen, das nur wenige Tage mit Luftkontakt gelagert werden kann, um Minderungen der Reaktivität zu vermeiden. Die Reaktionszeiten sind sehr gering und betragen maximal 30 bis 45 Minuten. In der Regel genügen 10 bis 15 Minuten für eine etwa 90%ige Phosphatkristallisation. Das Schlammwasser ist weitgehend von Feststoffen zu befreien, da der Kristallisationsprozess ansonsten gestört wird und Produktverunreinigungen auftreten können. Die verfahrenstechnische Ausführung kann vorgenommen werden als

- separate Misch- und Sedimentationsbecken,
- periodisch beschickte Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken oder
- Beutelfiltersystem.

Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades der MAP-Kristallisation ergibt sich die wiedergewinnbare Phosphorfracht zu $0,61 \text{ g P}/(\text{E} \cdot \text{d})$ bzw. 31 % des Kläranlagenzulaufs.

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe bestehen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Hindernisse, das Recyclingprodukt zu Düngezwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen als auch an untersuchten organischen Schadstoffen liegen deutlich unter durchschnittlichen Gehalten kommunalen Klärschlammes und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Die strikteren Grenzwertvorschläge der Novelle zur Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten MAP ebenfalls deutlich unterschritten.

8 Betriebskonzept und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das PRISA-Verfahren

Auf Basis der Ergebnisse der wissenschaftlichen Untersuchungen und der Erfahrung aus dem Betrieb der Versuchsanlagen werden Hinweise für eine Betriebsführung des PRISA-Verfahrens gegeben sowie eine Kostenermittlung für die Implementierung des Verfahrens in eine kommunale Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E durchgeführt.

8.1 Verfahrenstechnisches Konzept und Hinweise zur Betriebsführung

8.1.1 Phosphatrücklösung

Die Phosphatrücklösung erfolgt in den Voreindickern. Bei einer dreitägigen Aufenthaltszeit wird die höchste Rücklösung erzeugt. Dies bedeutet für die Anlagentechnik der Kläranlage, dass zusätzliches Voreindickervolumen geschaffen werden muss, da diese Anlagen in der Regel mit einer Aufenthaltszeit von 1 bis 1,5 Tagen bemessen werden. Bei der Errichtung von drei Eindickern kann die Rücklösung durch eine alternierende tagesweise Beschickung der Eindicker optimiert werden. Nach drei Tagen wird der Schlamm abgezogen und der Faulung zugegeben sowie das Schlammwasser der MAP-Kristallisation zugeführt. Eine Verkürzung der Rücklösezeit bzw. eine weitere Erhöhung der Rücklösung bei gleichen Rücklösezeiten kann evt. durch die Zugabe leicht abbaubarer Substrate erzeugt werden. Im Versuchsbetrieb konnte dies jedoch nicht abschließend bestätigt werden. Anzustreben ist die Optimierung der Aufenthaltszeit im Voreindicker, da lange Eindickzeiten zu hohen Bauvolumina und damit Kosten führen.

8.1.2 Feststoffentnahme aus dem Schlammwasser

Zur Erzielung eines möglichst reinen Endproduktes ist das Schlammwasser von Feststoffen zu befreien, da sich diese ansonsten an die MAP-Kristalle lagern. Hierzu sind entsprechende Anlagen vorzusehen. Je reiner das Endprodukt sein soll, desto weitgehender muss die Filtration sein. Von der Feinsiebung (Bogensieb, Trommelfilter) bis zur Mikro- oder Ultrafiltration können prinzipiell alle Techniken eingesetzt werden. Durch die Aufbereitung von Schlammwasser mittels Feinstsiebung und Ultrafiltration lässt sich sicherstellen, dass das Filtrat und letztlich das Fällprodukt „nur noch geringe organische Verunreinigungen aufweist“ (BRÜß, 2003). Das auf diese Weise erzeugte MAP ist keimfrei und nahezu geruchsfrei. Mit steigendem Rückhaltegrad der Filtration steigen die Kosten für diesen Verfahrensschritt, die gegen den dadurch erzielbaren Produktmehrwert abzuwägen sind.

Empfohlen wird eine Filtration mit einer Maschenweite von ca. 10 µm bis 60 µm, die einerseits den Einsatz einer kostengünstigen Verfahrenstechnik ermöglicht und andererseits eine angemessene Entfernung von Feststoffen aus dem Schlammwasser sicherstellt. Der Anlagenteil zur Feststoffentnahme sollte zweistraßig ausgelegt werden, so dass bei Ausfall eines Aggregates unter Laufzeitverlängerung die Feststoffseparation in einer Straße aufrecht erhalten werden kann.

8.1.3 Kristallisation und Sedimentation

Um die Betriebsmittelkosten möglichst gering zu halten, sind die Magnesiumdosierungen ausgehend von einer Überdosierung von Mg:P = 1,5:1,0 schrittweise zu verkleinern, bis sich negative Auswirkungen auf die Phosphorrückgewinnung ergeben. Zu beachten ist, dass die Zugabe des Magnesiumoxids bereits eine Erhöhung des pH-Wertes im Schlammwasser bewirkt, so dass weniger Natronlauge zur exakten Einstellung des pH-Wertes benötigt wird. Die für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung gewählte Verfahrenstechnik umfasst zwei Schlammwasserspeicher, die als periodisch beschickte Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken betrieben werden. Vorgesehen werden Becken mit einem Fassungsvermögen von etwa einer Tagesmenge Schlammwasser.

8.1.4 Separation und weitergehende Behandlung des Sekundärphosphates

Die Abtrennung des Produktes von der wässrigen Phase durch Sedimentation in einem Eindicker/Absetzbehälter ist als erster Schritt der Produktaufbereitung zu sehen. Entscheidend für eine zufriedenstellende Fest-Flüssig-Trennung ist eine gute und schnelle Absetzbarkeit des Kristallisates. Die Dichte reiner MAP-Kristalle beträgt 1,7 g/cm³, die von idealem Hydroxylapatit (Ca₅(PO₄)₃OH), das bei Vorhandensein von Calcium-Ionen vermehrt als Nebenprodukt der Kristallisation auftreten kann, 3,1 g/cm³. Magnesiumhydrogenphosphat (Newberyit, MgHPO₄ · H₂O), das als Konkurrenzprodukt ebenfalls entstehen kann, hat eine Dichte von 2,1 g/cm³. Damit weisen diese sowie alle anderen zu erwartenden Konkurrenzprodukte (Kapitel 7.2.3.4.1) einen großen Dichteunterschied zur flüssigen Phase (ca. 1 g/cm³) auf und setzen sich gut ab. Die Sedimentationseigenschaften von MAP wurden von BLANK (1996) eingehend experimentell untersucht. Sie stellte fest, dass bereits nach wenigen Minuten Absetzzeit mehr als 90 % der Partikel aus der Klarphase abgetrennt waren. Die guten Sedimentationseigenschaften wurden in eigenen Versuchen bestätigt und auch weltweit in zahlreichen Versuchsanlagen beobachtet (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988). SEYFRIED et al. (1993) haben zur Bewertung der Absetzeigenschaften den Schlammindex (ISV) von MAP untersucht. In kontinuierlich betriebenen Versuchsanlagen betrug der ISV ca. 12 ml/g TS bis 16 ml/g TS, bereits nach 15 Minuten Absetzzeit wurden Schlammindexwerte von unter 20 ml/g TS erreicht, was einer sehr guten Absetzbarkeit entspricht.

Bei Lagerung des noch feuchten Fällproduktes wurde eine Agglomeration der Kristalle beobachtet, d. h. ein Zusammenwachsen zu größeren Gebilden (BLANK, 1996). Fünf Minuten altes MAP hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 7,1 μm , bei fünf Tage altem MAP steigt dieser Wert auf 26,1 μm an. Die Zählrate verringert sich, was darauf hindeutet, dass die Kristalle agglomerieren. (BLANK, 1996)

Eine kombinierte Lagerung und weitgehende statische Entwässerung des sedimentierten MAP kann beispielsweise in Filtersäcken erfolgen, wobei das Sekundärphosphat über ein Rohrsystem zu den Filtersäcken gepumpt wird. Das mitgeführte Wasser sickert durch die Poren des Sackes und tropft in die Auffangwanne, aus der das Sickerwasser gezielt abgeleitet wird. Das Fällprodukt wird im Sack zurückgehalten. Sobald der Filtersack gefüllt und das Wasser weitestgehend abgetropft ist, wird ein neuer Sack eingehängt. Das System ist modular aufgebaut, so dass die notwendige Anzahl an Trocknungseinheiten leicht installiert sowie schnell variiert werden kann.

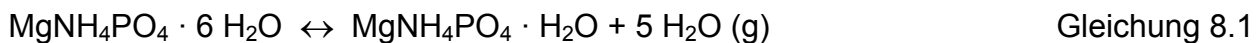


Bild 8.1: Absackvorrichtung der MAP-Pilotanlage zur Zentratwasserbehandlung der Kläranlage Stuttgart-Mühlhausen (NALVA, 1992)

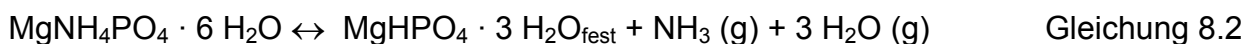
Ein entscheidender Vorteil dieser technischen Lösung ist, dass gleichzeitig zur Fest-Flüssig-Trennung eine Trocknung des Fällproduktes an der Luft erfolgt und Rücklösungen der Nährstoffe in die Wasserphase somit auch bei längerer Lagerung im feuchten Zustand nicht stattfinden können. Nach NALVA (1992) ist mit dieser Variante der Schwerkraftfiltration eine Entwässerung auf einen TS-Gehalt von 36 % nach 24 Stunden möglich. Das Fällprodukt ist unter diesen Lager- bzw. Entwässerungsbedingungen beständig, d. h. es sind keine Zersetzungsprozesse zu befürchten (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988; SCHULZE-RETTMER et al., 1993). Erfolgreich praktiziert wurde dies in der Pilotanlage zur Zentratwasserbehandlung der Firma NALVA auf der Kläranlage Stuttgart-Mühlhausen (Bild 8.1).

Bei diesen Pilotversuchen wurde anstelle der Filtersäcke auch der Einsatz einer Kammerfilterpresse getestet. Es wurde eine „hervorragende Entwässerung bei geringer Presszeit und hohem Abscheidevermögen“ festgestellt, resultierend in 54 % TS im Filterkuchen (NALVA, 1992). Für diesen im Vergleich zu den Filtersäcken höheren Entwässerungsgrad wird ein apparatetechnischer und energetischer Mehraufwand notwendig. Kammerfilterpressen sind jedoch auf vielen Klärwerken vorhanden, so dass diese mit genutzt werden können und häufig keine weiteren Investitionen getätigt werden müssen. Vermutlich wegen der Thixotropie des MAP, d. h. seiner Eigenschaft, unter Einfluss einer Scherbeanspruchung Viskosität abzubauen, entstehen bei Verwendung einer Zentrifuge Probleme.

Bei einer anschließenden thermischen Trocknung mit gezielter Wärmezufuhr kommt es ab einer Temperatur von 45 °C zur Abspaltung des enthaltenen Kristallwassers (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988):



Über 50 °C setzt zusätzlich die Abspaltung von Ammoniak ein, so dass kristallines Magnesiumhydrogenphosphat zurückbleibt (SCHULZE-RETTMER und YAWARI, 1988):



Wenn die Zusammensetzung des MAP-Kristalls und insbesondere der eingebundene Stickstoff erhalten bleiben sollen, ist eine Trocknung des Produktes daher mit Temperaturen von nicht mehr als 40 °C durchzuführen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Handhabung des Sekundärrohstoffes ist das Auswaschverhalten der Fällprodukte. BLANK (1996) berichtet von Auslaugungen, d. h. Nährstoffrücklösungen bei Kontakt mit Wasser. Dies bedeutet, dass ein offener Transport sowie eine nicht überdachte Lagerung von MAP unbedingt zu vermeiden sind. Die Nährstoffverluste vermindern zum einen den Düngewert des Produktes, zum anderen entstehen stickstoff- und phosphorhaltige Sickerwässer, die wiederum behandelt werden müssen.

