P-Aufschluss von Eisenphosphaten und P-Rückgewinnung auf der Kläranlage – eine Alternative zur Monoklärschlammverbrennung

Joachim Clemens, Christine Oeppert, Martin Teloo

Erstveröffentlichung in:

Verwertung von Klärschlamm 7, Herausgeber: Olaf Holm, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Peter Quicker, Stefan Kopp-Assenmacher, Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, 2024, ISBN- 978-3-911006-82-8 (Tagungsband der Berliner Klärschlammkonferenz 2024)

P-Aufschluss von Eisenphosphaten und P-Rückgewinnung auf der Kläranlage – eine Alternative zur Monoklärschlammverbrennung

Joachim Clemens, Christine Oeppert und Martin Teloo

1. Verfahren zur Mobilisierung von P im Abwasser 341

2. Das Verfahren im Überblick 342

2.1. Die einzelnen Prozessschritte 343

3. Kontinuierlicher Versuch in Gifhorn 344

4. Ausblick 345

5. Quellen 346

Ab dem Jahr 2029 gilt für größere Kläranlagen eine Recyclingpflicht für Phosphor, falls der Phosphor-Gehalt über 2 % im Trockenrückstand des Klärschlammes liegt [1]. Momentan gehen die meisten Experten davon aus, dass die Monoklärschlammverbrennung der erste verfahrenstechnische Schritt sein muss, um das Phosphat wiederverwerten zu können. Daran angeschlossen sind chemische Prozesse, die Phosphate aus der Asche herauslösen und dann aufkonzentrieren. Endprodukte können z.B. Phosphorsäure, Dicalciumphosphat oder Struvit sein. Durch die Monoklärschlammverbrennung gehen viele etablierte Verwertungswege für Klärschlammverwertung, wie z.B. die Mitverbrennung in der Zementindustrie, verloren.

Eine Alternative ist eine ausreichende P-Fällung und -Ausschleusung im Abwasser auf der Kläranlage. Dadurch können vor Ort Klärschlämme unter 2 % P im TR erreichen. Dies setzt jedoch eine Mobilisierung von P im Abwasser, Überschuss- oder Faulschlamm voraus. Die Ausschleusung erfolgt in der Regel als Mineral, zumeist Magnesiumammoniummonophosphat (sog. MAP bzw. Struvit). In diesem Fall sind alternative Verwertungswege gemäß Kreislaufwirtschaftsgesetz weiterhin möglich.

1. Verfahren zur Mobilisierung von P im Abwasser

Gezielte Fällung und Ausschleusung von gelöstem P aus Abwasser ist eine bekannte Technik in der Abwasserbehandlung. Sie zielt bei kommunalen Kläranlagen auf die Vermeidung von unerwünschten P-Ausfällungen in Abwasserrohren und -aggregaten ab, um deren Verblockung zu vermeiden.

Die ortho-P-Frachten im Abwasser sind jedoch i.d.R. zu gering, um den abschließend anfallenden Klärschlamm soweit von P abzureichern, damit ein P-Gehalt unter 2 % im TR erreicht wird. Deshalb ist eine Mobilisierung von P notwendig. Dazu wurden verschiedene Techniken erprobt.

Ansäuern von Überschuss- oder Faulschlamm

Die pH-Absenkung im Schlamm löst P-Verbindungen auf und setzt ortho-P frei. Es sind Verfahren bekannt, die im Faulschlamm (z.B. das *Stuttgarter Verfahren*) oder im Überschussschlamm ansetzen. Dominierendes Betriebsmittel ist eine mineralische Säure. Oder es werden Kohlenstoffverbindungen (z.B. Primärschlamm) verwendet, die durch Gärungsprozesse das Abwasser ansäuern. Diese Methode eignet sich zur Behandlung von Bio-P-Schlamm und auch zur Freisetzung von eisengebundenem Phosphor. Die Verfahren setzen im Überschuss- oder Faulschlamm an.

Desintegration von Überschussschlamm (ÜSS)

Durch z.B. Erhitzen und/oder Alkalisieren wird Phosphat aus Zellen freigesetzt und kann dann ausgeschleust werden. Diese Verfahren eignen sich für Bio-P-Schlamm vor dem Eintrag in die Faulung.

Ferromagnetische Ausschleusung von P aus Faulschlamm

Das Verfahren nutzt die ferromagnetischen Eigenschaften von der P-Form Vivianit, das sich magnetisch aus dem Faulschlamm abtrennen lässt.

Reduktiver Aufschluss von Überschussschlamm

Das hier vorgestellte Verfahren bedient sich der Reduktion von insbesondere Fe-P im Überschussschlamm. Die vorgestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit der Kläranlage Gifhorn erhoben. Dort wurde 2022 das Verfahren in einem Versuchscontainer semikontinuierlich und anschließend 2023 in einer kontinuierlich betriebenen Durchflussanlage zur Behandlung von ÜSS in der Größenordnung von 5000 EW untersucht.

