



Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammmaschen

P. Cornel

Institut WAR, Technische Universität Darmstadt

Zusammenfassung

Primäre Aufgabe der Abwasserbehandlung ist die Reinigung des Abwassers auf die vorgegebene Abwasserqualität. Der Klärschlamm stellt sowohl eine Schadstoffsenke als auch einen Speicher für die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor, Kalium u.a. dar. Diese ambivalente Rolle ist Auslöser der zahlreichen kontrovers geführten Debatten zur Klärschlammnutzung sowie –entsorgung. Aufgabe technischer Schlammbehandlungsverfahren muss die Trennung von "Schad-" und "Wertstoffen" sein. Als wesentlicher Wertstoff im Klärschlamm ist das Phosphat zu betrachten, da die derzeit bekannten Phosphaterzvorräte der Welt den Bedarf nur noch für ca. 60 bis 130 Jahre decken können. Bei den heute eingesetzten Abwasserbehandlungsverfahren finden sich minimal ca. 40 %, bei Anwendung der biologischen Phosphorelimination und/oder simultanen Fällung bis zu über 90 % des zugeführten Phosphors im Klärschlamm wieder. Es ist deshalb gerechtfertigt, sich zur Erschließung des maximalen Rückgewinnungspotenzials für Phosphor auf die Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammmaschen zu konzentrieren. Unter ausschließlich wirtschaftlichen Gesichtspunkten scheint eine P-Rückgewinnung heute nicht gerechtfertigt. Dieser Widerspruch zwischen ökonomischen und ökologischem Wert tritt immer dort auf, wo dem Ressourcenschutz kein wirtschaftlicher Wert zugemessen wird. Die Phosphorrückgewinnung kann deshalb zunächst nur politisch forciert werden. Angesichts endlicher Phosphorvorräte sollten wir Verfahren zur Phosphorrückgewinnung entwickeln, die eine Nutzung des Phosphors ohne potenzielle Gesundheitsschäden erlaubt und ökologischen Kriterien genügt. Zur Verfahrens(weiter-)entwicklung bedarf es verlässlicher und langfristiger politischer Vorgaben.

Keywords: Klärschlamm, Verbrennung, Phosphor, Phostrip

1 Einleitung

Primäre Aufgabe der Abwasserbehandlung ist die Reinigung des Abwassers auf die vorgegebene Abwasserqualität. Als sekundäre Ziele können unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten aber auch die

- Entnahme und schadlose "Beseitigung" von nicht oder schwer abbaubaren ("Schad-")Stoffen, wie z.B. Schwermetalle, organische Halogenverbindungen, Pharmaka oder endokrin wirksame Substanzen aus dem Stoffkreislauf und die
- Wiedergewinnung" von im Abwasser enthaltenen "Wertstoffen", wie z.B. den Nährstoffen Stickstoff, Phosphor, Kalium, Magnesium und Calcium betrachtet werden.

Die Massenerhaltung der Stoffe bedingt, dass Abwasserinhaltsstoffe, die während des Reinigungsprozesses aus dem Abwasser eliminiert, aber nicht in gasförmige Stoffe, z.B. CO₂, Methan oder N₂ überführt werden, als Feststoff in Form von Klärschlamm ausgebracht werden. Auch ein Teil der eingesetzten Hilfsstoffe, wie z.B. Fällmittel, Flockungshilfsmittel, Polymere, Entschäumer oder deren Rückstände, finden sich im Klärschlamm wieder und sind bei der Bilanzierung zu berücksichtigen [1].

Der Klärschlamm stellt sowohl eine Schadstoffsenke als auch einen Speicher für die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor, Kalium u.a. dar. Diese ambivalente Rolle ist Auslöser der zahlreichen kontrovers geführten Debatten zur Klärschlammnutzung sowie –entsorgung und je nach Standpunkt des Betrachters stellt dann z.B. die landwirtschaftliche Klärschlammnutzung ein Gebot der Kreislaufführung von endlichen Wertstoffen, wie z.B. des Nährstoffs Phosphor dar oder es werden Klärschlämme als gefährlicher Abfall, sogar als Sonderabfall bezeichnet [2]. Aus der Diskussion, die auch in anderen europäischen Ländern zunehmend geführt wird, zeichnet sich auch für Deutschland eine restriktivere Handhabung der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ab [2,3]. In Schweden beispielsweise wurde die landwirtschaftliche Klärschlammnutzung aufgrund des Widerstands der Lebensmittelindustrie und der Farmer gestoppt [4].

Vor diesem Hintergrund kommen technischen Maßnahmen zur Rückgewinnung von Wertstoffen aus Abwasser und Reststoffen der Abwasserreinigung eine verstärkte Bedeutung zu. Dies betrifft insbesondere den Wertstoff Phosphor, für den weltweit ein hoher Bedarf besteht, bei gleichzeitig begrenzter Verfügbarkeit [5]. Derzeit werden jährlich ca. 38 Millionen Mg P₂O₅ weltweit abgebaut, davon 34 % in den USA, je 16 % in China und Marokko sowie 6 % in Russland [6]. Die weltweiten Reserven, auf die mit den heutigen Abbaubedingungen zurückgegriffen werden können, werden auf ca. 3.600 bis 8.000 Mio. Mg geschätzt; alle Lagerstätten zusammen – unabhängig von deren Zugänglichkeit werden auf 11.000 bis 12.000 Mio. Mg hochgerechnet [6]. Bei der Abschätzung der Reserven muss allerdings der steigende Verbrauch einbezogen werden. Über 85 % des Phosphors geht in die Düngemittelindustrie [6,7] und dient somit der Nahrungsmittelproduktion. Unter Berücksichtigung des Bevölkerungswachstums sowie zukünftiger Ernährungsgewohnheiten schätzen [6] und [8] ab, dass die aus heutiger Sicht ökonomisch vertretbaren abbaubaren Phosphorreserven nur noch für 60 bis 130 Jahre ausreichen. Dabei ist zu beachten, dass es zunehmend schwieriger und auch teurer wird, qualitativ hochwertige, nur gering mit Schwermetallen verunreinigte Phosphorerze zu erschließen. Vor diesem Hintergrund werden von Umweltbehörden einiger europäischer Länder qualitative und quantitative Zielvorgaben zur Phosphorrückgewinnung diskutiert. In Schweden geht man schon einen Schritt weiter. Bis 2010 sollen mindestens 75 % des im Abwasser enthaltenen Phosphors zurückgewonnen werden; entweder aus dem Wasser oder aus dem Klärschlamm [4].