Eine Produktstabilisierung vor einer Lagerung oder einem Transport, wie sie von der Klärschlammbehandlung bekannt ist, ist nicht notwendig. Die Fällprodukte weisen – insbesondere wenn das Schlammwasser vor der MAP-Kristallisation einer Tuchfiltration unterzogen wird – nur geringe organische Belastungen auf (Kapitel 8.1.2). MAP-Kristalle sind im trockenen Zustand gut transportierbar und lagerbar.

In mehreren Studien wird die positive Auswirkung von MAP, das in kommunalen Kläranlagen gewonnen wurde, auf die Pflanzenernährung nachgewiesen (RÖMER, 2006; SIMONS und CLEMENS, 2006). Einen alternativen Absatzweg für Sekundärphosphate stellt die Produktion von elementarem (weißem) Phosphor dar, z. B. bei Thermphos

International BV (SCHIPPER et al., 2005). Für eine Verwendung des Produktes als Rohstoff in der Düngemittel- oder Phosphorindustrie kann das folgende zwei- bis dreistufige Aufbereitungskonzept eingesetzt werden:

Schritt 1: Sedimentation des MAP-Schlammes

Schritt 2: Entwässerung

→ statisch, z. B. mit Filtersäcken

→ mechanisch, z. B. mit Kammerfilter-, Bandfilterpressen, Beutelfiltern

Schritt 3: Trocknung < 40 °C (optional)

Je nach Entstehungs- und Zielort sowie anfallender Menge des Sekundärphosphates und evtl. vorhandener Anlagentechnik auf der Kläranlage kann entweder der Einsatz von Filtersäcken oder einer Kammerfilterpresse vorteilhaft sein. Neben diesen klassischen Verfahren zur Entwässerung können auch druckgetriebene Beutelfilteranlagen eingesetzt werden. Die gefüllten Beutel werden nach Abschluss der Filtration 24 Stunden luftgetrocknet. Im Anschluss wird das Phosphatprodukt entnommen, und die Filter können nach einer Wäsche mit Wasser erneut verwendet werden. Eine Trocknung des entwässerten MAP kann fakultativ erfolgen, abhängig vom angestrebten Verwendungszweck bzw. den Anforderungen des nachgeschalteten Aufbereitungsprozesses.

8.2 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das PRISA-Verfahren

8.2.1 Rahmenbedingungen und Methodik

Für das PRISA-Verfahren werden die Jahreskosten für eine aus den wissenschaftlichen Untersuchungen (Kapitel 7) abgeleitete Verfahrenstechnik auf Grundlage von Literaturangaben und Preisanfragen ermittelt. Basis sind spezifische Preise für Beckengrößen bzw. Anlagendurchsätze.

Bei Ermittlung der Investitionen werden die Nettosummen ermittelt. Grundstückskosten werden nicht berücksichtigt, da die Anlagen in Kläranlagen mit entsprechenden Platzreserven installiert werden sollten.

Als Wirtschaftlichkeitskriterium werden Jahreskosten als Summe von Kapital- und Betriebskosten gemäß Tabelle 8.1 zu Grunde gelegt (LAWA, 2005). Der Abschreibungszeitraum für die Maschinenteknik wird mit zwölfeinhalb Jahren kürzer als üblich angesetzt, da durch abrasives MgO und MAP mit einem höheren Abnutzungsgrad einiger Aggregate, beispielsweise der Rührwerke und MAP-Abzugspumpen, gerechnet werden muss. Bei der Kostenermittlung werden die Jahreskosten absolut und produktspezifisch (€ je Kilogramm recycelter Phosphor und MAP) sowie bezogen auf Einwohnerwerte (€ je Einwohner) bzw. Abwassermenge (Cent je m³ Abwasser) angegeben. Die Kostenansätze für unterschiedliche Technologien sind WAGNER (2004) und PINNEKAMP et al. (2007b) entnommen.

Tabelle 8.1: Kapital- und Betriebskostenansätze der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Kapitalkosten nach LAWA-Leitlinien (Annuität aus Abschreibung und Verzinsung)	
kalkulatorischer Zinssatz	4 %
Abschreibungszeiträume	Bautechnik: 30 Jahre Maschinenteknik: 12,5 Jahre EMSR-Technik: 10 Jahre
Ermittlung der Annuität	$\text{Annuität} = \text{Investitionen} \cdot \text{KFAKR} (i;n)$ $= I \cdot \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1}$ <p>mit: KFAKR (i;n) = Kapitalwiedergewinnungsfaktor, I = Investitionen, i = kalkulatorischer Zinssatz, n = wirtschaftliche Lebensdauer in Jahren.</p>
Betriebskostenarten	
Personal	
Energieverbrauch	
Betriebsstoffe: Chemikalien, Trinkwasser, etc.	
Wartung und Verschleiß:	mittlerer Anteil von 1,25 % der Investitionen

8.2.2 Auslegungsdaten und Verfahrenstechnik der PRISA-Anlage

Die zur Bemessung und Kostenermittlung relevanten Parameter für das PRISA-Verfahren sind in der Tabelle 8.2 zusammengestellt. Die Auslegungsdaten und die daraus resultierenden Behältergrößen und Apparatedurchsätze sind dem Bild 8.2 zu entnehmen und bilden die Basis der Kostenermittlung.

Tabelle 8.2: Annahmen zur Bemessung der PRISA-Anlage

Parameter	Annahmen
Anschlussgröße Kläranlage	100.000 E
Phosphor im Kläranlagenzulauf	2,0 g P/(E·d)
Rückgewinnungsgrad	30 %
Menge P_{recycelt}	21.900 kg P/a
Menge P_{recycelt} (einwohnerspezifisch)	0,22 kg P/(E·a)
Menge $\text{MAP}_{\text{recycelt}}$	173.810 kg MAP/a
Menge $\text{MAP}_{\text{recycelt}}$ (einwohnerspezifisch)	1,75 kg MAP/(E·a)
Erlöse für Sekundärphosphat (Marktwert des MAP)	1,6 €/kg P_{recycelt} (0,2 €/kg MAP)

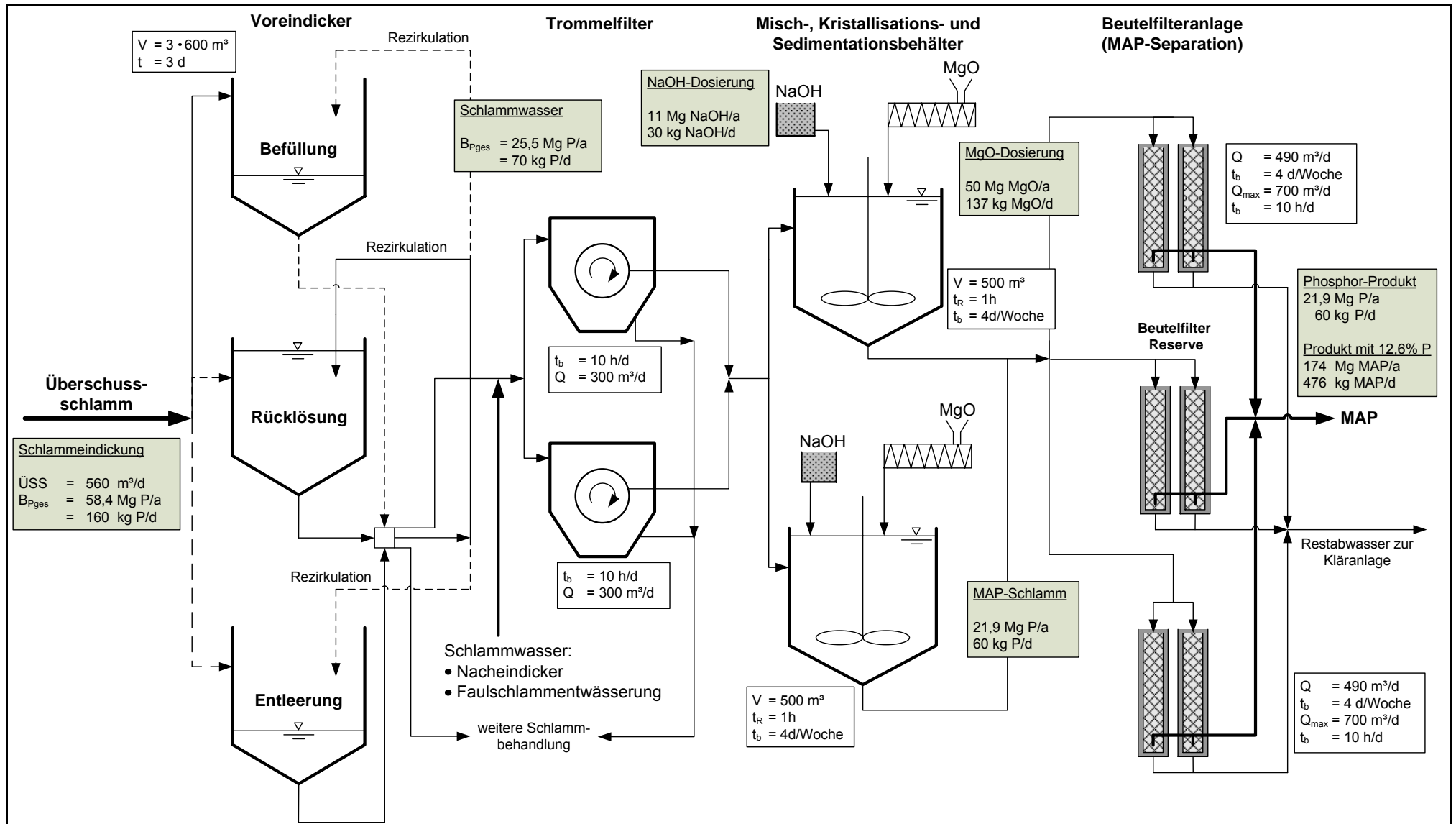


Bild 8.2: Verfahrenstechnische Umsetzung des PRISA-Verfahrens

8.2.3 Definition von Szenarien und Grenzen der Kostenermittlung

Die Kostenermittlung enthält alle Investitionen und Betriebskosten, die mit dem Prozess in direkter Verbindung stehen. Dabei werden zwei unterschiedliche Szenarien untersucht. In Szenario 1 wird bei der Erfassung der Investitionen und Betriebskosten ein vollständiger Neubau der Anlage – mit Ausnahme eines vorhandenen Eindickers – betrachtet. Die Grenzen der Kostenermittlung sind in Bild 8.3 dargestellt.

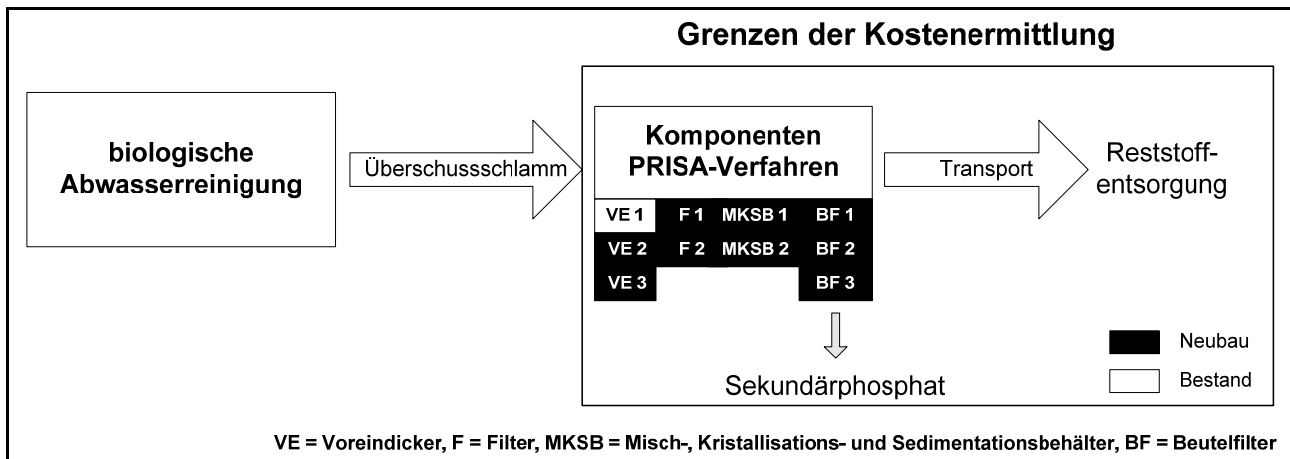


Bild 8.3: Grenzen der Kostenermittlung bei Betrachtung eines Neubaus der PRISA-Anlage (Szenario 1)

In Szenario 2 wird die Annahme getroffen, dass auf der Kläranlage vorhandene Anlagen, d. h. ein zusätzlicher Eindicker und ein Schlammwasserspeicher in das Verfahrenskonzept integriert werden können. Die Grenzen dieser Kostenermittlung sind in Bild 8.4 dargestellt. Für beide Szenarien wird angenommen, dass die Kosten der Reststoffentsorgung bei Anwendung des PRISA-Verfahrens den derzeitigen Kosten der Klärschlammmentsorgung entsprechen.