2. Das Verfahren im Überblick

Schwefelhaltige Reduktionsmittel verringern schnell das Redoxpotenzial im Belebtschlamm, so dass sich das Eisen-III-phosphat auflöst. Durch eine anschließende moderate Ansäuerung bis pH 4 kommt es zu einer weiteren Freisetzung von ortho-P. Im Anschluss erfolgt eine sulfidische Fällung des Eisens, eine Abtrennung des Schlamms sowie die P-Ausfällung in Form von Struvit. Die P-Freisetzung ist abhängig von der Menge des Eintrags an Reduktionsmittel (hier Sulfid) und der Temperatur (Bild 1). Bei den dargestellten Untersuchungsergebnissen wurde Überschussschlamm der Kläranlage Gifhorn verwendet. Die Temperatur im Überschussschlamm betrug zum Zeitpunkt des Experiments 9 °C. Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktion zu überprüfen, wurde eine Probe behutsam erwärmt, so dass eine thermische Desintegration vermieden wurde. Die Temperatur betrug nach 16 Stunden etwa 20 °C und blieb dann konstant.

Das Screening von ÜSS verschiedenster Kläranlagen zeigte, dass das Verfahren für Fe-P und zum Teil für Bio-P im ÜSS geeignet ist. Überschussschlämme von Anlagen, die hauptsächlich Aluminium zur P-Elimination einsetzen, konnten nicht erfolgreich aufgeschlossen werden.

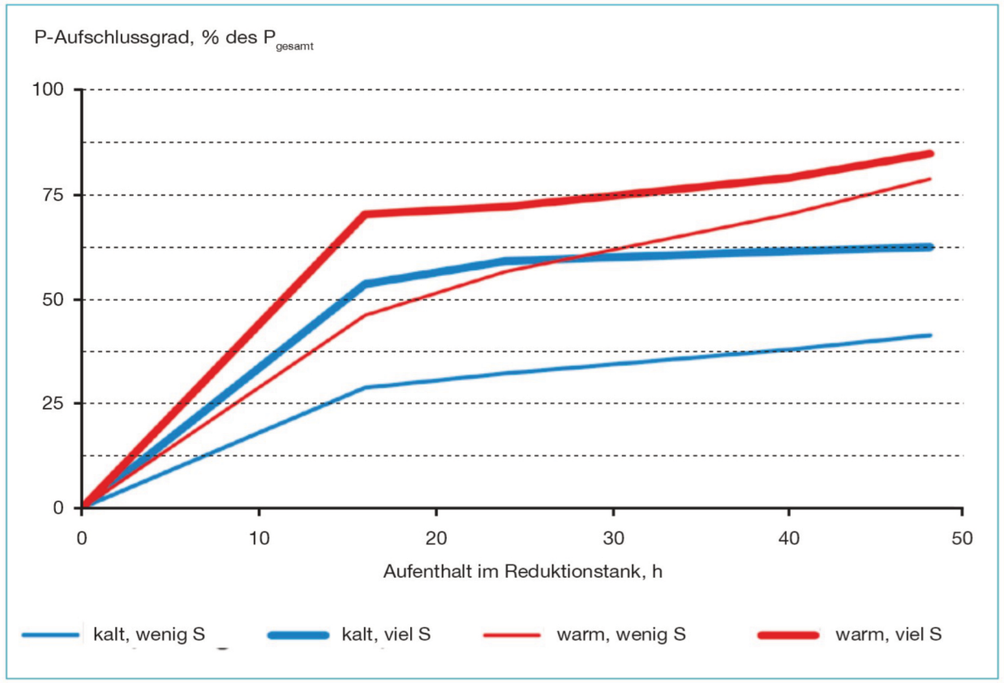

Bild 1: P-Aufschluss im Überschussschlamm in Abhängigkeit der Zudosierung von schwefelhaltigem Reduktionsmittel (wenig S: 1,6 mol S/m³, viel S: 4,8 mol S/m³) und der Temperatur (kalt: 9 °C, warm: ≤ 20 °C)

2.1. Die einzelnen Prozessschritte

Die Reduktion der Eisenphosphate durch sulfidische Reduktionsmittel bildet den zeitlich limitierenden Verfahrensschritt. Eine mittlere Verweildauer von 10 bis 24 Stunden ist für das Verfahren sinnvoll. Die Freisetzung des Phosphates aus dem Überschussschlamm ist im Vergleich zu reinem Eisenphosphat gehemmt. Die Reduktion von reinem Eisen-III-Phosphat erfolgt in wenigen Stunden. Die Reduktion erfolgt in einem komplett gemischten Reaktor.