2 Phosphorbilanz

Die Phosphatfrachten im Abwasser sind, nicht zuletzt durch die Verwendung phosphatfreier Waschmittel im Haushalt, kontinuierlich zurückgegangen. Betrug der einwohner-spezifische Wert 1974/75 noch 4,9 g/(Ed) [9] und wurden Anfang der 90er-Jahre noch 2,5 g/(Ed) angesetzt [A 131, 1991; A 202 1992], so werden heute 1,6 bis 2,0 g/(Ed) [9] bzw. 1,8 g/(Ed) [10] zugrunde gelegt. Dies entspricht einer Zulaufkonzentration von 8 bis 10 mg/l bei angenommenen 200 l/(Ed). Bei hohem Fremdwasseranteil findet man geringere Konzentrationen, und nur bei stark industriell geprägtem kommunalem Abwasser werden Phosphorkonzentrationen größer als 10 mg/l beobachtet. Eine weitere Frachter-niedrigung ist nicht zu erwarten, da die im häuslichen Abwasser vorkommenden Phos-phorverbindungen überwiegend aus den menschlichen Ausscheidungen stammen.

Der Verbleib des Phosphors im Abwasserreinigungsprozess und die sich daraus ablei-tenden Potenziale zur P-Rückgewinnung sollen an nachstehender Bilanz beispielhaft verdeutlicht werden.

Ausgehend von einer Zulaufkonzentration von 9 mg/l (1,8 g/(Ed)) und einem zu errei-chenden Ablaufwert von 1 mg/l (0,2 g/(Ed)) sind 8 mg/l, entsprechend 1,6 g/(Ed), d.h. 89 % des Phosphors zu eliminieren. Durch die Vorklärung werden ca. 0,2 g P/(Ed) [10] bis maximal 0,5 g P/(Ed) [11] abgeschieden. Bei konventionellem Betrieb der Kläranlage (ohne zusätzliche P-Elimination, d.h. keine P-Fällung und kein Bio-P) werden mit dem Überschussschlamm weitere 0,5 g P/(Ed) eliminiert (ca. 0,01 kg P/kg BSB₅ [10]). Es wer-den somit 0,7 bis 1 g P/(Ed), entsprechend ca. 40 bis 55 % des zugeführten Phosphors abgeschieden und mit dem Schlamm (PS + ÜSS) ausgetragen. Das Potenzial für die Rückgewinnung aus der flüssigen Phase (inkl. dem Phostrip-Verfahren (siehe Abschnitt 4.4)) beträgt somit 1,8 minus 0,2 minus (0,7 bis 1,0) = 0,6 bis 0,9 g/(Ed), d.h. 33 bis 50 % der zugeführten Phosphorfracht (vgl. Abb. 1).

40 bis 55 % des zugeführten Phosphors sind ohnehin, auch ohne Maßnahmen zur gezielten P-Elimination, im Klärschlamm eingebunden. Bei üblichem Schlammanfall von 80 g/(Ed) errechnet sich daraus eine P-Konzentration im Gesamtschlamm (PS + ÜSS) von 0,9 bis 1,25 %, die sich durch die Schlamm-mengenreduktion auf 50 g/(Ed) während der Faulung auf 1,4 bis 2,0 % erhöht (unter Vernachlässigung der nach [12] nur geringen Rücklösung der im Schlamm gebundenen P-Verbindungen).

Bei Anwendung der vermehrten biologischen Phosphorelimination (Bio-P) können – unter der Annahme eines durchschnittlichen P-Gehalts von 2,5 bis 3,5 % im Überschussschlamm und unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Schlammproduktion von ca. 10 % [11], ca. 1,0 bis 1,3 g P/(Ed) eliminiert werden. In Ver-bindung mit der Vorklärung entspricht dies einer Gesamtelimination von ca. 1,3 bis 1,8 g P/(EW·d). Dies bedeutet eine Einbindung von 70 bis 90 % des zugeführten Phosphors in den Klärschlamm, d.h. bei günstigen Verhältnissen kann der Ablaufwert sogar ohne P-Fällung erreicht werden. Wird (zusätzlich) simultan gefällt, so finden sich die gesamten eliminierten Phosphorverbindungen im Klärschlamm wieder (Abb. 2) (naturgemäß auch die zur Fällung eingesetzten Kationen Eisen, Aluminium, Calcium und deren Verunreini-gungen). Bei der angenommenen spezifischen Klärschlammmenge von 50 g/(Ed) und der rechnerischen Elimination von 1,6 g P/(Ed) resultiert eine Konzentration von 3,2 % P im stabilisierten Klärschlamm.

Die dargestellten Abschätzungen verdeutlichen, dass die Rückgewinnung allein aus der flüssigen Phase auf maximal ca. 50 % der mit dem Abwasser eingebrachten P-Fracht begrenzt ist. Im Klärschlamm sind dagegen bis zu 95 % des eingetragenen Phosphors enthalten, weshalb Maßnahmen zur Phosphor-Rückgewinnung immer auch den Schlamm einbeziehen sollten.

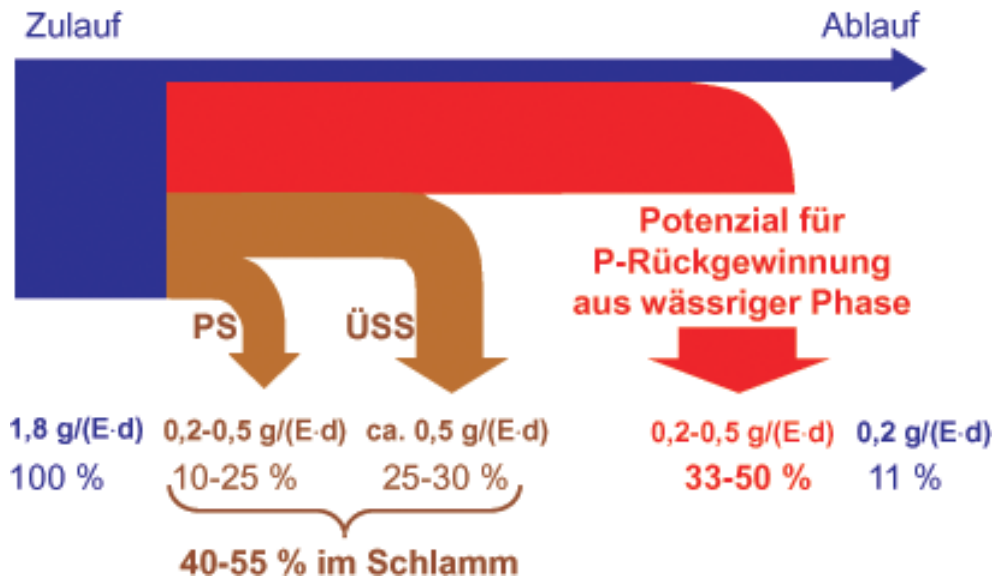


Abbildung 1: Phosphorrückgewinnungspotenzial für Kläranlagen (ohne Bio-P und ohne P-Fällung)