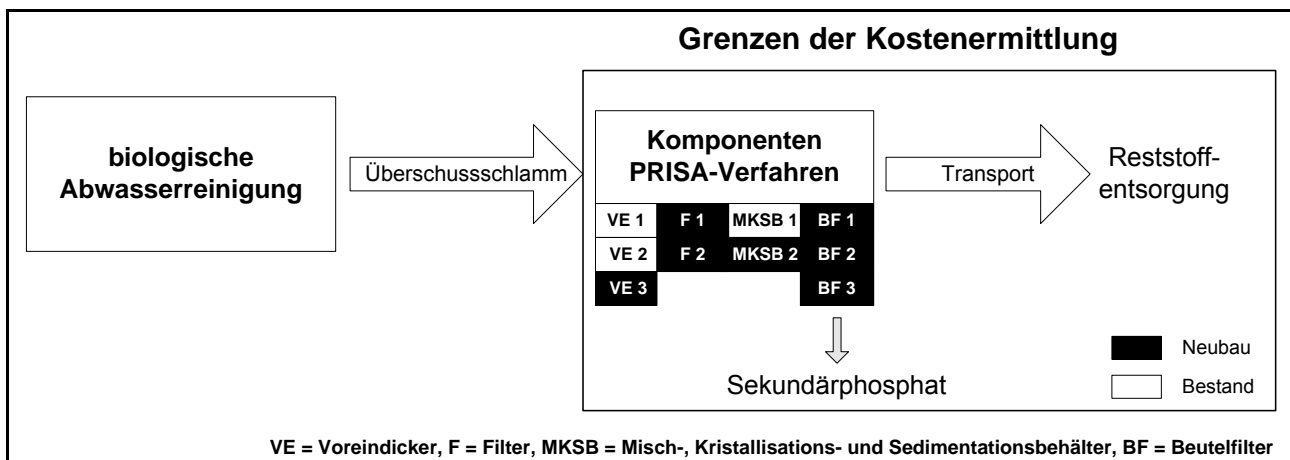


Bild 8.4: Grenzen der Kostenermittlung bei der Integration bereits vorhandener Anlagenteile in die PRISA-Anlage (Szenario 2)

8.2.4 Ermittlung der Investitionen

Bei der Ermittlung der Investitionen für Szenario 1 wird davon ausgegangen, dass – abgesehen von einem Eindicker für 24 Stunden Aufenthaltszeit – keine Anlagenteile auf der Kläranlage vorhanden sind, um das PRISA-Verfahren zu implementieren. Die zu errichtenden Anlagenteile sowie Angaben zur Auslegung sind der Tabelle 8.3 zu entnehmen. Die Investitionen sind von den erforderlichen Volumina zur Schlammverdickung und Schlammwasserspeicherung dominiert. Kosten für Unvorhergesehenes werden mit 10 % abgeschätzt. Ingenieurhonorare und Prüfgebühren werden in der Kostenermittlung mit einem Anteil von 10 % bezogen auf die Investitionen berücksichtigt.

Tabelle 8.3: Zusammenstellung der Investitionen für die Errichtung einer PRISA-Anlage (Szenario 1)

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Einheitspreis [€/Einheit]	Gesamtpreis [€]
BAUTECHNIK				
Voreindicker				
	Neubau von 2 Voreindickern mit einem $V_{\text{ges}} = 1.200 \text{ m}^3$ (600 m^3 je VE)	1.200 m^3	240	288.000
Schlammwasserspeicher: Misch-, Kristallisations-, Sedimentationsbehälter				
	Neubau von 2 Behältern mit je $V = 500 \text{ m}^3$ zur Koagulation ($t_R = 0,5 \text{ h}$) und Kristallisation ($t_R = 0,5 \text{ h}$); innen beschichtet und abgedeckt	1.000 m^3	255	255.000
Maschinenhaus, ausgeführt als isolierte Stahlhalle für folgende Anlagenteile:				
	Umwälzpumpwerk Voreindicker	20 m^2		
	Schlammwasserpumpwerk Voreindicker zum Schlammwasserfilter	20 m^2		
	Feststofffilter (ausgeführt als Trommelfilter zweistraßig)	40 m^2		
	Pumpwerk vom Schlammwasserspeicher zur MAP-Separation	15 m^2		
	MAP-Separation mittels Beutelfilter	60 m^2		
	EMSR-Raum	50 m^2		
	erforderliche Gesamtfläche	205 m^2	800	164.000
Unvorhergesehenes				
	anteiliger Zuschlag auf Bautechnik	10 %		70.700
Ingenieurhonorare, Prüfgebühren				
	anteilig der Kosten der Bautechnik	10 %		77.770
Teilsomme Bautechnik				855.470

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Einheitspreis [€/Einheit]	Gesamtpreis [€]
MASCHINENTECHNIK				
Voreindicker				
	Krählwerk mit Motor und Bodenräumung für Voreindicker, Durchmesser 10 m	2 St.	15.000	30.000
	Umwälzpumpwerk für Voreindicker ausgeführt als Exzentrerschneckenpumpen/Drehkolbenpumpen	3 St.	15.000	45.000
	Umwälz- u. Rohrleitungen vom Voreindicker zum Schlammwasserfilter	1 St.	15.000	15.000
	Pumpwerk vom Voreindicker zum Schlammwasserfilter ausgeführt als Exzentrerschneckenpumpe/Drehkolbenpumpe	2 St.	15.000	30.000
Feststoffabtrennung Schlammwasser				
	Trommelfilter (Tuchfilter) zur Abtrennung der Feststoffe im Schlammwasser	2 St.	50.000	100.000
	Rohrleitungen und Armaturen vom Schlammwasserfilter zum Schlammwasserspeicher	1 St.	25.000	25.000
Schlammwasserspeicher: Misch-, Kristallisations-, Sedimentationsbehälter				
	Rührwerke zur Umwälzung, 2 Stück je Becken	2 St.	26.000	52.000
	Pumpwerk Schlammwasserspeicher zur MAP-Separation ausgeführt als Exzentrerschneckenpumpen/Drehkolbenpumpen	2 St.	7.500	15.000
	Rohrleitungen und Armaturen vom Schlammwasserspeicher zur MAP-Separation	1 St.	30.000	30.000
	Dosieranlage Natronlauge: Pumpen und Rohrleitungen, Lagerbehälter	2 St.	15.000	30.000
	Dosieranlage Magnesiumoxid: Dosierschnecken, Rohrleitungen, Lagerbehälter	2 St.	15.000	30.000
MAP-Separation				
	MAP-Separation mittels Beutelfilteranlage 3straßig (4 Filter zzgl. 2 Reserve)	6 St.	2.500	15.000
Unvorhergesehenes				
	antelliger Zuschlag auf Maschinentchnik	10 %		41.700
Ingenieurhonorare, Prüfgebühren				
	antellig der Kosten der Maschinentchnik	10 %		45.870
Teilsomme Maschinentchnik				504.570

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Einheitspreis [€/Einheit]	Gesamtpreis [€]
EMSR-TECHNIK				
	teilweise sind in der Maschinenteknik die zugehörigen EMSR-Kosten enthalten; zusätzlich werden ca. 12,5 % der Kosten für Bau- und Maschinenteknik angesetzt			170.000
Unvorhergesehenes				
	anteiliger Zuschlag auf EMSR-Technik	10 %		17.000
Ingenieurhonorare, Prüfgebühren				
	anteilig der Kosten der EMSR-Technik	10 %		18.700
Teilsumme EMSR-Technik				205.700
Zusammenstellung der Investitionen				
Bautechnik				855.470
Maschinenteknik				504.570
EMSR-Technik				205.700
Summe der Investitionen				1.565.740

Sind auf einer Kläranlage freie und nutzbare Beckenvolumina vorhanden, können die Investitionen deutlich gesenkt und somit die Jahreskosten reduziert werden. Hierzu werden für die Kostenermittlung folgende Annahmen hinsichtlich vorhandener Anlagentechnik getroffen (Szenario 2):

- Auf der Kläranlage steht ein Eindickvolumen zur Verfügung, das eine Aufenthaltszeit von zwei Tagen sicherstellt. Hierdurch reduziert sich das neu zu errichtende Eindickvolumen von 1.200 m³ auf 600 m³; die Kosten für ein Krählwerk entfallen.
- Auf der Kläranlage ist ein Schlammwasserspeicher vorhanden, der als Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbehälter genutzt werden kann. Hierdurch reduziert sich das neu zu errichtende Beckenvolumen von 1.000 m³ auf 500 m³; die Kosten für die Errichtung eines Rührwerkes entfallen.
- Für gegebenenfalls notwendige Anpassungs- und Umbaumaßnahmen im Bereich der Maschinenteknik werden Investitionen in Höhe von 25.000 € angesetzt.
- Es wird angenommen, dass die freien Becken vollständig abgeschrieben sind. Restbuchwerte der mitgenutzten Anlagen werden daher nicht berücksichtigt.

Auf Basis dieses Anlagenkonzeptes ergeben sich die in Tabelle 8.4 aufgeführten Investitionen, die sich durch die Nutzung der vorhandenen Anlagen um ca. 25 % von 1,57 Mio. € auf 1,17 Mio. € reduzieren.

Tabelle 8.4: Zusammenstellung der Investitionen für die Errichtung einer PRISA-Anlage bei Integration vorhandener Anlagenteile in den Prozess (Szenario 2)

Bezeichnung	Gesamtpreis [€]
Bautechnik	526.955
Maschinentechnik (Neuinvestition)	457.460
Maschinentechnik (Anpassungs- und Umbaukosten)	25.000
EMSR-Technik	157.300
Summe der Investitionen	1.166.715

8.2.5 Ermittlung der Betriebs- und Jahreskosten

Die Betriebskosten für das PRISA-Verfahren ergeben sich nach Tabelle 8.5. Auf Basis der Investitionen, die in der Tabelle 8.3 zusammengestellt sind, können die Kapitalkosten für Szenario 1 ermittelt werden. Durch Summierung der Kapital- und Betriebskosten ergeben sich Jahreskosten von ca. 195.000 €.

Tabelle 8.5: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Errichtung einer PRISA-Anlage (Szenario 1)

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Einheitspreis [€/Einheit]	Gesamtpreis [€/a]
BETRIEBSKOSTEN				
	Natronlauge	11 Mg	200	2.200
	Magnesiumoxid	50 Mg	350	17.500
	Beutelfilter: je Monat 1 Satz pro Filter => 72 Stück pro Jahr	72 St.	40	2.880
	Trommelfilter: Ersatztücher, Stromverbrauch, Wartung	2 St.	1.300	2.600
	Wasser		pauschal	2.000
	Strom		pauschal	4.000
	Personalkosten	0,5 PJ	45.000	22.500
	Wartung und Verschleiß (pauschaler Ansatz der Investitionen)	1,25 %		19.572
Summe der Betriebskosten				73.252
KAPITALKOSTEN				
Zinssatz		4 %		
Bautechnik	Nutzungszeitraum in Jahren	30 a		47.569
Maschinentechnik	Nutzungszeitraum in Jahren	12,5 a		50.077
EMSR-Technik	Nutzungszeitraum in Jahren	10 a		24.386
Summe der Kapitalkosten				122.032

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Einheitspreis [€/Einheit]	Gesamtpreis [€a]
JAHRESKOSTEN				
	Betriebskosten			73.252
	Kapitalkosten			122.032
Summe der Jahreskosten				195.284
spezifische Kosten				
einwohnerspezifische Kosten				1,95 €/E·a
produktspezifische Kosten				8,92 €/kg P_{recycelt} 1,12 €/kg MAP_{recycelt}

Unter Berücksichtigung der an die Anlage angeschlossenen Einwohnerwerte bzw. der maximal rückgewinnbaren Phosphorfracht (Tabelle 8.2) können die spezifischen Kosten zu 1,95 €/E·a bzw. 8,92 €/kg P_{recycelt} oder 1,12 €/kg MAP_{recycelt} angegeben werden.