Der reduzierte ÜSS wird nun durch einen Rohrreaktor geleitet. Im Rohrreaktor finden die drei nächsten Prozessschritte: Ansäuerung, Eisenfällung und Schlammflockung statt. Im ÜSS ist die Alkalinität im Vergleich zum Faulschlamm wesentlich geringer, so dass die aufzuwendenden Säuremengen zur Ansäuerung gering sind. In vorliegendem Fall wird Schwefelsäure eingesetzt. Durch die Ansäuerung auf 3,9 bis 4 wird innerhalb von Minuten weiteres Phosphat freigesetzt. Die schnelle Reaktion deutet darauf hin, dass labile P-Verbindungen aufgelöst wurden.

Eine weitere Zugabe von Sulfid eliminiert das freie Eisen aus dem Abwasser, das bei der anschließenden P-Fällung zu Störsalzen führen könnte. Dadurch erhöht sich auch der pH-Wert im Abwasser.

Im Anschluss erfolgt eine Flockung des Belebtschlamms durch polymere Flockungsmittel. Während des kontinuierlichen Versuches wurde der geflockte ÜSS mit einem Schrägklärer abgetrennt. Im normalen Kläranlagenbetrieb kann der ÜSS mit einem herkömmlich verwendeten Aggregat abgetrennt werden (z.B. Bandeindicker).

Das gewonnene Filtrat wird nun mit alkalischen Mg-Verbindungen versetzt, um den pH-Wert anzuheben. Die pH-Anhebung kann durch Zugabe von Zentrat aus der Vergärung unterstützt werden. Struvit ist ein Magnesium-Phosphat, das gängigste davon ist Magnesium-Ammonium-Phosphat. Wenn, wie im ÜSS, kein Ammonium vorhanden ist, fallen aber auch andere Struvite wie z.B. Magnesium-Kalium-Phosphat, Magnesium-Natrium-Phosphat oder Dimagnesium-Kaluim-Natrium-Diphosphat aus. Es kann auch Magnesium-Phosphat entstehen. Die Materialien können als Düngemittelinhaltsstoffe verwertet werden.

Um das Verfahren in eine herkömmliche Kläranlage zu integrieren, ist der P-Aufschluss zwischen der Nachklärung und der ÜSS-Schlammbehandlung zu errichten. Außerdem wird eine Struvitfällung nach der ÜSS-Schlammbehandlung benötigt (Bild 2).

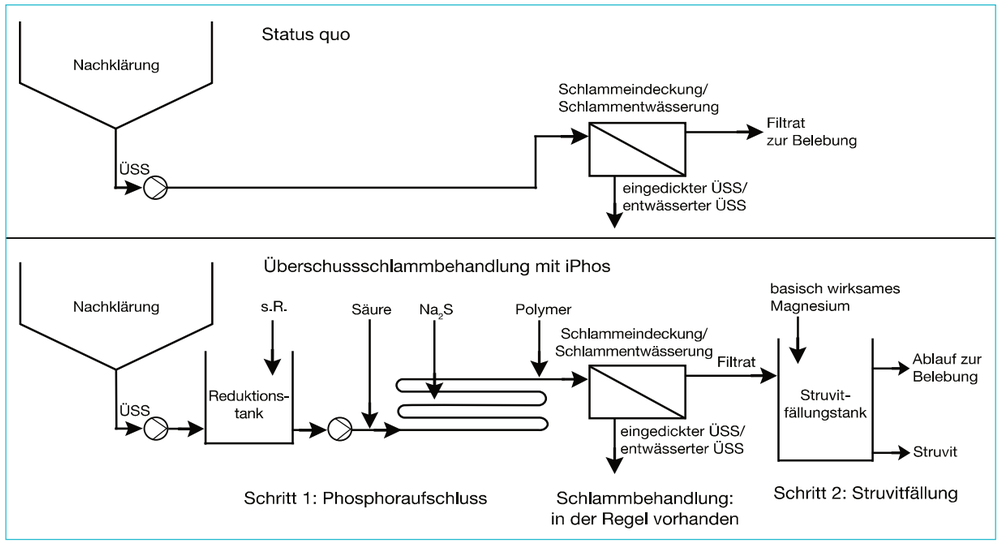

Bild 2: Skizze zum Einsatz des P-Recyclingverfahrens auf Kläranlagen; ÜSS: Überschussschlamm, s.R.: schwefelhaltiges Reduktionsmittel

Eine abwasserseitige P-Abreicherung auf der Kläranlage unter 2 % P im TR von Klärschlamm kann insbesondere dann für Kläranlagen interessant sein, wenn für sie Möglichkeiten zur Mitverbrennung von Klärschlamm bestehen.

3. Kontinuierlicher Versuch in Gifhorn

Von September bis Dezember 2023 erfolgte ein Praxisversuch auf der Kläranlage Gifhorn. Dabei wurde im Regelbetrieb ÜSS von 5.000 EW behandelt. In einzelnen Versuchen wurde die ÜSS-Menge auf etwa 10.000 EW erhöht. Darüber hinaus wurden auch Versuche mit eingedicktem ÜSS durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde Natriumsulfid genutzt. Zur pH-Absenkung wurde Schwefelsäure verwendet.

Zur Reduktion wurde ein verfügbarer Tank verwendet (20 m^3, Bild 3), hinter den ein Rohrreaktor installiert wurde (Bild 4). Im Regelbetrieb wurde die P-Entfrachtung so justiert, dass im Klärschlamm ein P-Gehalt von 1,8 % im TR erreicht wurde (Bild 5).

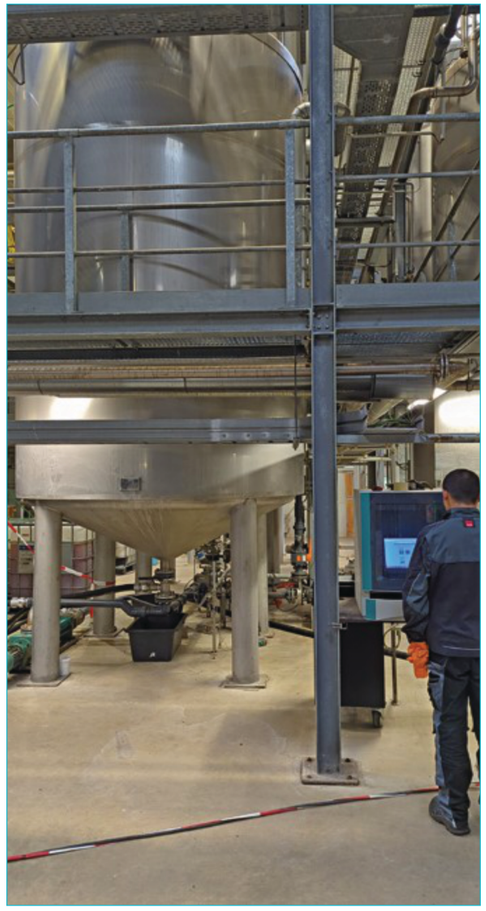

Bild 3: Blick auf das Prozessleitsystem und auf den Reduktionstank der Versuchsanlage

Bild 4: Rohrreaktor der Versuchsanlage zum Behandeln von ÜSS von 5.000 EW

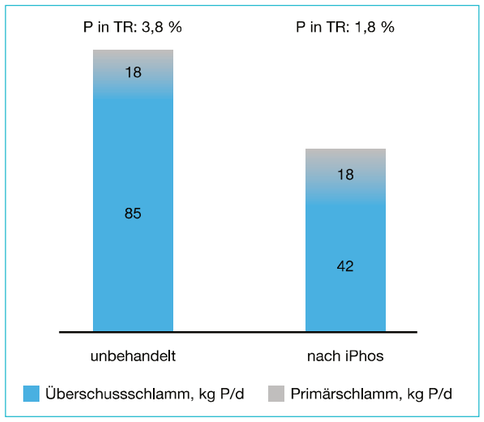

Bild 5: Tägliche P-Frachten im Überschuss- und Primärschlamm mit und ohne reduktive P-Entfrachtung sowie die daraus resultierenden P-Gehalte im Faulschlamm

4. Ausblick

Noch im Jahr 2024 soll eine mobile Behandlung von ÜSS in Betrieb gehen, mit der vor Ort Schlammmengen von etwa 10.000 EW behandelt werden können. Darüber hinaus wird momentan das Verfahren optimiert, so dass auch bereits eingedickter ÜSS zum P-Aufschluss verwendet werden kann. Dadurch verringert sich die Größe des Reduktionstankes. Außerdem werden verschiedene Stoffe zur Reduktion des ÜSS getestet. Die Optimierungsmaßnahmen werden zum Teil finanziell durch das EU-Interreg Baltic Sea Region Projekt CiNURGi unterstützt [2].

5. Quellen

[1] Bundesministeriums der Justiz sowie des Bundesamts für Justiz (2017): Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost

[2] Interreg Baltic Sea Region, Managing Authority/Joint Secretariat; https://interreg-baltic.eu/project/cinurgi/ [Zugriff am 14.08.2024]

Ansprechpartner

Dr. Joachim Clemens
SF-Soepenberg GmbH
Leiter Forschung & Entwicklung
Emil-Fischer-Straße 14
46569 Hünxe, Deutschland
+49 281 475 56
j.clemens@soepenberg.com