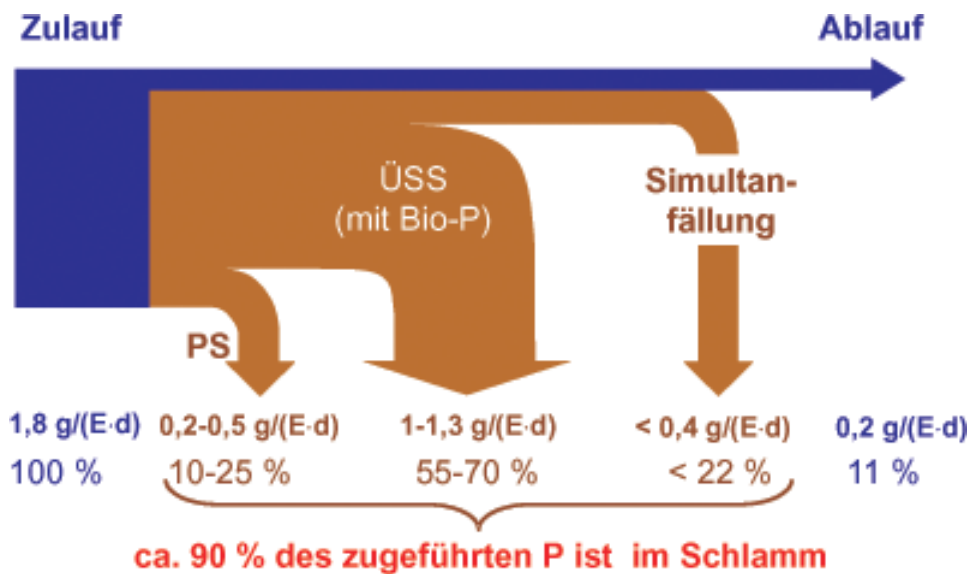


Abbildung 2: P-Bilanz für Kläranlagen mit Bio-P und ggf. P-Fällung

3 Rückgewinnungspotential

Bei einem Klärschlammaufkommen von ca. 2,5 bis 3 Mio. Mg TS/a [13,14], errechnet sich mit der abgeschätzten P-Konzentration im Schlamm von 3,2 % eine potenziell rückgewinnbare P-Fracht von rund 80.000 bis 95.000 Mg/a, entsprechend ca. 180.000 bis 210.000 Mg P_2O_5 /a für die Bundesrepublik. Dies entspricht dem von Jager und Eckrich publizierten Wert von 180.000 Mg P_2O_5 /a [15].

Stellt man dies dem aktuellen Verbrauch an mineralischem Phosphatdünger von 350.000 (Jahr 99/00) bzw. 420.000 Mg P_2O_5 /a im Erhebungszeitraum 2000/01 gegenüber [16], so ergibt sich - selbst wenn man lediglich einen Wirkungsgrad von etwa 70 bis 80 % für die Rückgewinnung ansetzt - ein nicht zu vernachlässigendes Substitutionspotential in einer Größenordnung von 30 bis 40 % [17].

(Bei dieser Betrachtung bleibt allerdings die bisher mit dem Klärschlamm aufgebrauchte Phosphatmenge (74.000 Mg P_2O_5/a) sowie die P_2O_5 -Menge, die mit der Gülle (664.000 Mg P_2O_5/a) und dem Kompost (6.000 Mg P_2O_5/a) eingetragen werden, unberücksichtigt [18].)

4 Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus dem Klärschlamm

4.1 Klärschlammverbrennung

Bei der Monoverbrennung von Klärschlamm bleibt Phosphor als Rückstand in der Asche. Je nach Betriebsweise der Kläranlage beträgt die Konzentration zwischen 4 bis 8 % P, bzw. 10 bis ca. 22 % Phosphorpentoxid (P_2O_5). Weitere Hauptkomponenten der Klärschlammasche sind SiO_2 (30-50 %), CaO (ca. 10-20 %) sowie Aluminium- und Eisenoxid [19]. Calcium wird überwiegend mit der Wasserhärte eingetragen. Das Siliziumoxid stammt aus den eingetragenen Feststoffen, wie Sand, Split etc.. Aluminiumverbindungen werden zum Teil über die im Waschmittel enthaltenen wasserenthärtenden Zeolithe eingetragen. Bei den untersuchten Aschen stammten die Eisen- und Aluminiumverbindungen jedoch größtenteils aus den zur P-Elimination verwendeten Fällmitteln und ließen sich bei gezielter Anwendung von Bio-P-Verfahren deutlich minimieren. Dies würde den Phosphorgehalt nochmals um einige Prozentpunkte anheben, sodass ein P_2O_5 -Gehalt von 15 bis 25 % realistisch erscheint. Dies liegt in der Größenordnung der abgebauten Phosphaterze (5-40 %) und bedeutet eine Aufkonzentrierung um ca. Faktor 6 gegenüber einem Schlamm mit 30 % TS.

Die Schwermetalle werden - bis auf die wenigen flüchtigen Schwermetalle, wie z.B. Quecksilber - im gleichen Maße aufkonzentriert, d.h. sie liegen bezogen auf den Wirkstoff Phosphor in gleicher Relation vor. Organische Schadstoffe sind durch die Verbrennung restlos zerstört. Sämtliche Keime und geruchsbildende Stoffe werden durch die Verbrennung eliminiert. Die Asche kann zudem gut gelagert und transportiert werden.

Die Bindungsform des Phosphors dürfte von der P-Elimination bei der Abwasserreinigung abhängen. Matsuo [20] schlussfolgert aus seinen Untersuchungen zum Auswaschverhalten von Aschen aus reinem Bio-P-Schlamm auf Deponien, dass der als Polyphosphat eingelagerte Phosphor nach der Verbrennung als anorganisches Polyphosphat vorliegt und sich mit Wasser gut auswaschen lässt. Als Gegenion waren Magnesium und Kalium mit in Lösung gegangen. Enthielt der Schlamm allerdings Eisen oder wurde die Schlacke bei Verbrennungstemperaturen von ca. 1000 °C verglast, so wurde die Phosphatrücklösung stark unterdrückt bzw. sie kam praktisch gänzlich zum Erliegen.

Mit Schwefelsäure lassen sich hingegen auch Metallphosphate aus der Verbrennungssache lösen [4].

Somit ergeben sich mehrere potenzielle Wege, Phosphor aus der Asche von Mono-Klärschlammverbrennungen zu nutzen.