Diese spezifischen Kosten sind durch eine Reduzierung der Kapitalkosten zu senken. Dies verdeutlicht die Jahreskostenermittlung für Szenario 2 (Tabelle 8.6). Die Betriebskosten sind mit 73.252 € aus der entsprechenden Berechnung in Szenario 1 übernommen.

Tabelle 8.6: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Errichtung einer PRISA-Anlage bei Integration vorhandener Anlagenteile in den Prozess (Szenario 2)

Bezeichnung	Spezifikation, Beschreibung	Einheit	Gesamtpreis [€a]
KAPITALKOSTEN			
Zinssatz		4 %	
Bautechnik	Nutzungszeitraum in Jahren	30 a	29.302
Maschinenteknik	Nutzungszeitraum in Jahren	12,5 a	47.883
EMSR-Technik	Nutzungszeitraum in Jahren	10 a	18.648
Summe der Kapitalkosten			95.833
JAHRESKOSTEN			
	Betriebskosten (wie Szenario 1)		73.252
	Kapitalkosten		95.833
Summe der Jahreskosten			169.085
spezifische Kosten			
einwohnerspezifische Kosten			1,69 €/E·a
produktspezifische Kosten			7,72 €/kg P_{recycelt} 0,97 €/kg MAP_{recycelt}

Bei vorhandenem Eindickvolumen für eine Aufenthaltszeit von zwei Tagen und einem vorhandenen Tagesspeicher für das Schlammwasser, der für die MAP-Kristallisation genutzt werden kann, reduzieren sich die produktspezifischen Kosten auf 1,69 €/E·a bzw. 7,72 €/kg P_{recycelt} oder 0,97 €/kg $\text{MAP}_{\text{recycelt}}$ infolge der deutlichen Senkung der Kapitalkosten. Die Betriebskosten tragen mit 38 % (Szenario 1) bzw. 43 % (Szenario 2) zu den jeweiligen Jahreskosten bei.

Den Verfahrenskosten stehen Erlöse durch den Verkauf des Sekundärphosphates gegenüber, die sich anhand der Tabelle 8.7 ansetzen lassen. Dabei wurde vorausgesetzt, dass der Marktwert von MAP in Höhe von 200 €/Mg (DOCKHORN, 2007) für das Sekundärphosphat erzielt werden kann, und ein Phosphorgehalt von 12,6 % im Produkt vorliegt.

Tabelle 8.7: Erlöse aus dem Verkauf eines Sekundärphosphates

Bezeichnung	Spezifikation	spezifischer Preis	Erlös
	Einwohnerwert: 100.000 E		
	Phosphorpotential: 21,9 Mg P/a		
Jahreserlös	Magnesiumammoniumphosphat	1,6 €/kg P 0,2 €/kg MAP	35.000 €/a
einwohnerspezifische Erlöse			0,35 €/E·a

Unter Berücksichtigung dieser Erlöse resultieren Kosten von 1,34 bis 1,60 €/E·a bzw. 6,12 bis 7,32 €/kg P_{recycelt} oder 0,77 bis 0,92 €/kg $\text{MAP}_{\text{recycelt}}$. Die Zahlen verdeutlichen, dass durch den Verkauf eines Sekundärphosphates derzeit die Verfahrenskosten um 18 % (Szenario 1) bzw. 21 % (Szenario 2) gesenkt werden können.

8.2.6 Zusammenstellung und Bewertung der Jahreskosten

Die Kostenermittlungen für ein Phosphorrecycling mittels des PRISA-Verfahrens wurden für eine Kläranlagengröße von 100.000 E durchgeführt. Naturgemäß schwanken diese Kosten je nach Anschlussgröße einer Kläranlage, d. h. bei größeren Kläranlagen ist ein Recycling einwohnerspezifisch günstiger umzusetzen als bei einer kleineren Kläranlage. Dennoch kann das PRISA-Verfahren auch auf kleineren Kläranlagen zu vertretbaren einwohnerspezifischen Kosten eingesetzt werden.

In der Tabelle 8.8 sind die für das PRISA-Verfahren ermittelten Kosten zusammengestellt. In Szenario 1 sind nach Gutschrift aus dem Verkauf des Sekundärphosphates je Kilogramm recycelten Phosphors 7,32 € und in Szenario 2 6,12 € anzusetzen. Die einwohnerspezifischen Jahreskosten betragen 1,60 bzw. 1,34 €/E·a).

Tabelle 8.8: Zusammenstellung der Kosten für das PRISA-Verfahren

	Einheit	Szenario 1: vollständiger Anlagenneubau	Szenario 2: Nutzung vor- handener Becken
absolute Kosten			
Investitionen	€	1.565.747	1.166.715
Kapitalkosten	€/a	122.032	95.833
Betriebskosten	€/a	73.252	73.252
Jahreskosten	€/a	195.284	169.085
Erlöse	€/a	35.000	35.000
Jahreskosten (nach Erlösen)	€/a	160.284	134.085
spezifische Kosten			
Kapitalkosten	€/kg P _{recycelt}	5,57	4,38
	€/(E·a)	1,22	0,96
Betriebskosten	€/kg P _{recycelt}	3,34	3,34
	€/(E·a)	0,73	0,73
Jahreskosten	€/(kg P _{recycelt} · a)	8,92	7,72
	€/(E·a)	1,95	1,69
Erlöse	€/kg P _{recycelt}	1,60	1,60
	€/(E·a)	0,35	0,35
Jahreskosten (nach Erlösen)	€/kg P_{recycelt}	7,32	6,12
	€/kg MAP_{recycelt}	0,92	0,77
	€/(E·a)	1,60	1,34
Erhöhung der Abwasserbehand- lungskosten, bei durchschnittlich 45 m³/(E·a)	ct/m³	4,3	3,8

Diese Kostenermittlungen zeigen, dass mit dem PRISA-Verfahren eine Phosphorrückgewinnung in Kläranlagen ≥ 100.000 E zu Kosten von etwa 1,5 €/E·a umgesetzt werden kann. Bei einem Wasserverbrauch von 45 m³ pro Person und Jahr würden sich hierdurch die Kosten der Abwasserbehandlung je Kubikmeter um etwa 4 Cent erhöhen.

Die Anlagen zur Feststoffabtrennung aus dem Schlammwasser, zur MAP-Kristallisation und MAP-Separation müssen in der Regel neu errichtet werden. In Abhängigkeit der auf einer Kläranlage vorhandenen Verfahrenstechnik können die erforderlichen Investitionsmaßnahmen und damit die Verfahrenskosten erhebliche Unterschiede aufweisen. Dies bezieht sich insbesondere auf das Eindickvolumen, auf das Speichervolumen für Schlammwasser, aber auch auf Flächen, die für die Aufstellung der Pumpen und weiteren Maschinen erforderlich sind. Je nach Auslastung und Bemessung dieser Anlagenteile können erhebliche Reserven vorhanden sein, die für die Implementierung von Anlagen zur Phosphorrückgewinnung genutzt werden können.

In Szenario 1 wird von einem vollständigen Neubau ausgegangen, wohingegen Szenario 2 die Kosten für den Fall abbildet, dass vorhandene und abgeschriebene Becken für das PRISA-Verfahren mitgenutzt werden können. Bei Vorhandensein von zwei Dritteln des erforderlichen Voreindickervolumens und einem Schlammwassertagesspeicher ist demnach eine Reduzierung der produktspezifischen Kosten von bis zu 1,20 €/kg P bzw. etwa 16 % möglich. Die tatsächlichen Verfahrenskosten werden zwischen den Kostangaben für die beiden Szenarien liegen.

Derzeit liegen die Rückgewinnungskosten bei Einsatz des PRISA-Verfahrens höher als der Preis für mineralischen Phosphordünger. Aufgrund der steigenden Nachfrage sowie des höher werdenden Verunreinigungsgrades respektive Aufbereitungsaufwandes der Phosphaterze einerseits und des durch betriebliche Optimierungen in einer großtechnischen Pilotanlage naturgemäß vorhandenen Kostensenkungspotentials des PRISA-Verfahrens andererseits werden sich die Kosten für primären und recycelten Phosphor künftig annähern, so dass sich die Gesamtwirtschaftlichkeit des PRISA-Verfahrens noch stark verbessern kann.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die wirtschaftlich ausbeutbaren Phosphaterzlagerstätten der Erde sind endlich und nicht regenerierbar. Weltweit wird der Großteil des zumeist im Tagebau gewonnenen Phosphors für die Herstellung von mineralischen Düngemitteln eingesetzt, da Phosphor neben Stickstoff – der unter Energieeinsatz endlos aus der Luft gewonnen werden kann – den Hauptnährstoff für Pflanzen darstellt. Aufgrund des starken Wachstums der Erdbevölkerung wird der weltweite Phosphorbedarf weiter ansteigen. Voraussichtlich wird der Phosphatverbrauch in einigen Schwellenländern zunächst sogar über das notwendige Maß hinaus ansteigen, bis dort der Einsatz von Düngemitteln nach guter fachlicher Praxis stattfindet.

Da Phosphat als Pflanzennährstoff nicht durch andere Stoffe substituiert werden kann, ist von einer zunehmenden Verknappung dieses Rohstoffes auszugehen. Bereits heute werden Lagerstätten mit steigenden Schadstoff- und sinkenden Phosphatgehalten erschlossen, wodurch die Rohstoffpreise ansteigen. Dabei sind die gravierenden ökologischen Folgen des Phosphaterztagebaus infolge der Devastierung der Landschaft, die bislang keiner monetären Bewertung unterzogen worden sind, nicht in die Phosphatpreise eingerechnet.

In Deutschland, das mangels geeigneter Phosphaterzlagerstätten keinen Phosphaterzabbau betreibt, wird durch die Düngung mit Klärschlamm bislang zumindest ein Teil des bundesweiten Phosphatbedarfs der Landwirtschaft gedeckt. Allerdings wurde der Anteil dieses Verwertungspfadens in den vergangenen Jahren bereits deutlich geringer. Weitere Einschränkungen sind durch die derzeit diskutierte Novellierung der Klärschlammverordnung abzusehen. Hieraus resultiert eine immer größer werdende Differenz zwischen dem landwirtschaftlichen Phosphatbedarf und dem Beitrag zur Deckung dieses Bedarfs aus der Sekundärquelle Klärschlamm.

Eine von der Klärschlammmentsorgung abgekoppelte Rückführung von Phosphat in den landwirtschaftlichen Kreislauf ermöglichen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm oder Klärschlammasche. Verschiedene Verfahrenstechniken für den Bereich der Abwasserreinigung und Klärschlammmentsorgung sind bereits in unterschiedlichen Entwicklungsstadien erprobt worden. Für einen weit verbreiteten großtechnischen Einsatz konnte sich in Deutschland bislang kein Verfahren durchsetzen. Bereits vor einigen Jahren wurden großtechnische Phostrip-Anlagen betrieben, die jedoch als Varianten der Phosphorelimination im Nebenstrom entwickelt und betrieben wurden. Das komplexe Seaborne-Verfahren wurde mehrere Jahre im Technikum entwickelt und bislang in nur eine großtechnische Umsetzung gebracht, die zudem gegenüber der Technikumsanlage stark vereinfacht wurde.

Eine Phosphorrückgewinnung in kommunalen Kläranlagen ermöglicht das in dieser Arbeit entwickelte und erprobte PRISA-Verfahren. Es basiert auf gängigen Prozessen

kommunaler Kläranlagen und ist geeignet, nachträglich in bestehende Abwasserreinigungsanlagen integriert zu werden. Voraussetzung hierfür ist, dass eine anaerobe Schlammstabilisierung vorhanden sowie eine vermehrte biologische Phosphorelimination im Hauptstrom (Bio-P) betrieben wird, die gegenüber einer Metallsalzfällung erhöhte Anforderungen an die Betriebsführung der biologischen Reinigungsstufe der Kläranlage stellt. Bei einer ausschließlich vermehrten biologischen Phosphorelimination können ggf. strengere Phosphorgrenzwerte nicht sicher eingehalten werden. Insgesamt sollten geringfügig erhöhte Phosphorkonzentrationen im Kläranlagenablauf jedoch nicht das entscheidende Hindernis für die Einführung einer Phosphorrückgewinnung sein. An dieser Stelle ist der Gesetzgeber gefordert, Gewässer- und Ressourcenschutz unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten gegeneinander abzuwägen.

Beim PRISA-Verfahren wird die statische Voreindickung mit dem Überschussschlamm der Bio-P-Kläranlage beschickt. Die übliche Betriebsweise des Voreindickers wird in der Form verändert, dass die Aufenthaltszeit verlängert und der bereits sedimentierte Schlamm mittels einer Umwälzleitung durchmischt wird. Durch die verlängerte Aufenthaltszeit des Überschussschlammes im Voreindicker wird eine erhöhte biologische Rücklösung von Phosphat im anaeroben Milieu erzielt. Die periodische Durchmischung gewährleistet eine Überführung des rückgelösten Phosphates ins Überstandswasser des Voreindickers. Dieses wird für die Phosphorrückgewinnung mit dem Schlammwasser aus dem Nacheindicker sowie dem Filtrat bzw. Zentrat der maschinellen Schlamm-entwässerung zusammengeführt. Enthaltene Feststoffe werden aus dem Schlammwasser abgetrennt. Hierzu sind – abhängig vom angestrebten Reinheitsgrad des späteren Sekundärphosphatproduktes – über eine Tuchfiltration bis hin zur vollständigen Entfernung von Schlammpartikeln mit einer Ultrafiltration verschiedene Techniken einsetzbar. In einem periodisch beschickten Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken wird in dem filtrierten nährstoffreichen Schlammwasser die Magnesiumammoniumphosphat (MAP)-Kristallisation induziert und so der Phosphor rückgewonnen. Das sedimentierte Sekundärphosphatprodukt wird abgezogen und mittels Beutelfiltration weiter entwässert. Der phosphatarmer Überstand des Sedimentationsbeckens sowie die in der Filtration abgetrennte flüssige Phase werden zurück in den Abwasserreinigungsprozess gepumpt. Zur gezielten Ausschleusung von Ammoniumstickstoff kann in diesen Rücklaufstrom eine als Standardtechnik verfügbare Stickstoffentfernung, beispielsweise eine Ammoniakstrippung, installiert werden. Auf diese Weise wird die Rückbelastung zur Kläranlage insgesamt deutlich reduziert, und verbesserte Ablaufwerte sind erreichbar.

Folgende Resultate ergeben sich im Einzelnen aus der wissenschaftlichen Untersuchung des PRISA-Verfahrens im halbtechnischen Maßstab:

- Bei einer dreitägigen Aufenthaltszeit im Voreindicker und einer ein- bis zweimal täglichen Durchmischung des Überschussschlammes ist ein Rücklösegrad von 20 % bezogen auf die Phosphorfracht des Kläranlagenzulaufs erreichbar.
- Insgesamt ist in die Schlammwasser der Voreindickung, Nacheindickung und maschinellen Schlammwässerung eine Fracht von ca. 0,7 g P/(E·d), entsprechend etwa einem Drittel des Kläranlagenzulaufs, überführbar.
- Dem Schlammwasser werden für die MAP-Kristallisation überstöchiometrisch mit einem Verhältnis von Mg:P = 1,5:1,0 Magnesiumoxid als Reaktionsmittel sowie Natronlauge zur Einstellung des optimalen pH-Wertes von ca. pH = 9,5 zugegeben. Die naturgemäß im Schlammwasser vorliegenden Stickstoffüberschüsse begünstigen den Kristallisationsprozess. Hohe Nährstoffkonzentrationen sind ebenfalls vorteilhaft für die Reaktionskinetik. Insgesamt sind etwa 60 Minuten Aufenthaltszeit im Misch-, Kristallisations- und Sedimentationsbecken notwendig, um bei optimierten Verfahrenseinstellungen einen Wirkungsgrad von über 90 % bei der MAP-Kristallisation zu erzielen. 30 % des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf sind letztlich mit dem PRISA-Verfahren als Sekundärphosphatprodukt wiederzugewinnen. Ein Rückgewinnungsgrad von deutlich mehr als 30 % ist nur durch einen weitgehenden Aufschluss des Schlammes, beispielsweise durch den Einsatz von Schwefel- oder Salzsäure, zu erzielen, wodurch ein höherer betrieblicher und ökonomischer Aufwand (zusätzliche Betriebsmittel, säurefeste Behälterausführung) entstünde.
- Im Sekundärphosphatprodukt sind die Konzentrationen sowohl der untersuchten Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink, Quecksilber und Uran als auch der einschlägigen organischen Schadstoffe (u. a. Moschusverbindungen, Organozinnverbindungen, Tenside und Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe) geringer als im Klärschlamm und halten die derzeit gültigen Grenzwerte sehr sicher ein. Auch die vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit vorgelegten scharfen Grenzwertvorschläge zur Novelle der Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten Sekundärphosphate deutlich unterschritten. Hinsichtlich der im Produkt enthaltenen Schadstoffe bestehen damit keine Hindernisse für einen Düngeinsatz des Sekundärphosphates in der Landwirtschaft.
- Gravierende Schwierigkeiten traten beim Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlagen nicht auf. Die erforderlichen technischen Anlagen für das PRISA-Verfahren sind für den Kläranlagenbereich als Standardtechnik einzustufen. Ihr Betrieb und der Umgang mit den Einsatzstoffen sind verglichen mit anderen Verfahren der Phosphorrückgewinnung unkompliziert und von Klärwerkspersonal problemlos zu bedienen.
- Die für zwei Szenarien durchgeführten Wirtschaftlichkeitsberechnungen zeigen die Jahreskosten auf, mit denen bei einer Installation des PRISA-Verfahrens in einer

kommunalen Kläranlage mit einer Anschlussgröße von 100.000 E zu rechnen ist. Bei Leistungsreserven im Bereich der Schlammeindickung (Voreindicker und Schlammwasserspeicher), die entweder auf eine großzügige Bemessung oder eine Differenz zwischen Ausbau- und Anschlussgrad zurückzuführen sind, kann das Verfahren geringfügig kostengünstiger implementiert werden. Insgesamt sind nach Anrechnung der Erlöse von 0,2 €/kg MAP zwischen 1,34 €/(E·a) und 1,60 €/(E·a) anzusetzen. Die Kosten der Abwasserbehandlung würden sich beim Einsatz des PRISA-Verfahrens um durchschnittlich 4 Cent je Kubikmeter behandelten Abwassers erhöhen.

Diese Ergebnisse lassen im Hinblick auf die Zielsetzungen des PRISA-Verfahrens und die an das Verfahren gestellten Anforderungen folgende zusammenfassenden Feststellungen zu:

- Phosphor ist mit dem Verfahren gezielt rückzugewinnen. Bezogen auf den Kläranlagenzulauf werden etwa 30 % des Phosphors rückgewonnen. Durch Einsatz des Verfahrens können die Reichweiten der Phosphaterzlagerstätten verlängert werden.
- Das Verfahren stellt ein Sekundärphosphatprodukt bereit, das der Düngemittelindustrie angedient und zur Pflanzenernährung eingesetzt werden kann. Die Lebensmittelanbauflächen werden gegenüber der Düngung mit Klärschlamm mit deutlich weniger Schadstoffen belastet.
- Das Verfahren ist in hohem Maße praxisgeeignet, da es sich in bestehende kommunale Kläranlagen integrieren lässt, sofern die verfahrenstechnischen Anforderungen erfüllt sowie die notwendigen Platzreserven vorhanden sind.
- Abwassertechnisch geschultes Personal ist in der Lage, das Verfahren zu bedienen, da alle Anlagenkomponenten für den Kläranlagenbereich als Standardtechnik einzustufen sind.
- Die aus dem PRISA-Verfahren resultierenden Mehrkosten für die Abwasserbehandlung sind als gering einzustufen.

Wann eine Phosphorrückgewinnung mit dem PRISA-Verfahren – abgesehen von seinen ökologischen Vorteilen – auch Kosten deckend betrieben werden kann, ist derzeit nicht abzuschätzen. Dies liegt an mehreren Faktoren, die heute nicht kalkulierbar sind, wie zum Beispiel die Entwicklung der Energiekosten in den Phosphaterz abbauenden Ländern oder mögliche Preisanstiege für die zur Erzaufbereitung in großer Menge notwendige Schwefelsäure. Letztendlich hängt die ökonomische Konkurrenzfähigkeit des PRISA-Verfahrens auch davon ab, inwiefern die Phosphaterz abbauenden Länder ihre oligopolartige Stellung nutzen, um höhere Preise festzulegen.

10 Literatur

- ABFKLÄRV (2003): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15.4.1992, BGBl. I Nr. 21 vom 28.04.1992, S. 912, zuletzt geändert am 26.11.2003 durch § 11 Abs. 2 der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DümV), BGBl. I Nr. 57 vom 4.12.2003, S. 2373.
- ABWV (2004): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV). Fassung der Bekanntmachung vom 17.6.2004, BGBl. Nr. 28 vom 22.06.2004, S. 1108, zuletzt geändert am 14. Oktober 2004 durch Berichtigung der Bekanntmachung zur Neufassung der Abwasserverordnung, BGBl. Nr. 55 vom 27.10.2004, S. 2625.
- ADAM, C., KLEY, G., SIMON, F.-G., LEHMANN, A. (2007): Recovery of nutrients from sewage sludge – Results of the European research-project SUSAN. In: FILIBELLI, A., SANIN, F. D., AYOL, A., SANIN, S. L. (Hrsg.): Proceedings of IWA Congress “Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities”. Antalya, 28.-30. März 2007, S. 297-305, ISBN 978-975-441-238-3.
- AHN, Y. H., SPEECE, R. E. (2006): Waste lime as a potential source in the phosphate crystallization process. *Environmental Technology*, Volume 27, Nr. 11, November 2006, S. 1225-1231.
- ANGEL, R. (1999): Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate. *Environmental Technology*, Volume 20, Nr. 7, Juli 1999, S. 709-720.
- ASHDEC (2007): ASHDEC Umwelt AG, Anlagen. <http://www.ashdec.com/m04.htm> (Zugriff 17.11.2007).
- ATV (1985): Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band IV: Biologisch-chemische und weitergehende Abwasserreinigung. 3. überarbeitete Auflage 1985, Abwassertechnische Vereinigung, Berlin: Ernst & Sohn, ISBN 3-433-00905-8.
- ATV (1996): ATV-Handbuch Klärschlamm – 4. Auflage 1996, Abwassertechnische Vereinigung, Berlin: Ernst & Sohn, ISBN 3-433-00909-0.
- ATV (1997): ATV-Handbuch Biologische und weitergehende Abwasserreinigung – 4. Auflage 1997, Abwassertechnische Vereinigung, Berlin: Ernst & Sohn, ISBN 3-433-01462-0.
- ATV-DVWK (2000a): ATV-DVWK-Regelwerk: Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 131, Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Mai 2000, ISBN 3-933707-41-2.
- ATV-DVWK (2000b): Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.3 „Rückbelastung aus der Schlammbehandlung“. KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 2000 (47) Nr. 8, S. 1181-1187.
- ATV-DVWK (2003): Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung“. KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6, S. 805-814.
- ATV-DVWK (2004): ATV-DVWK-Regelwerk: Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 202, Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. April 2004, ISBN 3-997758-04-6.
- BANNICK, C. G., FRANZIUS, V., HAHN, J., KESSLER, H., MARKARD, C., PENNING, J., VOGEL, I. (2006): Zum Stand der fachlichen Weiterentwicklung des Konzeptes „Gute Qualität und sichere Erträge“. *Müll und Abfall*, 3/2006, S. 135-140.