1. **Eine direkte Aufbringung der Asche auf landwirtschaftliche Flächen.**
Dies dürfte nur dann akzeptabel sein, wenn die Schwermetallgehalte sehr niedrig sind und nachgewiesen werden kann, dass der Phosphor in einer pflanzenverfügbaren Form vorliegt.
2. **Die direkte Aufarbeitung der Asche in der Düngemittelindustrie.**
Auch dieser Weg dürfte nur bei geringer Schwermetallverunreinigung gangbar sein, da sowohl etliche Schwermetalle als auch Eisenverbindungen bei den in der Phosphorerzaufbereitung eingesetzten Verfahren stören [21].
3. **Auswaschen der Phosphate mit heißem Wasser und anschließender Fällung oder Kristallisation**
Eine derartige P-Rückgewinnung scheint nach derzeitigem Kenntnisstand nur bei unmittelbarer Veraschung des Überschussschlammes aus der vermehrten biologischen

schen P-Elimination (Bio-P-Verfahren) möglich zu sein. Nur unter dieser Voraussetzung kann es gelingen, den im Überschussschlamm in Form von Polyphosphat gebundenen Phosphor auch nach der Veraschung des Schlammes in wasserlöslicher Form wiederzufinden [17]. Laborversuche von Matsuo [20] zeigen die prinzipielle Anwendbarkeit der Methode. Allerdings ist auf diesem Wege nur der Polyphosphatanteil, der bei heutigen Verhältnissen selten mehr als 40 % der Rohphosphatfracht ausmacht, rückgewinnbar [12,17]. Hinzu kommt, dass es bei der in Deutschland üblichen Stabilisierung der Schlämme durch Faulung zu einer Umlagerung des Polyphosphats in eine chemisch-physikalische Bindungsform kommt [12], die nach der Veraschung eine Extraktion mit Wasser kaum möglich erscheinen lässt.

4. **Eluierung der Phosphate aus der Asche mit Schwefelsäure** Dieses Verfahren wird von der dänischen Firma PM Energi / BioCon A/S angeboten. Beim BioCon-Verfahren werden die Phosphate aus der Asche mit Schwefelsäure aufgeschlossen und eluiert. Neben den Phosphaten werden auch Eisen-, Aluminiumverbindungen sowie Kalium extrahiert. „Nichtflüchtige Schwermetalle“ bleiben hingegen im Aschereststoff [4]. Mithilfe einer Batterie von verschiedenartigen Ionenaustauschern wird Phosphor als Phosphorsäure rückgewonnen. Das Verfahren wurde im Technikumsmaßstab bei Aalborg erprobt und soll erstmals in Falun (S) im technischen Maßstab eingesetzt werden [4]. Die gleichzeitig eluierten Schwermetalle fallen als eigene Fraktion in konzentrierter Form an. Das Sulfat wird als Kaliumhydrogensulfat rückgewonnen (Abb. 3).

Der Chemikalienbedarf steigt mit dem Fällmittelgehalt linear an, weshalb der Einsatz von Fe- oder Al-Fällmitteln auf das notwendige Minimum reduziert werden soll [4]. Weitergehende Erkenntnisse hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Phosphoreliminationsverfahren und Eluierbarkeit, aber auch bezüglich Reinheit bzw. Nutzbarkeit des Produkts und Angaben zur Wirtschaftlichkeit sind m. W. nicht publiziert.

4.2 Krepro-Prozess

Beim Krepro-Prozess, einem von Kemira Kemwater, Alpha Laval und der Kläranlage Helsingborg entwickelten, mehrstufigem Prozess, wird der Klärschlamm in verschiedene Produkte separiert [22]. Phosphor fällt dabei als Eisenphosphat an. In der 1. Stufe wird der Schlamm nach Zugabe von Schwefelsäure bei pH 1,5 und einem Druck von ca. 4 bar bis auf ca. 150°C erhitzt und hydrolysiert. Innerhalb von ca. 30 Minuten gehen bei ausgefaultem Schlamm ca. 40 % der organischen Substanz in Lösung [23] – lt. Jenmark [22], sogar 60 % der Gesamtschlammmasse. Der ungelöste Anteil wird anschließend in einer Zentrifuge auf 45 % TR (!) entwässert und ausgeschleust. Das Zentrat enthält laut Prozessbeschreibung die gelösten organischen Substanzen, den gelösten Phosphor, die Fällmittel sowie die rückgelösten Schwermetalle, sofern diese nicht am Schlamm gebunden vorliegen. Nach Zugabe von Eisen und stufenweiser Anhebung des pH-Wertes auf ca. 8,5 bis 9 fällt Eisenphosphat (FePO_4) aus, welches wiederum in einer Zentrifuge von der flüssigen Phase abgetrennt, auf ca. 35 % TS eingedickt und als Produkt ausgeschleust wird. In einem weiteren Schritt können gemäß Jenmark [22] nach erneuter pH-Anhebung die Schwermetalle - separat vom Eisenphosphat - abgetrennt werden. Zurück bleibt ein CSB-reiches Zentrat, aus welchem noch das Fällmittel Eisenhydroxid rückgewonnen wird, bevor es ggf. als Kohlenstoffquelle genutzt werden kann, bzw. in der Kläranlage behandelt werden muss. Der Prozess wird in zwei Varianten, als kontinuierliches bzw. als absatzweise betriebenes Verfahren angeboten [23]. Abbildung 4 zeigt ein vereinfachtes Schema des kontinuierlichen Prozesses.

Laut Hersteller liegt der spezifische Schwermetallgehalt, d.h. der auf Phosphor bezogene Schwermetallgehalt des erzeugten Eisenphosphats, nur bei einem Bruchteil des Wertes