- BANNICK, C. G., BIEBER, E., BÖKEN, H., BRACH, M., BRACKEMANN, H., EHRMANN, H., EICHLER, F., FANZIUS, V., FRIEDRICH, J., GREGOR, H.-D., GOTTLÖB, D., HAHN, J., HUCK, S., ILVONEN, O., JOOST, D., JUNKER, H., KALMBACH, S., LITZ, N., LOHRER, W., MACH, R., MÜLLER, G., NANTKE, H.-J., PLUTA, H.-J., RICHTER, S., RUTHERFORD-RODEK, K., SCHENKEL, W., SCHMIDT, S., SCHULZ, D., SIX, E., SMETANA, G., SPRANGER, T., STEINHÄUSER, K. G., TERYTZE, K., WERNER, H., WIEMANN, A., WOLTER, R., WUTTKE, J. (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden. UBA-Texte 59/01, 2001, ISSN 0722-186X.
- BARTL, J., ELSTER, B. (1992): Phostrip-Verfahren zur Phosphatelimination in Darmstadt-Eberstadt. awt – Abwassertechnik, Heft 1/1992.
- BATTISTONI, P., DE ANGELIS, A., PAVAN, P., PRISCIANDARO, M., CECCHI, F. (2001): Phosphorus removal from real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Research* Vol. 35, Nr. 9, S. 2167-2178.
- BAUMANN, P., WEDI, D. (2005): Rückgewinnungspotenzial für Nährstoffe aus Abwasser und Klärschlamm. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Tagungsband 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. Oktober 2005, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, München: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 3-486-63095-4.
- BAYERLE, N. (2007): Persönliche Auskunft am 5. November 2007, Anlagenbesichtigung Gifhorn.
- BBU (2005): Geschirrspülmittel: Phosphatmächtige 3in1-Tabs auf dem Vormarsch. In: BBU-Wasserrundbrief Nr. 807 vom 17.10.2005, Arbeitskreis Wasser im Bundesverband Bürgerinitiativen Umweltschutz.
- BENDLER, D. (2004): Kläranlage Stockholm-Käppala investiert in Kemira's Kemicond-Verfahren. In: *Der Kemwaterspiegel* 2004, S. 8-9.
- BERG, U. (2005): P-ROC – Ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Calciumphosphat-Mineralphasen an Tobermorit. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- BERG, U., DONNERT, D. (2005): Phosphorrückgewinnung durch Kristallisation im Nebenstrom. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Tagungsband 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. Oktober 2005, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, München: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 3-486-63095-4.
- BERGS, C.-G. (2007a): Stand der Novellen von Klärschlammverordnung und EG-Klärschlammrichtlinie. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 207 zur 40. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 14.-16. März 2007 in Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2007, ISBN 978-3-938996-13-3.

- BERGS, C.-G. (2007b): Novelle der Klärschlammverordnung – Überwiegen die Risiken den Nutzen oder überwiegt der Nutzen die Risiken? KA – Abwasser, Abfall 2007 (54) Nr. 10, S. 995-999.
- BLANK, R. (1996): Beiträge zur Eliminierung und Rückgewinnung von Ammoniumstickstoff aus Abwasser. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1996.
- BMELV (2006): Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz: Statistischer Monatsbericht 10/2006. ISSN 0433-7344.
- BMU, BMVEL (2002): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft: Gute Qualität und sichere Erträge. Wie sichern wir die langfristige Nutzbarkeit unserer landwirtschaftlichen Böden? Berlin, Juni 2002.
- BOOKER, N. A., PRIESTLY, A. J., FRASER, I. H. (1999): Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. Environmental Technology, Volume 20, Nr. 7, Juli 1999, S. 777-782.
- BRETT, S., GUY, J., MORSE, G. K., LESTER, J. N. (1997): Phosphorus removal and recovery technologies. Centre Européen D'Etudes des Polyphosphates E.V. London, Selper Publications, ISBN 0-948411-10-0.
- BRITTON, A. T., SACLUTI, F., OLDHAM, W. K., MOHAMMED, A., MAVINIC, D. S., KOCH, F. A. (2007): Value from Waste – Struvite Recovery at the city of Edmonton's Gold Bar WWTP. In: LEBLANC, R. J., LAUGHTON, P. J., TYAGI, R. (Hrsg.): IWA-Conference Proceedings "Moving Forward: Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy", Moncton, New Brunswick, Kanada, 24.-27. Juni 2007, S. 535-542.
- BRODISCH, K. (1985): Zusammenwirkung zweier Bakteriengruppen bei der biologischen Phosphatelimination. GWF 126 (1985), S. 237-240.
- BRÜß, U. (2003): Aufbereitung von Abwässern aus Bioabfallvergärungsanlagen und Rückgewinnung von Nährstoffen. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- BUER, T., MONTAG, D. (2003): Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung im Abwasserbereich. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- BUND (2002): Braunkohle im Rheinland. Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Landesverband Nordrhein-Westfalen e.V. Informationsbroschüre. Düsseldorf.
- BUND (2005): Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Landesverband Nordrhein-Westfalen e.V. Information des Internetauftritts, www.bund-nrw.de, 12.11.2005, Düsseldorf.
- CELEN, I., TÜRKER, M. (2001): Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. Environmental Technology, Volume 22, Nr. 11, November 2001, S. 1263-1272.
- CORNEL, P. (2002): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen. Nachrichten aus dem Institut für Technische Chemie, Geo- und Wassertechnologie, Heft 3, S. 102-114.

- CORNEL, P., SCHAUM, C. (2003): Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- CORNEL, P., SCHAUM, C. (2005): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Tagungsband 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. Oktober 2005, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, München: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 3-486-63095-4.
- DEBRIV (2005): Bundesverband Braunkohle, Köln. Information des Internetauftritts, www.braunkohle.de/html/az/glossar/a.htm, 10. September 2005.
- DESTATIS (2003): Fachserie 19 Umwelt, Reihe 2.1 Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2001, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2003.
- DESTATIS (2006): Fachserie 19 Umwelt, Reihe 2.1 Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 2004, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 2006.
- DOCKHORN, T. (2007): Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. Müll und Abfall 8/2007, S. 380-386.
- DOHMANN, M., SCHÜRMAN, B., BRANDS, E. (1994): Untersuchungen zur Umsetzung der biologischen Phosphatelimination bei der kommunalen Abwasserbehandlung. Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen. Aachen, 1994.
- DONNERT, D. (2003): Phosphatrückgewinnung aus Abwässern durch Kristallisation an Calcit und Tobermorit. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- DONNERT, D., GENSICKE, R., MERKEL, K., SALECKER, M., EBERLE, S. (1998): Elimination von Phosphat aus industriellem Mischabwasser durch impfkristallinduzierte Abscheidung. KA – Korrespondenz Abwasser 1998 (45) Nr. 11, S. 2128-2132.
- DOYLE, J. D., PARSONS, S. A. (2002): Struvite formation, control and recovery. Water Research Vol. 36, S. 3925-3940.
- DÜMV (2003): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV). Fassung der Bekanntmachung vom 26.11.2003, BGBl. I S. 2373, zuletzt geändert durch Artikel 2 der Verordnung vom 27.7.2006 (BGBl. I S. 1818).
- DURTH, A., SCHAUM, C. (2005): Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung. Tagungsband der DWA-Klärschlammstage, Würzburg, 4.-6. April 2005.
- DWA (2005): Stand der Klärschlammbehandlung und -entsorgung in Deutschland – Ergebnisse der DWA-Klärschlammhebung 2003. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (Hrsg.), Oktober 2005, ISBN 3-937758-29-1.
- DWA (2006): Wie bewerte ich den Fällmittelverbrauch auf meiner Kläranlage? KA-Betriebs-Info 1/2006, DWA-Arbeitsgruppe KA-8.2 „Abwasserreinigung durch Fällung und Flockung“.

- DWA (2007): 19. DWA-Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2006. KA – Abwasser, Abfall, 2007 (54) Nr. 10, S. 990-994.
- EISENTRÄGER, A., HERGT, V. (1990): Bakterienflora und bakterielles Phosphat-speicherungsvermögen in Abwasserreinigungsanlagen. In: DOTTE und RÜDEN (Hrsg.): Untersuchungen zur bakteriellen Phosphataufnahme. Hygiene Berlin, Band 4, Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet Hygiene der Technischen Universität Berlin und dem Institut für Hygiene der Freien Universität Berlin, Berlin 1990, ISBN 3-7983-1376-8.
- ESCHENHAGEN, M. (2004): Molekulare Untersuchung zweier Belebtschlammanlagen unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Phosphorelimination. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.
- ESEMAG (2006): Sewage-to-fertilizer solution to be launched in Edmonton. Environmental Science & Engineering Magazine, Vol. 19, Nr. 2, Mai 2006, S. 40-42.
- EU (2000): Working Document on sludge – 3rd draft. Brüssel, 27. April 2000.
- EU (2003): Draft Discussion Document for the ad hoc meeting on biowastes and sludges. Brüssel, 18. Dezember 2003.
- EUWID (2003a): Wissenschaftlich begründete Pflicht zur Klärschlammverwertung. Europäischer Wirtschaftsdienst Wasser und Abwasser, Nr. 8 vom 20.05.2003.
- EUWID (2003b): Methling für Klärschlamm in Landwirtschaft. Europäischer Wirtschaftsdienst Wasser und Abwasser, Nr. 15 vom 22.07.2003.
- EUWID (2005): Gönner für Ausstieg aus Klärschlammdüngung. Europäischer Wirtschaftsdienst Wasser und Abwasser, Nr. 18 vom 14.06.2005.
- EWG (1991): Richtlinie 91/271/EWG des Rates über die Behandlung von kommunalen Abwasser vom 21.05.1991, Abl. EG vom 30.05.1991, Nr. L 135, S. 140, zuletzt geändert am 29.09.2003, Abl. EU vom 31.10.2003, Nr. L 284, S. 1.
- FAHLENKAMP, H., NÖTKE, T., RIES, T., HANNICH, C. B. (2004): Schadstoffe des Spurenbereichs im Zu- und Ablauf kommunaler Kläranlagen. Vortrag auf der Tagung „Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser“, Mülheim, 30.3.2004.
- FEHRENBACH, H. (2001): Ökobilanzen für die Verwertung organischer Düngemittel. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.): Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes. KTBL-Schrift 404 zur Wissenschaftlichen Anhörung des BMU/BMVEL, 25.-26. Oktober 2001 in Bonn. Darmstadt, 2002. S. 295-308, ISBN 3-7843-2138-0.
- FOCON (1991): Neue Technologien der Phosphatentfernung aus Abwässern – Vergleichende Untersuchung von Verfahren zur Phosphatelimination aus Abwasser und wissenschaftlich-technische Abschätzung der Möglichkeiten zur Wertstoffrückgewinnung aus Klärschlamm. Hrsg.: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Projektträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung (PtWT).
- GIESEN, A. (1999): Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. Environmental Technology, Volume 20, Nr. 7, Juli 1999, S. 769-776.
- GIESEN, A., DE BOER, R. (2003): Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der

Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.

- GIESEN, A., DE BOER, R., GAILLARD, A. (2005): Practical experience with recovery of phosphates from wastewater using crystallization technology. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- GMELIN, L. (1953): Handbuch der anorganischen Chemie. Hrsg.: Gmelin-Institut, Clausthal-Zellerfeld, 8. Auflage, System Nr. 28 Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße.
- GÜNTHER, L., DOCKHORN, T., DICHTL, N., MÜLLER, J., URBAN, I., PHAN, L. C., WEICHHREBE, D., ROSENWINKEL, K.-H., BAYERLE, N. (2007): Technical and scientific monitoring of the large-scale Seaborne Technology at the wwtp Gifhorn. In: FILIBELI, A., SANIN, F. D., AYOL, A., SANIN, S. L. (Hrsg): Proceedings of IWA Congress “Facing Sludge Diversities: Challenges, Risks and Opportunities“. Antalya, 28.-30. März 2007, S. 407-414, ISBN 978-975-441-238-3.
- HAHN, H. H. (1997): Klärschlammverwertung – Gestern, Heute und Morgen. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Neue Trends bei der Behandlung und Entsorgung kommunaler und industrieller Klärschlämme. 8. Gemeinsames Seminar - Abwassertechnik - mit der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar am 11.-12. September 1997 in Weimar, Schriftenreihe WAR, Band 101, Darmstadt 1997, ISBN 3-923419-96-1.
- HANßEN, H. (2007): Stand und Entwicklung der thermischen Klärschlamm Entsorgung in Deutschland. Tagungsband der 5. DWA-Klärschlamm Tage, Hildesheim, 21.-23. Mai 2007.
- HEINZMANN B. (2001): Phosphorus recovery in wastewater treatment plants. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- HEINZMANN, B., ENGEL, G. (2005): Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetrieb. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- HULTMAN, B., LEVLIN, E., MOSSAKOWSKA, A., STARK, K. (2001): Effects of wastewater treatment technology on phosphorous recovery from sludge and ashes. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- HULTMAN, B., LEVLIN, E., PLAZA, E., STARK, K. (2003): Phosphorus recovery from sludge in Sweden – Possibilities to meet proposed goals in an efficient, sustainable and economical way. In: PLAZA, E., LEVLIN, E., HULTMAN, B. (Hrsg.): Integration and optimisation of urban sanitation systems, proceedings of a Polish-Swedish seminar, Gdansk, 23.-25. März 2003, ISBN 91-7283-471-4.
- IKW (2006): Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW): Mitteilung im Hauptausschuss Detergenzien. Zitiert in: METZNER, G. (2006): Phosphate aus Wasch- und Reinigungsmitteln im kommunalen Abwasser der Bundesrepublik

- Deutschland. Bericht für die Gesellschaft deutscher Chemiker, 24. November 2006. <http://www.gdch.de/strukturen/fg/wasch/had/phosphate.pdf>, Zugriff am 09.06.2007
- JAFFER, Y., CLARK, T. A., PEARCE, P., PARSONS, S. A. (2002): Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research* Vol. 36, S. 1834-1842.
- JANSEN, D. (2005): Ein Bodenschatz wird geplündert. In: BUND Hintergrund: Braunkohle und Grundwasser, September 2005. Düsseldorf.
- JARDIN, N. (1995): Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Schriftenreihe WAR, Band 87, Darmstadt 1995, ISBN 3-923419-80-5.
- JARDIN, N. (2002): Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 66. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 7. November 2002, Schriftenreihe WAR, Band 147, Darmstadt 2002, ISBN 3-932518-43-8.
- JARDIN, N. (2005): Bilanzielle Betrachtung verschiedener Verfahren zur P-Elimination. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- JASINSKI, S. M. (2003): Phosphate Rock. In: U.S. Geological Survey (Hrsg.): Minerals Yearbook – 2003.
- JOHNSTON, A. E., STEEN, I. (2000): Understanding phosphorus and its use in agriculture. European Fertilizer Manufacturers Association, 2000.
- KARLSSON, I. (2001): Full scale recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg, Sweden. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- KASCHKA, E. (2003): Phosphorrecycling mit dem Phostrip Verfahren. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- KASCHKA, E., KNOLL, G., BERG, U., DONNERT, D. (2005): Anwendung der tobermorit-induzierten Kristallisation zur P-Elimination und P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser. *KA – Abwasser, Abfall* 2005 (52) Nr. 11, S. 1236-1242.
- KEMICOND (2005): Kemria Kemicond – Klärschlammtechnologie für Volumenreduktion, Desinfektion, Geruchsbekämpfung. Firmenprospekt.
- KLAPWIJK, B., RULKENS, W. (2001): Recovery of phosphorus from sewage. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- KLEY, G., ADAM, C., BRENNEIS, R., SIMON, F.-G. (2005): Thermochemische Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Phosphordüngern – das EU-Projekt SUSAN. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.

- KOLLBACH, J. S., GRÖMPING, M., HEINEMEYER, L. (1996): Grundlagen zur Vorbehandlung von Prozesswasser vor einer physikalischen Behandlung. In: KOLLBACH, J. S. (Hrsg.): Stickstoffrückbelastung: Stand der Technik 1996/97, zukünftige Entwicklungen. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 1996, ISBN 3-924511-85-3.
- KPOMBLEKOU, A. K., TABATABAI, M. A. (1994): Metal Contents of Phosphate Rocks. In: Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol. 25, Nr. 17/18, S. 2871-2882.
- KRATZ, S. (2003): Schwermetalle in P-Düngemitteln. Vortrag auf dem „Informationstag der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft zur P-Düngung“, 27. November 2003.
- KRATZ, S. (2004): Uran in Düngemitteln. Vortrag auf dem Statusseminar „Uran – Umwelt – Unbehagen“, 12. Oktober 2004.
- KREPRO (2002): KEMIRA KEMWATER „KREPRO Kemwater recycling process“. Firmenprospekt.
- KREPRO (2005): Persönliche Auskunft der Fa. KREPRO am 5. April 2005 im Rahmen der 4. DWA-Klärschlammstage, Würzburg.
- KRUMM, E. (1991): Phosphatabscheidung durch Magnetseparation. wlb – Wasser, Luft, Boden, 1991, Nr. 4, S. 48 ff.
- KTBL (2002): Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.): Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes. KTBL-Schrift 404 zur Wissenschaftlichen Anhörung des BMU/BMVEL in Bonn, 25.-26. Oktober 2001, Darmstadt, 2002, ISBN 3-7843-2138-0.
- KÜHN, W. (1989): Untersuchungen zur Stickstoffrückgewinnung und Phosphorelimination aus Abwässern durch Kombination von Fällung und Desorption. In: BÖHNKE, B. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 110, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 1989, ISSN 0342-6068.
- KUNST, S. (1991): Untersuchungen zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 77, Hannover 1991, ISBN 3-921-421-06-3.
- LAWA (2005): Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Richtlinien), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 7. Auflage 2005.
- LIBERTI, L., LIMONI, N., LOPEZ, A., PASSINO, R., BOARI, G. (1986): The 10 m³/hr RIM-NUT demonstration plant at West Bari for removing and recovering N and P from wastewater. Water Research Vol. 20, S. 735-739.
- LIBERTI, L., PETRUZZELLI, D., DE FLORIO, L. (2001): REM NUT ion exchange plus struvite precipitation process. In: Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijkerhout, Niederlande, 12.-13. März 2001.
- LOHSE, M., GIESKE, M., BECKER, G., BÖNING, T. (2005): Phosphorrückgewinnung bei der kommunalen Abwasserbehandlung. Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Ahlen, Februar 2005.

- LOLL, U., GLASENAPP, J. (2003): Aktuelle Schlammengen bei der Planung von Schlammbehandlungsanlagen und Entsorgungskapazitäten. Tagungsband der ATV-DVWK-Klärschlammstage, Würzburg, 5.-7. Mai 2003.
- MAIER, W., WEIDELNER, A., KRAMPE, J., ROTT, U. (2005): Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefautem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Schlussbericht: Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse.
- MATSCHÉ, N. (1993): Verfahrensmöglichkeiten und beeinflussende Faktoren der biologischen Phosphorentfernung. In: HAHN und TRAUTH (Hrsg.): Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination, Tagungsband der 7. Karlsruher Flockungstage, Schriftenreihe des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft – Universität Karlsruhe, ISSN 0722-7698.
- MEESTERS, R. J. W., SCHRÖDER, H. F. (2002): Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. *Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 14, 2002, S. 3566-3574.
- METZNER, G. (2006): Phosphate aus Wasch- und Reinigungsmitteln im kommunalen Abwasser der Bundesrepublik Deutschland. Bericht für die Gesellschaft deutscher Chemiker, 24.11.2006. <http://www.gdch.de/strukturen/fg/wasch/had/phosphate.pdf>, Zugriff am 09.06.2007.
- MOCKER, M., FAULSTICH, M. (2005): P-Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl durch Behandlung im Eisenbad. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- MONTAG, D., PINNEKAMP, J., DITTRICH, C., HEIL, G. (2005): Wertstoffe zurückgewinnen – Phosphor aus Klärschlammaschen. *wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik* 10/2005, S. S27-S32.
- MUDRACK, K., KUNST, S. (1991): *Biologie der Abwasserreinigung*. 3. überarbeitete Auflage. Stuttgart, Jena, New York: G. Fischer, ISBN 3-437-30667-7.
- MÜLLER, J. (2005): Umsetzung des Seaborne-Verfahrens auf der Kläranlage Gifhorn. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- MÜLLER, J., BÖHMER, W., BAUER, A., BERNHARDT, TH., KURZAWA, B., NOWAK, J. (2003): Untersuchung des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschusverbindungen im Klärschlamm und Boden. UBA-Text 69-03, ISSN 0722-186X.
- MUNLV (2004): Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen – Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlammen aus der kommunalen Abwasserbehandlung. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). Rastatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG.
- N. N. (2006): Full-scale struvite recovery. *Scope Newsletter* No. 65, September 2006, Centre Européen d'Etude des Polyphosphates (CEEP) und European Chemical Industry Council (CEFIC).

- NALVA (1992): Konzeption zur Prozesswasser-Reinigung: Ammoniumfällung, CAFR-Verfahren. Nalva Umwelttechnik GmbH, 1992.
- OBBER, J. A. (2002): Material Flow of Sulfur. Open File Report 02-298, U. S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-298/of02-298.pdf>.
- OSS – OSWALD-SCHULZE-STIFTUNG (Hrsg.) (1995): Vermehrte biologische Phosphorelimination in der Abwasserreinigung. Abschlussbericht eines Erfahrungsaustausches deutschsprachiger Hochschulen, Mitteilungen der Oswald-Schulze-Stiftung, Heft 19.
- PARKER, J. (2006): Persönliche Auskunft von Jay Parker am 27. November 2006.
- PECK, A. M., HORNBUCKLE, K. C. (2004): Synthetic Musk Fragrances in Lake Michigan. *Environmental Science and Technology* (38), S. 367-372.
- PETRUZZELLI, D., DE FLORIO, L., DELL'ERBA, A., LIBERTI, L., NOTARNICOLA, M., SENGUPTA, A. K. (2002): A new phosphate-selective sorbent for the REM NUT process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wwtp. In: Proceedings of the international conference "From nutrient removal to recovery", Amsterdam, Niederlande, 2.-4. Oktober 2002.
- PHÖCHSTMENGV (1980): Verordnung über Höchstmengen für Phosphate in Wasch- und Reinigungsmitteln (Phosphathöchstmengenverordnung – PhöchstMengV) vom 4. Juni 1980, BGBl. I 1980, S. 664.
- PINNEKAMP, J. (1988): Grundlagen, Verfahren und Leistungsfähigkeit der erhöhten biologischen Phosphorelimination. *Abwassertechnik* 4/1988, S. 21-26.
- PINNEKAMP, J. (2002): Randbedingungen einer Phosphat-Rückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. In: ATV-DVWK – Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (Hrsg.): ATV-DVWK-Bundestagung 18.-19. September 2002 in Weimar, S. 255-262.
- PINNEKAMP, J. (2003): Bewertung der Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm unter ökologischen, ökonomischen und technischen Kriterien. Vortrag auf den 3. ATV-DVWK-Klärschlammtagen, Würzburg, 5.-7. Mai 2003.
- PINNEKAMP, J., FRIEDRICH, H. (2006): Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3. FiW-Verlag, Aachen, ISBN 978-3-939377-02-3.
- PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D. (2005): Stand der Forschung zur Phosphorrückgewinnung. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 9.-11. März 2005 in Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2005, ISBN 3-932590-91-0.
- PINNEKAMP, J., MONTAG, D., GETHKE, K., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007a): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesium-Ammonium-Phosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm. UBA-Texte 25/07, Forschungsbericht 202 33 308, Dessau, Juli 2007, ISSN 1862-4804.
- PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007b): Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Ver-

- braucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- RAHAMAN, M. S., ELLIS, N., MAVINIC, D. S. (2007): Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. In: LEBLANC, R. J., LAUGHTON, P. J., TYAGI, R. (Hrsg.): IWA-Conference Proceedings "Moving Forward: Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy", Moncton, New Brunswick, Kanada, 24.-27. Juni 2007, S. 535-542.
- RECKTENWALD, M. (2002): KREPRO – Ein Verfahren zur Reduktion des Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. 66. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 7. November 2002, Schriftenreihe WAR, Band 147, Darmstadt 2002, ISBN 3-932518-43-8.
- RÖMER, W. (2003): Pflanzenverfügbarkeit von Phosphor bei verschiedenen Düngematerialien – insbesondere bei Klärschlamm. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- RÖMER, W. (2006): Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger. KA – Abwasser, Abfall 2006 (53) Nr. 5, S. 483-489.
- RÖMER, W., SAMIE, I. F. (2002): Eisenreiche Klärschlämme sind für das P-Recycling im Ackerbau ungeeignet. Wasser & Boden 54/6 (2002) S. 28-32.
- RÖMER, W., SAMIE, I. F., NEUBERT, M., MERKEL, D. (2003): P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten. KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 4, S. 476-482.
- RÖSKE, I., UHLMANN, D. (2005): Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart, ISBN 978-3-8252-8300-1.
- ROSYADI, I. (2004): Studies on the agricultural utilization of phosphate from incinerated sewage sludge and meat & bone meal. Dissertation, Cuvillier Verlag, Göttingen. ISBN 3865372945.
- RWE (2005): High-Tech für die Gewinnung von Braunkohle – Tagebau und Technik. Firmenprospekt RWE Power, Essen.
- SANZ CHÁVEZ, J. P. (1999): Einsatz kontinuierlich betriebener Filter zur Behandlung kommunaler Abwässer. In: DOHMANN, M. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 170, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 1999, ISBN 3-932590-47-3.
- SCHEER, H. (1994): Vermehrte biologische Phosphorelimination – Bemessung und Modellierung in Theorie und Praxis. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 88, ISBN 3-921421-17-9.
- SCHINK, A. (2006): Einführung zum Thema „Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme“. Vortrag auf dem Symposium „Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme“ am 27.-28. April 2006 in Aachen. In: PINNEKAMP, J., FRIEDRICH, H. (Hrsg.): Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3. FiW-Verlag, Aachen, ISBN 978-3-939377-02-3.