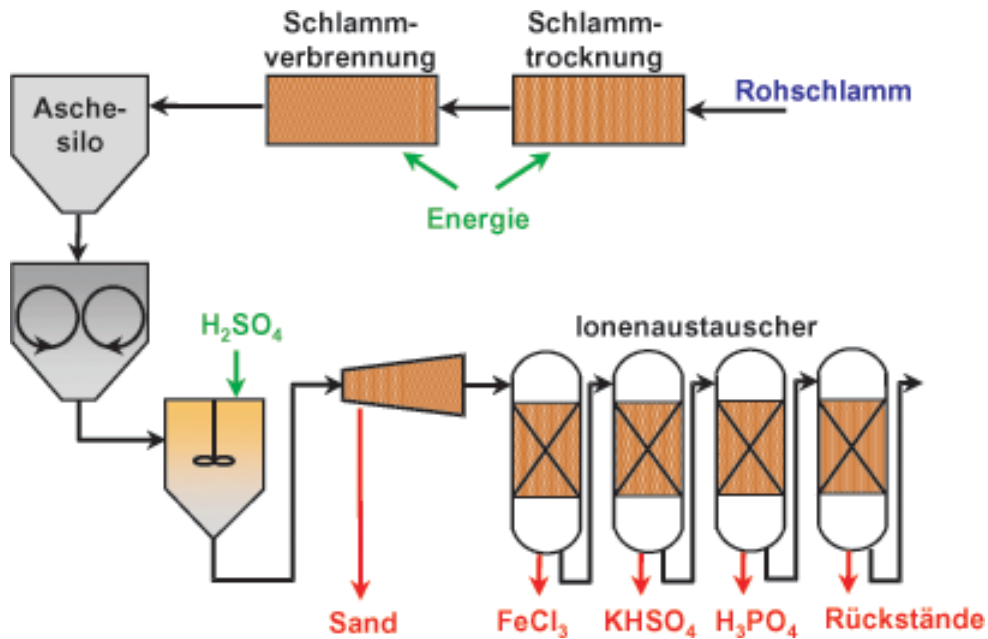


Abbildung 3: Vereinfachtes Prozessschema des BioCon-Verfahrens

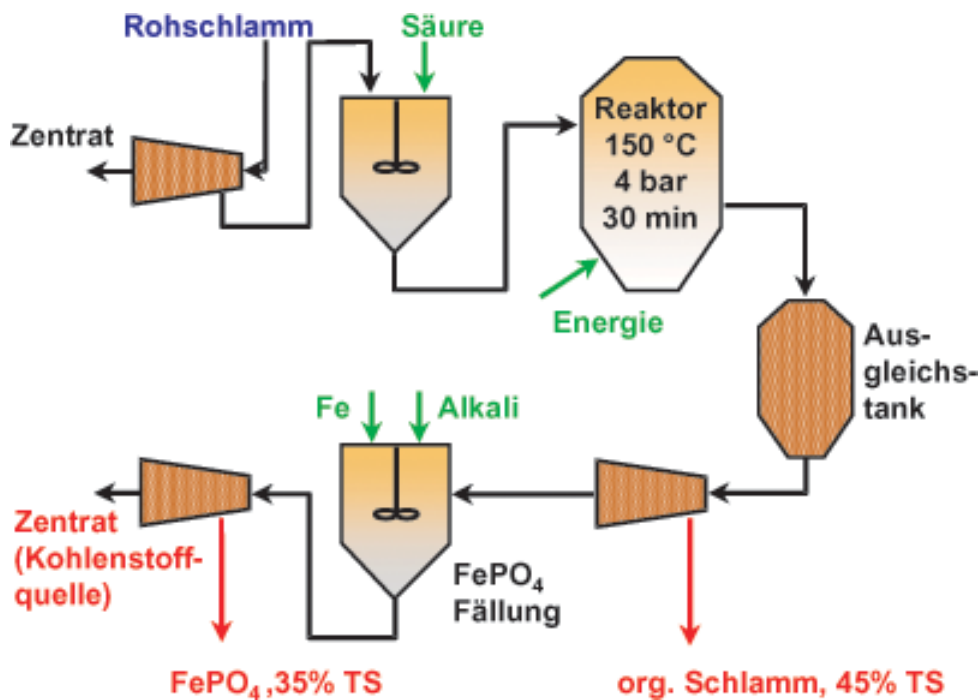


Abbildung 4: Vereinfachtes Prozessschema des Krepro-Verfahrens

von unbehandeltem Schlamm und in ähnlicher Größenordnung wie bei Mineraldüngern. Der Energieverbrauch ist hoch. Der Prozess kommt jedoch ohne Fremdenergie aus, wenn der Schlamm verbrannt und zur Energieproduktion verwendet wird. Die Kosten sind höher als bei konventioneller Schlammbehandlung, aber abhängig von der „Gutschrift“ für die recycelten Produkte (Fe-Phosphat, Schlamm, "Kohlenstoff-Substrat").

Die Phosphor-Rückgewinnung liegt gemäß Karlsson [23] bei ca. 75 % der mit dem Schlamm eingetragenen Menge.

Eine Pilotanlage mit einem Durchsatz von 500 kg TS/h wurde über mehrere Jahre in Helsingborg betrieben. In Malmö soll eine Großanlage gebaut werden. Es bleibt abzuwarten, welche Erfahrungen mit den technischen Anlagen erzielt werden und inwieweit der Eisenphosphatschlamm als Dünger verwertbar ist. Versuche dazu werden in Schweden durchgeführt [22].

Über die Auswirkungen der doch sehr extremen Prozessbedingungen auf die Abbaubarkeit der organischen Restsubstanz und über die eventuelle Bildung organischer Metaboliten liegen meines Wissens keine Informationen vor. Die Geruchsemissionen sind laut Hahn beherrschbar [24].

4.3 Das Seaborne Verfahren

Das Seaborne Verfahren sieht eine Mitbehandlung von Klärschlamm in Biogasanlagen zur Gülleverarbeitung vor. Es wurde von der Seaborne Environmental Research Laboratory entwickelt [25] und reklamiert, aus diversen Biomassen die Produkte Dünger und Methangas in einer reinen, gut nutzbaren Qualität zu produzieren. Als Nebenprodukte fallen Schwermetallsulfide in konzentrierter Form und Abwasser an [26].

Das vereinfachte Verfahrensschema ist in Abb. 5 dargestellt. Die Biomasse wird, je nach Schwermetallbelastung entweder direkt oder nach der Schwermetallfällung, mit H₂S-haltigem Biogas im Fermenter ausgefault. In einem Separator wird die ausgefaulte Biomasse entwässert. Der Feststoff wird verbrannt; die flüssige Phase wird zunächst einer Schwermetallfällung (RoHM 2) zugeführt (RoHM = Removal of Heavy Metals). Anschließend werden aus ihr die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium durch verschiedene chemische Fällungsreaktionen in den sogenannten NRS-Reaktoren (NRS = Nitrogen Recycling System) ausgefällt. In den RoHM-Reaktoren wird das im Biogas enthaltene H₂S abgereichert und zur Schwermetallfällung genutzt. Das vorgereinigte Biogas wird in dem als RGU (Regenerative Gas Upgrading) bezeichneten Gaswäscher vom CO₂ befreit, so dass nahezu reines Methan (CH₄ > 98 %) als Produkt anfällt. Das im Biogas enthaltene CO₂ wird als Carbonat zur Fällung der Nährstoffe in den NRS-Reaktoren eingesetzt. Da auch die Verbrennungasche wieder via RoHM in den Fermenter zurückgeführt wird, entsteht anscheinend kein fester Abfall bis auf die Schwermetallsalze, die lt. Verfahrensbeschreibung in der Galvanotechnik verwendet werden können.

Das Verfahren ist derzeit in Entwicklung. Eine Pilotanlage ist seit 2000 in Owschlag (D) in Betrieb. Beim derzeitigen Entwicklungsstand bleiben eine Reihe Fragen hinsichtlich der Verfahrenstechnik, der Anforderungen an die Einsatzstoffe, der Mengenverhältnisse der Einsatzstoffe, der Stoffstrombilanzen, des Energiebedarfs, des Verbleibs der unlöslichen Aschbestandteile, der Abgasbehandlung sowie zusätzlicher Hilfs-, Zusatz- und Reststoffe offen. Interessant ist sicherlich die gemeinsame Behandlung von Gülle und Klärschlamm, da hierdurch das Rückgewinnungspotenzial erheblich erweitert wird.

4.4 Phostrip-Prozess

Das Phostrip-Verfahren ist nur bedingt mit den oben beschriebenen Prozessen vergleichbar. Zwar wird auch hier Phosphor aus dem Schlamm zurückgewonnen, jedoch nur soviel, wie bei der vermehrten biologischen P-Elimination zusätzlich aufgenommen wurde ("luxury uptake"). Der abgezogene Überschussschlamm enthält die gleiche P-Konzentration wie bei konventionellen Verfahren, so dass die Rückgewinnung auf ca. 33 bis 50% des zugeführten Schlamms beschränkt bleibt (vgl. Abb. 1).

Der Phostrip-Prozess ist als eine verfahrenstechnische Variante der Bio-P-Verfahren zu betrachten, bei dem die Rücklösung des Phosphats im Nebenstrom erfolgt. Abbildung 6 zeigt ein vereinfachtes Prozessschema.

Ein Teil des Rücklaufschlammes wird zunächst dem Vorstripper zugeführt und dort mit organischem Substrat aus dem Zulauf oder dem Bodenablauf des Strippers versetzt, um

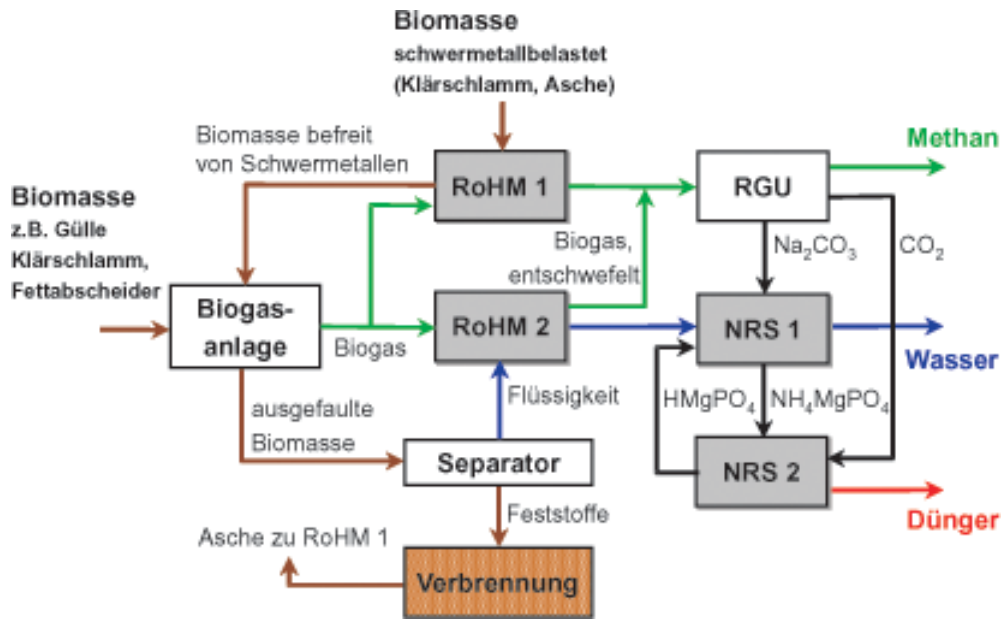


Abbildung 5: Vereinfachtes Verfahrensschema des Seaborne-Verfahrens [26]

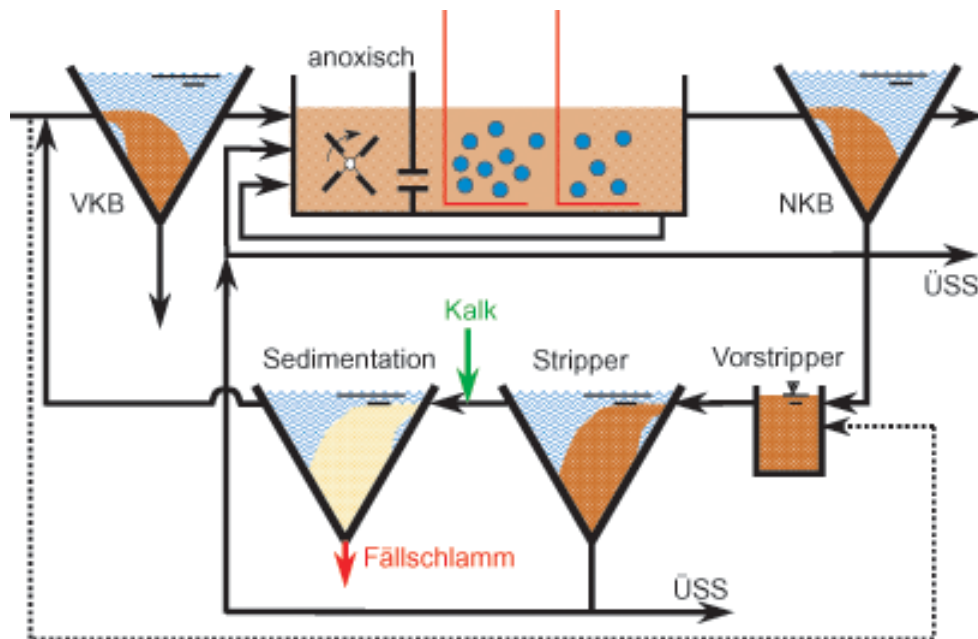


Abbildung 6: Vereinfachtes Prinzipschema des Phostrip-Prozesses

unter anoxischen Bedingungen das im Schlammwasser enthaltene Nitrat zu denitrifizieren. Im Stripper genannten Rücklösebecken dickt der Schlamm unter anaeroben Bedingungen ein. Der Biomasse wird dabei das in der Zelle gespeicherte Phosphat teilweise entzogen (engl. to strip) und in die Wasserphase ausgeschieden. Der an Phosphat verarmte Schlamm wird wieder der Belebung zugeführt und kann unter aeroben Bedingungen erneut Phosphat aufnehmen und speichern. Der ortho-phosphathaltige Überstand wird abgezogen. In einem Fällungsreaktor wird Phosphat mit Kalkmilch – oder einem anderen Fällmittel – bei pH-Werten oberhalb 8,5 gefällt und anschließend abgetrennt. Das Verfahren ist in den beiden Darmstädter Kläranlagen installiert und wurde

speziell im Klärwerk-Süd umfangreich untersucht [27,28]. Bartl [29] berichtet, dass das ausgefällte Calciumphosphat nahezu frei von organischen Beimengungen sei und P_2O_5 -Gehalte von 33 bis 41 % in der Trockenmasse erreicht werden. Dennoch wurde aus Praktikabilitätsgründen als Fällmittel im Klärwerk-Süd überwiegend eine Natriumaluminatlösung verwendet [26], was die Nutzung des Phosphats stark einschränkt. Die Schwermetallgehalte und AOX-Konzentrationen im Fällschlamm werden als sehr gering berichtet (10 % des Grenzwerts der Klärschlammverordnung bei Cu, Zn und AOX, bzw. noch niedriger bei Cd, Cr, Hg, Ni und Pb [26]).

Meines Wissens wurden in Deutschland nur die zwei in Darmstadt installierten Anlagen gebaut. Beide Anlagen wurden wegen betriebstechnischer Schwierigkeiten stillgelegt. Insbesondere stellte die Steuerung des Prozesses ein Problem dar. Bei unzureichender Verweilzeit des Schlammes im Stripper war die P-Rücklösung ungenügend, bei ausreichend langer Verweilzeit zur Bildung der organischen Säuren und ausreichender P-Rücklösung kam es zu starker Schwefelwasserstoffbildung einerseits und andererseits zur Schädigung des Schlammes. Zudem schien ein Zusammenhang zwischen dem Anteil an fädigen Mikroorganismen im Belebtschlamm und dem Betrieb der Phostrip-Anlage zu bestehen. In diesem Jahr soll das Verfahren im Klärwerk-Süd in Darmstadt erneut angefahren werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die landwirtschaftliche Nutzung des auf den Kläranlagen erzeugten Klärschlammes ist Gegenstand kontroverser Debatten. Gegen eine Nutzung sprechen die potenziell enthaltenen anorganischen und - ggf. auch unbekannt - organischen Schadstoffe sowie die häufig weiten Entfernungen zwischen den Orten des Klärschlammmanfalls und der Klärschlammnutzung, die einen Transport der nur gering konzentrierten Nährstoffe ökologisch nicht rechtfertigen. Für eine landwirtschaftliche Ausbringung sprechen die Nutzung der Nährstoffe sowie die Strukturverbesserung der Böden durch die organische Substanz des Klärschlammes.

Aufgabe technischer Schlammbehandlungsverfahren muss die Trennung von "Schad-" und "Wertstoffen" sein. Als wesentlicher Wertstoff im Klärschlamm ist das Phosphat zu betrachten, da die derzeit bekannten Phosphaterzvorräte der Welt den Bedarf nur noch für ca. 60 bis 130 Jahre decken können.

Bei den heute eingesetzten Abwasserbehandlungsverfahren finden sich minimal ca. 40 %, bei Anwendung der biologischen Phosphorelimination und/oder simultanen Fällung bis zu über 90 % des zugeführten Phosphors im Klärschlamm wieder. Es ist deshalb gerechtfertigt, sich zur Erschließung des maximalen Rückgewinnungspotenzials für Phosphor auf die Behandlung von Klärschlamm und Klärschlammaschen zu konzentrieren.

Nur bei Verbrennung des Klärschlammes (Mono-Verbrennung) und anschließender Nutzung der Asche lässt sich praktisch der gesamte gebundene Phosphor rückgewinnen. Je nach P-Eliminationsverfahren und Abwasserzusammensetzung sind unterschiedliche Reinigungsschritte erforderlich. Das BioCon-Verfahren ist eine Möglichkeit; P fällt als Phosphorsäure an.

Beim Klärschlammaufschluss (Krepro-Verfahren) wird vermutlich nur der Teil des Phosphors rückgewonnen, der im hydrolisierten Schlamm gebunden war, d.h. maximal ca. 60 % der im Schlamm gebundenen Menge. Hier stellt Eisenphosphat das Produkt dar. Über die Verwendbarkeit des Restschlammes liegen keine publizierten Untersuchungsergebnisse vor.

Beide Verfahren sind mit erheblichem Chemikalien und Energieeinsatz verbunden. Eine ökologische Gesamtbewertung steht meines Wissens aus, jedoch erscheint mir die

Rückgewinnung aus der Klärschlammasche insbesondere dann der richtige Weg, wenn der Klärschlamm ohnehin verbrannt wird.

Über das Seaborne-Verfahren liegen zu wenig publizierte Daten vor, als dass es seriös bewertet werden kann. Der Charme des Verfahrens liegt in der gemeinsamen Behandlung von Klärschlamm und Gülle, wodurch sich ein größeres Potenzial erschließt. Ein weiterer Vorteil ist der lt. Beschreibung nahezu rückstandsfreie Prozess, der ohne Zusatzchemikalien auszukommen scheint. Über den Verbleib der ggf. mit dem Klärschlamm eingetragenen Al- und Fe-Salzen liegen keine Informationen vor.

Soll das rückgewonnene Phosphat in der Landwirtschaft als Dünger genutzt werden, so ist auf die Pflanzenverfügbarkeit zu achten. Aluminiumphosphate scheinen hier wenig vorteilhaft, aber auch bei den Calciumphosphaten hängt die Löslichkeit/Pflanzenverfügbarkeit von der Art der Verbindung ab. Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat) scheint das bevorzugte Produkt, obschon es die Nährstoffe nur sehr langsam abgibt [6]. Die Rückführung der Phosphate als Rohstoff in die Düngemittelindustrie setzt bei den bisher dort eingesetzten Technologien voraus, dass die Eisen- und Aluminiumgehalte unterhalb 1 bis 2 % betragen. Dies trifft nur bei Aschen aus Bio-P-Anlagen zu. Auch Struvit scheint in der Phosphatindustrie nur schlecht verarbeitbar [21]. Je nach Prozess stört Magnesium bzw. Ammonium [6].

Sämtliche Verfahren führen zu einer erheblichen Aufsalzung der Gewässer, was bei einer ökobilanziellen Betrachtung zu berücksichtigen ist.

Unter ausschließlich wirtschaftlichen Gesichtspunkten scheint eine P-Rückgewinnung heute nicht gerechtfertigt. Buer und Montag [25] geben an, dass die spezifischen Kosten des rückgewonnenen Phosphors um den Faktor 1,5 bis 10 höher liegen als der Importpreis. Dieser Widerspruch zwischen ökonomischen und ökologischem Wert tritt immer dort auf, wo dem Ressourcenschutz kein wirtschaftlicher Wert zugemessen wird. Die Phosphorrückgewinnung kann deshalb zunächst nur politisch forciert werden. In Schweden ist bereits heute die landwirtschaftliche Klärschlammnutzung eingestellt. Die schwedische Regierung hat eine Rückgewinnung von 75 % des im Abwasser enthaltenen Phosphors bis zum Jahre 2010 als nationales Ziel vorgegeben. Derzeit ist die Schlammverbrennung und Rückgewinnung aus der Asche die einzige Methode dieses Ziel zu erreichen.

Angesichts endlicher Phosphorvorräte sollten wir Verfahren zur Phosphorrückgewinnung entwickeln, die eine Nutzung des Phosphors ohne potenzielle Gesundheitsschäden erlaubt und ökologischen Kriterien genügt. Ziel sollte die wirtschaftliche Gewinnung einer möglichst gering verunreinigten, leicht handhabbaren und lagerbaren, pflanzenverfügbaren Phosphorverbindung sein, die direkt als Düngemittel eingesetzt werden kann. Zur Verfahrens(weiter-)entwicklung bedarf es verlässlicher und langfristiger politischer Vorgaben.

6 Literatur

- [1] P. Cornel, P., *Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Abwasser- und Schlammbehandlung auf den Betrieb von Abwasserbehandlungsanlagen*, Schriftenreihe WAR, TU Darmstadt, Band 123, S. 187-214 (2000)
- [2] K.J. Thomé-Kozmiensky, *Klärschlamm darf nicht auf den Boden*, in "Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung", TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2001, ISBN 3-935317-02-6 (2001)
- [3] H. Friedrich, *Klärschlammverwertung im Einklang mit dem Bodenschutz*, S. 225-260 in "Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung", TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2001, ISBN 3-935317-02-6 (2001)

- [4] B. Hultman, E. Levlin und K. Stark, *Phosphorus recovery from sewage sludges: Research and experiences in Nordic countries*; Scope Newsletter No.41 of the Scientific committee on Phosphates in Europe (2001) (www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/index.htm)
- [5] P. Cornel, *Wiedergewinnung von Stoffen aus Klärschlamm*, Schriftenreihe WAR, TU Darmstadt, Band 132, S. 287-312 (2001)
- [6] I. Steen, *Phosphorous availability in the 21st century; Management of a non renewable resource*, Journal Phosphorus Potassium, Nr. 217, Sept. – Oct. 1998, (1998) www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k217/steen.htm
- [7] Römpf, *Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1995)
- [8] J. Driver, D. Lijmbach und I. Steen, *Why recover Phosphorus for Recycling, and how?*, Environmental Technology, Vol. 20 No.7, S.651-662 (1999)
- [9] Th. Ries und X. Dai, *Nährstoffgehalt und –verfügbarkeit des Klärschlammes*, KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall (2001 (48), Nr. 10, S. 1417-1423 (2001)
- [10] A131, *Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*, Arbeitsblatt A 131 der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (ATV-DVWK), Mai 2000 (2000)
- [11] N. Jardin, *Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung*, Korrespondenz Abwasser 43, Nr. 11, S.1875-1887 (1996)
- [12] N. Jardin, *Untersuchungen zum Einfluß der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung*, Dissertation TH Darmstadt, Schriftenreihe WAR, Band 87 (1995)
- [13] Statistisches Bundesamt, *Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1998*, Wiesbaden (2001)
- [14] B. Esch und G. Krüger, *Entsorgung von Kläranlagenrückständen in Deutschland - Ergebnisse der ATV-Umfrage für 1996*, Korrespondenz Abwasser 46, Nr. 6, S.943-952 (1999)
- [15] J. Jäger und C. Eckrich, *Schad- und Wertstoffe im Schlamm*, Schriftenreihe des ISWW, Band 71 (Klärschlamm – Ressource oder kostenintensiver Abfall?) Karlsruhe 1994, ISSN 0722-7698 (1994)
- [16] Statistisches Bundesamt, *Pressemitteilungen Düngemittelstatistik im Jahr 1999/2000 und 2000/2001*; www.destatis.de (2001)
- [17] N. Jardin, *Persönliche Mitteilung* (2001)
- [18] UBA, *Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden*, UBA-Texte 59/01, Umweltbundesamt Berlin, ISSN 0722-186X, S.61 (2001).
- [19] Wiebusch und C.F. Seyfried, *Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Aschen aus der Klärschlammverbrennung als Baustoff*, BMBF-Statusseminar, Hannover 1998, Veröffentlichungen ISAH, Heft 107 (1998)
- [20] Y. Matsuo, *Release of Phosphorus from ash produced by incinerating waste activated sludge from enhanced biological phosphorus removal*, 18th Biennial Intern. Conf. 23-28 June 1996, Singapore, Conf. Preprint Book 1: Nutrient Removal, S. 329-335 (1996)
- [21] J. Driver, *Phosphates recovery for recycling from sewage and animal wastes*, Phosphorus & Potassium, Issue 216, (1998) vgl. www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k216.html
- [22] E. Jenmark, *Recycling von Phosphor, Fällungsmittel und organischem Material aus Klärschlamm*, Schriftenreihe ISWW Karlsruhe, Heft 89, S. 85 90 (1997)
- [23] I. Karlsson, *Full scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg Sweden*, Second international conference on recovery of phosphates from sewage and animal wastes, 12-13 March 2001, Noordwijkerhout, NL, in press (2000)
- [24] H.H. Hahn, *Klärschlammverwertung – Gestern, Heute, Morgen.*, Schriftenreihe WAR, TU Darmstadt, Band 101, S. 31-54 (1997)

- [25] Th. Buer und D. Montag, *Verfahrenstechnische Möglichkeiten und Kosten der Phosphatverwertung aus dem Abwasser und Klärschlamm*. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 20.-22. März Essen, GWA Band 188 (2002)
- [26] M. Schulz und N. Schultze, *Die Seaborne Anlagentechnik zur Aufbereitung organischer Reststoffe*, in "Wohin mit dem Klärschlamm – Wege aus der Landwirtschaft", Schriftenreihe Umwelt-Aktion U.A.N. Hannover, Heft 41 (2001)
- [27] T. Hillenbrand, E. Böhm und J. Bartl, *Prozeßstabile P- und N-Elimination mit dem erweiterten Phostrip-Verfahren*, Korrespondenz Abwasser 46, Nr.1, S. 66-76 (1999)
- [28] T. Hillenbrand, E. Böhm und J. Bartl, *Bewertung des erweiterten Phostrip-Verfahrens und Vergleich mit anderen Verfahren zur Phosphorelimination*, GWF WasserAbwasser, 140, Nr.2, S. 86 (1999)
- [29] J. Bartl, *Phosphatgewinnung aus Klärschlamm nach dem Phostrip-Verfahren*, in "Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung", TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2001, ISBN 3-935317-02-6 (2001)

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr.-Ing. P. Cornel
Institut WAR
Technische Universität Darmstadt
Petersenstr. 13
64287 Darmstadt

Tel.: 06151/16-2148
Fax: 06151/16-3758
E-mail: p.cornel@iwar.tu-darmstadt.de
www.iwar.tu-darmstadt.de