- SCHIPPER, W., KLAPWIJK, A., POTJER, B., RULKENS, W., TEMMINK, H., KIESTRA, F., LIJMBACH, D. (2005): Phosphatrecycling im Phosphorprozess. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.
- SCHULZ, M., SCHULTZE, N. (2001): Die Seaborne-Anlagentechnik zur Aufbereitung organischer Reststoffe – Wohin mit dem Klärschlamm? – Wege aus der Landwirtschaft. Kommunale Umwelt-Aktion – U.A.N., Hannover.
- SCHULZE-RETTMER, R., BLANK, R. (1992): Chemische Fällung von Ammonium mit Magnesiumphosphat unter Kreislaufführung des Fällmittels. Korrespondenz Abwasser 1992 (39) Nr. 4, S. 550-559.
- SCHULZE-RETTMER, R., SCHÜLINGKAMP, E., BLANK, R. (1993): Mit dem MAP-Verfahren zur kompletten Aufbereitung der Gülle. Posterbeitrag zum BMFT-Statusseminar „Umweltverträgliche GÜlleaufbereitung und -verwertung“, 13.-15. Juni 1993, Surwold-Börgermoor.
- SCHULZE-RETTMER, R., YAWARI, T. (1988): Versuche mit dem Verfahren der Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat aus verschiedenen Abwässern. Vom Wasser, 71 (1988), S. 41-54.
- SCHWISTER, K. (1999): Taschenbuch der Chemie. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2. Auflage, ISBN 3-446-21059-8.
- SEKOULOV, I., STÜBNER, E. (1990): Voruntersuchungen zur separaten Trübwasserbehandlung. Ergebnisbericht, TU Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Gewässerreinigungstechnik.
- SEYFRIED, C. F., HARTWIG, P. (1991): Möglichkeiten und Grenzen der biologischen Phosphorelimination bei gleichzeitiger Nitrifikation und Denitrifikation. In: BÖHNKE, B. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 126 zum Symposium „Weitergehende Abwasserreinigung in ein- und zweistufigen biologischen Kläranlagen – Stickstoff- und Phosphorelimination“ in Aachen, 12.-13. März 1991, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 1991, ISSN 0342-6068.
- SEYFRIED, C. F., SCHEER, H., RAULS, C. (1993): Anwendungsbereiche und -grenzen der Magnesium-Ammonium-Phosphatfällung in der Abwasserreinigung. awt Abwassertechnik, Nr. 5, S. 35-40.
- SHINSKIE, D. (2006): Persönliche Auskunft von Dan Shinskie am 07. Dezember 2006.
- SIEGRIST, H., GAJCY, D., SULZER, S., ROELEVELD, P. (1992): Nitrogen elimination from digester supernatant with Magnesium-Ammonium-Phosphate precipitation. Chemical water and wastewater treatment II, Proceedings of the 5th Gothenburg Symposium, Nizza, Frankreich, 28.-30. September 1992, Springer-Verlag, Berlin, ISBN 3-540-55982-5.
- SIEVERS, M., BORMANN, H., EWERT, W. (2005): Klärschlammhydrolyse (CAMBI) mit anschließender Stickstoffstrippung und basischer Phosphorextraktion. In: Verein zur Förderung des Institutes WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm, Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, 12.-13. November 2005, Schriftenreihe WAR, Band 167, Darmstadt 2005, ISBN 3-932518-63-2.

- SIMON, H. (2001): Erfahrungen mit der Aufbereitung von organischen Reststoffen mit dem Seaborne-Verfahren. In: WIEMER, K. und KERN, M. (Hrsg.): Bio- und Restabfallbehandlung V. Witzzenhausen, ISBN 3-928673-34-3.
- SIMONS, J., CLEMENS, J. (2006): Düngungseigenschaften verschiedener Fraktionen aus der Abwasserbehandlung. In: Verwertung von Wirtschafts- und Sekundärrohstoffdüngern in der Landwirtschaft – Nutzen und Risiken. KTBL-Vortragstagung vom 19.-20. April 2006 in Osnabrück. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, ISBN 978-3-939371-05-2.
- SLFUG (2004): Erhebung von Abfällen aus der kommunalen Abwasserbehandlung im Freistaat Sachsen 2003. Sächsische Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Stand 24.08.2004.
- STARK, K. (2004): Phosphorus Recovery – Experiences from European countries. In: PLAZA, E., LEVLIN, E., HULTMAN, B. (Hrsg.): Integration and optimisation of urban sanitation systems, proceedings of Polish-Swedish seminars, Stockholm, Schweden, 6.-8. Juni 2004.
- STEEN, I. (1998): Phosphorus availability in the 21st century – Management of a non-renewable resource. Phosphorus & Potassium. Issue No 217, September/Oktober 1998.
- STENDAHL, K., JÄFERSTRÖM, S. (2002): Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation proceedings. International conference „From Nutrient removal to recovery“. Amsterdam, Niederlande, 2.-4. Oktober 2002.
- STMUGV (2005): Neuausrichtung der Klärschlammentsorgung. www.stmugv.de/de/abfall/klaer3.htm, 22.10.2005.
- STRATFUL, I., BRETT, S., SCRIMSHAW, M. B., LESTER, J. N. (1999): Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. Environmental Technology, Volume 20, Nr. 7, Juli 1999, S. 681-696.
- SUSAN (2007): Sustainable and Safe Re-use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery, Newsletter Februar 2007.
- SUSCHKA, J., KOWALSKI, E., POPLAWSKI, S. (2003): Study of the effects of the reactor hydraulics on struvite precipitation at municipal sewage works. Studie für das "Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates", <http://www.nhm.ac.uk/research-curation/projects/phosphate-recovery/Suschka2003rep.pdf>, Zugriff 11.07.2007.
- TESKE, S. (2004): Braunkohle: Gift fürs Weltklima. Greenpeace, Newsletter Mai 2004, Hamburg.
- UENO, Y., FUJII, M. (2001): Three years operating experience and selling recovered struvite from full-scale plant. Environmental Technology Volume 22, Nr. 11, November 2001, S. 1373-1381.
- UENO, Y. (2004): Full scale struvite recovery in Japan. In: VALSAMI-JONES, E. (Hrsg.): Phosphorus in Environmental Technologies – Principles and Applications. Padstow: IWA Publishing, S. 496-506, ISBN 1-84339-001-9.
- UMWELTBUNDESAMT (2006): Inhaltsstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln. <http://www.env-it.de/umweltdaten/public/theme.do?nodent=2292>, Stand Januar 2003, Zugriff 02.12.2006.

- USGS (2004): USGS Mineral Yearbook – Sulfur – 2004. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/sulfumyb04.pdf>, Zugriff 25.11.2006.
- USGS (2008): Phosphate Rock. In: United States Geological Survey (Hrsg.): Mineral commodity summaries 2008.
- UVM (2002): Klärschlamm Entsorgung. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Dezember 2002.
- VESTERAGER, N. O. (2003): Erfahrungen zur Phosphor-Rückgewinnung mit dem Seaborne-Verfahren. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall.“ Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar 2003, ISBN 3-932590-99-6.
- VOGT, R., KNAPPE, F., FRIEDRICH, H., FEHRENBACH, H. (2001): Offene Fragen geklärt – Die Abfallentsorgung über Faulbehälter von Kläranlagen erweist sich nur in bestimmten Fällen als sinnvolle Alternative. Müllmagazin 2/2001, S. 17-21.
- VON HORN, J., LONDONG, J. (2006): Teilbericht der Bauhaus Universität Weimar. In: PINNEKAMP, J., GETHKE, K., MONTAG, D., GOEBEL, S., HERBST, H. (2007b): Phosphorrecycling – Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm. Abschlussbericht für das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.
- WAGNER, H. (1999): Geologisches Jahrbuch Reihe H Wirtschaftsgeologie, Berichte zur Rohstoffwirtschaft, Heft SH 5 Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe, Teilstudie Phosphat, Hrsg. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologische Dienste in der Bundesrepublik Deutschland, ISBN 3-510-95827-6.
- WAGNER, M. (2005): Rohphosphat – Verfügbarkeit und Verbrauch. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): Gewässerschutz, Wasser, Abwasser (GWA) Band 198 zur 38. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft 9.-11. März 2005 in Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Aachen 2005, ISBN 3-932590-91-0
- WAGNER, W. (2004): Abwassertechnik und Gewässerschutz. 10. Ergänzungslieferung, März 2004 zum Grundwerk September 2001, Heidelberg: C. F. Müller Verlag, Kapitel 13420 (Kosten von Abwasserreinigungsanlagen), S. 1-47, Kapitel 13520 (Betriebskosten von Abwasserreinigungsanlagen), S. 1-37, ISBN 3-8114-2897-7.
- WAVE (2003): Studie zum Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg – Möglichkeiten und Grenzen. Schlussbericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Stuttgart 2003.
- WEIDELNER, A., BRECHTEL, K., MAIER, W., KRAMPE, J., ROTT, U. (2004): Recovery of phosphorus from sewage sludge as MAP. In: “Struvite: Its role in phosphorus recovery and reuse”, Tagungsband der internationalen Konferenz, Cranfield University, UK, 17.-18. Juni 2004.
- WEIDELNER, A., BRECHTEL, K., MAIER, W., KRAMPE, J., ROTT, U. (2005): Phosphorrückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm. In: Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Tagungsband 80. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. Oktober 2005, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasser-

- wirtschaft, Band 184, München: Oldenbourg Industrieverlag GmbH, ISBN 3-486-63095-4.
- WENDENBURG, H. (2006): Zukunft der Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Vortrag auf dem Symposium „Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme“ am 27.-28. April 2006 in Aachen.
- WIEBUSCH, B., SEYFRIED, C. F. (1998): Klärschlammaschen als Produkt der Abwasserreinigung. BMBF-Statusseminar „Stoffliche Verwertung von Klärschlammaschen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff“. In: ROSENWINKEL, K. H. (Hrsg.): Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 107, Hannover, ISBN 3-921421-36-5.
- WILSON, D., PURUSHOTHAMAN, R. (2003): Dreaming with BRICs: The path to 2050, Global Economics Paper No: 99, Goldman Sachs GS Global Economic Website, <https://www.gs.com>.
- WINNACKER, K., KÜCHLER, L. (2005a): Chemische Technik – Prozesse und Produkte, Band 3, Abschnitt 1: Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen, 5. Auflage 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-30768-5.
- WINNACKER, K., KÜCHLER, L. (2005b): Chemische Technik – Prozesse und Produkte, Band 3, Abschnitt 3: Phosphor und Phosphorverbindungen, 5. Auflage 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-30768-5.
- WINNACKER, K., KÜCHLER, L. (2005c): Chemische Technik – Prozesse und Produkte, Band 8, Abschnitt 2: Düngemittel, 5. Auflage 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 3-527-30773-7.
- ZAPATA, F., ROY, R. N. (2004): Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. FAO – Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 13, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rom.
- ZELKOWSKI, J. (1986): Kohleverbrennung – Brennstoff, Physik und Theorie, Technik. VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V., Band 8 der Fachbuchreihe „Kraftwerkstechnik“, VGB-B 008, 1. Auflage (1986), VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: David Markus Montag
Geburtsdatum: 19. September 1975
Geburtsort: Aachen
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schul Ausbildung

1981 – 1985 Gemeinschaftsgrundschule Kämpchen in Herzogenrath
1985 – 1994 Kaiser-Karls-Gymnasium in Aachen, abgeschlossen mit dem Abitur

Zivildienst

08/94 – 10/95 Bistum Aachen

Studium

10/95 – 01/01 RWTH Aachen: Abfallentsorgung
Abschluss als *Dipl.-Ing. Abfallentsorgung*, Notendurchschnitt: 1,8

Beruflicher Werdegang

02/01 – 07/01 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
08/01 – 02/08 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
seit 03/08 Leiter der Arbeitsgruppe Abwasser- und Klärschlammbehandlung am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen