

Mit finanzieller Unterstützung des  
**Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft  
Baden-Württemberg**

---

März 2017

# **Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm**

## **Endbericht**

### **Projektpartner:**

Abwasserzweckverband Raum Offenburg  
Dipl.-Ing. R.-E. Mohn

ISWA, Universität Stuttgart  
Prof. Dr.-Ing. H. Schönberger, Dipl.-Ing. C. Meyer, Dipl.-Ing. V. Preyl

iat-Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart  
Dr.-Ing. W. Maier, Dr. rer. nat. B. Poppe

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Konzeption der großtechnischen P-Rückgewinnungsanlage auf der KA Offenburg</b>	<b>16</b>
2.1	Das „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung	16
2.2	Von der halbtechnischen Versuchsanlage zur großtechnischen Pilotanlage	16
2.3	Grundlegende Verfahrensweise des Stuttgarter Verfahrens	18
2.4	Bau der großtechnischen Pilotanlage	20
	2.4.1 Gebäude	20
	2.4.2 Auslegung und Konzeption der Pilotanlage	21
	2.4.3 Aufstellungsplan	22
	2.4.4 Anlagen- und Verfahrenstechnische Modifikationen (2012-2016)	28
	2.4.5 Stuttgarter Verfahren / Stand 2016	39
<b>3</b>	<b>Großtechnische Versuche</b>	<b>40</b>
3.1	Betriebsergebnisse Verfahrensschritt P-Rücklösung	40
	3.1.1 Ausgangsmatrix Faulschlamm	40
	3.1.2 Ansäuern des Faulschlammes	49
	3.1.3 Betriebsmitteleinsatz	59
	3.1.4 Betriebliche und planerische Hinweise	61
3.2	Betriebsergebnisse Verfahrensschritt Entwässerung	62
	3.2.1 Konditionierung des sauren Faulschlammes	62
	3.2.2 Betriebsmitteleinsatz	64
	3.2.3 Betriebliche und planerische Hinweise	65
3.3	Betriebsergebnisse Verfahrensschritt P-Fällung	65
	3.3.1 Verfahrensschritt Komplexierung	66
	3.3.2 Verfahrensschritt Magnesiumzugabe	71
	3.3.3 Verfahrensschritt Neutralisation	75
3.4	Betriebsergebnisse Verfahrensschritt Produktentnahme	80
3.5	Phosphorbilanz	83
3.6	Stickstoffbilanz	89

3.7	Aktueller Betrieb	90
3.7.1	Verfahrensschritt P-Rücklösung	90
3.7.2	Verfahrensschritt Entwässerung	91
3.7.3	Verfahrensschritt Filtration	91
3.7.4	Verfahrensschritt P-Fällung - Komplexierung	91
3.7.5	Verfahrensschritt P-Fällung - Magnesiumzugabe	91
3.7.6	Verfahrensschritt P-Fällung - Neutralisation	91
3.7.7	Verfahrensschritt Produktentnahme	92
3.7.8	Phosphorbilanz	92
3.7.9	Stickstoffbilanz	93
3.7.10	Schwermetallbilanz	93
3.7.11	Produktqualität	94
<b>4</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen</b>	<b>95</b>
4.1	Betriebsmittelkosten P-Fällung	95
4.2	Stromkosten P-Fällung	98
4.3	Betriebsmittelkosten Ultrafiltration	98
4.4	Stromkosten Ultrafiltration	99
4.5	Personalkosten	99
4.6	Betriebsmittelkosten P-Fällung + UF	100
4.7	Diskussion	100
4.7.1	Wirtschaftlichkeit / statische Betrachtung	100
4.7.2	Wirtschaftlichkeit / dynamische Betrachtung	102
4.7.3	Finanzierung über die Abwassergebühr	103
<b>5</b>	<b>Vermarktung des MAP-Rezyklats als Düngemittel</b>	<b>105</b>
5.1	Düngerecht	105
5.1.1	EU-Düngemittelverordnung	105
5.1.2	Deutsche Düngemittelverordnung (DüMV)	105
5.2	Pflanzenverfügbarkeit	108
5.2.1	Kulturpflanzenart	108
5.2.2	Bodenbeschaffenheit	109
5.3	Offenburger MAP-Rezyklats	111
5.3.1	Nährstoffzusammensetzung / Kennzeichnung	111
5.3.2	Phosphatlöslichkeiten	112

5.3.3	Schwermetalle	115
5.3.4	Organische Schadstoffe	118
5.3.5	Pflanzenverfügbarkeit / Pflanzversuche	127
5.3.6	Zusammenfassung	130
5.4	Diskussion	130
5.4.1	Rechtlicher Status Abfall / Produkt	130
5.4.2	Entwurf zur Novellierung der EU-Düngemittelverordnung	131
5.4.3	Schadstoffe im MAP-Rezyklat	133
5.4.4	Synthetische Polymere	133
5.4.5	Potentielle Abnehmer / Marktsituation	135
5.4.6	Deutsche-Phosphor-Plattform (DPP e.V.)	141
<b>6</b>	<b>Abschlussbetrachtung</b>	<b>142</b>
6.1	Verfahrenstechnische Entwicklung	142
6.2	Erkenntnisse zu den einzelnen Prozessschritten	143
6.3	Rückgewinnungsrate	144
6.4	Betriebsmittelverbräuche	144
6.5	Produktqualität	145
6.6	Notwendigkeit der Ultrafiltration	145
6.7	Produktkosten	146
6.8	Vermarktung als Düngemittel	146
6.9	Ökobilanz (LCA)	146
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>148</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>150</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Halbtechnische Versuchsanlage auf dem Gelände des ISWA	16
Abbildung 2.2: Entwicklung des „Stuttgarter Verfahrens“ (Chronik)	17
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des „Stuttgarter Verfahrens“ zur Phosphorrückgewinnung	18
Abbildung 2.4: Ehemaliges Trocknungsgebäude zur Unterbringung der MAP-Pilotanlage mit Anbau für die Kammerfilterpresse und außenstehendem Lagertank für Schwefelsäure	21
Abbildung 2.5: Ansicht der großtechnischen Pilotanlage (ohne Gebäudegrenzen)	22
Abbildung 2.6: Aufstellungsplan der Pilotanlage im ehemaligen Trocknungsgebäude	23
Abbildung 2.7: Kammerfilterpresse zur Gewinnung des P-angereicherten, sauren Filtrats	25
Abbildung 2.8: Abbildung 2.8: Steuerschrank mit touch panel	26
Abbildung 2.9: Behälter für Fällung (Reaktor 2)	26
Abbildung 2.10: MAP-haltiger Schlamm - frisch und in verschiedenen Trocknungsstadien	27
Abbildung 2.11: Arbeitsschwerpunkte zur Optimierung des Stuttgarter Verfahrens im Projektzeitraum von 2012 - 2016	30
Abbildung 2.12: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2012	32
Abbildung 2.13: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2013	33
Abbildung 2.14: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2014/15	34
Abbildung 2.15: Laborversuche zur Vorreinigung des Filtrats aus der KFP (mittlerer Standzylinder) durch Sedimentation (linker Standzylinder) und Ultrafiltration (rechter Standzylinder)	34
Abbildung 2.16: Transport von Filtrat der Kammerfilterpresse von der Pilotanlage Offenburg zur MBA Kahlenberg	35
Abbildung 2.17: Permeat nach Ultrafiltration auf der MBA Kahlenberg	35
Abbildung 2.18: Ultrafiltrationsanlage auf der Pilotanlage Offenburg	36
Abbildung 2.19: Chronik der Ultrafiltrationsanlage auf der Pilotanlage Offenburg	37
Abbildung 2.20: Frisch abgezogenes MAP-Rezyklat der ersten Generation	38
Abbildung 2.21: Filterkörbe zur Abscheidung von MAP (2013)	38
Abbildung 2.22: Stuttgarter Verfahren (Stand der Technik 2016)	39
Abbildung 3.1: Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm	41
Abbildung 3.2: Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination	42
Abbildung 3.3: Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	42

Abbildung 3.4:	Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm	43
Abbildung 3.5:	Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination	44
Abbildung 3.6:	Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	44
Abbildung 3.7:	Prozentualer Anteil von Phosphat-Phosphorkonzentrationen an Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination	45
Abbildung 3.8:	Prozentualer Anteil von Phosphat-Phosphorkonzentrationen an Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	46
Abbildung 3.9:	Ammonium-Stickstoffkonzentrationen und Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm	47
Abbildung 3.10:	Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination	48
Abbildung 3.11:	Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	48
Abbildung 3.12:	Gesamtposphorkonzentrationen und Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm vor und nach dem Ansäuern	55
Abbildung 3.13:	Erzielte P-Rücklöseraten durch das Ansäuern des Faulschlammes	56
Abbildung 3.14:	P-Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 4 und Verwendung von Eisen oder Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	57
Abbildung 3.15:	P-Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 5 und Verwendung von Eisen oder Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination	58
Abbildung 3.16:	Laborversuch Kristallbildung Erreichen pH 8 (Kristallgröße ca. 10 bis ca. 20 $\mu\text{m}$ )	77
Abbildung 3.17:	Laborversuch Kristallbildung Erreichen pH 8 mit anschließender Nachregelzeit 60 min (Kristallgröße ca. 100 bis ca. 200 $\mu\text{m}$ )	77
Abbildung 3.18:	Anlagenbetrieb Kristallbildung Erreichen pH 8 (Kristallgröße ca. 10 bis ca. 40 $\mu\text{m}$ )	78
Abbildung 3.19:	Anlagenbetrieb Kristallbildung Erreichen pH 8 mit anschließender Nachregelzeit 60 min (Kristallgröße ca. 60 bis ca. 100 $\mu\text{m}$ )	79
Abbildung 3.20:	Entwässerungscontainer zur Produktentnahme	81
Abbildung 3.21:	Gewebesiebeinlage mit beginnender Produkttrocknung	81
Abbildung 3.22:	Metallsiebkörbe zur Produktentnahme	82

---

Abbildung 3.23: Halbtechnische Kammerfilterpresse mit Exzentrerschneckenpumpe	83
Abbildung 3.24: Phosphorbilanz 1, P-Fällung aus <u>Filtrat</u>	85
Abbildung 3.25: Phosphorbilanz 2, P-Fällung aus <u>Filtrat</u>	86
Abbildung 3.26: Phosphorbilanz 3, P-Fällung aus <u>Permeat</u>	87
Abbildung 3.27: Produktkuchen nach Entnahme aus Kammerfilterpresse	92
Abbildung 5.1: Löslichkeit ausgewählter MAP-Rezyklate im Vergleich zu ausgesuchten kommerziellen Düngemitteln (LfU Bayern, 2015)	114
Abbildung 5.2: Konzentrationen der untersuchten organischen Spurenstoffe im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf (Monea, 2013)	124
Abbildung 5.3: Gehalte an organischen Spurenstoffen im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf in Prozent (Monea, 2013)	125

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Anlagen- und verfahrenstechnische Modifikationen im Zuge der Verfahrensoptimierung	29
Tabelle 2.2:	Verfahrensmodifikationen des Stuttgarter Verfahrens von 2012 – 2015	31
Tabelle 3.1:	Rücklösereihe 1 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)	50
Tabelle 3.2:	Rücklösereihe 2 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)	50
Tabelle 3.3:	Rücklösereihe 3 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)	50
Tabelle 3.4:	Rücklösungsreihe 4 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Aluminium)	52
Tabelle 3.5:	Rücklöseraten angesäuerter Faulschlamm Rücklösereihe 1 bis 4	53
Tabelle 3.6:	Pilotanlage Bandbreite P-Rücklöseraten Ziel-pH-Wert 3 bis 5	58
Tabelle 3.7:	Pilotanlage mittlere spezifische Schwefelsäureverbräuche Ziel-pH-Wert 3 bis 5	59
Tabelle 3.8:	Pilotanlage Bandbreite spezifische Schwefelsäureverbräuche Ziel-pH-Wert 3 bis 5	60
Tabelle 3.9:	Pilotanlage Zeitdauer P-Rücklösung Ziel-pH-Wert 3 bis 5	60
Tabelle 3.10:	Pilotanlage Stromverbrauch P-Rücklösung Ziel-pH-Wert 3 bis 5	60
Tabelle 3.11:	Pilotanlage Bandbreite Polymerstammlösungskonzentrationen und Dosiermengen Entwässerung Ziel-pH-Wert 3 bis 5	64
Tabelle 3.12:	Pilotanlage spezifische Polymerzugaben Entwässerung Ziel-pH-Wert 3 bis 5	64
Tabelle 3.13:	Pilotanlage Bandbreite spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahr 2012	66
Tabelle 3.14:	Stöchiometrische Verhältnisreihe Zitronensäure zu Metallkonzentrationen	67
Tabelle 3.15:	Stöchiometrische Verhältnisreihe prozentuale Abnahmen Eisen und Calcium	68
Tabelle 3.16:	Pilotanlage spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahre 2013 bis 2015	68
Tabelle 3.17:	Stöchiometrische Verhältnisse Abnahme Phosphat-Phosphor zu Ammonium-Stickstoff	69
Tabelle 3.18:	Pilotanlage spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahre 2012 bis 2015	70
Tabelle 3.19:	Musterrechnung zur spezifischen Zitronensäuredosierung	71
Tabelle 3.20:	Bandbreite Fällungsraten stöchiometrische Verhältnisse Magnesium zu Phosphat	72

Tabelle 3.21:	Pilotanlage spezifische Magnesiumoxidzugabe Betriebsjahre 2012 bis 2015	73
Tabelle 3.22:	Musterrechnung zur spezifischen Magnesiumoxidzugabe	73
Tabelle 3.23:	Fällungsraten nach Medium zur P-Fällung sowie Verfahrensweise der Neutralisation Betriebsjahre 2012 bis 2015	75
Tabelle 3.24:	Pilotanlage spezifische Natronlaugenverbräuche Betriebsjahre 2012 bis 2015	79
Tabelle 3.25:	Pilotanlage Rückgewinnungsraten Betriebsjahre 2012 bis 2015	83
Tabelle 3.26:	Pilotanlage spezifische Produkterträge Phosphor Betriebsjahre 2012 bis 2015	84
Tabelle 3.27:	Pilotanlage spezifische Produkterträge Phosphorpentoxid Betriebsjahre 2012 bis 2015	84
Tabelle 3.28:	Pilotanlage spezifische Produkterträge MAP(hexahydrat) Betriebsjahre 2012 bis 2015	84
Tabelle 3.29:	Rücklöserate Verfahrensschritt P-Rücklösung	90
Tabelle 3.30:	Reduzierung des Phosphorgehalts unbehandelter Faulschlamm bezogen auf Trockenmasse durch P-Rücklösung und Entwässerung	90
Tabelle 3.31:	Fällungsrate und stöchiometrisches Abnahmeverhältnis der Neutralisation im Verfahrensschritt P-Fällung	92
Tabelle 3.32:	Phosphorbilanz, Aufteilung nach Verfahrensschritten	93
Tabelle 3.33:	Spezifische Produkterträge	93
Tabelle 3.34:	Schwermetallkonzentrationen und prozentuale Anteile im unbehandelten Faulschlamm bzw. Filtrat	94
Tabelle 3.35:	P-Rezyklat aus Chargendurchlauf	94
Tabelle 4.1:	Konzentrationen von Metallen und PO <sub>4</sub> -P, sowie Betriebsmittelverbräuche für das Permeat nach Ultrafiltration (Musterrechnung)	96
Tabelle 4.2:	Spezifische Betriebsmittelkosten der P-Fällung nach dem Stuttgarter Verfahren	97
Tabelle 4.3:	Stromverbrauch der P-Fällung	98
Tabelle 4.4:	Stromverbrauch und Stromkosten der Ultrafiltration	99
Tabelle 4.5:	Betriebsmittelkosten für das erweiterte Stuttgarter Verfahren (nach Musterrechnung)	100
Tabelle 4.6:	Produktkosten kommerzieller mineralischer Dünger (UBA, 2015; ergänzt: Ebert, 2014)	101
Tabelle 5.1:	Grenzwerte für Schadstoffe nach DüMV	107
Tabelle 5.2:	Verbesserte Nährstoffzusammensetzung durch Vorreinigung des Filtrats	111
Tabelle 5.3:	Nährstoffzusammensetzung von MAP-Rezyklaten verschiedener Rückgewinnungsverfahren	112

Tabelle 5.4:	Löslichkeit ausgewählter MAP-Recyclate im Vergleich zu ausgesuchten kommerziellen Düngemitteln (LfU Bayern, 2015)	113
Tabelle 5.5:	Schwermetallgehalt im MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren	115
Tabelle 5.6:	Schwermetallgehalt verschiedener MAP-Rezyklate im Vergleich zu kommerziellen Düngern (LfU Bayern, 2015)	117
Tabelle 5.7:	Organische Schadstoffe im MAP-Rezyklat aus dem Stuttgarter Verfahren (Probe 2012) und dem AirPrex-Verfahren (LfU Bayern, 2015).	119
Tabelle 5.8:	Vorkommen, Verwendung und Name der organischen Verbindungen	120
Tabelle 5.9:	Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Faulschlamm (flüssige Phase)	122
Tabelle 5.10:	Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Filtrat	122
Tabelle 5.11:	Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Rücklauf	123
Tabelle 5.12:	Gehalte an organischen Spurenstoffen im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf in Prozent (Monea, 2013)	125
Tabelle 5.13:	Mögliche Konzentrationen an organische Spurenstoffe im P-Rezyklat	126
Tabelle 5.14:	Mögliche Gehalte der untersuchten organischen Spurenstoffe im P-Rezyklat in Prozent (bezogen auf die Mittelwerte)	127
Tabelle 5.15:	Versuchsansatz der Gefäß-Pflanzversuche an der TU München (LfU Bayern, 2015)	127
Tabelle 5.16:	Trockenmasse-Erträge im Gefäßversuch mit MAP-Rezyklaten (LfU Bayern, 2015)	128
Tabelle 5.17:	Netto-P-Aufnahme im Gefäßversuch mit MAP-Recyclaten (LfU Bayern, 2015)	129
Tabelle 5.18:	Grenzwerte für Schwermetalle nach den geplanten Vorgaben einer europäischen Düngemittelverordnung im Vergleich zur geltenden deutschen DüMV	132
Tabelle 5.19:	Gewichtung der Akzeptanzkriterien nach AHP-Methode (Jedelhauser et al., 2015)	137

# 1 Einleitung

Ohne Phosphor kann auf der Erde kein Leben existieren. Phosphor in Form von Phosphaten ist ein essentieller Nährstoff, da er eine zentrale Rolle beim Aufbau und bei der Funktion von Organismen spielt, z. B. als Zell- und DNA-Baustein oder als Bestandteil des Adenosintriphosphats (ATP). Phosphor ist durch keinen anderen Stoff substituierbar.

Oft wird Phosphor als „endliche Ressource“ bezeichnet. Natürlich geht kein Stoff auf der Erde „verloren“, so auch nicht Phosphor, der wie nahezu alle Stoffe einem natürlichen oder anthropogen geprägten Kreislauf unterliegt. „Endlichkeit“ in diesem Kontext bedeutet, dass - zumindest nach dem derzeitigen Handeln - für den Menschen die primären Phosphorressourcen in Form von Lagerstätten nur über einen zeitlich begrenzten Zeitraum gut zugänglich bzw. verfügbar sein werden.

Derzeit wird Phosphor nahezu ausschließlich durch Ausbeutung der vorhandenen, geogenen Lagerstätten (Rohphosphaterz-Minen) gewonnen. Dies reduziert stetig den Bestand der verfügbaren - und vor allem wirtschaftlich gewinnbaren - primären Ressourcen.

Die Nutzbarkeit der Rohphosphaterze wird stark durch die Qualität der Phosphaterze bestimmt und u. U. dadurch zukünftig auch begrenzt werden. Teilweise sind stark erhöhte Gehalte an Uran und Cadmium sowie anderen Schwermetallen vorhanden, die auch in Produkten, wie z. B. Phosphorsäure oder Düngemitteln, enthalten sein können.

Aus den aktuellen Daten des U.S. Geological Survey lässt sich schließen, dass über 80 % der weltweit Rohphosphaterz-Reserven in Marokko, Algerien, Syrien, China, im Irak und in der Westsahara liegen und sich somit in der Hand sehr weniger Staaten befinden. Alleine in Marokko und der Westsahara existieren nach derzeitigem Kenntnisstand über 50 Milliarden Tonnen Rohphosphaterz-Reserven und über 70% der globalen Reserven (U.S. Geological Survey, 2016).

Die Phosphorrückgewinnung, aber auch die Schaffung geschlossener Phosphorkreisläufe, wird zukünftig aus umwelt- und ressourcenbezogenen Gründen von zentraler Bedeutung sein. Der Phosphorrückgewinnung bzw. der Herstellung von Sekundärphosphatprodukten können unterschiedliche Motivationen zugrunde liegen. In der Regel sind mehrere der im Folgenden erläuterten Beweggründe gleichzeitig zutreffend.

## **Schonung der natürlichen Lagerstätten**

Generell sind die heutigen Generationen verpflichtet, mit den vorhandenen Ressourcen so umzugehen, dass diese auch zukünftigen Generationen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Das nachhaltige Wirtschaften mit den Primärphosphaten der vorhandenen Lagerstätten stellt somit eine Grundaufgabe dar.

## **Weltweit steigender Phosphorbedarf**

Der weltweite Bedarf an Rohphosphat hat sich in den letzten Jahren vervielfacht und wird vermutlich bis 2019 um weitere 2,5 % pro Jahr ansteigen (USGS, 2016). Ursachen hierfür sind der steigende Bedarf im asiatischen und südamerikanischen Raum, der wachsende Konsum von Fleisch und Milch und der vermehrte Düngerbedarf, auch für den Anbau von „Energiepflanzen“. Letztgenannte Ursache ist im Übrigen ein Beispiel dafür, wie die vermeintlich nachhaltige Energieerzeugung mittels nachwachsender Rohstoffe zu einer nicht nachhaltigen Bewirtschaftung anderer Primärressourcen führen kann.

## **Wirtschaftliche und handelspolitische Unabhängigkeit**

Die Reserven befinden sich in der Hand sehr weniger, teilweise politisch instabiler Staaten. Dadurch ist eine starke wirtschaftliche und handelspolitische Abhängigkeit von diesen Staaten gegeben, die unter Umständen zu Engpässen in der Phosphorversorgung und Konflikten führen kann. Mit der Nutzung alternativer Phosphorquellen aus der Rückgewinnung kann in gewissem Rahmen eine Autarkie hinsichtlich des Phosphatimports geschaffen werden.

## **Vermeidung von Umweltschäden**

Seit jeher wird Klärschlamm als Phosphorquelle in der Landwirtschaft genutzt. Damit wird bereits eine sekundäre Phosphorquelle genutzt, und es findet prinzipiell ein Phosphorrecycling statt. Jedoch ist die direkte landwirtschaftliche Klärschlammausbringung umstritten, da der Klärschlamm eine Senke für die im Abwasser enthaltenen organischen und anorganischen Schadstoffe ist. Die Bundesländer Baden-Württemberg, Bayern und Nordrhein-Westfalen verfolgen daher aus Vorsorgegründen den Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung. Ebenso unsere Nachbarstaaten Schweiz, Niederlande, Dänemark und teilweise Österreich. Begründungen für den vorsorgeorientierten Ausstieg sind die Schadstoffrisiko-Minimierung für Böden und Gewässer sowie positive Klimaschutzeffekte durch die Vermeidung der Freisetzung von Methan, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O.

Neben der konstanten Reduzierung des Lagerstätteninventars führen die derzeitigen Erzabbau und Erzaufbereitungsmethoden zu Folgeschäden an der Umwelt.

Weiterhin können aufgrund der sich verschlechternden Rohphosphaterz-Qualität und infolgedessen über den Pfad des mineralischen Phosphatdüngers Schwermetalle wie Uran und Cadmium in den Boden und damit potenziell auch in das Grundwasser gelangen. Das birgt mittel- bis langfristig auch die Gefahr der Verunreinigung von Böden und Gewässern mit diesen Spurenelementen. Eindeutige Hinweise auf die schleichende Anreicherung von Uran in Oberböden als Folge der Phosphatdüngung auf landwirtschaftlich genutzten Flächen identifizierten Utermann & Fuchs (2008), vgl. auch (UBA, 2012).

Darüber hinaus haben Untersuchungen (Römer et al., 2003) gezeigt, dass der im Klärschlamm enthaltene Phosphor teilweise schlecht pflanzenverfügbar ist; eine konstant

gute Düngewirkung ist daher umstritten. In Baden-Württemberg wurden von den im Jahre 2015 insgesamt zur Entsorgung anfallenden 236.000 Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) nur noch ca. 4 % in der Landwirtschaft bzw. im Landschaftsbau verwertet (Umweltministerium Baden-Württemberg, 2016).

### **Vermeidung betrieblicher Probleme auf Kläranlagen**

Vor allem Kläranlagen, die nach dem Bio-P-Prinzip zur Phosphorelimination arbeiten, haben mit phosphathaltigen Inkrustationen (hauptsächlich Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)) in den Schlammentwässerungsaggregaten und Rohrleitungen zu kämpfen. Mit geeigneten Verfahren zur gezielten Ausfällung des MAP können solche Inkrustationen in der Schlammbehandlung vermieden werden. Neben der Beseitigung der betrieblichen Probleme kann gleichzeitig Phosphor zurückgewonnen werden.

Vor dem Hintergrund begrenzter Phosphatlagerstätten bei gleichzeitig steigendem Nahrungsmittelbedarf für die stetig wachsende Weltbevölkerung steht die Notwendigkeit der Phosphorrückgewinnung als technologische Maßnahme außer Frage. Nichtsdestotrotz stellt Technologiefortschritt nur eine Säule zur Sicherung der Ernährung der wachsenden Weltbevölkerung dar. Nur durch eine Verhaltensänderung jedes Einzelnen – vornehmlich in den Industrieländern – im Umgang mit Ressourcen und Energie kann eine ausreichende Lebensgrundlage bzw. globaler Frieden für die Gesamtheit der Weltbevölkerung geschaffen werden.

Bei der Phosphorrückgewinnung nimmt Baden-Württemberg deutschlandweit eine Vorreiterrolle ein. Die Phosphorversorgung für Baden-Württemberg soll langfristig ökologisch und wirtschaftlich verträglich sichergestellt werden, indem Phosphorimporte zumindest teilweise durch rückgewonnenen Phosphor ersetzt werden.

Um die Phosphorrückgewinnung voranzutreiben, konzentrierten sich die technologischen und politischen Aktivitäten im letzten Jahrzehnt im Wesentlichen auf drei Arbeitsschwerpunkte:

- Entwicklung, Erprobung und Bewertung geeigneter Rückgewinnungsverfahren zur Formulierung von Bewertungsmaßstäben und Festlegung geeigneter Rückgewinnungsziele.
- Klärung der landestypischen Rahmenbedingungen zur Phosphorrückgewinnung als Grundlagen für die Entwicklung einer bundesweiten Phosphor-Strategie.
- Förderung von anwendungsreifen und wirtschaftlichen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche zur Verbreitung der Phosphorrückgewinnung.

## Rahmenbedingungen Baden-Württemberg

Das Land Baden-Württemberg hat im Oktober 2012 seine Phosphorstrategie auf der Basis folgender Überlegungen formuliert ([www.um.baden-wuerttemberg.de](http://www.um.baden-wuerttemberg.de), 2012):

- In Baden-Württemberg werden etwa 90 % des importierten Phosphors als phosphathaltiges Düngemittel in der Land- und Forstwirtschaft, sowie im Gartenbau eingesetzt. Laut Schätzungen des Umweltbundesamtes liegt der weitere Phosphorbedarf für Futtermittel bei ca. 5 %, so dass theoretisch weitere 5 % für alle anderen Industriebereiche (Waschmittel, Lebensmittelzusatzstoffe, Korrosions- und Flammschutzmittel, Pestizide, militärische Nutzungen) verbleiben (Phosphorstrategie Baden-Württemberg, 2012).
- Bei Betrachtung der organischen Siedlungsabfälle als Sekundärrohstoffquelle für Phosphor liegt das weitaus größte Potential beim Klärschlamm (Fricke & Bidlingmaier, 2003).
- Klärschlamm enthält eine Vielzahl organischer Schadstoffe, deren Untersuchung nach der derzeitigen Klärschlammverordnung nur teilweise gefordert wird und die sich in Böden und Grundwasser anreichern können. Deshalb rät das UM Baden-Württemberg bereits seit über 10 Jahren aus Vorsorgegründen von einer landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm als Dünger ab und favorisiert die thermische Verwertung.
- Die thermische Klärschlammverwertung in Baden-Württemberg lag 2012 knapp über 90 % (Destatis, 2014) und erfolgt innerhalb des Landes in 3 Klärschlamm-(KS)-Monoverbrennungsanlagen, 2 KS-Vergasungsanlagen und 1 Papierfabrik. Darüber hinaus werden Klärschlämme in Kohlekraftwerken und Zementwerken in und außerhalb Baden-Württembergs mitverbrannt.

## Phosphorstrategie Baden-Württemberg

- Aufgrund des höheren Potentials wird eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und/oder Klärschlammasche angestrebt. Dabei sollen beide Ansätze gleichwertig behandelt werden.
- Die gewonnenen Rezyklate sollen entweder direkt als Sekundärrohstoffdünger oder als Rohstoffe für die Phosphatindustrie nutzbar sein. Mit dem Ziel einer Verwendung als Düngemittel sollen nur solche Verfahren zur Anwendung kommen, die qualitativ hochwertig sind (Schadstoffgrenzwerte, Ertragswirkung, Pflanzenverfügbarkeit, technische Aufbereitung).
- Die Verbrennungsquote für Klärschlamm soll weiter gesteigert werden (bis 2015 auf 95 %). Dies beinhaltet auch eine Ausweitung der Monoverbrennungskapazitäten.
- Die Suche und Erschließung weiterer sekundärer Phosphorquellen soll fortgesetzt werden.

Um zu einer besseren Datengrundlage zu kommen, sollen mit finanzieller Hilfe des Landes Pilotanlagen entstehen, die wertvolle Hinweise zu realistischen Rückgewinnungsraten, Verfahrenskosten und Qualität der Rezyklate liefern.

Auf dieser Basis sollen langfristig geltende Phosphorrückgewinnungsziele formuliert und die Rückgewinnungsraten schrittweise angehoben werden.

Im Bereich der P-Rückgewinnung aus Klärschlamm fördert das Umweltministerium Baden-Württemberg seit 2010 den Bau und Betrieb einer großtechnischen Pilotanlage zur Phosphorrückgewinnung nach dem „Stuttgarter Verfahren“ auf der Kläranlage Offenburg.

#### **Pilotanlage AZV „Raum Offenburg“**

Der Zweck der Pilotanlage in Offenburg besteht darin, die Erfahrungen aus der halbtechnischen Anlage der Universität Stuttgart zu übertragen und einen stabilen Betrieb herzustellen. Dieses Ziel war nach anfänglichen Schwierigkeiten und verschiedenen Betriebsänderungen 2013 erreicht, so dass man sich im Weiteren auf die Optimierung der einzelnen Prozessschritte bzw. des Gesamtprozesses konzentrieren konnte.

Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den durchgeführten Optimierungsarbeiten sind Gegenstand des vorliegenden Berichtes.

## 2 Konzeption der großtechnischen P-Rückgewinnungsanlage auf der KA Offenburg

### 2.1 Das „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung

Das „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung verwendet als Ausgangsmatrix anaerob stabilisierten Faulschlamm. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, dass kommunaler Klärschlamm von Kläranlagen mit simultaner Phosphorelimination verwendet werden kann und keine Verfahrensumstellungen seitens der Abwassereinigung erforderlich sind (z. B. die Umstellung auf Betrieb mit vermehrter biologischer Phosphorelimination (Bio-P-Betrieb)).

Ziel des Verfahrens ist es, Phosphor aus dem Faulschlamm zurück zu gewinnen und ihn anschließend in eine schadstoffarme und gut pflanzenverfügbare Form zu überführen. Das Zielprodukt dabei ist Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP; mineralogische Bezeichnung: Struvit), wobei es in Konkurrenz- bzw. Nebenreaktionen während des Verfahrens zur Bildung von weiteren, nutzbaren Phosphor-Rezyklaten kommen kann.

### 2.2 Von der halbtechnischen Versuchsanlage zur großtechnischen Pilotanlage

Das Stuttgarter Verfahren wurde in den Jahren 2003 und 2004 am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (ISWA) in Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro iat-Ingenieurberatung GmbH entwickelt und zunächst im Labormaßstab erprobt (DBU-Abschlussbericht-AZ-21042.pdf; 2006; Weideler et al., 2005 und 2007).

Aufbauend auf den Laborerfahrungen wurde anschließend eine halbtechnische Versuchsanlage (Reaktorvolumen ca. 1 m<sup>3</sup>) auf dem Gelände des ISWA betrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Verfahren auch im halbtechnischen Maßstab stabil betrieben werden kann (Weideler et al., 2008).



Abbildung 2.1: Halbtechnische Versuchsanlage auf dem Gelände des ISWA

Die großtechnische Umsetzung des Verfahrens erfolgte im Anschluss daran auf der Verbandskläranlage des Abwasserzweckverbands „Raum Offenburg“ (AZV Offenburg). Die Ausbaugröße der Kläranlage beträgt ca. 200.000 EW, wobei derzeit ca. 160.000 EW angeschlossen sind.

Die großtechnische Pilotanlage wurde so dimensioniert, dass ein in etwa 5.000 bis 10.000 EW entsprechender Teilstrom des Faulschlammes behandelt werden kann. Zur Phosphorelimination auf der Kläranlage werden vornehmlich Eisensalze und in den Wintermonaten zusätzlich Aluminiumsalze als Fällmittel verwendet.

Am 18. November 2011 erfolgte die offizielle Einweihung und Inbetriebnahme der Anlage durch den amtierenden Umweltminister des Landes Baden-Württemberg Franz Untersteller. Im anschließenden Versuchsbetrieb wurde das Verfahren von 2012 bis 2016 untersucht und optimiert.

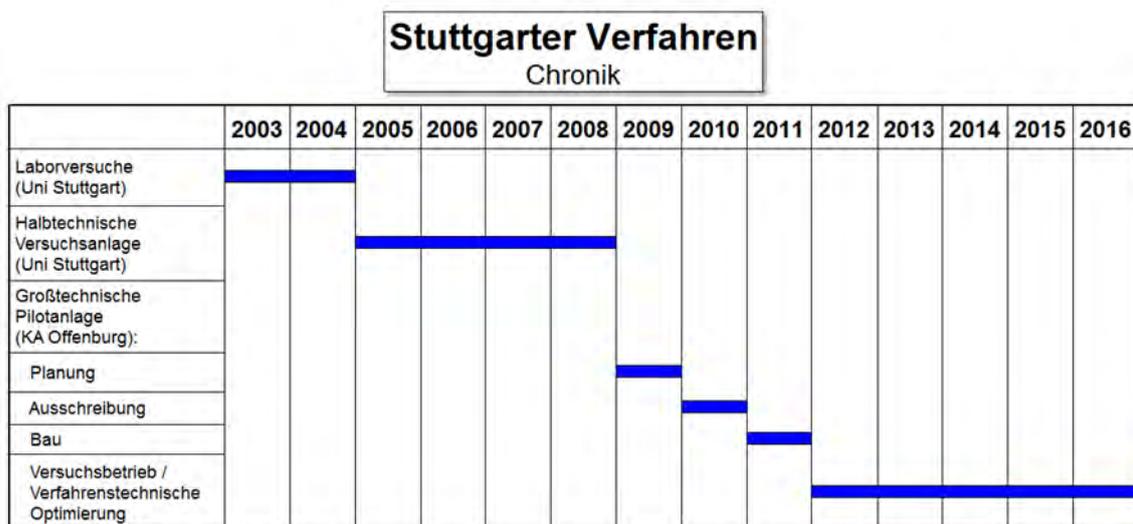


Abbildung 2.2: Entwicklung des „Stuttgarter Verfahrens“ (Chronik)

## 2.3 Grundlegende Verfahrensweise des Stuttgarter Verfahrens

Das Verfahren gliedert sich in folgende Hauptschritte:

- Ansäuern des Faulschlammes
- Fest-/Flüssig-Trennung des angesäuerten Faulschlammes
- Gewinnung eines sauren Faulschlammfiltrats
- Metallkomplexierung
- Zugabe einer Magnesiumquelle
- pH-Wert-Anhebung
- Abtrennung des Zielprodukts

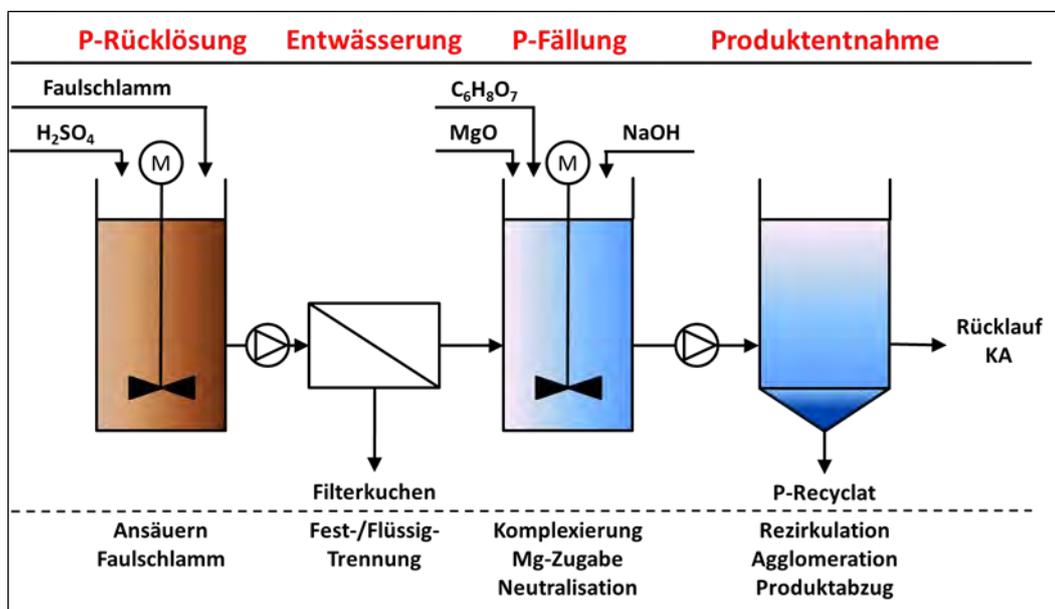


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des „Stuttgarter Verfahrens“ zur Phosphorrückgewinnung

### Schritt 1: Rücklösung

Im ersten Verfahrensschritt wird der Faulschlamm durch die Zugabe von Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) angesäuert und der pH-Wert damit abgesenkt. Im Faulschlamm enthaltenes Phosphat, das durch die Phosphorelimination auf der Kläranlage hauptsächlich physikochemisch gebunden als Metallphosphat vorliegt, wird durch die pH-Wert-Verschiebung in den sauren Bereich wieder in Lösung gebracht.

In der Chemie spricht man von einer schwefelsauren Hydrolyse. Im Folgenden wird dieser Verfahrensschritt jedoch nach seiner Aufgabe im Verfahren als „Rücklösung“ bezeichnet.

## Schritt 2: Entwässerung

Als nächster Verfahrensschritt wird eine Fest-/Flüssig-Trennung des angesäuerten Faulschlammes durchgeführt. Als Ergebnis erhält man

- ein phosphatangereichertes Faulschlammfiltrat sowie
- einen phosphatabgereicherten Faulschlammfilterkuchen.

Das Filtrat ist die weitere Ausgangsbasis für die nächsten Verfahrensschritte. Der Filterkuchen wird der thermischen Verwertung zugeführt.

Der Verfahrensschritt der Fest-/Flüssig-Trennung wird im Weiteren als „Entwässerung“ bezeichnet.

## Schritt 3: Komplexierung (Teilschritt 1 der Fällung)

Während der Rücklösung dissoziieren die Metallphosphate im Faulschlamm, so dass sich im Filtrat nicht nur Phosphat-Ionen befinden sondern auch Metall-Ionen. Um in einem späteren Verfahrensschritt, in dem der pH-Wert wieder angehoben werden muss, eine erneute ungewollte Ausfällung der Metall- und Phosphat-Ionen als Metallphosphate zu verhindern, wird dem Filtrat Zitronensäurelösung zugegeben.

Die Zitronensäure komplexiert die vorhandenen Metall-Ionen und hindert sie somit daran, wieder Bindungen einzugehen.

Dieser Verfahrensschritt ist Teil der eigentlichen Fällungsreaktion und wird im Folgenden als „Komplexierung“ bezeichnet.

## Schritt 4: Magnesium-Zugabe (Teilschritt 2 der Fällung)

Für eine stöchiometrische Bildung von MAP sind im Filtrat neben den rückgelösten Phosphat-Ionen bereits ausreichend Ammonium-Ionen vorhanden. Es herrscht jedoch ein Mangel an Magnesium-Ionen. Deswegen wird dem Filtrat in einem weiteren Verfahrensschritt als Magnesiumquelle Magnesiumoxid zu dosiert. Die Zugabe des Magnesiumoxids erfolgt noch im sauren Zustand des Filtrats, um eine gute Löslichkeit des Magnesiumpulvers zu erzielen.

Im Weiteren wird dieser 2. Teilschritt der Fällung als „Magnesium-Zugabe“ bezeichnet.

## Schritt 5: Neutralisation (Teilschritt 3 der Fällung)

Außer einer bestimmten Konzentration von Magnesium-, Ammonium- und Phosphat-Ionen im Filtrat ist ein pH-Wert im leicht alkalischen Milieu notwendig, damit es zur Bildung von MAP kommt. Die pH-Wert-Anhebung des komplexierten und mit Magnesium angereicherten Filtrats erfolgt durch die Zugabe von Natronlauge (NaOH) bis in einen alkalischen Bereich um pH 8.

Während der Anhebung des pH-Wertes kommt es zur Bildung (Kristallisation) bzw. Ausfällung von MAP: Die Kristallisation beginnt bereits ab einem pH-Wert von 7. Zunächst bilden sich kleinste Kristallkeime, die zu größeren Kristallen heranwachsen. Die

herangewachsenen Kristalle agglomerieren wiederum zu noch größeren Kristallen, die sich gut absetzen.

Neben der gewünschten MAP-Fällung kann es bei einer nicht ausreichenden Komplexierung bzw. durch die Anwesenheit von Stör-Ionen zu unterschiedlichen Konkurrenz- und Nebenreaktionen kommen, die zur Bildung von verschiedenen Phosphorrezyklaten führen (z. B. Eisen- oder Calciumphosphate).

Die pH-Wert-Anhebung als Starter für die eigentliche MAP-Fällung wird im Folgenden als „Neutralisation“ bezeichnet.

### **Schritt 6: Produktentnahme**

Das neutralisierte Filtrat wird in ein Absetzbecken überführt und dort zur weiteren Kristallreife rezirkuliert. Nach einer angemessenen Kristallisationszeit wird das Fällprodukt aus dem Absetzbehälter abgezogen. Der dünnflüssige Schlamm wird entwässert und an der Luft getrocknet. Als MAP-Produkt (Rezyklat) entsteht ein graues, sandiges Pulver.

## **2.4 Bau der großtechnischen Pilotanlage**

### **2.4.1 Gebäude**

Auf dem Gelände des AZV konnte bis 2000 der entwässerte Klärschlamm des nördlichen Ortenaukreises in einer Klärschlamm-trocknungsanlage der Firma Sulzer Escher Wyss getrocknet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde die Trocknung stillgelegt.

Später wurden die Trocknungsanlage und sämtliche Installationen ausgebaut, so dass das leerstehende Gebäude für die Einrichtung der Pilotanlage bereits zur Verfügung stand.

Das Trocknungsgebäude besteht aus dem Maschinenhaus, dem Anbau sowie weiteren einstöckigen Betriebsräumen.



Abbildung 2.4: Ehemaliges Trocknungsgebäude zur Unterbringung der MAP-Pilotanlage mit Anbau für die Kammerfilterpresse und außenstehendem Lagertank für Schwefelsäure

## 2.4.2 Auslegung und Konzeption der Pilotanlage

Der Planung für den Betrieb der Anlage sah vor, im Rahmen der üblichen Arbeitszeiten eines Tages zwischen 7:00 und 16:00 zwei Chargen zu behandeln. Je Charge wurde die Behandlung von 10 bis 12 m<sup>3</sup> Faulschlamm vorgesehen.

Um die Anlage im Pilotbetrieb zu optimieren, musste sie möglichst flexibel zum Beispiel hinsichtlich der Förder- und Dosiermengen ausgelegt werden. Auch ein Wechsel in den verwendeten Produkten sollte im Bedarfsfall möglich sein.

### Lagerbehälter / Dosierung

Für die flüssigen Verbrauchsmittel Schwefelsäure, Natronlauge und Zitronensäure wurden doppelwandige, Leckage überwachte Lagertanks mit jeweils 20 m<sup>3</sup> installiert. Die Größe der Lagertanks ergab sich dabei aus der Menge einer Tankzugfüllung von ca. 25 t.

Als Magnesiumquelle standen Magnesiumchlorid (MgCl<sub>2</sub>) als Flüssigprodukt und Magnesiumoxid (MgO) als Feststoff zur Diskussion. Da der Verbrauch an Magnesiumoxid geringer ist, fiel die Entscheidung zugunsten des Trockenproduktes aus.

### Beschickung der Pilot-Anlage

Die Beschickung der MAP-Anlage bzw. des ersten Chargenbehälters (Reaktor 1) erfolgt direkt aus der Umwälzleitung der beiden Faultürme. Die Druckleitung aus HDPE wurde neu verlegt und bis in das Maschinenhaus der Trocknung geführt.

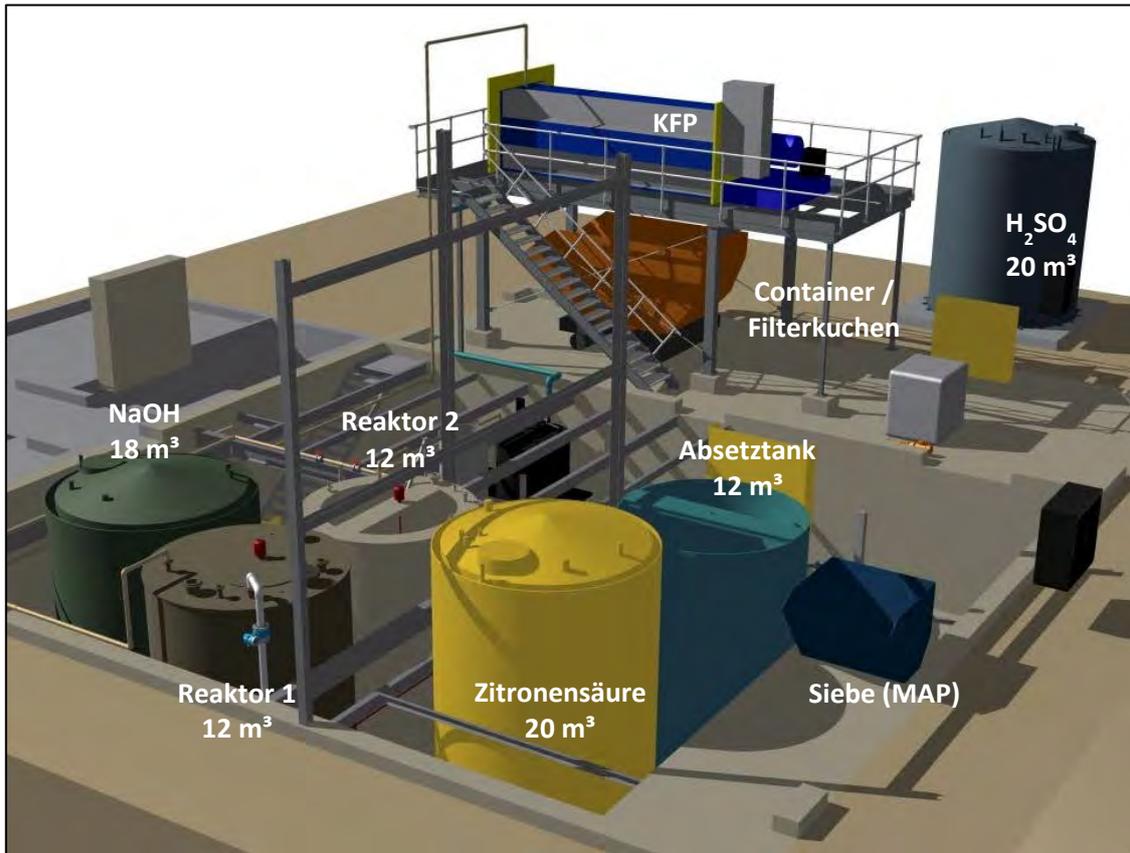


Abbildung 2.5: Ansicht der großtechnischen Pilotanlage (ohne Gebäudegrenzen)

### 2.4.3 Aufstellungsplan

Die Anlage besteht aus zwei Reaktoren 1 und 2, einem Absetzbecken und einer Kammerfilterpresse sowie aus Vorratsbehältern und Dosiereinrichtungen für die Betriebsmittel. Der Betrieb der Anlage erfolgt chargenweise.

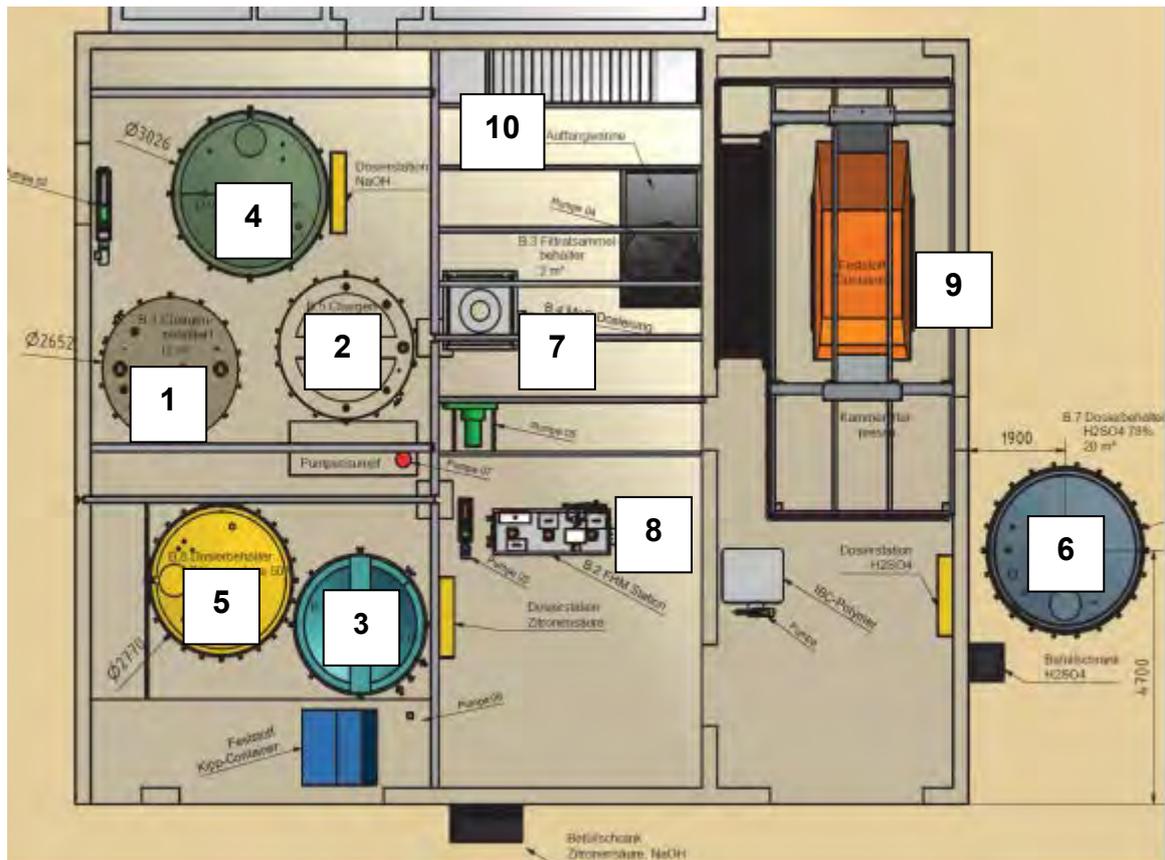


Abbildung 2.6: Aufstellungsplan der Pilotanlage im ehemaligen Trocknungsgebäude

Die Reaktoren 1 [1] und 2 [2] und das Absetzbecken [3] (Füllvolumen jeweils  $12 \text{ m}^3$ ) sowie die Vorratsbehälter für Natronlauge [4] (Füllvolumen  $18 \text{ m}^3$ ) und Zitronensäure [5] (Füllvolumen  $20 \text{ m}^3$ ) sind zentral über zwei Etagen im Gebäude aufgestellt.

Der Vorratsbehälter für Schwefelsäure [6] (Füllvolumen  $20 \text{ m}^3$ ) ist außerhalb, neben dem Gebäude aufgestellt.

Die Magnesiumoxiddosierung [7] sowie die Polymeraufbereitungsstation [8] sind im Untergeschoss des Gebäudes untergebracht.

Die Kammerfilterpresse [9] und die Anlagensteuerung [10] sind in zwei Anbauten des Gebäudes installiert. Die Kammerfilterpresse ist auf höherer Ebene aufgestellt, sodass der saure Filterkuchen direkt in einen darunter stehenden Container abgeworfen werden kann.

### Reaktor 1 / Rücklösung

In Reaktor 1 wird die Rücklösung durchgeführt: Die Beschickung des Behälters mit Faulschlamm aus der Umwälzleitung erfolgt unter ständigem Rühren und gleichzeitiger Dosierung von Schwefelsäure für die Hydrolyse. Da während dieser Phase mit einer starken Schaumentwicklung zu rechnen war, wurde ein Freibord von  $0,5 \text{ m}$  und eine klappbare Abdeckung sowie ein Schauglas vorgesehen.

Indem die Zugabe der Schwefelsäure zusammen mit einer großen Menge Faulschlamm erfolgt, lässt sich durch die damit verbundene Verdünnung die Schaumbildung minimieren.

Verfahrenstechnisch erforderliche Einbauten in Reaktor 1 sind:

- Rührwerk mit Schaumbrecher
- Füllstandsüberwachung
- pH-Messsonde zur Überwachung der Schwefelsäuredosierung
- Leitfähigkeitsmessung

Der Behälter wurde, wie die Lagertanks der Säuren und Lauge, doppelwandig und Leckage überwacht ausgeführt. Bei dem ablaufenden Prozess entsteht  $\text{CO}_2$ , das direkt am Entstehungsort abgezogen und nach draußen geleitet wird. Da Faulschlamm behandelt wird, muss die Behälterausrüstung in Ex-Schutz nach ATEX ausgeführt werden.

### **Kammerfilterpresse/ Entwässerung**

Nach Beendigung der Rücklösung erfolgt der Verfahrensschritt Fest-/Flüssig-Trennung mit vorheriger Faulschlammkonditionierung. Dabei wird der angesäuerte Faulschlamm in einer Druckleitung mit einer Polymer-/Wasserlösung vermischt und anschließend entwässert.

Der niedrige pH-Wert des zu entwässernden Schlammes stellt besondere Herausforderungen an Entwässerungsaggregat und Flockungshilfsmittel. Vorgesehen wurde eine Kammerfilterpresse (KFP) mit Kunststoffplatten.

Die Kammerfilterpresse wurde so ausgelegt, dass die Schlammmenge einer Charge mit einer Füllung der Kammerfilterpresse entwässert werden kann. Das Filterkuchenvolumen für eine Charge liegt zwischen 1,0 und 1,5 m<sup>3</sup>.



Abbildung 2.7: Kammerfilterpresse zur Gewinnung des P-angereicherten, sauren Filtrats

### Reaktor 2 / MAP-Fällung in 3 Teilschritten

In Reaktor 2 werden die Verfahrensschritte

- Komplexierung: Zugabe von Zitronensäure
- Magnesium-Zugabe: Zugabe MgO (trocken)
- Neutralisation des Filtrats: Zugabe NaOH

durchgeführt.

Über den Zeitraum der Dosierung wird der Behälter kontinuierlich umgewälzt. Zur gezielten Steuerung und Überwachung des Prozesses ist Reaktor 2 mit folgenden Einbauten ausgestattet:

- Rührwerk zur Umwälzung
- Füllstandsüberwachung
- pH-Messsonde zur Überwachung der Natronlaugedosierung
- Leitfähigkeitsmessung

Alle Verfahrensschritte sind durch eine Schaltzentrale (mit Steuerung bzw. Regelung über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS)) automatisiert. Die Informationen werden aus der Schaltzentrale auf das Prozessleitsystem (PLS) der Kläranlage übertragen.

Bei Bedarf, z.B. bei einer Betriebsstörung oder bei Servicearbeiten, können die einzelnen Programmabläufe manuell und unabhängig voneinander gestartet und gestoppt werden.

Sämtliche Aggregate der Anlage (z.B. Rührwerke oder Pumpen) können zusätzlich an Ort und Stelle manuell angesteuert werden.



Abbildung 2.8: Steuerschrank mit touch panel

Nach dem Erreichen des Ziel-pH-Wertes von ca. 8 und einer pH-Wert-Haltezeit, wird das Filtrat mit den darin ausgefallten Produkten (MAP/Phosphorrezyklate) in das Absetzbecken überführt.



Abbildung 2.9: Behälter für Fällung (Reaktor 2)

### Absetzbehälter / Produktabzug

In einem Absetzbehälter (Volumen ca. 12 m<sup>3</sup>) werden die gebildeten Kristalle schließlich abgeschieden, wobei die Abscheidungsrate von der Größe der Kristalle und der Aufenthaltszeit im Absetzbehälter abhängt.

Der Behälter wird als Durchlaufbehälter betrieben. Der Abzug des MAP erfolgt nach Bedarf. Um ein vorzeitiges Verkrusten der Trichterwand zu verhindern, wurde diese mit Streifen aus PVDF versehen.

Folgende Einbauten sind im Absetzbecken vorhanden:

- Krählwerk
- Füllstandsüberwachung

In letzten Verfahrensschritt wird das MAP-haltige Sediment abgezogen, entwässert und an der Luft getrocknet.

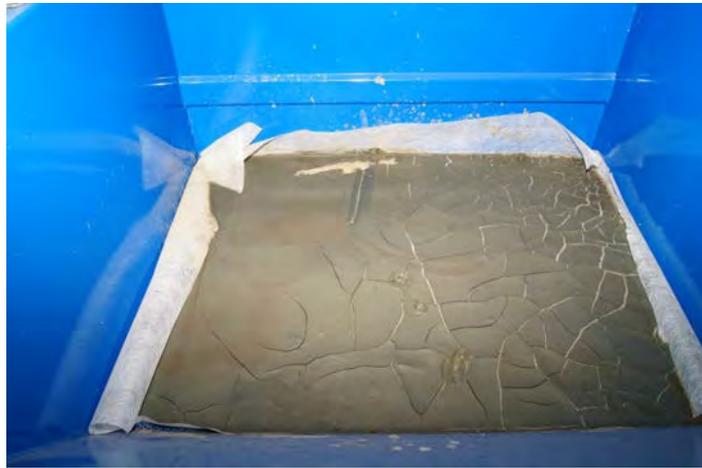


Abbildung 2.10: MAP-haltiger Schlamm - frisch und in verschiedenen Trocknungsstadien

#### **2.4.4 Anlagen- und Verfahrenstechnische Modifikationen (2012-2016)**

Mit der Pilotanlage in Offenburg wurde das Verfahren von 2012 bis 2016 in der großtechnischen Anwendung untersucht und optimiert.

Wie zu erwarten war, ergaben sich bei der Übertragung der Erfahrungen aus den Vorversuchen (Labor, halbtechnische Versuchsanlage) in den großtechnischen Maßstab sowohl anlagentechnische als auch verfahrenstechnische Probleme aus den unterschiedlichsten Gründen:

##### **1. Größe der Anlage:**

Durch die Teilstrombehandlung waren Aggregate aus dem Bereich der Klärschlammbehandlung mit ungewohnt kleiner Leistung (Kleinmengen) erforderlich.

##### **2. Säureaufschluss des Schlammes:**

Alle Aggregate müssen auch bei dauerhaft niedrigen pH-Werten zuverlässig und störungsfrei arbeiten. Hiervon besonders betroffen ist die Klärschlammkonditionierung und anschließende Klärschlammmentwässerung.

##### **3. Nutzung des bestehenden Trocknungsgebäudes:**

Durch den Einbau der Anlage in das bestehende Trocknungsgebäude war man nicht frei in der Wahl der Leitungsführung.

Mit dem Ziel einer weitergehenden Optimierung der Produktqualität und Betriebsmittelverbräuche ergaben sich darüber hinaus zusätzliche, verfahrenstechnisch bedeutsame Verbesserungen, die zu dem heutigen, erweiterten Stuttgarter Verfahren geführt haben (siehe Kapitel 3).

Eine Übersicht der zahlreichen, betriebstechnisch erforderlichen bzw. verfahrenstechnisch sinnvollen Optimierungsmaßnahmen gibt die folgende Tabelle.

Tabelle 2.1: Anlagen- und verfahrenstechnische Modifikationen im Zuge der Verfahrensoptimierung

	Anlagentechnik	Verfahrenstechnik	Mess-/Regeltechnik
Gebäude	Leitungsführung im bestehenden Gebäude z.T. sehr lang und viele Winkel		
Klärschlammwässerung	Exzentrerschneckenpumpe zur Beschickung von Reaktor 1 → Verzopfungen		
	Polymeraufbereitung – 25 l Gebinde → IBC-Container mit Rührwerk	Geeignetes Polymer – scherstabiler Schlamm  Polymeraufbereitung – Wasserdruck – Wasserzuführung  Dosierstellen Polymer → Flexibilisierung	– Volumenstromregelung → Pumpenleistung temperaturabhängig  – Signalübertragung des IDMs der FHM-Pumpe → Säureresistenz
		pH-Stabilität während der Entwässerung → Nachregelzeit pH	
Hydrolyse	pH-Messumformer und Sonde → Säureresistenz → Verzopfungen → 12 Messsonden wurden verbraucht!	gesteuerte Dosierung von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → Schaumbildung/Sensor Füllstandsmessung zu sensibel	pH-Messstelle → zu nah an der Dosierstelle von H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> → Verzopfungen
Komplexbildung	Ausgleichsbehälter der Zitronensäure-Dosierstation → größerer Ausgleichsbehälter in Eigenbau		Füllstandmessung Reaktor 1/2 → Anpassung der Signalübertragung
Mg		Löslichkeit MgO produktabhängig	
Produktentnahme		Produktentnahme zunächst aus einer Sammlung mehrere Chargen → nach jedem Chargendurchlauf aus Reaktor 2 mit Hilfe von → Filterkörben → halbtechn. KFP	
Produktqualität	Umnutzung Reaktor 2 für Sedimentationsversuche → Zusätzliche Verrohrung	Vorreinigung des Filtrats durch → Sedimentation (Reaktor 2) → Ultrafiltration	

## Chronik der Verfahrensoptimierung

Die weitere Entwicklung des Stuttgarter Verfahrens erfolgte mit unterschiedlichen Arbeitsschwerpunkten mittlerweile über einen Zeitraum von rund vier Jahren.

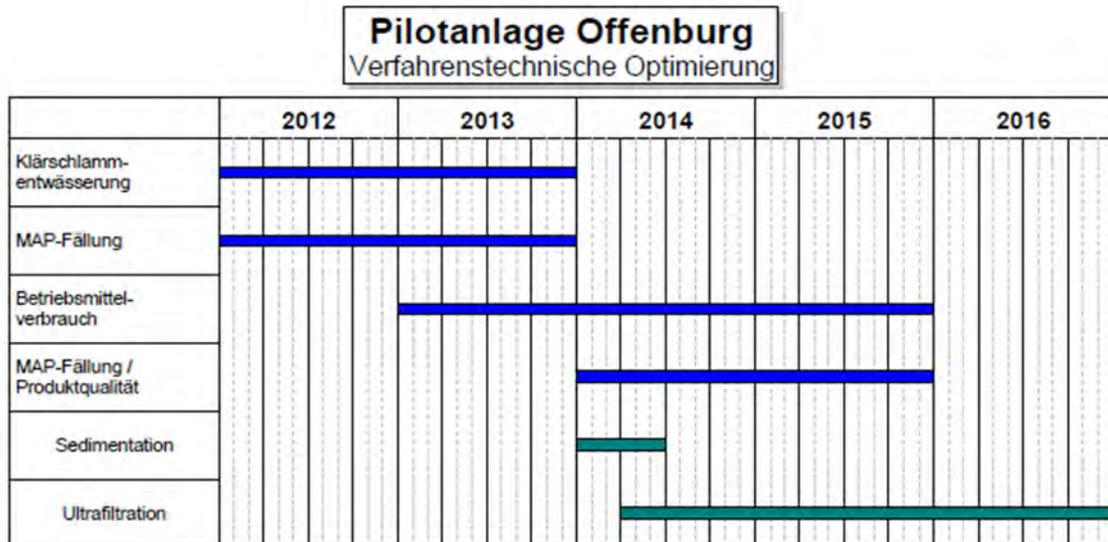


Abbildung 2.11: Arbeitsschwerpunkte zur Optimierung des Stuttgarter Verfahrens im Projektzeitraum von 2012 - 2016

Während der Fokus im Versuchsbetrieb zunächst auf der guten Entwässerung des stark angesäuerten Klärschlammes und der anschließenden Fällung lag, richtete sich das Augenmerk danach zunehmend auf die Senkung der Betriebsmittelverbräuche bei gleichzeitig verbesserter Produktgewinnung und -qualität. Vor diesem Hintergrund ergeben sich für die einzelnen Betriebsjahre unterschiedliche Verfahrensweisen mit entsprechend veränderten Produktqualitäten, die in diesem Kapitel ausführlich erläutert werden.

In den jeweiligen Betriebsjahren wurde das Stuttgarter Verfahren mit folgenden Modifikationen betrieben:

Tabelle 2.2: Verfahrensmodifikationen des Stuttgarter Verfahrens von 2012 – 2015

Betriebsjahr	P-Rücklösung	Polymer Aufbereitung	P-Fällung Medium	Produktentnahme Verfahrensweise	Produktentnahme Apparat
2012	pH 4	25-l-Gebinde	Filtrat KFP	Entnahme mehrerer Chargen	Entwässerungscontainer
2013	pH 4 bis 5	25-l-Gebinde	Filtrat AB	Chargenweise	Filterkörbe
2014	pH 3 bis 5	IBC / Rührwerk	Permeat UF	Chargenweise	Halbtechnische Kammerfilterpresse
2015	pH 4	IBC / Rührwerk	Permeat UF	Chargenweise	Halbtechnische Kammerfilterpresse

Anmerkung: Filtrat AB = Filtrat im Absetzbecken sedimentiert, Permeat UF = Permeat nach Ultrafiltration

### Vorreinigung des Filtrats durch Sedimentation

Im Anlagenbetrieb 2012 wurde als Medium zur P-Fällung das Filtrat aus der Kammerfilterpresse (Filtrat KFP) verwendet. Nach Beendigung des Verfahrensschritts P-Fällung wurde das Filtrat KFP mit dem enthaltenen Fällungsprodukt (P-Rezyklat) im Verdrängungsprinzip in das Absetzbecken überführt. Im Absetzbecken reicherten sich somit die Produkterträge von mehreren Chargendurchläufen an. Die Überlegung dabei war, durch eine kontinuierliche Rezirkulation im Absetzbecken die Produktkristalle in Kontakt miteinander zu bringen und dadurch eine Agglomeration bzw. ein Wachstum der Kristalle zu begünstigen. Es zeigten sich jedoch nach mehreren Tagen Ausfällungen von Eisen-Schwefel-Verbindungen im Absetzbecken. Dies führte zu schwarzen Partikeln im Absetzbecken und einem stechend riechenden schwefligen Geruch. Ein P-Rezyklat-Abzug aus dem Absetzbecken erfolgte in mehrtägigem Abstand. Das entnommene Produkt wurde zur Fest-/Flüssig-Trennung in einen Entwässerungscontainer geleitet; die zurückgebliebenen Feststoffe wurden anschließend in offenen Lagerbehältern getrocknet. Das noch nasse Produkt hatte eine ölige Konsistenz und einen schwefligen Geruch. Die Eisen-Schwefel-Partikel sowie organische Feststoffe verblockten die Siebfläche des Entwässerungscontainers sehr schnell, sodass die weitere Fest-/Flüssig-Trennung nur bedingt möglich war. Das Produkt trocknete nur sehr langsam (ca. ein bis zwei Wochen) in den Lagerbehältern trotz regelmäßigem Wenden und Durchhaken. Produktanalysen bestätigten hohe Konzentrationen an Eisen und Schwefel sowie einem hohen Organikanteil.

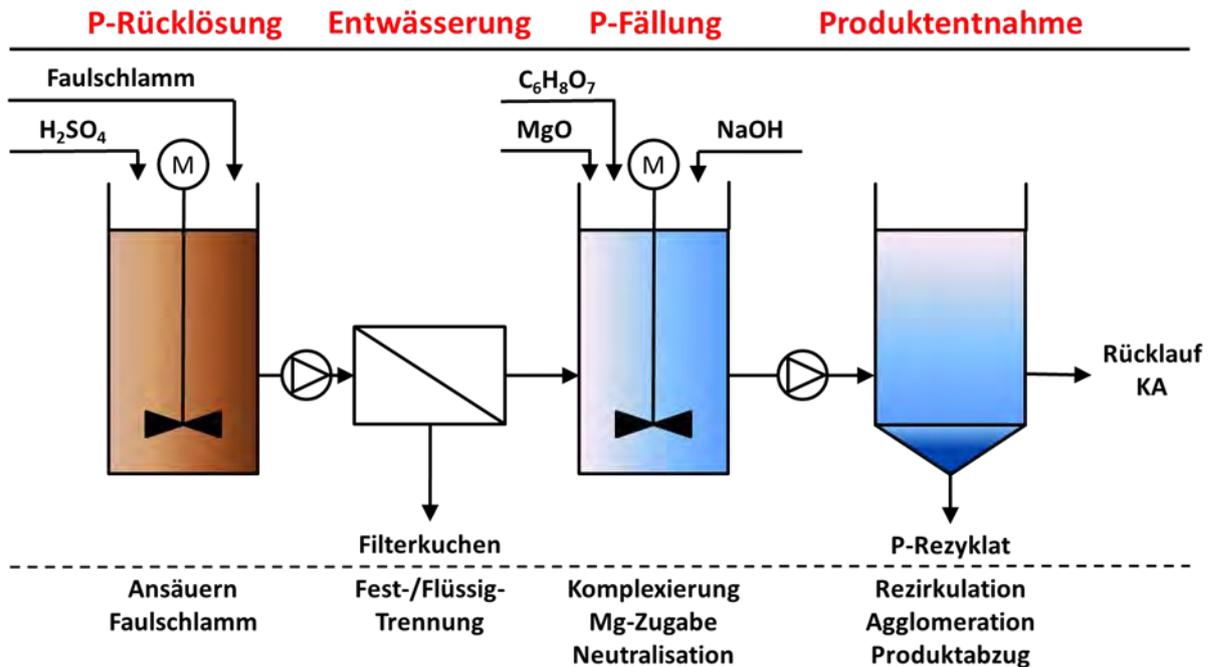


Abbildung 2.12: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2012

Eine wesentliche Verbesserung des gesamten Verfahrens wurde im Anlagenbetrieb 2013 durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt, die Vorreinigung des Filtrats aus der Kammerfilterpresse vor der MAP-Fällung, erzielt.

Die Erfahrungen und Erkenntnisse aus dem vorangegangenen Betriebsjahr 2012 erforderte eine Optimierung der Produktqualität. Um den organischen Anteil im Endprodukt zu verringern, wurde nach der Entwässerung ein Zwischenschritt zum Abzug von organischen Feststoffen eingeführt (Sedimentabzug). Dabei wurde das Filtrat aus der Fest-/Flüssig-Trennung mittels Kammerfilterpresse vor der P-Fällung in ein Absetzbecken überführt. Während der eintägigen Verweilzeit sedimentierten die organischen Feststoffe und konnten durch Abzug größtenteils aus dem Filtrat entfernt werden. Der Abzug erfolgte dabei solange, bis nur noch ein klares Filtrat vorhanden war. Dieses Filtrat wurde anschließend in den P-Fällungs-Reaktor überführt. Im Weiteren wird es als Filtrat AB bezeichnet. Im Vergleich zur vorherigen Verfahrensweise (2012) konnte durch die Erweiterung der Anlage um den Absetzschritt (Sedimentabzug) der organische Anteil im Endprodukt wesentlich reduziert werden. Des Weiteren wurde die Produkthanreicherung im Verdrängungsprinzip nicht weiter betrieben um die unerwünschten Ausfällungen von Eisen-Schwefel-Verbindungen, welche nachteilig für die Entwässerung und Trocknung des Endprodukts sind, zu verhindern. Stattdessen erfolgte unmittelbar nach jedem Chargendurchlauf die Produktentnahme (P-Rezyklat). Das Filtrat AB mit dem darin enthaltenen Produkt nach der P-Fällung wurde ins ungefüllte Absetzbecken überführt bei gleichzeitigem Produktabzug daraus. Die Zeit während des Produktabzugs wurde zur Feststoffsedimentation einer neuen Charge im zwischengeschalteten Absetzbecken genutzt. Aufgrund der kurzen Verweilzeit (weniger als ein Tag) des Filtrats AB

zwischenzeitlich in dem Sedimentations- bzw. Produktabzugsbehälter kam es nicht mehr zu Ausfällungen von Eisen-Schwefel-Verbindungen. Die P-Rezyklat-Analysen bestätigten dies durch weitaus geringere Konzentrationen an Eisen und Schwefel als im Betriebsjahr zuvor. Auch verbesserte sich durch die Reduzierung des organischen Anteils sowie durch den Wegfall der Eisen-Schwefel-Partikel die Entwässerung und Trocknung des P-Rezyklats erheblich. Weiterhin konnte durch den Einsatz von Filterkörben anstelle des zuvor verwendeten Entwässerungscontainers die Abtrennung des P-Rezyklats verbessert werden.

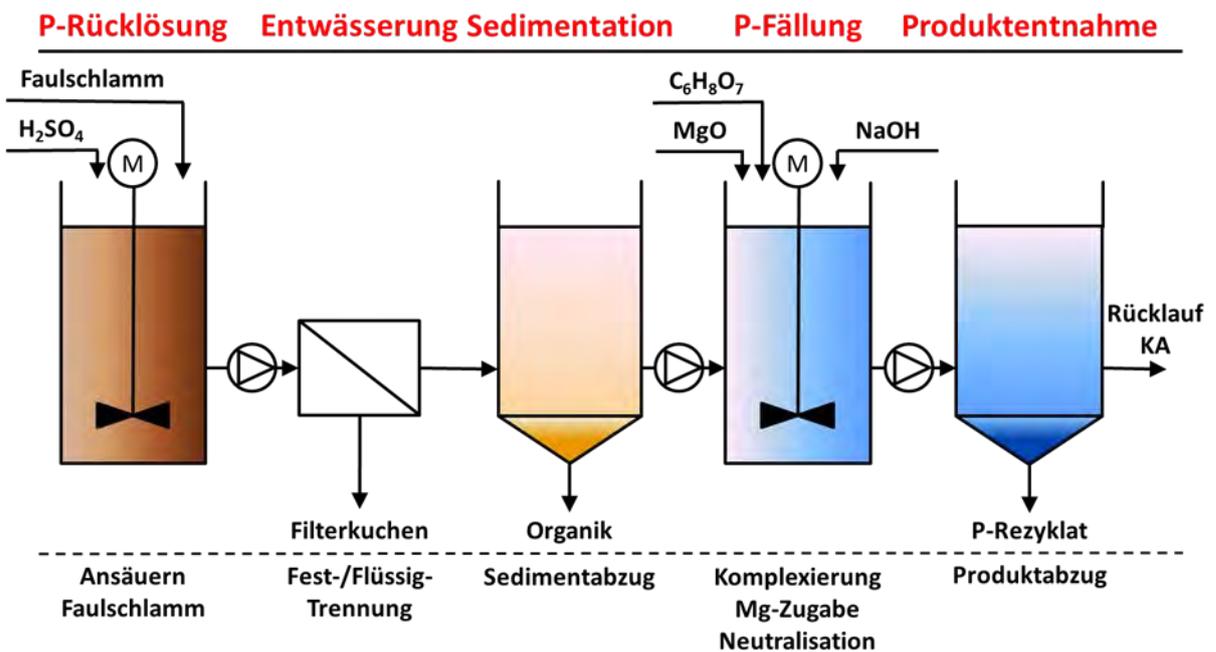


Abbildung 2.13: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2013

Durch die Sedimentation des Filtrates vor der MAP-Fällung verbesserten sich alle nachgeschalteten Verfahrensschritte deutlich, so dass man eine weitergehende Reinigung des Filtrats anstrebte.

Die modifizierte Verfahrensweise des erweiterten Stuttgarter Verfahrens im Betriebsjahr 2014 ist im folgenden Verfahrensschema grafisch dargestellt.

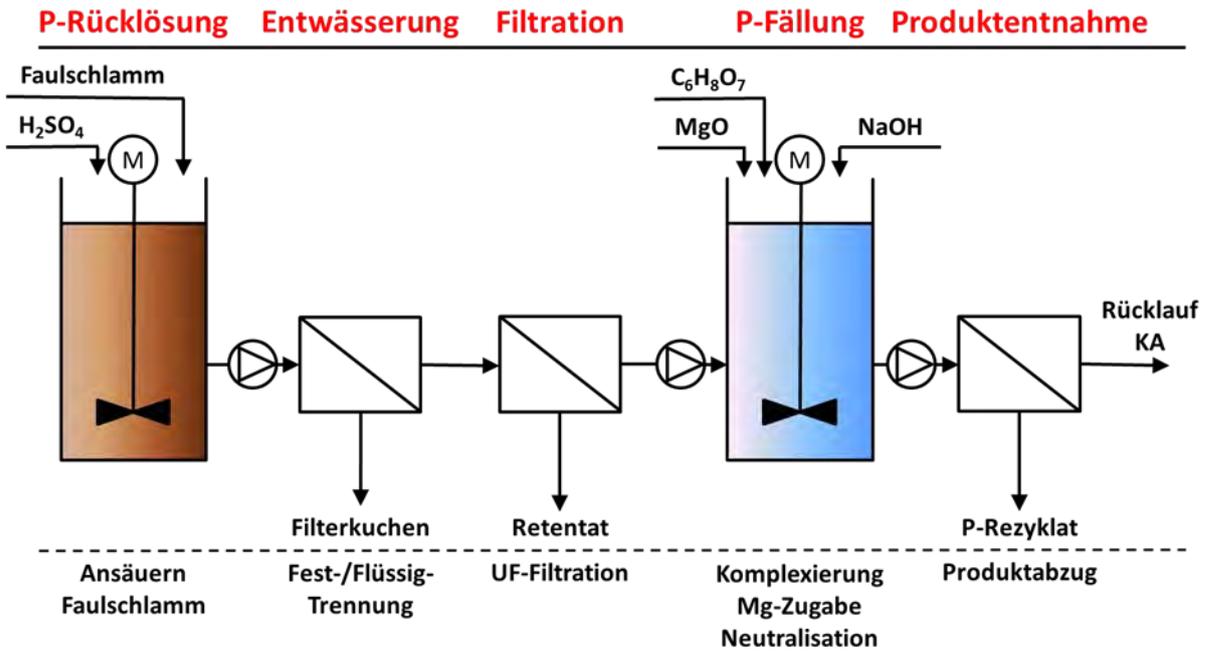


Abbildung 2.14: Verfahrensschema Anlagenbetrieb 2014/15

### Vorreinigung des Filtrats durch Ultrafiltration (MBA Kahlenberg)

Es wurden Vorversuche zur Reinigung des Filtrats aus der KFP über Ultrafiltration (UF) durchgeführt (Laborversuche). Zu diesem Zweck wurde der Fa. A3 im Juli 2014 Filtrat aus der Kammerfilterpresse zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse waren so vielversprechend, dass nach einer Lösung im großtechnischen Maßstab gesucht wurde.



Abbildung 2.15: Laborversuche zur Vorreinigung des Filtrats aus der KFP (mittlerer Standzylinder) durch Sedimentation (linker Standzylinder) und Ultrafiltration (rechter Standzylinder)

Eine Möglichkeit hierfür eröffnete sich auf der nahe gelegenen Deponie Kahlenberg (Entfernung ca. 45 km), wo eine Ultrafiltrationsanlage zur Abwasserbehandlung betrieben wird.

In der Zeit vom 05.08.- 14.11.2014 wurden insgesamt 9 Chargen Filtrat über einen Klärschlammtransporteur zur Deponie gebracht und dort ultrafiltriert. Aus den Chargen von 7 bis 11 m<sup>3</sup> Filtrat wurden in der Ultrafiltration 3-6 m<sup>3</sup> Permeat gewonnen.



Abbildung 2.16: Transport von Filtrat der Kammerfilterpresse von der Pilotanlage Offenburg zur MBA Kahlenberg

Das Permeat hatte eine leicht gelbliche Färbung. Es wurde als gut bis sehr gut eingestuft und es traten keine erkennbaren Sedimentationen auf. Lediglich bei einer Charge gab es Probleme bei der Ultrafiltration, die möglicherweise aus Verunreinigungen im Tankfahrzeug herrührten. Ansonsten lag die Durchflussleistung der UF (Flux) zwischen 1,3 bis 2,0 m<sup>3</sup>/h. Die guten Ergebnisse wurden in einer zweiten Versuchsreihe im März 2015 bestätigt.



Abbildung 2.17: Permeat nach Ultrafiltration auf der MBA Kahlenberg

Aufgrund des Aufwands und der Kosten für den Transport von Filtrat und Permeat wurden die Versuche auf der MBA Kahlenberg eingestellt und entschieden, den Verfahrensschritt der Ultrafiltration als Erweiterung des Verfahrens in die Pilotanlage Offenburg aufzunehmen.

### Ultrafiltration auf der KA Offenburg

Für die Planung und den Bau der UF-Anlage wurden in Absprache mit dem Umweltministerium nicht beauftragte Mittel aus Förderantrag 2 verwendet.

Der Inbetriebnahme der Ultrafiltrationsanlage gestaltete sich schwierig: Die zugesicherten Fluxwerte wurden zunächst nicht erreicht. Offenbar kam es zu einem Scaling der UF-Membran, welches zu einem schnellen und starken Abfall des Transmembranflusses führte. Die häufig durchgeführten Reinigungen waren extrem zeitaufwändig und kostenintensiv. Die Reinigung der UF-Membran erfolgt mit dem Reinigerset Membrane Clean AL 30, AL 31, AC 30. Für einen Spüldurchgang wird das Trockenprodukt (20 kg) in max. 2 m<sup>3</sup> Wasser gelöst.



Abbildung 2.18: Ultrafiltrationsanlage auf der Pilotanlage Offenburg

Das Zusetzen der UF-Membran konnte durch eine weitere Verfahrensmodifikation behoben werden: Die zur Komplexierung von Metallen notwendige Zitronensäure wird nun zu einem früheren Zeitpunkt im Verfahrensablauf, bereits vor der Ultrafiltration, zugegeben.

Auf diese Weise ist seit April 2016 ein stabiler Betrieb der UF möglich. Eine Optimierung des Betriebsmittelverbrauches (Reinigungsmittel) steht allerdings noch aus.

### Pilotanlage Offenburg Chronik Ultrafiltration

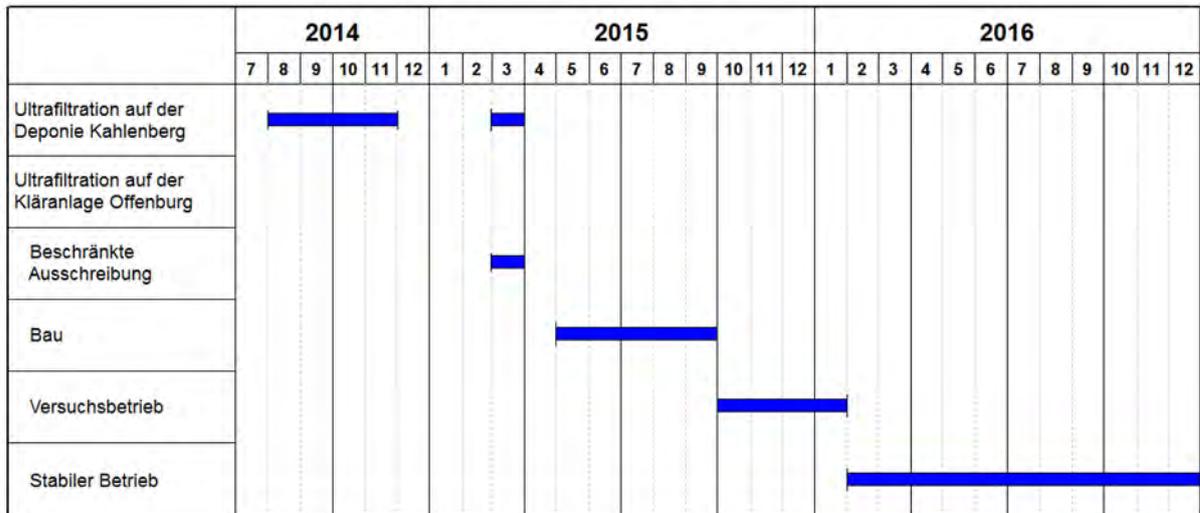


Abbildung 2.19: Chronik der Ultrafiltrationsanlage auf der Pilotanlage Offenburg

### Produktgewinnung

In engem Zusammenhang mit der Produktverbesserung durch Vorreinigung des Filtrats steht auch die Produktabscheidung.

Zu Beginn des Versuchsbetriebes (2012) wurde eine möglichst lange Kristallisationszeit angestrebt und das MAP-haltige Filtrat über mehrere Chargen im Absetzbecken gesammelt und zirkuliert. Hintergrund dieser Verfahrensweise war die Vorstellung, dass auf diese Weise das Reifen größerer MAP-Kristalle begünstigt wird.

Nach Bedarf wurde der dunkle, MAP-haltige Schlamm in einen Entwässerungscontainer abgezogen und dort an der Luft getrocknet. Dieses Produkt der ersten Generation ließ sich jedoch nur schwer entwässern bzw. zu trocknen.



Abbildung 2.20: Frisch abgezogenes MAP-Rezyklat der ersten Generation

Um eine bessere Abscheidung der MAP-Kristalle zu erreichen, erfolgte die MAP-Gewinnung im nächsten Schritt (2013) direkt aus dem Absetzbehälter chargenweise über Filterkörbe bzw. Siebe.



Abbildung 2.21: Filterkörbe zur Abscheidung von MAP (2013)

## 2.4.5 Stuttgarter Verfahren / Stand 2016

Für den Klärschlamm der Kläranlage Offenburg wurde das Stuttgarter Verfahren bis heute auf folgenden Stand gebracht:

Vor dem Hintergrund eines akzeptablen Kosten-/Nutzen-Verhältnisses erfolgt die Rücklösung des vorwiegend Eisen-gefällten Schlammes bei pH 4. Die Gewinnung des sauren, P-angereicherten Filtrates erfolgt unter Verwendung des herkömmlichen Polymers. Das aus der Kammerfilterpresse gewonnene Filtrat wird durch Ultrafiltration gereinigt, bevor die eigentliche MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 8 erfolgt. Die Abtrennung des Produktes aus dem Filtrat erfolgt chargenweise, ohne Zusatz von Flockungsmittel, mit Hilfe einer halbtechnischen Kammerfilterpresse. Das Produkt wird an der Luft getrocknet.

Die Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte sowie die damit erzielten Produktqualitäten bzw. Betriebsmittelverbräuche werden ausführlich in Kapitel 3 erläutert.

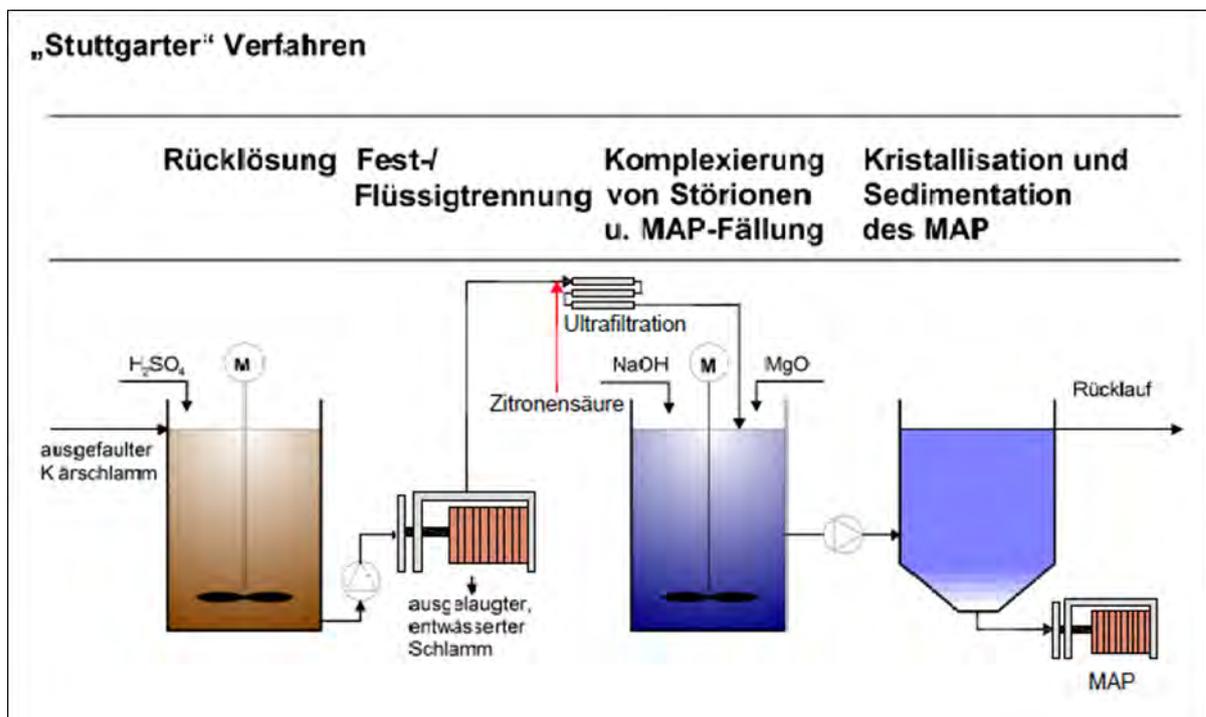


Abbildung 2.22: Stuttgarter Verfahren (Stand der Technik 2016)

### 3 Großtechnische Versuche

#### 3.1 Betriebsergebnisse Verfahrensschritt P-Rücklösung

##### 3.1.1 Ausgangsmatrix Faulschlamm

Als Ausgangsmatrix für den Betrieb der Anlage zur Phosphorrückgewinnung nach dem „Stuttgarter Verfahren“ wird anaerob stabiliertes Klärschlamm (Faulschlamm) der Kläranlage Offenburg verwendet. Die anaerobe Stabilisierung des Klärschlammes (Feststoffgehalt ca. 2,6 bis ca. 3,2 %) erfolgt in zwei Faultürmen mit einer Gesamtaufenthaltszeit des Faulschlammes von 25 bis 30 Tagen. Für den Betrieb der Phosphorrückgewinnungsanlage wird Faulschlamm aus dem Faulturm 2 verwendet. Der P-Rücklöse-Reaktor der P-Rückgewinnungsanlage, in dem der Faulschlamm zunächst mit Schwefelsäure angesäuert wird, ist durch eine Rohrleitung mit dem Faulturm 2 verbunden. Die Befüllung dieses erfolgt mittels einer Exzentrerschneckenpumpe, welche im Betriebsgebäude der Kläranlage unterhalb der Faultürme installiert ist.

Der Phosphor im Faulschlamm liegt grundsätzlich in drei möglichen Formen vor:

- gebunden als Metallphosphat ( $\text{MePO}_4$ )
- organisch gebunden
- als Phosphat ( $\text{PO}_4^{2-}$ ) gelöst

Dabei liegt der weitaus größte Anteil am gesamten Phosphorgehalt im Faulschlamm als Metallphosphate vor. Diese Metallphosphate entstammen fast ausschließlich der chemischen Phosphorelimination auf der Kläranlage. Für die Phosphorelimination auf der Kläranlage Offenburg werden in den wärmeren Jahreszeiten Eisensalze (Eisenchloridsulfat) verwendet sowie in den kälteren Jahreszeiten Aluminiumsalze (Polyaluminiumchlorid). Die Verbindung als Metallphosphat im Faulschlamm kann durch eine pH-Wert-Verschiebung ins Saure wieder gelöst werden, sodass Metall- und Phosphat-Ionen getrennt vorliegen. Das zurückgelöste Phosphat steht dann wieder einer Phosphorrückgewinnung in der angestrebten Form Struvit (MAP) zur Verfügung. Durch das Ansäuern des Faulschlammes wird organisch gebundener Phosphor nur in geringem Maße in Lösung gebracht (Weideler, 2009). Das bereits im unbehandelten Faulschlamm vorhandene gelöste Phosphat steht der Phosphorrückgewinnung direkt zur Verfügung. Der Phosphorgehalt der Ausgangsmatrix Faulschlamm stellt das Potenzial zur Phosphorrückgewinnung dar; ihr Stickstoffgehalt bedingt mitunter die Bildung von MAP beim Verfahrensschritt P-Fällung. Aus diesen Gründen wird im Weiteren detailliert auf die initialen Gehalte von Phosphor und Stickstoff im Faulschlamm eingegangen.

Im Folgenden wird zunächst auf die Phosphor- bzw. Phosphatkonzentrationen im Faulschlamm, abhängig vom eingesetzten Fällmittel zur chemischen Phosphatelimination auf der Kläranlage, eingegangen.

Der gesamte Phosphorgehalt im Faulschlamm stellt das theoretisch maximale Potential zur Phosphorrückgewinnung dar. In der nachfolgenden Abbildung 3.1 sind von repräsentativen Probennahmen aus den Betriebsjahren 2012 bis 2015 die Gesamtposphorkonzentrationen ( $P_{\text{gesamt}}$ ) dargestellt.

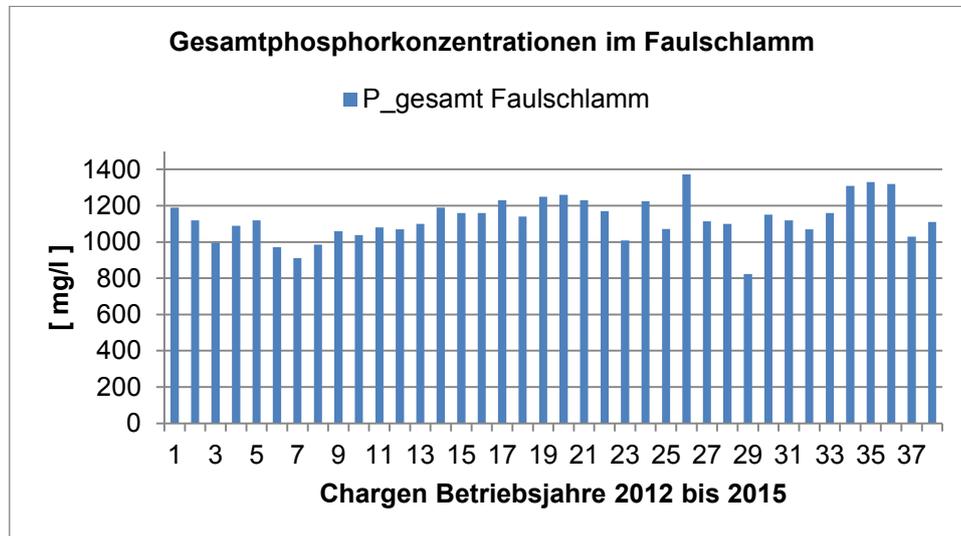


Abbildung 3.1: Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm

Die Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm zeigen über die Betriebsjahre hinweg einen schwankenden Verlauf zwischen einem Minimalwert von 823 mg/l bis zu einem Maximalwert von 1373 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 1127 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 1120 mg/l.

Die nachfolgende Abbildung 3.2 hingegen zeigt dezidiert Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination.

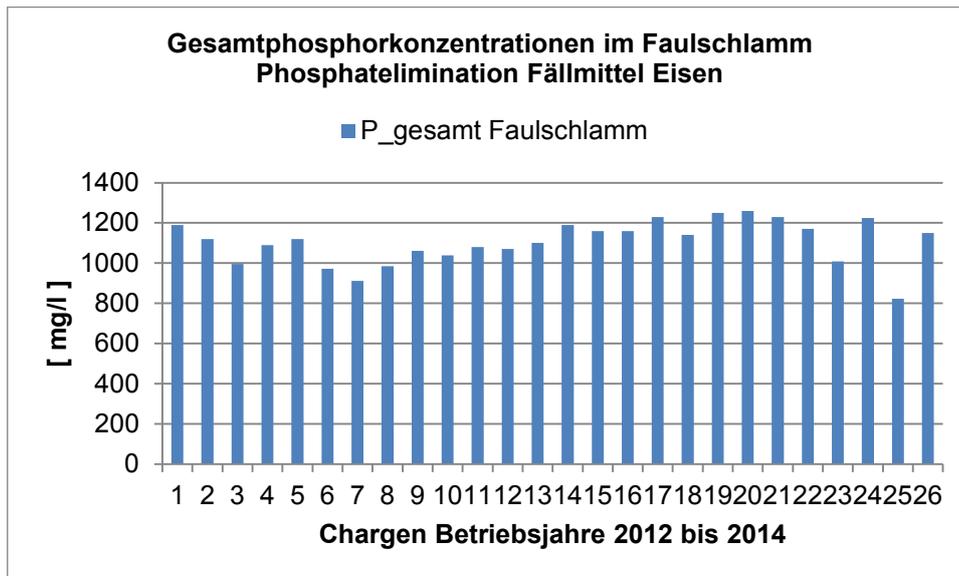


Abbildung 3.2: Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Eisen als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 823 mg/l bis zu einem Maximalwert von 1260 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 1105 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 1120 mg/l.

Die Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm von Probennahmen bei Einsatz von Aluminium als Fällmittel werden in der nachfolgenden Abbildung 3.3 aufgezeigt.

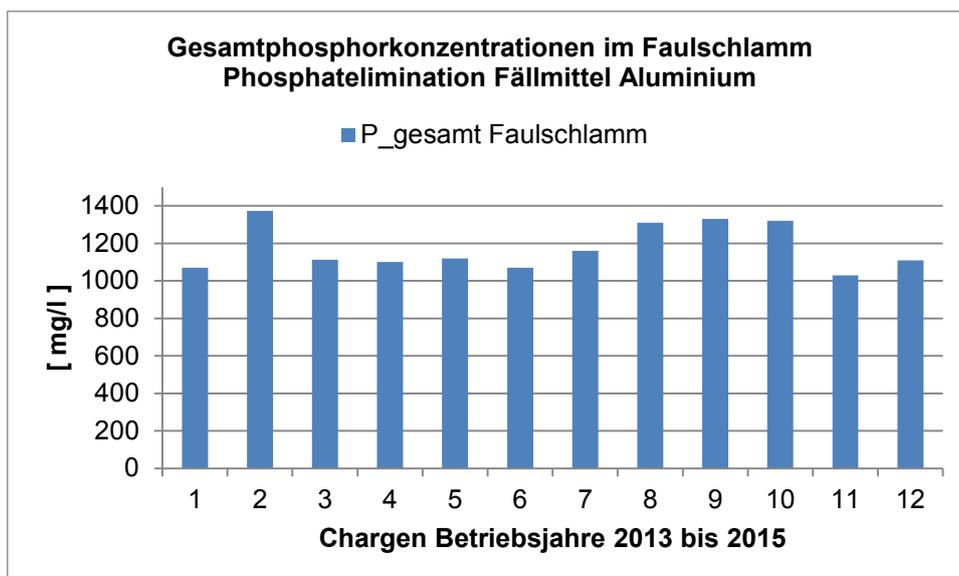


Abbildung 3.3: Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Aluminium als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 1030 mg/l bis zu einem Maximalwert von 1373 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 1176 mg/l sowie einem Medianwert von ca. 1117 mg/l.

Hinsichtlich der Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm zeigen sich bei Eisen als Fällmittel geringere Minimal- und Maximalwerte als bei Aluminium als Fällmittel, jedoch ähnliche Mittel- und Medianwerte. Da für die Phosphatelimination der einzuhaltende Grenzwert für Phosphor im Kläranlagenablauf entscheidend ist, sollte unabhängig vom Fällmittel (Eisen oder Aluminium) sowie bei vergleichbarer Phosphateliminationsrate die theoretisch gleiche Phosphorfracht im Klärschlamm bzw. Faulschlamm wiederfinden. Dementsprechend bedeuten die erhöhten Minimal- und Maximalwerte der Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Aluminium gegenüber dem Einsatz von Eisen keineswegs eine (saisonal) bessere Phosphatelimination der Kläranlage.

Die Phosphat-Phosphorkonzentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) im nicht angesäuerten Faulschlamm entspricht dem natürlicherweise gelösten Anteil an gesamten Phosphor. In der nachfolgenden Abbildung 3.4 sind die Phosphat-Phosphorkonzentrationen dargestellt aus den Betriebsjahren 2012 bis 2015.

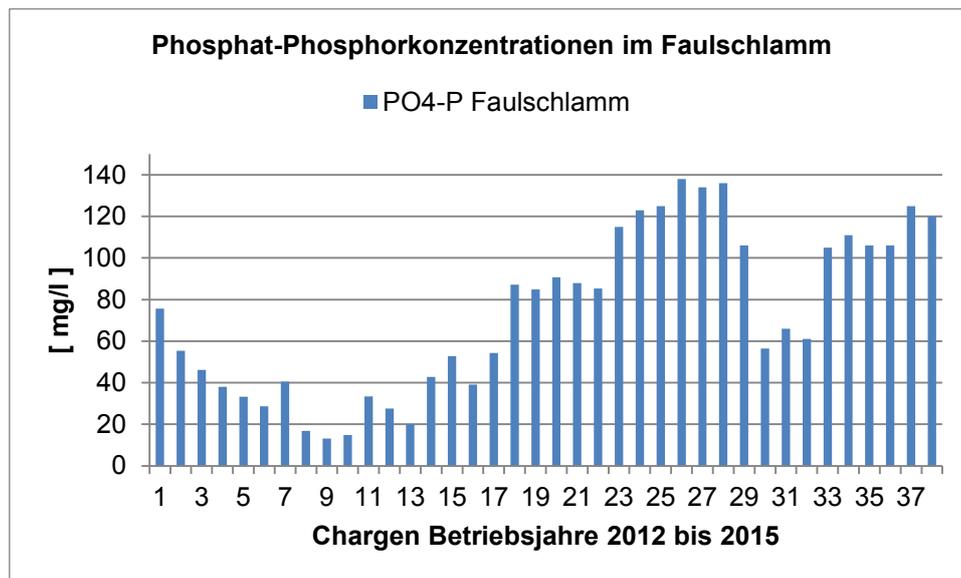


Abbildung 3.4: Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm

Die Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm zeigen über die Betriebsjahre hinweg einen stark schwankenden Verlauf zwischen einem Minimalwert von 13 mg/l bis zu einem Maximalwert von 138 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 74 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 71 mg/l.

In den nachfolgenden Abbildungen 3.5 und 3.6 werden die Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm jeweils für Probenahmen bei Einsatz von Eisen bzw. Aluminium zur Phosphatelimination aufgezeigt.

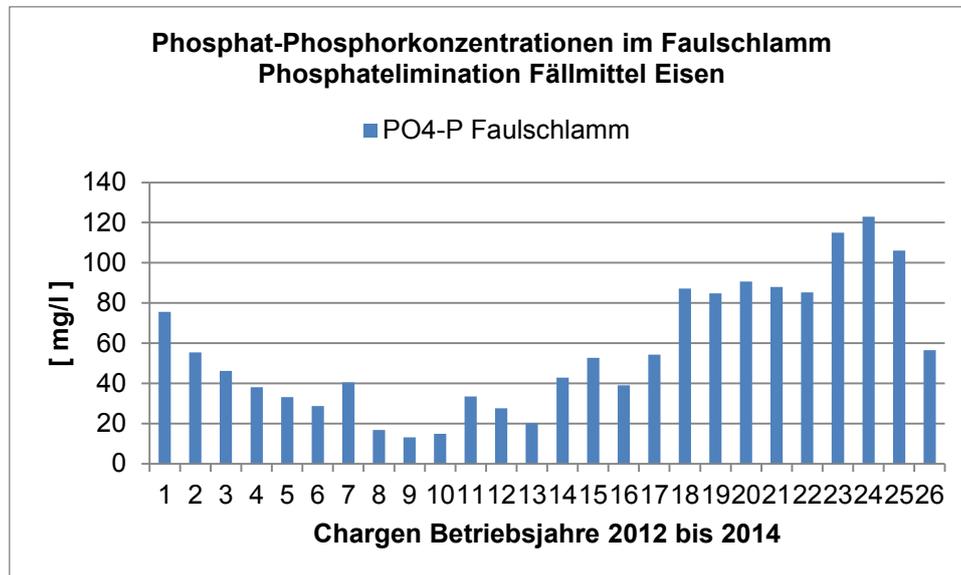


Abbildung 3.5: Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination

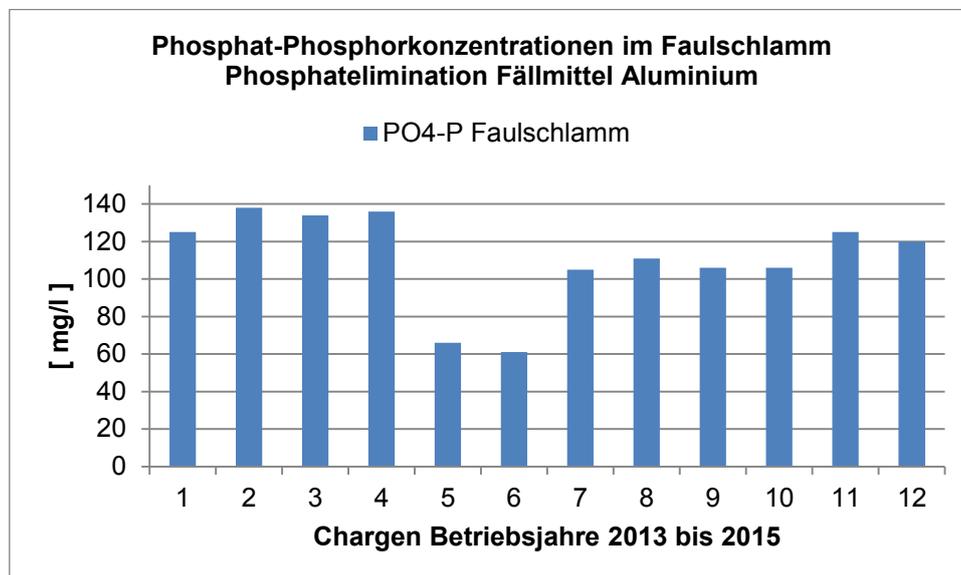


Abbildung 3.6: Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Eisen als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 13 mg/l bis zu einem Maximalwert von

123 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 56 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 49 mg/l.

Hinsichtlich der Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm findet man bei Verwendung von Aluminium zur Phosphatelimination tendenziell höhere Phosphat-Phosphorkonzentrationen im unbehandelten Faulschlamm als bei Verwendung von Eisen.

Die Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Aluminium als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 61 mg/l bis zu einem Maximalwert von 138 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 111 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 116 mg/l.

Zusätzlich wird in den nachfolgenden Abbildungen 3.7 und 3.8 der prozentuale Anteil der Phosphat-Phosphorkonzentration an der Gesamtposphorkonzentration im Faulschlamm aufgezeigt. Wie zuvor werden Ergebnisse bei gleichzeitigem Einsatz von Eisen bzw. Aluminium zur Phosphorelimination getrennt dargestellt und Messungen kurzzeitig nach der betrieblichen Umstellung von Eisensalzen auf Aluminiumsalze bzw. von Aluminiumsalzen auf Eisensalze nicht aufgezeigt aufgrund der Verweilzeit des jeweils zuvor verwendeten Fällmittels im Faulturm.

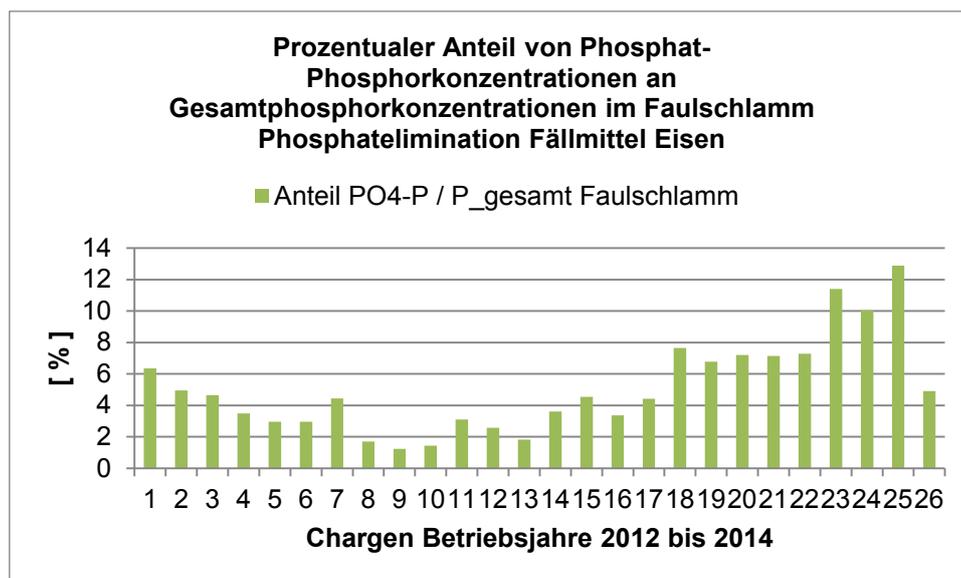


Abbildung 3.7: Prozentualer Anteil von Phosphat-Phosphorkonzentrationen an Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination

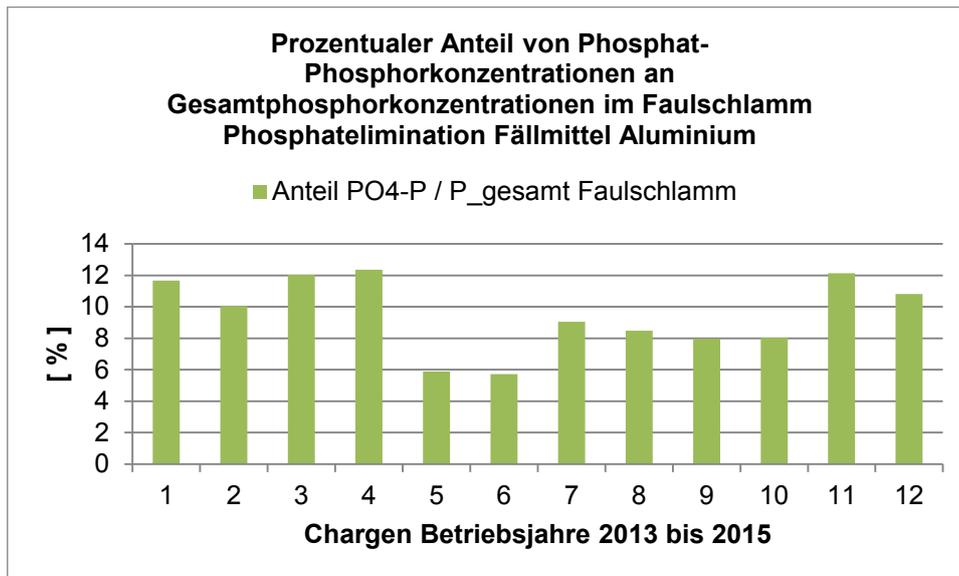


Abbildung 3.8: Prozentualer Anteil von Phosphat-Phosphorkonzentrationen an Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die prozentualen Anteile der Phosphat-Phosphorkonzentrationen an den Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Eisen als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 1 % bis zu einem Maximalwert von 13 %. Der Mittelwert der Reihe liegt bei ca. 5 % bzw. einem Medianwert von ca. 4 %, entsprechend beim Einsatz von Aluminium als Fällmittel ein Minimalwert von 6 %, ein Maximalwert von 12 %. Der Mittelwert der Reihe liegt bei ca. 10 % bzw. einem Medianwert von ca. 10 %.

Gesamtheitlich betrachtet liegen die prozentualen Anteile der Phosphat-Phosphorkonzentrationen an den Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm in einem Bereich von 1 bis 13 %. Dieser Anteil des im Faulschlamm befindlichen Phosphors muss bei einer pH-Wert-Verschiebung ins Saure nicht mehr zurückgelöst werden, um der Phosphorrückgewinnung zur Verfügung zu stehen. Jedoch ist dieser schon gelöste Anteil an der Gesamtphosphorkonzentration im Faulschlamm verhältnismäßig klein, sodass für eine hohe Phosphorrückgewinnung ein Ansäuern des Faulschlammes und damit eine Erhöhung des gelösten Phosphoranteils unumgänglich sind.

In der nachfolgenden Abbildung 3.9 sind die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen (NH<sub>4</sub>-N) neben den Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm von repräsentativen Probenahmen aus den Betriebsjahren 2012 bis 2015 dargestellt.

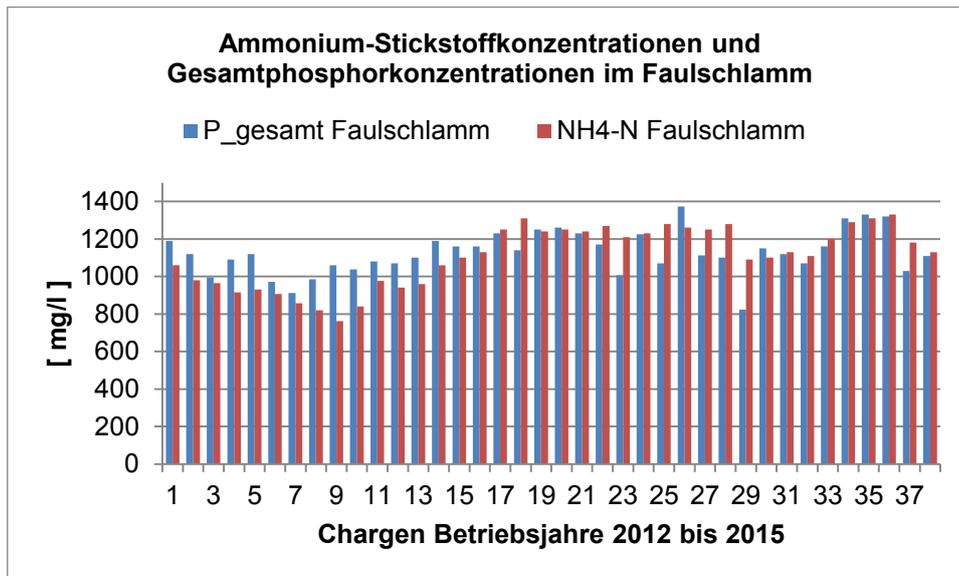


Abbildung 3.9: Ammonium-Stickstoffkonzentrationen und Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm

Die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm zeigen über die Betriebsjahre hinweg einen schwankenden Verlauf zwischen einem Minimalwert von 762 mg/l und einem Maximalwert von 1330 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 1109 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 1130 mg/l. Dabei ist erkennbar, dass die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen wie die Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm.

In den nachfolgenden Abbildungen 3.10 und 3.11 werden die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm jeweils für Probenahmen bei Einsatz von Eisen bzw. Aluminium zur Phosphatelimination aufgezeigt.

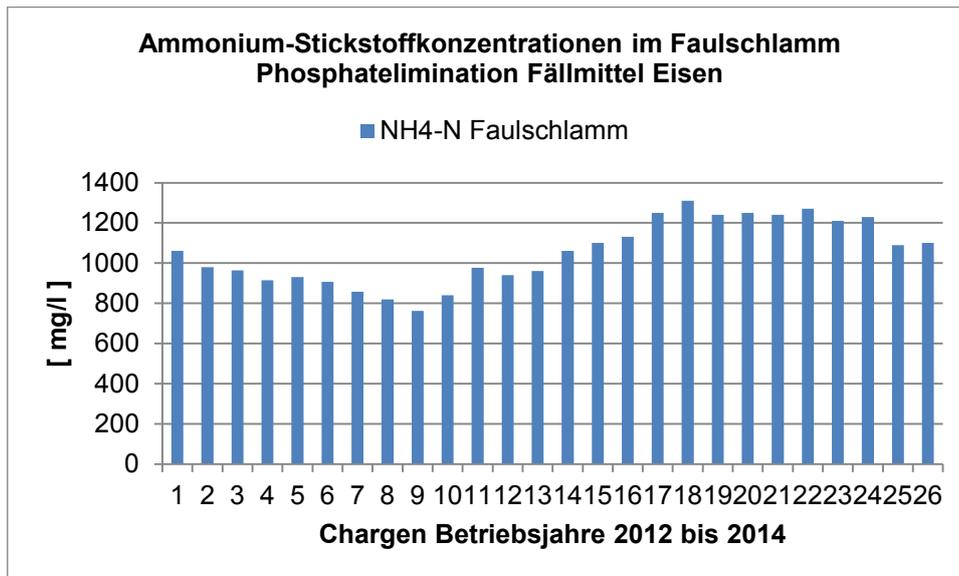


Abbildung 3.10: Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphatelimination

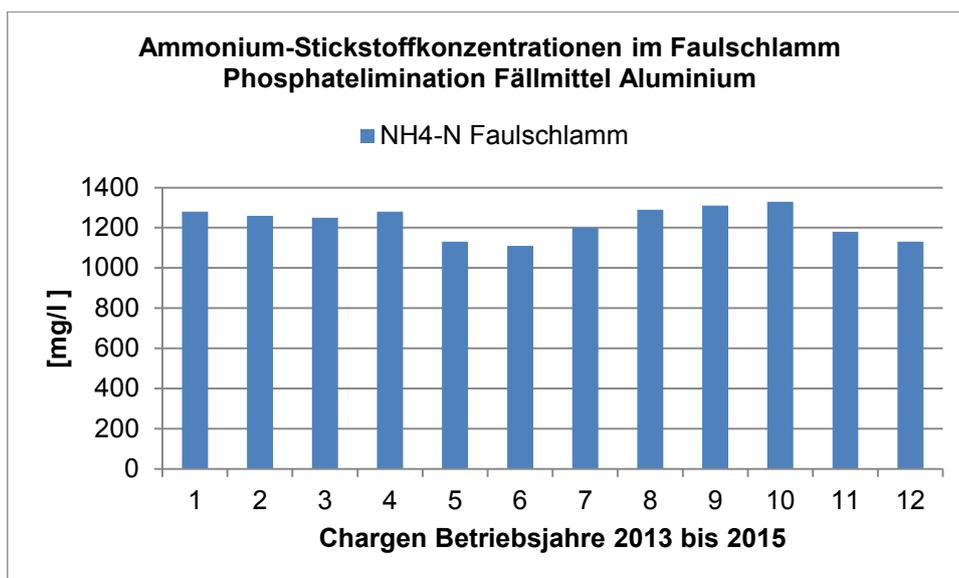


Abbildung 3.11: Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm beim Einsatz von Eisen als Fällmittel liegen zwischen einem Minimalwert von 762 mg/l bis zu einem Maximalwert von 1310 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 1054 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 1060 mg/l; entsprechend beim Einsatz von Aluminium als Fällmittel ein Minimalwert von 1110 mg/l, ein Maximalwert von 1330 mg/l. Der Mittelwert der Reihe liegt bei ca. 1229 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 1255 mg/l.

Vergleichend zeigt sich, dass die Bandbreite zwischen Minimal- und Maximalwerten der Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm größer ist bei der Verwendung von Eisen als Fällmittel zur Phosphorelimination als bei Verwendung von Aluminium. Weiterhin sind der Mittel- und Medianwert höher, wenn Aluminium verwendet wird.

Dies spiegelt sich auch wieder bei Betrachtung der Verhältnisse von Ammonium-Stickstoffkonzentrationen zu Gesamtphosphorkonzentrationen im Faulschlamm. So liegt die Bandbreite zwischen Minimal- und Maximalwerten bei Verwendung von Eisen zwischen ca. 0,7 bis ca. 1,3 und die bei Verwendung von Aluminium zwischen ca. 0,9 bis ca. 1,2. Der Mittelwert der Verhältnisse liegt beim Einsatz von Aluminium bei ca. 1,1; der Medianwert bei ca. 1,0. Beim Einsatz von Eisen liegt der Mittelwert der Verhältnisse bei ca. 1,0; der Medianwert bei ca. 0,9.

Die Unterschiede in den Minimal- und Maximalwerten sowie der Mittel- bzw. Medianwerte für die Ammonium-Stickstoffkonzentrationen bzw. Verhältnisse von Ammonium-Stickstoffkonzentrationen im Faulschlamm bezüglich der Verwendung von Eisen oder Aluminium als Fällmittel zur Phosphorelimination könnten dem saisonalen Verlauf während dem Einsatz des jeweiligen Fällmittels zugeschrieben werden. Eisen wird als Fällmittel in den wärmeren Monaten eingesetzt, Aluminium in den kälteren Monaten mit niedrigeren Abwassertemperaturen und dementsprechend bei erwartungsgemäßer Einschränkung der Stickstoffelimination auf der Kläranlage.

### 3.1.2 Ansäuern des Faulschlammes

Durch die pH-Wert-Verschiebung ins Saure mittels Schwefelsäure wird der als Metallphosphat gebundene Phosphoranteil des Gesamtphosphors im Faulschlamm als Phosphat zurückgelöst (saure Hydrolyse) und steht erst dann einer Phosphorrückgewinnung zur Verfügung. Die nach Ansäuern des Faulschlammes zurückgelöste Phosphatmenge ist dabei abhängig vom eingestellten Ziel-pH-Wert, entsprechend dem durch die Schwefelsäuredosierung eingestellten pH-Wert sowie dem verwendeten Fällmittel (Eisen oder Aluminium) zur Phosphatelimination auf der Kläranlage.

Zur Festlegung des Ziel-pH-Werts der Pilotanlage wurden Rücklösungsreihen in begleitenden Laboruntersuchungen mit Faulschlamm der Kläranlage Offenburg durchgeführt. Betrachtet wurden die mittels Schwefelsäuredosierung eingestellten pH-Wert-Schritte 6,5,4 und 3. Eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 2 wurde aufgrund von betrieblichen Aspekten, welche im Kapitel Entwässerung aufgeführt werden, nicht betrachtet. Bei jedem eingestellten pH-Wert-Schritt wurden die Phosphat-Phosphorkonzentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) sowie die Metallkonzentrationen von Eisen (Fe), Aluminium (Al), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) gemessen. Weiterhin wurde die Gesamtphosphorkonzentration ( $\text{P}_{\text{gesamt}}$ ) des nicht angesäuerten Faulschlammes bestimmt, um Aussagen über den Wirkungsgrad der P-Rücklösung treffen zu können, d.h. welche Fraktion des nicht gelösten Phosphors im Faulschlamm durch die pH-Wert-Absenkung in gelöstes Phosphat überführt werden kann. Die Messungen der Metallkonzentrationen erfolgten in der nicht angesäuerten Faulschlammprobe (Probenbezeichnung

Faulschlamm original) in der Originalprobe sowie auch in der membranfiltrierten Originalprobe; im Falle der angesäuerten Faulschlammproben (Probenbezeichnung Faulschlamm angesäuert) stets aus der membranfiltrierten Originalprobe.

Nachfolgend sind in den Tabellen 3.1 bis 3.3 drei repräsentative Rücklösereihen aufgeführt bei Einsatz von Eisen als Fällmittel für die Phosphatelimination.

Tabelle 3.1: Rücklösereihe 1 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)

Probenbezeichnung	pH-Wert	Pgesamt [ mg/l ]	PO4-P [ mg/l ]	Fe [ mg/l ]	Al [ mg/l ]	Ca [ mg/l ]	Mg [ mg/l ]
	[ ---- ]						
Faulschlamm original	7,4	915	141	607*	251*	1048*	186*
				0,664	0,14	24,1	6,27
Faulschlamm angesäuert	6		217	0,3	< 0,075	171	56,3
	5		397	42	< 0,075	520	121
	4		604	351	0,335	923	157
	3		711	516	66,7	1029	177

\* gekennzeichnete Metallkonzentrationen aus nicht filtrierter Originalprobe

Tabelle 3.2: Rücklösereihe 2 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)

Probenbezeichnung	pH-Wert	Pgesamt [ mg/l ]	PO4-P [ mg/l ]	Fe [ mg/l ]	Al [ mg/l ]	Ca [ mg/l ]	Mg [ mg/l ]
	[ ---- ]						
Faulschlamm original	7,5	1120	126	757*	184*	864*	169*
				0,602	< 0,075	14,1	2,43
Faulschlamm angesäuert	6		210	0,187	< 0,075	156	44
	5		406	81,6	< 0,075	498	98
	4		663	432	< 0,075	724	143
	3		815	654	56,9	849	160

\* gekennzeichnete Metallkonzentrationen aus nicht filtrierter Originalprobe

Tabelle 3.3: Rücklösereihe 3 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Eisen)

Probenbezeichnung	pH-Wert	Pgesamt [ mg/l ]	PO4-P [ mg/l ]	Fe [ mg/l ]	Al [ mg/l ]	Ca [ mg/l ]	Mg [ mg/l ]
	[ ---- ]						
Faulschlamm original	7,5	1050	135	905*	194*	755*	199*
				0,687	<0,075	22,72	5,16
Faulschlamm angesäuert	6		232	0,224	< 0,075	178	30
	5		524	173	< 0,075	638	115
	4		750	621	0,429	846	172
	3		845	792	46,48	931	192

\* gekennzeichnete Metallkonzentrationen aus nicht filtrierter Originalprobe

Anhand der Rücklösereihen ist erkennbar, dass die Metalle Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium im nicht angesäuerten Faulschlamm hauptsächlich partikulär gebunden vorliegen müssen. In der membranfiltrierten Originalprobe (Trennschärfe 0,45 µm) wurden

im Vergleich zur nicht filtrierten Originalprobe nur sehr geringe Konzentrationen der Metalle gemessen.

Es ist davon auszugehen, dass die Metalle in hoher Menge als Metallphosphat im Faulschlamm vorliegen. Bei Verwendung von Eisen zur Phosphatelimination kann der überwiegende Anteil der Eisenkonzentration in der nicht filtrierten Faulschlammprobe Eisenphosphaten zugeordnet werden. Dementsprechend kann die Aluminiumkonzentration in einer nicht filtrierten Faulschlammprobe bei Verwendung von Aluminium zur Phosphatelimination hauptsächlich Aluminiumphosphaten zugeordnet werden. Die Metalle Calcium wie auch Magnesium können teilweise auch als Metallphosphate im Faulschlamm vorliegen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einem Rücklöse-pH von 6 nur Calcium beginnt in Lösung zu gehen bzw. geringfügig Magnesium. Da zurückgelöstes Calcium wie auch Magnesium von zuvor gebundenen Calciumphosphaten bzw. Magnesiumphosphaten stammen kann, kommt es ebenfalls zu einer leichten Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration im angesäuerten Faulschlamm im Vergleich zur Phosphat-Phosphorkonzentration im nicht angesäuerten Faulschlamm. Eisen und Aluminium gehen bei einem pH-Wert von 6 noch nicht in Lösung.

Bei einem Rücklöse-pH von 5 gehen die Metalle Calcium und Magnesium verstärkt in Lösung. Weiterhin beginnt Eisen in Lösung zu gehen. Aufgrund der verstärkten Auflösung von Calcium- und Magnesiumphosphaten und der beginnenden Auflösung von Eisenphosphaten erhöht sich die Phosphat-Phosphorkonzentration im angesäuerten Faulschlamm weiter. Aluminium geht bei einem pH-Wert von 5 noch nicht in Lösung.

Bei einem Rücklöse-pH von 4 liegen die Metalle Calcium und Magnesium im angesäuerten Faulschlamm annähernd vollständig gelöst vor. Auch Eisen geht bei diesem pH-Wert verstärkt in Lösung. Durch die fast vollständige Löslichkeit von Calcium und Magnesium sowie der verstärkten Lösung von Eisen kommt es zu einer weiteren Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration. Aluminium geht weiterhin bei einem pH-Wert von 4 noch nicht in Lösung.

Bei einer pH-Wert-Einstellung von 3 kann davon ausgegangen werden, dass die Metalle Calcium und Magnesium vollständig gelöst vorliegen und Eisen sehr stark in Lösung gegangen ist. Dementsprechend kommt es nochmals zu einer Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration im angesäuerten Faulschlamm. Aluminium beginnt sich bei einem pH-Wert von 3 gering zu lösen.

Betrachtet man die Rücklösereihen über die verschiedenen pH-Wert-Einstellungen hinweg, so lässt sich feststellen, dass der Phosphor im Faulschlamm der Kläranlage Offenburg nicht ausschließlich als Eisenphosphat gebunden ist. Bei pH-Werten von 6 bzw. 5 kommt es schon zu einer Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration im angesäuerten Faulschlamm. Demnach muss es zu einer Lösung von gebundenem Phosphor gekommen sein. Da beim Ansäuern des Faulschlamms organisch gebundener Phosphor nur in geringem Maße in Lösung geht, kann davon ausgegangen werden, dass

die Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration vorwiegend auf der Auflösung von Metallphosphaten beruht (vgl. Kapitel 3.1.1). Da bei den pH-Werten 6 bzw. 5 nur Calcium und Magnesium stark in Lösung gegangen sind und nur leicht Eisen, muss im Faulschlamm der Kläranlage Offenburg der gebundene Phosphor teilweise als Calcium- bzw. Magnesiumphosphate vorliegend sein. Eine Erniedrigung des pH-Wertes auf 4 erhöht die Phosphat-Phosphorkonzentration im angesäuerten Faulschlamm weiter durch zusätzlich gelöste Eisenphosphate. Wie schon zuvor beschrieben beginnt Aluminium sich erst leicht bei einem pH-Wert von 3 zu lösen. Da für die Rücklösereihe (Tabellen 3.1 bis 3.3) Faulschlamm verwendet wurde während der Phosphatelimination mittels Eisen, kann die Aluminiumkonzentration im nicht filtrierten Faulschlamm nicht eindeutig Aluminiumphosphaten oder anderen Aluminiumverbindungen zugeordnet werden. Demnach kann die fehlende bis geringe Löslichkeit von Aluminium bei pH-Werten zwischen 6 und 3 nicht ausschließlich einer geringen sauren Hydrolyse von Aluminiumphosphaten zugeschrieben werden, sondern u.U. auch einer geringen Hydrolyse von anderen Aluminiumverbindungen.

Nachfolgend ist in der Tabelle 3.4 exemplarisch eine Rücklösereihe in Bezug auf die Aluminiumkonzentrationen aufgeführt während Aluminium zur Phosphatelimination auf der Kläranlage Offenburg verwendet wurde.

Tabelle 3.4: Rücklösungsreihe 4 (Labor, Phosphatelimination Fällmittel Aluminium)

Probenbezeichnung	Pgesamt	pH-Wert	PO <sub>4</sub> -P	Al
	[ mg/l ]	[ --- ]	[ mg/l ]	[ mg/l ]
Faulschlamm original	905	7,4	51	<0,003
Faulschlamm angesäuert		5	286	< 0,003
		4	324	< 0,003
		3	422	76
		2	827	317

Die Aluminiumkonzentrationen der nicht angesäuerten Faulschlammproben (Probenbezeichnung Faulschlamm original) sowie der angesäuerten Faulschlammproben (Probenbezeichnung Faulschlamm angesäuert) wurden aus membranfiltrierten Originalproben gemessen. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Konzentrationen gelöstem Aluminium entsprechen.

Aufgrund der Verwendung von Aluminium zur Phosphatelimination für diese Rücklösereihe (Tabelle 3.4), muss das im Faulschlamm enthaltene Aluminium größtenteils gebunden sein als Aluminiumphosphate. Wie schon bereits beschrieben zuvor, stellt sich erst bei einem pH-Wert von 3 eine Auflösung von Aluminiumphosphaten ein. Da sich die Phosphat-Phosphorkonzentration bis zum pH-Wert 3 jedoch immer weiter erhöht hat, ohne dass höhere Aluminiumkonzentrationen gemessen wurden, kann diese Erhöhung nur auf die Rücklösung von anderen Phosphatverbindungen wie Calcium-, Magnesium- und Eisenphosphaten zurückzuführen zu sein. Dies konnte schon in den

zuvor beschriebenen Rücklösereihen (Tabelle 3.1 bis 3.3) beobachtet werden. Erst ab einem pH-Wert von 2 geht Aluminium deutlich in Lösung und trägt damit zur weiteren Erhöhung der Phosphat-Phosphorkonzentration bei. Demzufolge kann man generell keine bzw. nur eine sehr geringe Löslichkeit von Aluminiumphosphaten bei Rücklöse-pH-Werten größer oder gleich 3 annehmen.

Als den Verfahrensprozess P-Rücklösung beschreibende Größe wurde die Rücklöserate eingeführt. Sie beschreibt, welcher prozentuale Anteil des gesamten im Faulschlamm enthaltenen Phosphors ( $P_{\text{gesamt}}$ ) durch das Ansäuern in gelösten Phosphor in Form von Phosphat ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) überführt werden kann. Der gelöste Phosphor nach dem Ansäuern steht der Fällung bzw. Kristallisation zu einem Phosphorprodukt später zur Verfügung. Die Rücklöserate kann somit als prozessbeschreibender Wirkungsgrad aufgefasst werden.

Die Rücklöserate kann nach folgender Formel ermittelt werden:

$$\text{Rücklöserate [\%]} = \frac{(\text{PO}_4 - \text{P}) \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] (\text{angesäuerter Faulschlamm}) - (\text{PO}_4 - \text{P}) \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] (\text{Faulschlamm})}{P_{\text{ges}} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] (\text{Faulschlamm}) - (\text{PO}_4 - \text{P}) \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] (\text{Faulschlamm})} * 100$$

In der nachfolgenden Tabelle 3.5 sind die erzielten Rücklöseraten bei den verschiedenen pH-Wert-Einstellungen während der Rücklösereihen 1 bis 4 (Tabelle 3.1 bis 3.4) aufgeführt.

Tabelle 3.5: Rücklöseraten angesäuerter Faulschlamm Rücklösereihen 1 bis 4

Rücklösereihe	pH-Wert-Einstellung angesäuerter Faulschlamm			
	pH 6	pH 5	pH 4	pH 3
1	Rücklöseraten (Phosphatelimination mit Eisen)			
	ca. 10 %	ca. 33 %	ca. 60 %	ca. 74 %
2	Rücklöseraten (Phosphatelimination mit Eisen)			
	ca. 8 %	ca. 28 %	ca. 54 %	ca. 69 %
3	Rücklöseraten (Phosphatelimination mit Eisen)			
	ca. 11 %	ca. 43 %	ca. 67 %	ca. 78 %
4	Rücklöseraten (Phosphatelimination mit Aluminium)			
	----	ca. 28 %	ca. 32 %	ca. 44 %

Die Ergebnisse der Rücklösereihen zeigen, dass für den Faulschlamm der Kläranlage Offenburg grundsätzlich eine Bandbreite der pH-Wert-Einstellung beim Ansäuern zwischen pH 5 und 3 als sinnvoll erscheint. Eine pH-Wert-Einstellung von größer 5 wird ausgeschlossen, da die Effizienz aus Aufwand und Nutzen aufgrund der zu erwartenden Rücklöseraten (vgl. Rücklöseraten bei pH 6 zwischen ca. 8 bis ca. 11 %) als zu gering eingeschätzt wird.

Jedoch erscheint ein Rücklöse-pH von 5 als oberer Wert der möglichen Bandbreite in Bezug auf die eingesetzten Betriebsmittel als interessant. Zum Ansäuern des Faulschlammes ist mit einem geringeren Schwefelsäureverbrauch zu rechnen als bei

niedrigeren pH-Wert-Einstellungen. Weiterhin ist aufgrund der generell in geringerem Maße in Lösung gebrachten Metalle weniger Zitronensäure zur Komplexierung der Metalle aufzuwenden. Ebenfalls sollte der Natronlaugenverbrauch geringer ausfallen. Demgegenüber steht der geringere zu erwartende Produktertrag aufgrund der kleineren Rücklöseraten (vgl. Rücklösereien 1 bis 3 bei pH 5 zwischen ca. 28 und ca. 43 %).

Bei einer pH-Wert-Einstellung von 3 als unterer Wert der empfohlenen Bandbreite muss mit einem erhöhten Betriebsmitteleinsatz gerechnet werden. Es wird mehr Schwefelsäure, Natronlauge und Zitronensäure zur Komplexierung der vermehrt in Lösung gegangenen Metalle wie Eisen, Calcium und Magnesium benötigt. Weiterhin erschwert der niedrige pH-Wert die Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes. Hierauf wird im nächsten Kapitel zur Entwässerung eingegangen. Demgegenüber steht ein hoher Produktertrag aufgrund der hohen Rücklöseraten (In den Rücklösereien 1 bis 3 bei pH 3 zwischen ca. 69 und ca. 78 %).

Eine pH-Wert-Einstellung um 4 kann als sinnvoller Kompromiss zwischen Wirtschaftlichkeit und Produktertrag angesehen werden. Die aufzuwendenden Betriebsmittel werden höher ausfallen als bei einer pH-Wert-Einstellung von 5, jedoch kann mit einem gesteigerten Produktertrag aufgrund der gestiegenen Rücklöseraten (vgl. Rücklösereien 1 bis 3 bei pH 4 zwischen ca. 54 und ca. 67 %) gerechnet werden. Die niedrigeren Rücklöseraten gegenüber einem Rücklöse-pH von 3 können dabei durch einen geringeren Betriebsmitteleinsatz und eine bessere Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes aufgewogen werden.

Aus diesen Gründen wurde entschieden, das Ansäuern des Faulschlammes in der Pilotanlage bei einem Rücklöse-pH von 4 zu betreiben. Nichtsdestotrotz bedeutet die Entscheidung für einen generellen Betrieb der Anlage bei einem Rücklöse-pH von 4, dass die gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen auch auf den Betrieb bei anderen pH-Werten übertragen werden können.

In jedem Fall ist jedoch festzuhalten, dass diese Resultate und Zusammenhänge zunächst nur für den Faulschlamm der Kläranlage Offenburg gelten. Die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen anderer Kläranlagen muss gesondert betrachtet und untersucht werden.

In der nachfolgenden Abbildung 3.12 sind die Gesamtposphorkonzentrationen und Phosphat-Phosphorkonzentrationen im nicht angesäuerten Faulschlamm sowie die Phosphat-Phosphorkonzentrationen nach dem Ansäuern gegenübergestellt.

Es ist offensichtlich, dass erst durch das Ansäuern des Faulschlammes die zur Phosphorrückgewinnung erforderlichen Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm erreicht werden können.

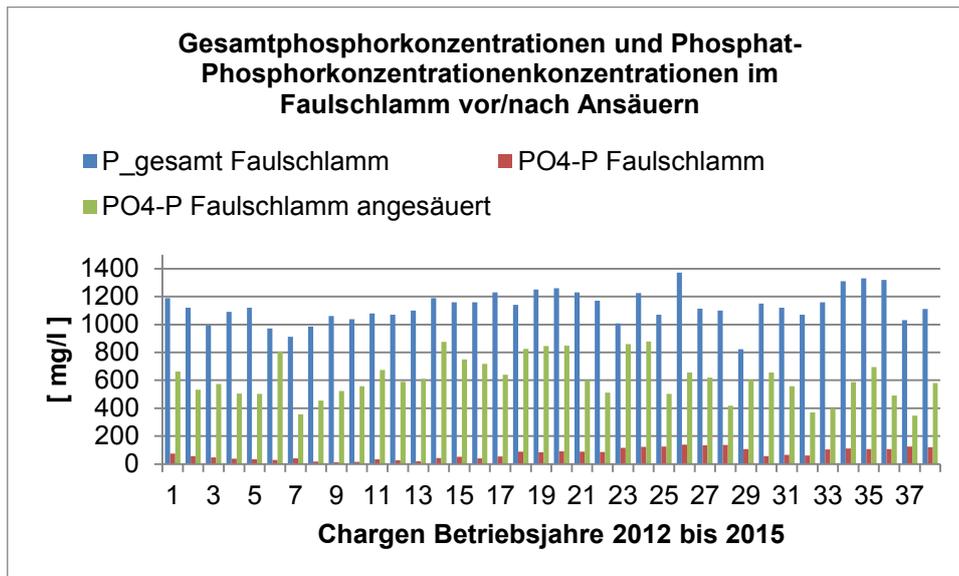


Abbildung 3.12: Gesamtphosphorkonzentrationen und Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Faulschlamm vor und nach dem Ansäuern

Die Phosphat-Phosphorkonzentrationen im nicht angesäuerten Faulschlamm liegen zwischen einem Minimalwert von 13 mg/l bis zu einem Maximalwert von 138 mg/l; die des angesäuerten Faulschlamms liegen zwischen einem Minimalwert von 346 mg/l und einem Maximalwert von 878 mg/l. Der Mittelwert der Messungen liegt bei ca. 74 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 71 mg/l für den nicht angesäuerten Faulschlamm und für den angesäuerten Faulschlamm liegt der Mittelwert der Messungen bei ca. 610 mg/l bzw. einem Medianwert von ca. 595 mg/l.

In der nachfolgenden Abbildung 3.13 sind die erzielten Rücklöseraten durch das Ansäuern des Faulschlamms der Betriebsjahre 2012 bis 2015 dargestellt.

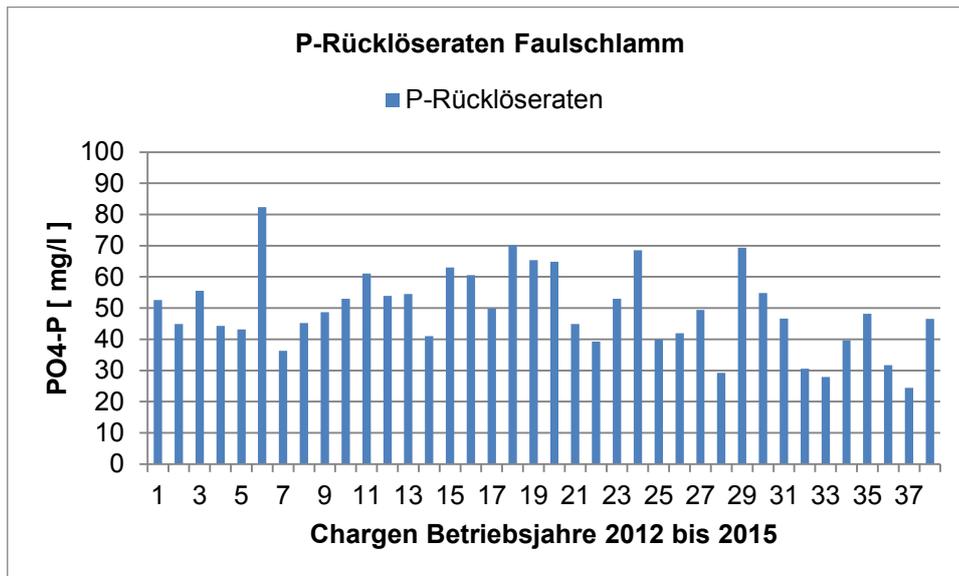


Abbildung 3.13: Erzielte P-Rücklöseraten durch das Ansäuern des Faulschlammes

Die durch das Ansäuern des Faulschlammes erzielten Rücklöseraten 2012 bis 2015 liegen zwischen minimal ca. 24 % maximal ca. 82 %. Der Mittelwert der Reihe liegt bei ca. 49 %, der Medianwert beträgt ca. 48 %.

Bei der P-Rücklösung kommt es nach erstmaligem Erreichen des Ziel-pH-Werts zu einer Nachpufferung durch den Faulschlamm. Der pH-Wert beginnt zu steigen und wird deshalb für 60 Minuten nachgeregelt. Eine mögliche Abweichung vom eingestellten Ziel-pH-Wert nach Ablauf der Nachregelzeit kann folgende Ursachen haben:

- Einbaulage der pH-Sonde im Reaktor und Eintrittsstelle der Schwefelsäure
- Starke Schwankungen der pH-Wert-Messung durch zu schnelle Schwefelsäuredosierung
- Durch faserige Stoffe im Faulschlamm (Verzopfungen) kommt es zur Belegung der pH-Sonde und zu Messstörungen

Auf die Zusammenhänge wird im Kapitel planerische und betriebliche Hinweise zum Verfahrensschritt P-Rücklösung detailliert eingegangen.

Eine Zuordnung des sich nach der Nachregelzeit einstellenden pH-Werts zum Ziel-pH-Wert wird wie folgt vorgenommen:

pH-Wert nach Nachregelzeit	Ziel-pH-Wert
pH > 4,5	5
3,5 ≤ pH ≤ 4,5	4
pH < 3,5	3

Im Weiteren werden die erzielten Rücklöseraten unterschieden nach dem verwendeten Fällmittel zur Phosphatelimination sowie dem sich eingestellten pH-Wert nach dem Ende des Verfahrensschritts P-Rücklösung.

Die erzielten Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 4 liegen zwischen ca. 43 und ca. 70 % bei Verwendung von Eisen als Fällmittel. Damit ist die Bandbreite größer als erwartet aus den Ergebnissen der Rücklöserreihen 1 bis 3 im Labor (Rücklöseraten 54 bis 67 % bei pH 4 Fällmittel Eisen). Ein direkter Zusammenhang von höheren Rücklöseraten bei einer Abweichung unter pH 4 bzw. von niedrigeren Rücklöseraten bei einer Abweichung über pH 4 konnte nach Auswertung der Daten nicht festgestellt werden. Auch kann die Bandbreite der Rücklöseraten nicht auf die unterschiedlichen Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm zurückgeführt werden. Die erzielten Rücklöseraten bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel liegen zwischen ca. 24 und ca. 47 %. Auch hier konnte kein Zusammenhang zwischen den Rücklöseraten und einer Abweichung von pH 4 sowie den Gesamtposphorkonzentrationen im Faulschlamm festgestellt werden. Die geringeren Rücklöseraten bei Verwendung von Aluminium als Fällmittel können darauf zurückgeführt werden, dass bei pH-Werten um 4 im Gegensatz zu Eisenphosphaten noch keine Aluminiumphosphate in Lösung gehen.

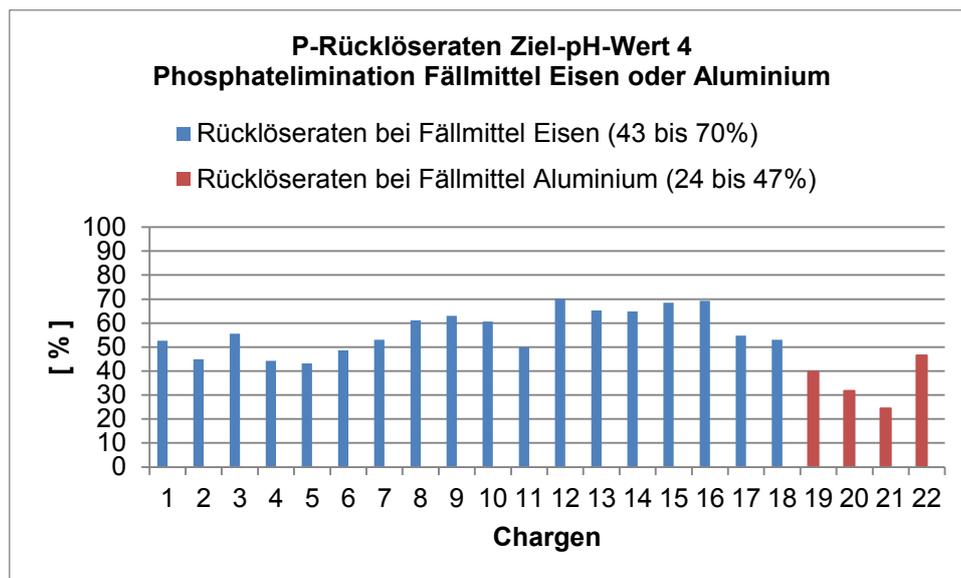


Abbildung 3.14: P-Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 4 und Verwendung von Eisen oder Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Bei einem Ziel-pH-Wert von 5 liegen die erzielten Rücklöseraten zwischen ca. 36 bis ca. 55 % bei Verwendung von Eisen als Fällmittel und ähnlich bei Aluminium zwischen ca. 28 bis ca. 49 % (Abbildung 3.15).

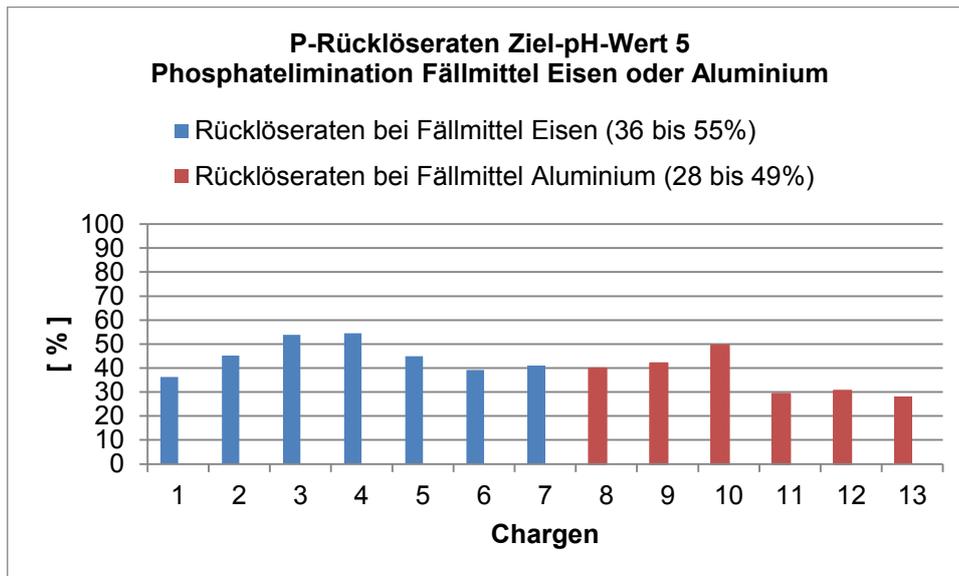


Abbildung 3.15: P-Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 5 und Verwendung von Eisen oder Aluminium als Fällmittel zur Phosphatelimination

Die Bandbreite der Rücklöseraten der Pilotanlage für Eisen ist höher als in den Rücklösereihen 1 bis 3 im Labor (Rücklöseraten ca. 28 bis ca. 43 % bei pH 5 Fällmittel Eisen); dasselbe gilt für Aluminium. Vergleicht man die Rücklöseraten bei einem Ziel-pH-Wert von 4 mit denen bei einem Ziel-pH-Wert von 5 lässt sich feststellen, dass im Falle des Ziel-pH-Werts 4 die Bandbreite der Rücklöseraten größer ist, wenn Eisen als Fällmittel eingesetzt wird.

Tabelle 3.6: Pilotanlage Bandbreite P-Rücklöseraten Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Fällmittel zur Phosphatelimination	Rücklöseraten Ziel-pH-Wert 5	Rücklöseraten Ziel-pH-Wert 4	Rücklöserate Ziel-pH-Wert 3
Eisen	ca. 36 bis ca. 55 %	ca. 43 bis ca. 70 %	ca. 80 %
Aluminium	ca. 28 bis ca. 49 %	ca. 24 bis ca. 47 %	ca. 50 %

Bei einem Ziel-pH-Wert von 3 konnte eine Rücklöserate von 82 % erzielt werden bei Eisen als Fällmittel; bei Verwendung von Aluminium eine Rücklöserate von 48 %. Eine Bandbreite von Rücklöseraten kann hierfür nicht angegeben werden, da ein pH-Wert von 3 des angesäuerten Faulschlammes nicht weiter verfolgt wurde aufgrund der schlechteren Entwässerbarkeit sowie hohem Betriebsmitteleinsatz.

Insgesamt betrachtet muss im Betrieb mit schwankenden Rücklöseraten der einzelnen Chargen gerechnet werden. Dies gilt zunächst für den eingesetzten Faulschlamm der Kläranlage Offenburg. Faulschlämme verschiedener Kläranlagen mit anderer Zusammensetzung müssen gesondert untersucht werden.

Jedoch kann von einer mittleren Rücklöserate von über 50 % ausgegangen werden bei einem Ziel-pH-Wert von 4 bei Verwendung von Eisen als Fällmittel. Der Median beträgt hierbei für die erzielten Rücklöseraten ca. 55 %; der Mittelwert ca. 57 %. Rücklöseraten im Mittel über 50 % konnten durch intensive Laborversuche bestätigt werden.

Sollte in Zukunft im Hinblick auf ein mögliches Gebot zur Phosphorrückgewinnung eine gezielte Phosphorabreicherung des Faulschlammes angestrebt werden, könnte dieses durch das Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm umgesetzt werden. In Abhängigkeit vom Grad der gewünschten Abreicherung, vom Phosphorgehalt des Faulschlammes und von gesetzlichen Vorgaben muss der geeignete Ziel-pH-Wert zur Erreichung der erforderlichen Rücklöserate ermittelt bzw. gewählt werden.

### 3.1.3 Betriebsmitteleinsatz

Zum Ansäuern des Faulschlammes auf den jeweils angestrebten Ziel-pH-Wert wird 78 %ige Schwefelsäure eingesetzt. Es ergeben sich die in Tabelle 3.7 dargestellten mittleren spezifischen Schwefelsäureverbräuche in Liter Schwefelsäure pro Kubikmeter Faulschlamm (FS).

Tabelle 3.7: Pilotanlage mittlere spezifische Schwefelsäureverbräuche Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Spezifischer Schwefelsäureverbrauch Erreichen pH-Wert	Nachregelung (60 min) Stabilisierung pH-Wert
pH 5	ca. 3,6 l/m <sup>3</sup> FS	+ ca. 0,4 l/m <sup>3</sup> FS
pH 4	ca. 4,3 l/m <sup>3</sup> FS	+ ca. 0,4 l/m <sup>3</sup> FS
pH 3	ca. 5,1 l/m <sup>3</sup> FS	+ ca. 0,4 l/m <sup>3</sup> FS

Der größte Anteil am Schwefelsäureverbrauch wird benötigt, um einen pH-Wert von 5 zu erreichen (ca. 3,6 l/m<sup>3</sup> FS). Für eine weitere Reduzierung des pH-Wertes auf 4 müssen nur noch zusätzlich ca. 0,7 l/m<sup>3</sup> FS an Schwefelsäure zugegeben werden (gesamt ca. 4,3 l/m<sup>3</sup> FS). Ein pH-Wert von 3 erfordert weitere ca. 0,8 l/m<sup>3</sup> FS Schwefelsäure mehr (gesamt ca. 5,1 l/m<sup>3</sup> FS). Die Nachregelung erfolgt über den Zeitraum von einer Stunde, in der weitere ca. 0,4 l/m<sup>3</sup> FS an Schwefelsäure zur Stabilisierung des pH-Wertes benötigt werden.

Abweichungen von den angegebenen mittleren spezifischen Schwefelsäureverbräuchen können sich durch die Charakteristik des Faulschlammes ergeben, insbesondere die Pufferkapazität. Weiterhin verbleibt ein Restvolumen von angesäuertem Faulschlamm im Reaktor aus der vorangegangenen Entwässerung (Trockenlaufschutz für die angeschlossene Beschickungspumpe der Kammerfilterpresse). Dieses Restvolumen variiert von Charge zu Charge und wirkt wie eine schwache Säure auf den frischen Faulschlamm.

Daraus resultieren die in Tabelle 3.8 angegebenen Bandbreiten spezifischer Schwefelsäureverbräuche in Liter Schwefelsäure pro Kubikmeter Faulschlamm (FS).

Tabelle 3.8: Pilotanlage Bandbreite spezifische Schwefelsäureverbräuche Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Spezifischer Schwefelsäureverbrauch + Nachregelung (60 min)
pH 5	ca. 1,7 bis ca. 4,0 l/m <sup>3</sup> FS
pH 4	ca. 2,8 bis ca. 4,9 l/m <sup>3</sup> FS
pH 3	ca. 3,0 bis ca. 5,7 l/m <sup>3</sup> FS

Die gesamte Zeitdauer für den Verfahrensschritt P-Rücklösung setzt sich zusammen aus der Befüllung des Reaktors mit frischem Faulschlamm, dem Ansäuern des Faulschlammes auf den gewünschten Ziel-pH-Wert sowie einer Nachregelzeit zur Stabilisierung des pH-Wertes. Ab einem pH-Wert von ca. 6 setzt eine Schaumbildung aufgrund von ausgestripptem Kohlenstoffdioxid (Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts durch pH-Wert-Absenkung) ein. Das Maximum der Schaumbildung tritt bei dem pH-Wert 5 auf. Für eine kontrollierte, den Reaktorrand nicht übertretende Schaumdecke kann die Schwefelsäuredosierung nicht beliebig schnell erfolgen. Ein Optimum aus Befüllung, Ansäuern sowie Schaumbildung bei einer Reaktorfüllung mit ca. 12 m<sup>3</sup> Faulschlamm ergibt die in Tabelle 3.9 dargestellten Zeitdauern für den Verfahrensschritt P-Rücklösung.

Tabelle 3.9: Pilotanlage Zeitdauer P-Rücklösung Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Befüllung und Ansäuern	Nachregelzeit	P-Rücklösung gesamt
pH 5	ca. 90 min	60 min	ca. 2,5 h
pH 4	ca. 110 min	60 min	ca. 2,8 h
pH 3	ca. 120 min	60 min	ca. 3,0 h

Der Stromverbrauch beim Verfahrensschritt P-Rücklösung ist fast ausschließlich dem Rührwerk im Reaktor zur Durchmischung des Faulschlammes geschuldet. Die Leistungsaufnahme der Pumpen zur Schwefelsäuredosierung ist im Vergleich zum Rührwerk relativ klein. Zusätzlich ergibt sich ein weiterer Stromverbrauch für die Befüllung des Reaktors mit Faulschlamm aus dem benachbarten Betriebsgebäude der Kläranlage.

Tabelle 3.10: Pilotanlage Stromverbrauch P-Rücklösung Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Zeitdauer P-Rücklösung gesamt	Stromverbrauch (Reaktorfüllung ca. 12 m <sup>3</sup> Faulschlamm)			
		Befüllung	Rührwerk	Dosierpumpen	Gesamt
pH 5	ca. 2,5 h	ca. 2,0 kWh	ca. 7,5 kWh	ca. 0,5 kWh	ca. 10 kWh
pH 4	ca. 2,8 h	ca. 2,0 kWh	ca. 8,4 kWh	ca. 0,6 kWh	ca. 11 kWh
pH 3	ca. 3,0 h	ca. 2,0 kWh	ca. 9,0 kWh	ca. 1,0 kWh	ca. 12 kWh

### 3.1.4 Betriebliche und planerische Hinweise

Da es während des Ansäuerns des Faulschlammes zu einer starken Schaumbildung kommt, wurden zwei Varianten der Befüllung des Reaktors und Schwefelsäuredosierung erprobt. Zuerst wurde der Reaktor mit Faulschlamm befüllt und anschließend die Schwefelsäuredosierung gestartet. Diese Variante wurde mit unterschiedlichen Volumina und Schwefelsäuredosieraten durchgeführt. Bis zu einem Faulschlammfüllvolumen von ca. 10 m<sup>3</sup>, bei einem absoluten Volumen von ca. 16 m<sup>3</sup> des Reaktors (Verhältnis Höhe zu Breite von 1,36), war das freie Restvolumen des Reaktors noch ausreichend, um ein Entweichen des Schaums aus dem Reaktor zu vermeiden. Die Schaumbildung bei Füllvolumina über 10 m<sup>3</sup> führte dazu, dass die Schwefelsäuredosierung gestoppt werden musste und erst bei sinkendem Schaumpegel wieder gestartet werden konnte. Dies erforderte eine regelmäßige Beobachtung durch das Betriebspersonal und einen erhöhten Zeitaufwand für den gesamten Verfahrensschritt. Bei der zweiten Variante wird schon während der Befüllung des Reaktors die Schwefelsäuredosierung gestartet. Hierbei hat sich eine gleichmäßigere und besser kontrollierbare Schaumbildung gezeigt. Es ergibt sich für die gegebenen Reaktorverhältnisse ein Optimum aus Befüllung, schnellstmöglicher Schwefelsäuredosierung und kürzester Zeitdauer zum Ansäuern (ca. 12 m<sup>3</sup> Faulschlammfüllvolumen zuzüglich einer maximalen Schaumdecke von ca. 3 m<sup>3</sup>).

Die Schwefelsäurezugabe erfolgt am Boden des Reaktors. Anfangs war die pH-Sonde in etwa gleicher Höhe installiert. Aufgrund der hohen Konzentration der Schwefelsäure (78 %ige), deren unvollständigen Einmischung in die gesamte Faulschlammmenge sowie aufgrund schlechter Anströmung der pH-Sonde kam es regelmäßig zu starken Messschwankungen des pH-Wertes. Dies führte dazu, dass am Ende der Nachregelzeit der pH-Wert oftmals über oder unter dem eingestellten Wert lag. Daraufhin wurde die Einbauhöhe der pH-Sonde optimiert. Tests bei verschiedenen Höhen haben gezeigt, dass eine Einbaulage knapp über dem Flügelblatt des Rührwerks zu einer verbesserten Anströmung führt. Weiterhin ist in dieser Höhe die Einmischung der Schwefelsäure in den Faulschlamm bereits ausreichend hoch, um starke Schwankungen des Messsignals zu vermeiden.

PH-Elektroden mit Flüssig-Elektrolyt-Füllung, welche zuerst eingesetzt wurden, zeigten eine geringe Standzeit (1 bis 3 Monate) mit kurzen Kalibrierungsintervallen bei den gegebenen Randbedingungen (hohe Ionenkonzentration im angesäuerten Faulschlamm). Im regelmäßigen Betrieb als besser geeignet haben sich Elektroden mit Gel-Elektrolyt-Füllung erwiesen. Die Standzeiten und notwendigen Kalibrierungsintervalle haben sich deutlich verlängert.

Als ein großes Problem im Betrieb zeigten sich faserige Feststoffe, die sich im Reaktor ablagerten (sogenannte Verzopfungen). Diese Verzopfungen lagern sich besonders an den Einbauarmaturen im Reaktor ab. Weiterhin wickeln sich die Faserstoffe um das Flügelblatt des Rührwerks. Bei der Einbauarmatur für die pH-Messung belegen die Verzopfungen die Sonde und verfälschen damit die pH-Messung; Verzopfungen am Flügelblatt führen zu einer starken Unwucht des Rührwerks mit möglichen mechanischen

Beschädigungen. Ein kleiner Teil dieser Verzopfungen kann sich wieder lösen und gelangt über die Entwässerung in den Filterkuchen. Der im Reaktor verbleibende Teil muss in regelmäßigen Abständen manuell entfernt werden, was einen hohen Personalaufwand erfordert. Eine vorgeschaltete Zerkleinerungsstufe der Faserstoffe könnte die Verzopfungen reduzieren. Weiterhin könnte die Ausgestaltung der Einbauarmaturen mit konisch zulaufenden Enden und wenigen Einbauten wie z.B. Rohrdurchführungen die Verzopfungen verhindern.

## **3.2 Betriebsergebnisse Verfahrensschritt Entwässerung**

### **3.2.1 Konditionierung des sauren Faulschlamm**

Im Faulschlamm ist die Verbindung zwischen Wasser und Feststoffen (Feststoffgehalt Faulschlamm KA Offenburg zwischen 2,6 bis 3,2 %) nur bedingt dafür geeignet, eine direkte Fest-/Flüssig-Trennung durchzuführen. Daher wird dem Faulschlamm ein Polymer zugegeben, welches zur Flockung der Feststoffe beiträgt (Konditionierung des Faulschlamm). Die Auswahl und Dosierung eines geeigneten Flockungshilfsmittels beruht auf Versuchen und Optimierungen und muss auf die jeweilige Anlage angepasst werden (Gujer, 2007).

Als Flockungshilfsmittel wird eine Mischung aus Wasser und Polymer verwendet (Polymerstammlösung). Während des Baus der Anlage wurden Voruntersuchungen im Labor mit verschiedenen Polymeren und Polymerstammlösungskonzentrationen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass für pH-Werte zwischen 4 und 5 eine befriedigende Konditionierung und damit Entwässerung des angesäuerten Faulschlamm möglich ist. Für pH-Werte unter 4 konnte zunächst keine ausreichende Konditionierung erreicht werden. Erst im Betrieb der Pilotanlage konnten Einstellungen gefunden werden, welche eine ausreichende Konditionierung bei einem pH-Wert um 3 des angesäuerten Faulschlamm ermöglicht haben. Die Laborversuche gaben damit nur einen ersten Anhaltspunkt für die erreichbare maschinelle Fest-/Flüssig-Trennung mittels der Kammerfilterpresse.

Zunächst wurde das sich in den Vorversuchungen im Labor als geeignet erwiesene Polymer (K 233 LX, ASHLAND) verwendet. Im Betrieb wurden unterschiedliche Polymerstammlösungskonzentrationen sowie verschiedene Dosierungen der Polymerstammlösung zum angesäuerten Faulschlamm (Ziel-pH-Wert 4 und 5) erprobt:

- Polymeranteil in der Polymerstammlösung zwischen ca. 0,1 und ca. 1,2 % (Massenkonzentration)
- Dosiermengen zwischen ca. 25 bis ca. 200 Liter Polymerstammlösung pro Kubikmeter angesäuertem Faulschlamm

Polymerlösungen mit Konzentrationen von ca. 0,1 bis ca. 0,3 % ergaben über die ganze Bandbreite der möglichen Dosiermengen keine befriedigende Fest-/Flüssig-Trennung. Die Konditionierung reichte nicht aus, um einen feststoffreichen bzw. stichfesten Filterkuchen zu erzeugen. Der Gesamttrockenrückstand (GT) des Filterkuchens lag unter 20 %, was

einem flüssig-breiigem Zustand entspricht. Ein zufriedenstellender Ertrag an Filtrat aus der Kammerfilterpresse konnte nicht erreicht werden, da die Filtertücher schnell verblockten und demzufolge die Entwässerung gestoppt werden musste. Weiterhin mussten die Filtertücher, mit großem zeitlichem Aufwand nach jedem Durchgang der Fest-/Flüssig-Trennung, gereinigt werden.

Ausgehend von den bisherigen, unbefriedigenden Ergebnissen der Entwässerung mit niedrigen Polymerstammlösungskonzentrationen wurde eine hohe Konzentration von ca. 1,2 % getestet. Dosierungen größer als 80 l/m<sup>3</sup> dieser Polymerstammlösung führten zu einer Überflockung des angesäuerten Faulschlammes, d.h. eine Konditionierung fand statt, jedoch zerschlugen sich auf dem Weg zur Kammerfilterpresse die gebildeten Flocken wieder, und überschüssiges Polymer war im angesäuerten Faulschlamm zu erkennen. Bei Dosiermengen zwischen ca. 40 bis ca. 65 l/m<sup>3</sup> stellte sich eine Konditionierung ein, welche erstmals zu Gesamttrockenrückständen über 25 % führte, was einem ausreichend stichfestem Filterkuchen entsprach.

Daraufhin wurden im Hinblick auf mögliche Einsparungen die Polymerstammlösungskonzentrationen weiter gesenkt. Da der Faulschlamm in Bezug auf sein Entwässerungsverhalten Schwankungen unterliegt, konnte eine Bandbreite von Polymerstammlösungskonzentrationen zwischen ca. 0,4 bis ca. 0,6 % festgelegt werden, welche einen stabilen Betrieb mit ausreichender Entwässerungsleistung gewährleistet. Die Dosiermengen an Polymerstammlösung lagen dabei zwischen ca. 75 bis ca. 100 l/m<sup>3</sup>. Die Gesamttrockenrückstände des Filterkuchens erreichten zwischen ca. 27 bis ca. 30 %. Der Filterkuchen löste sich selbständig von den Filtertüchern ab und hinterließ nahezu keine Rückstände auf diesen. Dadurch konnte der personelle Aufwand zur Nachreinigung auf ein Minimum reduziert werden.

Versuchsweise wurde mit den zuvor beschriebenen Betriebseinstellungen angesäuertes Faulschlamm mit einem Ziel-pH-Wert von 3 entwässert. Für Polymerstammlösungskonzentrationen zwischen ca. 0,5 und ca. 0,6 % und Dosiermengen von ca. 90 bis ca. 110 l/m<sup>3</sup> gelang dieses auch. Dabei konnten Gesamttrockenrückstände des Filterkuchens zwischen ca. 25 bis ca. 27 % erreicht werden. Der Filterkuchen war dabei jedoch leicht klebrig und löste sich stellenweise nicht selbständig ab von den Filtertüchern.

Zwischenzeitlich wurde der Betrieb auf ein anderes Polymer (K 233 L, SOLENIS) umgestellt, welches auch im normalen Betrieb der Kläranlage Offenburg zur Entwässerung eingesetzt wird. Es hat sich gezeigt, dass die ermittelten Betriebseinstellungen mit dem zuvor eingesetzten Polymer übertragbar sind und sich vergleichbar gute Entwässerungsergebnisse erzielen lassen. Somit muss für die Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes kein spezielles Polymer eingesetzt werden.

Abschließend lässt sich hinsichtlich der Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes feststellen, dass eine Fest-/Flüssig-Trennung bei Ziel-pH-Werten von 3 bis 5 möglich ist. Die erreichbaren Gesamttrockenrückstände des Filterkuchens sind dabei annähernd

vergleichbar mit der einer konventionellen Faulschlamm-Entwässerung. Spezielle Polymere sind nicht erforderlich. Die Aussagen gelten für den Faulschlamm der Kläranlage Offenburg und das installierte Entwässerungssystem. Für andere Faulschlämme und Entwässerungssysteme müssen die Betriebseinstellungen gesondert ermittelt werden.

### 3.2.2 Betriebsmitteleinsatz

Für eine ausreichende Konditionierung des angesäuerten Faulschlammes bzw. eine Entwässerung mit hohem Feststoffgehalt des Filterkuchens und damit hohem Ertrag an phosphorhaltigem Filtrat ergeben sich folgende Bandbreiten an Polymerstammlösungskonzentrationen und Dosiermengen dargestellt in Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11: Pilotanlage Bandbreite Polymerstammlösungskonzentrationen und Dosiermengen Entwässerung Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Polymerstammlösungskonzentration	Dosiermenge
pH 5	ca. 0,4 bis ca. 0,6 %	ca. 75 bis ca. 100 l/m <sup>3</sup>
pH 4		
pH 3	ca. 0,5 bis ca. 0,6 %	ca. 90 bis ca. 110 l/m <sup>3</sup>

Daraus ergeben sich in Tabelle 3.12 spezifische Polymerzugaben in Kilogramm Polymer pro Kubikmeter Faulschlamm (FS).

Tabelle 3.12: Pilotanlage spezifische Polymerzugaben Entwässerung Ziel-pH-Wert 3 bis 5

Ziel-pH-Wert	Spezifische Polymerzugabe
pH 5	ca. 0,3 bis ca. 0,6 kg/m <sup>3</sup> FS
pH 4	
pH 3	ca. 0,5 bis ca. 0,7 kg/m <sup>3</sup> FS

Die Zeitdauer des Verfahrensschritts Entwässerung hängt von der Menge des zu entwässernden angesäuerten Faulschlammes sowie der Beschickung der Kammerfilterpresse ab. Dabei ist der maßgebende Faktor der eingestellte Volumenstrom zu Kammerfilterpresse. Anfangs wurde die Beschickung mit einem Startvolumenstrom von 12 m<sup>3</sup>/h Faulschlamm zu Kammerfilterpresse gefahren. Es zeigte sich jedoch, dass kurz nach der Dosierstelle der Polymerstammlösung eine Flockung der Feststoffe eingesetzt hatte, jedoch während des Weges zur Kammerfilterpresse diese Flocken zerschlagen wurden. Der Grund hierfür ist vermutlich die lange Rohrstrecke von der Polymerstammlösungszugabe bis zum Eintritt in die Kammerfilterpresse. Durch den hohen Volumenstrom kommt es zu starken Turbulenzen in den Rohrbögen bzw. hohen Scherkräften, welche die gebildeten Flocken zerstören. Daher wurde der Volumenstrom auf 6 m<sup>3</sup>/h reduziert; es wurde eine ausreichende Konditionierung des Faulschlammes erreicht.

Aktuell wird die Kammerfilterpresse mit einem Volumenstrom von 4 bis 5 m<sup>3</sup>/h betrieben was zu einem langsam ansteigenden Druck in der Kammerfilterpresse führt mit einem linearem Verlauf von Volumenstrom zu Druckanstieg. Dieses führt zu einem sehr homogenen Filterkuchen ausgehend vom Kern hin zu den Rändern. Die Entwässerungsdauer einer Menge von ca. 10 m<sup>3</sup> angesäuertem Faulschlamm beträgt 2 bis 2,5 h Stunden.

Der Stromverbrauch während der Entwässerung beträgt ca. 10 kWh, welche sich auf die Kammerfilterpresse (Schließen der Platten sowie Halten des Schließdrucks) und die Beschickungspumpe verteilen. Damit kann ein spezifischer Stromverbrauch von ca. 1 kWh pro m<sup>3</sup> saurem Faulschlamm veranschlagt werden.

### 3.2.3 Betriebliche und planerische Hinweise

Bei langen Rohrleitungen (mit vielen Bögen), von der Polymerstammlösungszugabe bis zum Entwässerungssystem, sollten mehrere Anschlussstellen zur Polymerzugabe vorgesehen werden. Dadurch könnte die optimale Weglänge für die Einmischung der Polymerstammlösung zum angesäuerten Faulschlamm bzw. die maximal mögliche Turbulenz, bei der noch keine Flocken zerstört werden, ermittelt werden. Dadurch könnten auch hohe Volumenströme des konditionierten Faulschlammes realisiert werden, was die Zeitdauer der Entwässerung verkürzen würde.

Der saure Filterkuchen hat einen korrosiven Effekt auf die Lagercontainer. Seitenwände sowie Boden zeigten nach dauerhafter Benutzung Roststellen. Durch eine Beschichtung bzw. Anstrich mit Rostschutz der Innenseiten des Containers sollte dies zu vermeiden sein.

## 3.3 Betriebsergebnisse Verfahrensschritt P-Fällung

Im Verfahrensschritt P-Fällung soll der zurückgelöste Phosphor in ein schadstoffarmes und gut pflanzenverfügbares Produkt gebunden werden. Das Zielprodukt ist Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP), wobei es in Konkurrenz- bzw. Nebenreaktionen während der P-Fällung zur Bildung von weiteren Phosphorverbindungen kommen kann. Die P-Fällung gliedert sich in folgende Verfahrensschritte:

- Komplexierung
- Magnesiumzugabe
- Neutralisation

Während der P-Rücklösung dissoziieren die Metallphosphate im Faulschlamm, so dass sich im Filtrat bzw. Permeat (bei Einsatz der Ultrafiltration) nicht nur Phosphat-Ionen befinden, sondern auch Metall-Ionen (hauptsächlich Fe, Al, Ca und Mg). Um im späteren Verfahrensschritt Neutralisation (durch pH-Anhebung) eine erneute Ausfällung dieser Metall-Ionen als unerwünschte Metallphosphate bzw. nicht als MAP zu verhindern, wird dem Filtrat bzw. Permeat Zitronensäure zugegeben. Die Zitronensäure komplexiert bzw. maskiert die vorhandenen Metall-Ionen, hält sie in Lösung und verhindert somit, dass sie

Bindungen mit den Phosphat-Ionen eingehen. Dieser Verfahrensschritt wird als **Komplexierung** bezeichnet.

Neben den Phosphat-Ionen sind für eine stöchiometrische Bildung von MAP in ausreichendem Maße Ammonium-Ionen im Filtrat vorhanden, jedoch nicht genügend Magnesium-Ionen. Deswegen wird dem Filtrat bzw. Permeat Magnesiumoxid als Magnesiumionenquelle zugegeben. Die Zugabe des Magnesiumoxids erfolgt nach der Komplexierung und noch bei saurem pH-Wert, um eine gute Löslichkeit des Pulvers zu erzielen. Dieser Verfahrensschritt wird als **Magnesiumzugabe** bezeichnet.

Außer einer bestimmten Konzentration von Magnesium-, Ammonium- und Phosphat-Ionen im Filtrat bzw. Permeat ist ein pH-Wert im alkalischen Bereich notwendig, damit es zur Fällungsreaktion und Bildung von MAP kommt. Die pH-Wert-Anhebung erfolgt durch die Zugabe von Natronlauge bis zur Erreichung von pH 8. Während der Anhebung des pH-Wertes kommt es bereits zur Bildung von MAP. Bei einer nicht ausreichenden Komplexierung kann es auch zu Konkurrenz- und Nebenreaktionen kommen, die zur Bildung anderer Phosphorverbindungen führen (z.B. Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumphosphate). Die pH-Wert-Anhebung zur Auslösung der Fällungsreaktion und Bildung von MAP bzw. Phosphorrezyklaten wird als **Neutralisation** bezeichnet.

### 3.3.1 Verfahrensschritt Komplexierung

Zur Komplexierung der im Filtrat bzw. Permeat gelösten Metall-Ionen wurde im ersten regulären Betriebsjahr 2012 eine Bandbreite von stöchiometrischen Zitronensäuredosierungen von ca. 0,5:1 bis ca. 2:1 erprobt. Die Verhältnisse beziehen sich auf die dosierte Stoffmenge an Zitronensäure zu der Summe aus den einzelnen Stoffmengen Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium. Da schon gelöst vorliegendes Magnesium für die spätere MAP-Fällung vorteilhaft ist, eine Komplexierung jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, muss es in der Berechnung für die zu dosierende Menge an Zitronensäure miteingeschlossen werden. Die dafür benötigte Stoffmenge an Zitronensäure würde sonst zur Komplexierung der übrigen Metall-Ionen fehlen. Die stöchiometrischen Verhältnisse ergaben im Betrieb die in Tabelle 3.13 dargestellten Bandbreiten an spezifischen Zitronensäuredosierungen in Liter Zitronensäure (50%ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS).

Tabelle 3.13: Pilotanlage Bandbreite spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahr 2012

Stöchiometrische Verhältnisse Zitronensäure : $\Sigma$ Metalle Fe, Al, Ca, Mg	Spezifische Zitronensäuredosierung
ca. 0,5 : 1 bis ca. 2 : 1	ca. 0,9 bis ca. 19,3 l/m <sup>3</sup> FS

Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen der Metalle bzw. ihrer Summe im Verlauf des Betriebsjahrs 2012 das höchste stöchiometrische

Verhältnis von ca. 2:1 nicht der größten spezifischen Zitronensäuredosierung von ca. 19,3 l/m<sup>3</sup> FS zugeordnet werden kann.

Als Maß für eine erfolgreiche Komplexierung der gelösten Metall-Ionen (Fe, Al, Ca) kann die Differenz zwischen den gelösten Metallkonzentrationen vor der pH-Wert-Anhebung und nach dem Erreichen des Ziel-pH-Wertes im alkalischen Bereich um 8 angesehen werden. Zwischen diesen beiden Referenzpunkten kommt es zur Bildung von MAP und möglicherweise anderen Metallphosphaten. Kommt es während der Neutralisation zu einer Abnahme der gelösten Metallkonzentrationen, kann davon ausgegangen werden dass diese Metallkonzentrationsdifferenz als Eisen-, Aluminium und Calciumverbindungen aus der Lösung gegangen sind. Somit kann als Maß für eine erfolgreiche Komplexierung festgelegt werden, wenn

- die gelösten Metallkonzentrationen (Fe, Al, Ca) vor und nach der Neutralisation annähernd gleichgeblieben sind, d.h. es hat eine ausreichende Komplexierung stattgefunden, um eine ungewünschte Bildung von Eisen-, Aluminium und Calciumverbindungen zu verhindern.

Von dieser Betrachtung wird selbstverständlich gelöstes Magnesium ausgeschlossen, da eine Konzentrationsabnahme nach der Neutralisation erwünscht ist. Ansonsten könnte kein MAP bzw. andere Magnesiumrezyklate entstehen.

Tabelle 3.14 zeigt eine stöchiometrische Verhältnisreihe von ca. 0,5:1 bis ca. 1,9:1 der Zitronensäure zu der Summe der gelösten Metalle Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium vor und nach der Neutralisation aus dem Betriebsjahr 2012.

Tabelle 3.14: Stöchiometrische Verhältnisreihe Zitronensäure zu Metallkonzentrationen

Stöchiometrisches Verhältnis Zitronensäure : $\Sigma$ Metalle Fe, Al, Ca, Mg	Vor Neutralisation			Nach Neutralisation		
	Fe [mg/l]	Al [mg/l]	Ca [mg/l]	Fe [mg/l]	Al [mg/l]	Ca [mg/l]
ca. 0,5:1	814	0,075	763	28,83	0,075	387
ca. 0,7:1	921	2,85	697	235	0,075	351
ca. 0,9:1	888	2,07	765	564	6,71	428
ca. 1,1:1	1070	0,133	804	953	2,64	684
ca. 1,4:1	623	0,408	543	540	3,55	485
ca. 1,7:1	832	0,2	625	740	0,295	529
ca. 1,9:1	873	0,075	609	743	3,9	589

Daraus ergeben sich prozentuale Abnahmen der Metallkonzentrationen bezogen auf die Metallkonzentrationen vor der Neutralisation und der Abnahme während der Neutralisation, welche in der Tabelle 3.15 dargestellt sind. Die prozentualen Abnahmen von Aluminium wurden aufgrund der niedrigen Konzentrationen vor und nach der Neutralisation nicht weiter dargestellt.

Tabelle 3.15: Stöchiometrische Verhältnisreihe prozentuale Abnahmen Eisen und Calcium

Stöchiometrisches Verhältnis	Prozentuale Abnahme Vor/nach Neutralisation	
	Fe [%]	Ca [%]
Zitronensäure : $\Sigma$ Metalle Fe, Al, Ca, Mg		
ca. 0,5:1	96	49
ca. 0,7:1	74	50
ca. 0,9:1	36	44
ca. 1,1:1	11	15
ca. 1,4:1	13	11
ca. 1,7:1	11	15
ca. 1,9:1	15	3

Es lässt sich erkennen, dass ab einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. 0,9:1 eine verstärkte Komplexierung des Eisens einsetzt. Verhältnisse darüber führen zu einer starken Komplexierung und damit zu einer nahezu vollständigen Hemmung der Bildung von Eisenphosphat während der Neutralisation. Eine starke Komplexierung von Calcium tritt erst bei einem stöchiometrischen Verhältnis von ca. 1,1:1 ein. Eine Aussage zur Komplexierung von Aluminium kann aufgrund der geringen Konzentrationen vor und nach der Neutralisation nicht getroffen werden.

Aus den Erkenntnissen zur Komplexierung von Metallionen wurde in den folgenden Betriebsjahren angestrebt, ein stöchiometrisches Verhältnis von ca. 1:1 im Betrieb einzustellen. Daraus ergaben sich in den Betriebsjahren 2013 bis 2015 folgende spezifischen Zitronensäuredosierungen in Liter Zitronensäure (50 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS):

Tabelle 3.16: Pilotanlage spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahre 2013 bis 2015

Betriebsjahr	Spezifische Zitronensäuredosierung
2013 bis 2015	ca. 3,9 bis ca. 11,5 l/m <sup>3</sup> FS

Da Metallanalysen sehr kostenintensiv sind, kann im regulären Betrieb der Anlage zur Beurteilung des Komplexierungsschritts das Verhältnis der stöchiometrischen Abnahme von Phosphat-Phosphor (PO<sub>4</sub>-P) zu Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N) herangezogen werden. Hierzu wird die berechnete Stoffmengendifferenz der Phosphat-Phosphorkonzentration vor und nach der Neutralisation zur berechneten Stoffmengendifferenz der Ammonium-Stickstoffkonzentration vor und nach der Neutralisation ins Verhältnis gesetzt.

Da sich MAP grundsätzlich in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 (PO<sub>4</sub>-P zu NH<sub>4</sub>-N) bildet, kann bei einem Abnahmeverhältnis von

- PO<sub>4</sub>-P zu NH<sub>4</sub>-N von 1:1 bei der Neutralisation davon ausgegangen werden, dass sich größtenteils MAP gebildet haben muss. Dies ist ein Hinweis für eine starke Komplexierung von Eisen und Calcium. Bei einer nur teilweisen Komplexierung

von Eisen und Calcium und demzufolge der Bildung von Eisen- und Calciumphosphaten würde man ein überstöchiometrisches Verhältnis (z.B. 2:1) erwarten, da diese Metallphosphate den Ammonium-Stickstoff nicht in ihre Verbindungen einlagern.

- $\text{PO}_4\text{-P}$  zu  $\text{NH}_4\text{-N}$  von kleiner 1:1 (z.B. 0,5:1) bei der Neutralisation davon ausgegangen werden, dass die Phosphat-Phosphorabnahme auf die Bildung von MAP zurückzuführen ist, die Ammonium-Stickstoffabnahme dagegen nur teilweise. Jedoch kann auch hier von einer starken Komplexierung von Eisen und Calcium ausgegangen werden.
- $\text{PO}_4\text{-P}$  zu  $\text{NH}_4\text{-N}$  von größer 1:1 (z.B. 1,5:1) bei der Neutralisation davon ausgegangen werden, dass sich in Bezug auf die Ammonium-Stickstoffabnahme MAP gebildet haben kann, jedoch ein Teil des Phosphats eine Metallverbindung eingegangen ist. Dies kann - muss jedoch nicht - auf eine nur teilweise stattgefundene Komplexierung von Eisen und Calcium hinweisen.

Weiterhin ist zu beachten, dass sich bei pH-Werten um 8 eine Gleichgewichtsverschiebung einstellt, von Ammonium zu Ammoniak. Deswegen kann von Abnahme von Ammonium-Stickstoff nicht zwingend auf die alleinige Bildung von MAP geschlossen werden.

Als erster Anhaltspunkt für die Beurteilung der Komplexierung bzw. die nötige Zitronensäurezugabe kann diese Herangehensweise im regulären Betrieb verwendet werden mit geringem und kostengünstigem analytischen Aufwand.

In den Betriebsjahren 2012 bis 2015 haben sich die in Tabelle 3.17 dargestellten stöchiometrischen Verhältnisse der Abnahme von Phosphat-Phosphor zu Ammonium-Stickstoff während der Neutralisation ergeben.

Tabelle 3.17: Stöchiometrische Verhältnisse Abnahme Phosphat-Phosphor zu Ammonium-Stickstoff

Betriebsjahr	Stöchiometrisches Verhältnis $\text{PO}_4\text{-P} : \text{NH}_4\text{-N}$
2012	ca. 0,8:1 bis ca. 5,8:1
2013 bis 2015	ca. 0,9:1 bis ca. 2,8:1

Im Betriebsjahr 2012 stellte sich eine große Bandbreite von ca. 0,8:1 bis ca. 5,8:1 (Mittelwert ca. 1,7:1 bzw. Median ca. 1,6:1) der stöchiometrischen Verhältnisse ein. Dies war aufgrund der breit angelegten Testphase der Komplexierung mit stöchiometrischen Verhältnissen ca. 0,5:1 bis ca. 2,0:1 zu erwarten.

In den Betriebsjahren 2013 bis 2015 konnte im Mittel ein stöchiometrisches Verhältnis ( $\text{PO}_4\text{-P}$  zu  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) von ca. 1,2 bzw. ein Median von ca. 1,1 erreicht werden, was für eine gute Komplexierung von Eisen und Calcium spricht. Das in der Bandbreite von 2013 bis 2015 angegebene Minimum von ca. 0,9:1 ist auf eine versuchsweise durchgeführte

überstöchiometrische Zitronensäuredosierung zurückzuführen; das Maximum von ca. 2,8:1 auf eine unterstöchiometrische Zitronensäuredosierung.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann abschließend festgestellt werden, dass eine Komplexierung der gelösten Metalle Eisen und Calcium möglich ist. Eine nahezu vollständige Hemmung der Bildung von Eisen- bzw. Calciumphosphaten kann durch eine überstöchiometrische Zitronensäuredosierung erreicht werden, im Betrieb hatte dies jedoch eine Hemmung der Fällung von gelöstem Phosphor zur Folge (vgl. Kapitel 3.3.3). Eine ausreichende Komplexierung stellte sich im Betrieb mit einer stöchiometrischen Zitronensäuredosierung von ca. 1:1, die Bildung von Eisen- und Calciumphosphaten wurde ausreichend stark gehemmt. Dies spiegelte sich auch in der Analyse des gewonnenen Produktes wieder. Zur Komplexierung von Aluminium liegen keine Erkenntnisse vor, da die Konzentrationen im Filtrat bzw. Permeat zu gering waren, um eindeutige Aussagen treffen zu können. Zukünftig soll die Anlage mit verschiedenen Faulschlammern anderer Kläranlagen, d.h. mit hohen Aluminiumkonzentrationen betrieben werden. Die Erkenntnisse zum Verfahrensschritt Komplexierung beziehen sich auf den verwendeten Faulschlamm der Kläranlage Offenburg mit den gegebenen Betriebseinstellungen des Verfahrens. Andere Faulschlämme, mit anderen Metallkonzentrationen, müssen gesondert untersucht werden. Jedoch können die bisherigen Ergebnisse als vorläufige Betriebshinweise verwendet werden.

### Betriebsmitteleinsatz

Die spezifischen Zitronensäuredosierungen in Liter Zitronensäure (50 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS) aus den Betriebsjahren 2012 bis 2015 sind in Tabelle 3.18 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 3.18: Pilotanlage spezifische Zitronensäuredosierungen Betriebsjahre 2012 bis 2015

Betriebsjahr	Spezifische Zitronensäuredosierung
2012	ca. 0,9 bis ca. 19,3 l/m <sup>3</sup> FS
2013 bis 2015	ca. 3,9 bis ca. 11,5 l/m <sup>3</sup> FS

Da sich aufgrund der sich ändernden Metallkonzentrationen im Filtrat bzw. Permeat, bedingt durch die P-Rücklösung und die Faulschlammzusammensetzung, eine große Bandbreite an erforderlichen Zitronensäuredosierungen ergibt, ist in der nachfolgenden Tabelle 3.19 eine Musterrechnung aufgeführt, die für die Praxis einen Überblick geben soll werden. Ausgangsvoraussetzung soll ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 der Zitronensäure zur Summe der Metalle Eisen, Calcium und Magnesium gelten. Die gewählten Variationen der Metallkonzentrationen entsprechen realen Gegebenheiten auf der Pilotanlage.

Tabelle 3.19: Musterrechnung zur spezifischen Zitronensäuredosierung

Metallkonzentrationen im Filtrat bzw. Permeat			Stöchiometrisches Verhältnis	Spezifische Zitronensäuredosierung
Fe [mg/l]	Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	Zitronensäure : $\Sigma$ Fe, Ca, Mg	[l/m <sup>3</sup> FS]
250	300	150	1 : 1	5,3
500	600	150		8,9
750	600	150		10,2
1000	600	150		11,5
1250	600	150		12,8

Im Betrieb und in begleitenden Laboruntersuchungen wurde die Reaktionszeit zur Bildung von Komplexen der Zitronensäure mit den Metallen zwischen 15 bis 90 min variiert. Durch eine verlängerte Reaktionszeit, bei ansonsten gleichen Randbedingungen, zeigte sich keine Verbesserung oder Verschlechterung der Komplexbildung der Metalle. Demnach ist eine einzuhaltende Reaktionszeit von 15 bis 30 min nach Dosierung der Zitronensäure als ausreichend zu betrachten. Die Zugabe der Zitronensäure kann mit hohen Dosierleistungen erfolgen, eine langsame Zugabe ist nicht erforderlich.

Für eine schnelle Einmischung der Zitronensäure ist im Betrieb eine Rührwerksleistung von 50 %, entsprechend ca. 1 kW, ausreichend. Bei einer vorgegebenen Reaktionszeit von 30 min (inklusive der Zeitdauer für die Zitronensäuredosierung) ist mit einem Stromverbrauch für den Verfahrensschritt Komplexbildung von ca. 1,5 kWh zu rechnen. Dabei wird für das Rührwerk ein Stromverbrauch von ca. 0,5 kWh und für die Pumpen zur Zitronensäuredosierung von ca. 1 kWh veranschlagt.

### 3.3.2 Verfahrensschritt Magnesiumzugabe

Die Magnesiumzugabe erfolgt mit einem zuvor festgelegten stöchiometrischen Verhältnis von gelöstem Magnesium zu gelöstem Phosphor. Die erforderliche spezifische Zugabe des Magnesiumprodukts (hier: Magnesiumoxid pulverförmig) berechnet sich somit anhand der Phosphat-Phosphorkonzentration im Filtrat bzw. Permeat vor der Neutralisation.

Ein optimales stöchiometrisches Verhältnis von Magnesium zu Phosphat für eine Bildung von MAP wird in der Literatur mit 1,5:1 angegeben (Weideler, 2009). Im Betrieb wurde angestrebt, die Verhältnisse zwischen ca. 1:1 bis ca. 2:1 zu variieren. Dies sollte zeigen, ob durch bei gleichbleibendem Produktertrag stöchiometrische Verhältnisse unter 1,5:1 eine Betriebsmitteleinsparung des Magnesiumoxids möglich ist. Stöchiometrische Verhältnisse größer als 1,5:1 sollten zeigen, ob dadurch die Produktgewinnung erhöht werden kann.

Zur Beurteilung der Magnesiumzugabe im Hinblick auf eine möglichst hohe Produktgewinnung, kann die Fällungsrate herangezogen werden. Die Fällungsrate beschreibt, welcher prozentuale Anteil der Ausgangskonzentration an Phosphat-Phosphor vor der Neutralisation sich durch Fällung bis zum Ende der Neutralisation als Feststoff gebildet hat. Feststoffe können dabei theoretisch MAP und Metallphosphate von Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium sein.

Im Betrieb haben sich folgende Bandbreiten an Fällungsraten bei stöchiometrischen Verhältnissen von ca. 0,9:1 bis ca. 3,3:1 ergeben siehe Tabelle 3.20.

Tabelle 3.20: Bandbreite Fällungsraten stöchiometrische Verhältnisse Magnesium zu Phosphat

<b>Stöchiometrische Verhältnis</b>	<b>Fällungsraten</b>
<b>Mg : PO<sub>4</sub>-P(vor Neutralisation)</b>	<b>Abnahme PO<sub>4</sub>-P(vor Neutralisation) zu PO<sub>4</sub>-P(nach Neutralisation)</b>
ca. 0,9 : 1 bis ca. 1,5 :1	ca. 65 bis annähernd 100 % (Mittelwert ca. 89 % bzw. Median ca. 91 %)
ca. 1,6 :1 bis ca. 3,3 :1	ca. 48 bis annähernd 100 % (Mittelwert ca. 89 % bzw. Median ca. 94 %)

Bei erster Betrachtung zeigt sich, dass sich für Verhältnisse über 1,5:1 eine größere Bandbreite der Fällungsraten ergeben hat als für Verhältnisse bis 1,5:1. Vergleicht man jedoch die Mittelwerte bzw. Medianwerte der erzielten Fällungsraten, sind sie für die Verhältnisse von ca. 0,9:1 bis ca. 1,5:1 und ca. 1,6:1 bis ca. 3,3:1 annähernd gleich groß.

Somit kann aus den Ergebnissen des Betriebs kein Zusammenhang zwischen erhöhter Produktgewinnung durch größere Fällungsraten bei stöchiometrischen Verhältnissen der Magnesiumzugabe über 1,5:1 abgeleitet werden. Demnach empfehlen sich keine stark überstöchiometrischen Magnesiumzugaben, sowohl in Bezug auf die Produktgewinnung als auch im Hinblick auf einen möglichst geringen Magnesiumoxidverbrauch.

Für stöchiometrische Verhältnisse der Magnesiumzugabe von ca. 0,9:1 bis ca. 1,5:1 kann zunächst kein direkter Zusammenhang zwischen höheren Fällungsraten bei Verhältnissen um 1,5:1 im Vergleich zu geringeren Fällungsraten bei Verhältnissen um 1:1 abgeleitet werden. Sowohl bei Verhältnissen im Bereich von 1,5:1 als auch bei Verhältnissen im Bereich von 1:1 konnten Fällungsraten von mehr als 90 % erzielt werden. Betrachtet man jedoch zusätzlich zu den Fällungsraten die sich dabei einstellende Abnahme von Phosphat-Phosphor zu Ammonium-Stickstoff, so ergeben sich für stöchiometrische Verhältnisse der Magnesiumzugabe um 1:1 in der Regel im Betrieb (wie auch in begleitenden Laboruntersuchungen) stöchiometrische Verhältnisse der Abnahme von größer als 1:1 (z.B. 1,2:1). Bei stöchiometrischen Verhältnisse der Magnesiumzugabe um 1,5:1 liegen die stöchiometrischen Verhältnisse der Abnahme annähernd bei 1:1. Dies würde für eine verstärkte Bildung von MAP im Gegensatz zu anderen Phosphorrezyklen sprechen (vgl. Kapitel 3.3.1). Ob diese Tendenz bei stöchiometrischen Magnesiumzugaben um 1,5:1 auf einer Reaktionsverbesserung zur Bildung von MAP, der Komplexbildung mit Magnesium, der Hemmung von Konkurrenzreaktionen oder Kombinationen davon beruht, konnte durch Analyse und Auswertung nicht geklärt werden. Hier besteht weiterer Untersuchungsbedarf.

Basierend auf den Erkenntnissen aus dem Verfahrensschritt Magnesiumzugabe ist zu empfehlen, für hohe Fällungsraten (im Hinblick auf hohe spezifische Produkterträge) und einem hohen Anteil von MAP im Produkt, eine Magnesiumzugabe zur Phosphat-

Phosphorkonzentration im Filtrat bzw. Permeat vor der Neutralisation im stöchiometrischen Verhältnis von ca. 1,5:1 einzustellen.

### Betriebsmitteleinsatz

Für die stöchiometrischen Verhältnisse im Betrieb von ca. 0,9:1 bis ca. 3,3:1 der Magnesiumzugabe zur Phosphat-Phosphorkonzentration vor der Neutralisation ergaben sich folgende spezifischen Magnesiumoxidzugaben in Kilogramm Magnesiumoxid (97 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS) siehe Tabelle 3.21.

Tabelle 3.21: Pilotanlage spezifische Magnesiumoxidzugabe Betriebsjahre 2012 bis 2015

Stöchiometrisches Verhältnis	Spezifische Magnesiumoxidzugabe
<b>Mg : PO<sub>4</sub>-P (vor Neutralisation)</b>	<b>[kg/m<sup>3</sup> FS]</b>
ca. 0,9 : 1 bis ca. 3,3 :1	ca. 0,8 bis ca. 1,7

Durch die schwankenden Phosphat-Phosphorkonzentrationen vor Neutralisation im Filtrat bzw. Permeat, bedingt durch die P-Rücklösung und die Faulschlammzusammensetzung, ergibt sich eine große Bandbreite an spezifischen Magnesiumoxidzugaben. Deshalb ist in der nachfolgenden Tabelle 3.22 eine Musterrechnung aufgeführt, welche einen planerischen Überblick über die zu erwartenden spezifischen Magnesiumzugaben in der Praxis geben soll. Dabei soll ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,5:1 von Magnesium zur Phosphat-Phosphorkonzentration vor Neutralisation eingestellt werden. Die angegebenen Phosphat-Phosphorkonzentrationen entsprechen im Umfang realen Gegebenheiten auf der Pilotanlage.

Tabelle 3.22: Musterrechnung zur spezifischen Magnesiumoxidzugabe

Phosphat-Phosphorkonzentrationen im Filtrat bzw. Permeat vor Neutralisation	Stöchiometrisches Verhältnis	Spezifische Magnesiumoxidzugabe
<b>PO<sub>4</sub>-P [mg/l]</b>	<b>Mg : PO<sub>4</sub>-P (vor Neutralisation)</b>	<b>[kg/m<sup>3</sup> FS]</b>
300	1,5 : 1	0,6
450		0,9
600		1,2
750		1,5
900		1,8

Die Zeitdauer für die Magnesiumzugabe beträgt im Betrieb zwischen 15 und 30 min, abhängig von der Höhe der absoluten Zugabe an Magnesiumoxid. Die Zugabe erfolgt dabei getaktet mit einem Dosierimpuls von 5 s und einem Stoppimpuls von 60 s. Nach Beendigung der Magnesiumoxidzugabe sollten ca. 30 min zur möglichst vollständigen Lösung des Magnesiumoxids vorgesehen werden. Bei einer nur teilweisen Lösung während dem Verfahrensschritt Magnesiumzugabe muss davon ausgegangen werden, dass sich der ungelöste Teil aufgrund des stetig steigenden pH-Werts im darauffolgenden

Verfahrensschritt Neutralisation nur noch wenig lösen wird. Der sich dabei nicht mehr lösende Anteil steht der P-Fällung nicht mehr zur Verfügung. Demnach ergibt sich eine Zeitspanne für die Dauer des Verfahrensschritts Magnesiumzugabe von 45 bis 60 min.

Eine ausreichende Einmischung des Magnesiumoxids mit geringer Klumpenbildung im Filtrat bzw. Permeat, welche schwer bis nicht mehr löslich sind, konnte mit einer Rührwerksleistung von 75 %, entsprechend ca. 1,5 kW, erzielt werden. Für die Zeitspanne von 45 bis 60 min der Magnesiumzugabe ist mit einem Stromverbrauch von ca. 1,4 bis ca. 1,8 kWh zu rechnen. Dabei wird für das Rührwerk ein Stromverbrauch von ca. 1,1 bis ca. 1,5 kWh und für die Magnesiumoxidzugabe ca. 0,3 kWh veranschlagt.

### **Betriebliche und planerische Hinweise**

Die Taktung mit Dosier- und Stoppimpuls der Magnesiumzugabe sollte im Betrieb in Abstimmung mit der Rührwerksleistung so abgestimmt werden, dass bei erneutem Dosierimpuls das zuvor zugegebene Magnesiumoxid vollständig eingerührt ist. Sonst kann es schon während der Aufgabe zu einer Klumpenbildung des Magnesiumoxids kommen. Dementsprechend sollte die Zeit für den Stoppimpuls ausreichend lang gewählt werden. Hierbei sollte die Eintrittsstelle des Magnesiumoxids sowie die weitere Oberfläche beobachtet werden.

Zur Ermittlung der optimalen Zeitdauer für eine möglichst vollständige Lösung des zugegebenen Magnesiumoxids kann der pH-Wert-Anstieg (alkalische Wirkung des Magnesiumoxids) nach Zugabe herangezogen werden. Der pH-Wert steigt zunächst schnell an und erhöht sich danach nur noch langsamer bis er sich einem Grenzwert annähert (beschränktes Wachstum). Bei Annäherung an diesen Grenzwert kann von einer maximalen Löslichkeit des Magnesiumoxids für die gegebenen Randbedingungen ausgegangen werden. Durch mehrmalige Aufnahme solcher pH-Wert-Kurven nach Zugabe des Magnesiumoxids kann die Zeitdauer für das annähernde Erreichen des Grenzwerts ermittelt werden, woraus sich die optimale Zeitdauer für eine möglichst vollständige Lösung des Magnesiumoxids ergibt.

In begleitenden Laborversuchen wurden, bei gleichen Randbedingungen der Versuchsdurchführung, unterschiedliche pulverförmige Magnesiumoxidprodukte hinsichtlich ihrer Löslichkeit untersucht. Dabei zeigte sich eine stark variierende Löslichkeit der einzelnen Magnesiumoxidprodukte. Bei der Auswahl eines Magnesiumoxidproduktes sollten demnach nicht nur die Produktkosten sondern auch die Löslichkeit miteinbezogen werden. Eine geringere Löslichkeit des Magnesiumoxidproduktes führt bei einer festgesetzten Zugabe an Magnesiumoxid zu einem kleineren stöchiometrischen Verhältnis von Magnesium zu Phosphat als das durch die Magnesiumoxidzugabe angestrebte Verhältnis.

### 3.3.3 Verfahrensschritt Neutralisation

Im Betriebsjahr 2012 wurde die Neutralisation, d.h. die pH-Wert-Anhebung durch Natronlaugendosierung, bis auf einen Ziel-pH-Wert von 8,5 durchgeführt. Der angestrebte pH-Wert von 8,5 wurde aus den Einstellungen der zuvor betriebenen halbtechnischen Versuchsanlage übernommen (Weideler, 2009). Dabei konnten Fällungsraten (Begriffsdefinition siehe Kapitel 3.3.2) von ca. 48 % bis annähernd 100 % erreicht werden. Im Mittel lagen die Fällungsraten bei ca. 90 % bzw. einem Median von ca. 95 %. In den folgenden Betriebsjahren wurde die Neutralisation nur noch bis auf einen Ziel-pH-Wert von 8 durchgeführt, jedoch mit einer Nachregelung des pH-Werts für eine Zeitdauer von 60 bis 120 min. Mit dieser Betriebseinstellung wurden Fällungsraten von ca. 65 % bis ca. 97 % erzielt, im Mittel ca. 87 % bzw. einem Median von ca. 92 %. Der spezifische Natronlaugenverbrauch zum Anheben des pH-Wertes von 8 auf 8,5 ist vergleichbar mit dem spezifischen Natronlaugenverbrauch zur Nachregelung des pH-Werts von für eine Zeitdauer zwischen 60 und 120 min, beides ist aber vernachlässigbar im Verhältnis zum spezifischen Natronlaugenverbrauch während der Neutralisation zum Anheben des pH-Werts auf 8. Eine pH-Wert-Anhebung auf nur 8 mit anschließender Nachregelung bringt jedoch zwei weitere Vorteile:

- Wie im Kapitel zum Verfahrensschritt Komplexierung beschrieben, begünstigt ein pH-Wert von 8,5 stärker die Verschiebung des Ammoniums hin zum Ammoniak als bei einem pH-Wert von 8 und sonst gleichen Randbedingungen. Dies wäre der Betriebssicherheit für das Personal abträglich, da mit einer erhöhten Ammoniak-Stripung gerechnet werden müsste.
- Während der Nachregelzeit wird eine Agglomeration und ein Wachstum der sich zuvor gebildeten Kristalle begünstigt. Dadurch können größere Kristalle erzielt werden, dies wirkt sich vorteilhaft auf die Entnahme und Trocknung des gewonnenen Produkts aus.

In der nachfolgenden Tabelle 3.23 sind die erreichten Fällungsraten aus den Betriebsjahren 2012 bis 2015 zusammengefasst. Dabei erfolgt eine Unterteilung nach dem verwendeten Medium zur P-Fällung sowie nach der Verfahrensweise der Neutralisation.

Tabelle 3.23: Fällungsraten nach Medium zur P-Fällung sowie Verfahrensweise der Neutralisation Betriebsjahre 2012 bis 2015

Betriebsjahr	Medium P-Fällung	Neutralisation		Fällungsraten
		Ziel-pH-Wert	Nachregelzeit	
2012	Filtrat KFP	8,5	----	ca. 48 bis annähernd 100 %
2013	Filtrat AB	8	60 min	ca. 65 bis ca. 95 %
2014	Permeat UF <sup>1)</sup>	8	120 min	ca. 67 bis ca. 95 %
2015	Permeat UF <sup>1)</sup>	8	120 min	>90 %

<sup>1)</sup>Vorversuche UF (MBA Kahlenberg)

Wie schon zuvor beschrieben, konnten bei der Verfahrensweise der pH-Wert-Anhebung auf 8,5 ohne Nachregelzeit Fällungsraten von ca. 48 % bis annähernd 100 % erreicht werden. Bei der Verfahrensweise der pH-Wert-Anhebung auf 8 mit anschließender Nachregelung des pH-Werts konnten vergleichbare Fällungsraten bei Verwendung von Filtrat AB (Verfahrensmodifikation Anlagenbetrieb 2013) und bei Permeat UF (Verfahrensmodifikation Anlagenbetrieb 2014/15) erzielt werden.

Bei der Auswertung der Betriebsergebnisse des gesamten Verfahrensschritts P-Fällung (Komplexierung, Magnesiumzugabe und Neutralisation) hat sich gezeigt, dass überstöchiometrische Verhältnisse der Zitronensäuredosierung zur Summe der zu komplexierenden Metalle im Zusammenhang mit kleineren Fällungsraten stehen. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass gelöstes Magnesium aus dem Verfahrensschritt Magnesiumzugabe verstärkt komplexiert wird und somit der Bildung von MAP bzw. Magnesiumphosphaten während der Neutralisation nicht zur Verfügung steht. Weiterhin könnte durch die überstöchiometrische Zitronensäuredosierung und der gebildeten Komplexe eine generelle Hemmung der Phosphorbindung als Feststoff hervorgerufen werden. Für ein detaillierteres Verständnis der Mechanismen laufen derzeit Untersuchungen am ISWA.

Im Betrieb führten kleine Kristallgrößen beim Produktabzug zu Verblockungen der Siebflächen, hierdurch wurde die Produktentnahme erschwert. Für eine Verbesserung der Produktentnahme wurde versucht, die während der Neutralisation gebildeten Kristalle zu vergrößern. In dafür durchgeführten Laboruntersuchungen konnte ermittelt werden, dass es während der Nachregelzeit zur Stabilisierung des pH-Werts zu einer Agglomeration und Wachstum von kleinen Kristallen hin zu größeren Kristallen kommt. Abbildung 3.16 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der gebildeten Kristalle bei Erreichen eines Ziel-pH-Werts von 8 während der Neutralisation eines Laborversuchs.

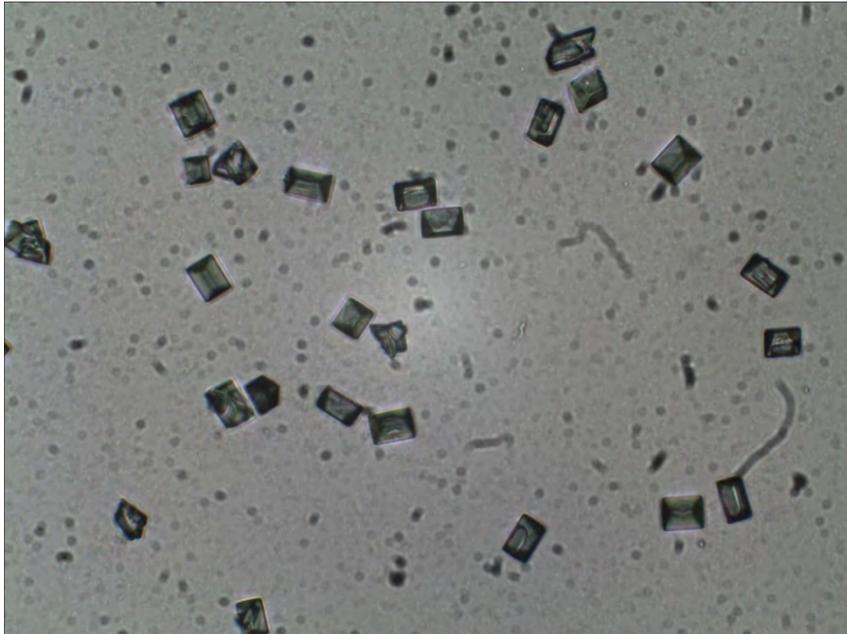


Abbildung 3.16: Laborversuch Kristallbildung Erreichen pH 8 (Kristallgröße ca. 10 bis ca. 20  $\mu\text{m}$ )

Die Kristalle zeigten dabei eine MAP-typische „Sargdeckelform“. Die Kristallgrößen variierten zwischen ca. 10 und ca. 20  $\mu\text{m}$ . Nach einer Nachregelzeit des pH-Werts von 60 min zeigte sich Agglomeration und Wachstum von Kristallen siehe Abbildung 3.17.

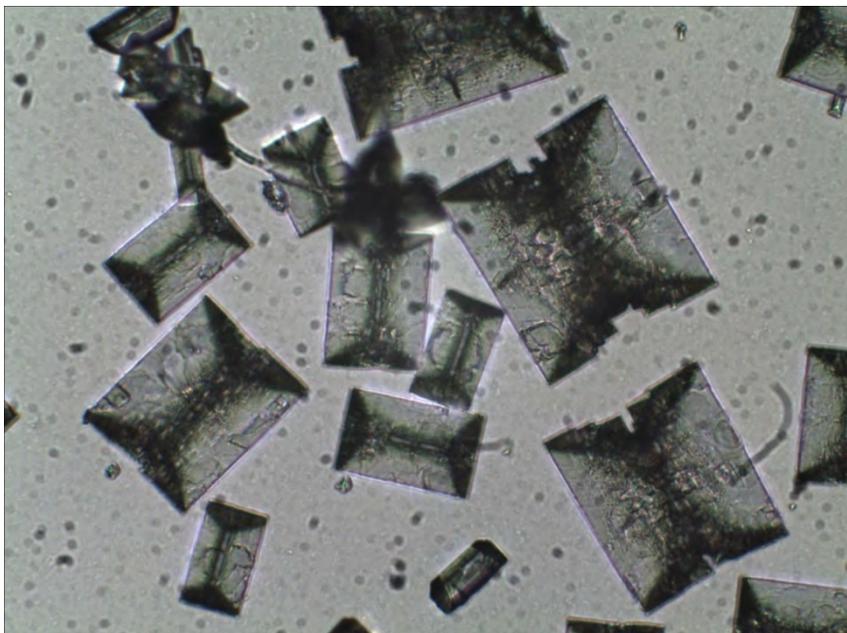


Abbildung 3.17: Laborversuch Kristallbildung Erreichen pH 8 mit anschließender Nachregelzeit 60 min (Kristallgröße ca. 100 bis ca. 200  $\mu\text{m}$ )

Die gebildeten größeren Kristalle zeigten weiterhin die MAP-typische „Sargdeckelform“, nun jedoch mit einer Kristallgröße von ca. 100 bis ca. 200  $\mu\text{m}$ . Diese Erkenntnisse zur Kristallvergrößerung wurden danach versucht, im großtechnischen Anlagenbetrieb umzusetzen.

In der nachfolgenden Abbildung 3.18 ist eine mikroskopische Aufnahme der gebildeten Kristalle bei Erreichen eines Ziel-pH-Werts von 8 während der Neutralisation im Anlagenbetrieb gezeigt.

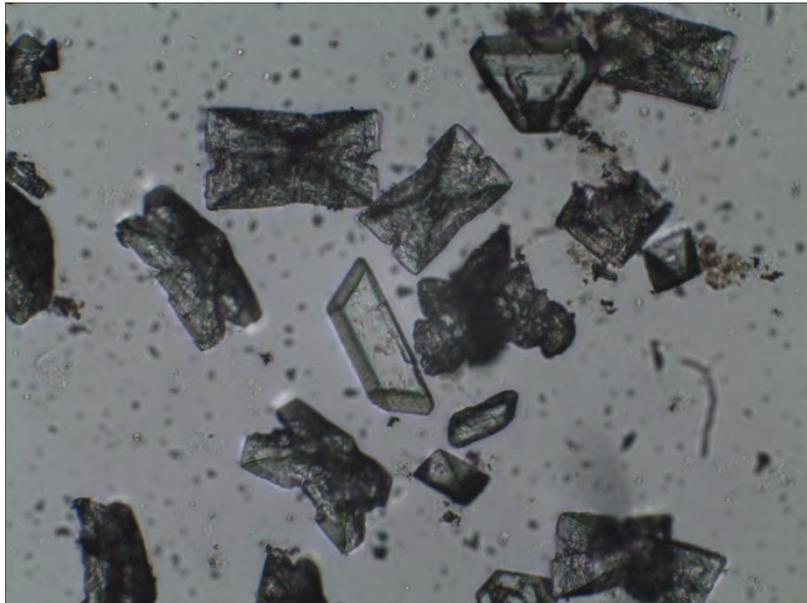


Abbildung 3.18: Anlagenbetrieb Kristallbildung Erreichen pH 8 (Kristallgröße ca. 10 bis ca. 40  $\mu\text{m}$ )

Die Kristalle zeigten dabei teilweise eine „Sargdeckelform“ auf, jedoch insgesamt eher unstrukturiertere Kristallformen als im Vergleich zu den Kristallen der Laborversuche. Die Kristallgröße betrug dabei ca. 10 bis ca. 40  $\mu\text{m}$ . Nach einer Nachregelzeit des pH-Werts von 60 min zeigte sich wieder Agglomeration und Wachstum von Kristallen, siehe Abbildung 3.19.

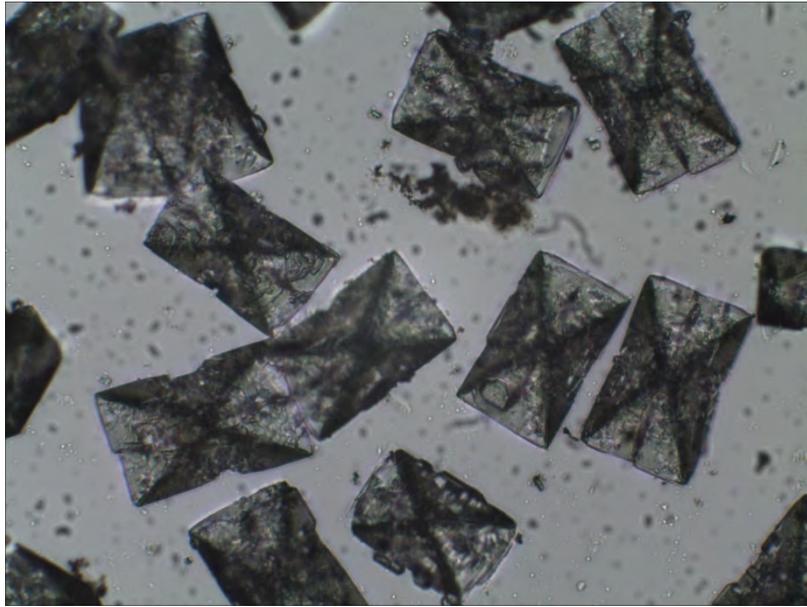


Abbildung 3.19: Anlagenbetrieb Kristallbildung Erreichen pH 8 mit anschließender Nachregelzeit 60 min (Kristallgröße ca. 60 bis ca. 100  $\mu\text{m}$ )

Die sich gebildeten größeren Kristalle zeigten eine strukturiertere Kristallform als zuvor mit einer Kristallgröße von ca. 60 bis ca. 100  $\mu\text{m}$ . Eine vergleichbare Vergrößerung der Kristalle aus den Laborversuchen konnte im Anlagenbetrieb nicht erreicht werden. Weitergehende Untersuchungen zum Kristallwachstum und -agglomeration werden derzeit am ISWA durchgeführt. Dabei soll auch geklärt werden, welche Faktoren und Mechanismen einen Einfluss auf die zu erreichenden Kristallgrößen im großtechnischen Anlagenbetrieb haben können.

Im Anlagenbetrieb variierte die Zeitdauer für das Einsetzen von Kristallwachstum und -agglomeration zwischen ca. 60 und ca. 120 min nach Erreichen des Ziel-pH-Werts von 8. Demnach wird empfohlen, eine Nachregelzeit von ca. 120 min einzuhalten.

### Betriebsmitteleinsatz

Zum Erreichen des Ziel-pH-Werts von 8 während der Neutralisation ergaben sich folgende spezifischen Natronlaugenverbräuche in Liter Natronlauge (20 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS), unterteilt nach dem Medium zur P-Fällung:

Tabelle 3.24: Pilotanlage spezifische Natronlaugenverbräuche Betriebsjahre 2012 bis 2015

Medium P-Fällung	Ziel-pH-Wert	Spezifischer Natronlaugenverbrauch
		[l/m <sup>3</sup> FS]
Filtrat KFP bzw. Filtrat AB	8	ca. 5,0 bis ca. 25,1
Permeat UF <sup>1)</sup>	8	ca. 2,1 bis ca. 10,3

<sup>1)</sup>Vorversuche UF (MBA Kahlenberg)

Der spezifische Natronlaugenverbrauch ist abhängig vom pH-Wert des Mediums zur P-Fällung, der spezifischen Zitronensäuredosierung sowie der spezifischen Magnesiumoxidzugabe. Dementsprechend ergibt sich eine große Bandbreite an spezifischem Natronlaugenverbrauch zum Erreichen eines gleichbleibendem pH-Werts von 8. Jedoch zeigt sich bei Verwendung von Filtrat KFP bzw. Filtrat AB (Verfahrensmodifikation Anlagenbetrieb 2012 bzw. 2013) eine deutlich größere Bandbreite des spezifischen Natronlaugenverbrauchs im Vergleich zur Verwendung von Permeat UF (Verfahrensmodifikation Anlagenbetrieb 2014/15). Dies kann auf eine verringerte Pufferkapazität aufgrund der starken Entnahme von Organik durch die Ultrafiltration zurückgeführt werden.

Für die pH-Wert-Anhebung während der Neutralisation kann mit einer Zeitdauer von ca. 30 min gerechnet werden. Hinzu kommt eine empfohlene Nachregelzeit von ca. 120 min. Für den Verfahrensschritt Neutralisation kann dementsprechend eine Gesamtdauer von 2,5 h veranschlagt werden.

Für eine schnelle Einmischung der Natronlauge ist im Betrieb eine Rührwerksleistung von 50 %, entsprechend ca. 1 kW, ausreichend. Während der Nachregelzeit kann die Rührwerksleistung auf 10 %, entsprechend ca. 0,3 kW, gesenkt werden. Dies kann eine Agglomeration der Kristalle begünstigen (Hofmann, 2004). Bei einer Zeitdauer von 30 min zur pH-Wert-Anhebung und einer Nachregelzeit von 120 min ist mit einem Stromverbrauch für den Verfahrensschritt Neutralisation von ca. 1,6 kWh zu rechnen. Dabei wird für das Rührwerk ein Stromverbrauch von ca. 1,1 kWh und für die Pumpen zur Natronlaugendosierung ca. 0,5 kWh veranschlagt.

### **3.4 Betriebsergebnisse Verfahrensschritt Produktentnahme**

Die Produktentnahme erfolgte zunächst im Betriebsjahr 2012 mit Hilfe eines Entwässerungscontainers mit Gewebesiebeinlage am Boden. Die Beschickung in den Container erfolgte durch eine Schlauchpumpe. Durch die ölige Konsistenz des Produktabzugs aus dem Absetzbecken (siehe Verfahrensmodifikationen Anlagenbetrieb 2012) und der geringen Filtrationsfläche der Siebeinlage wurden die Feststoffabtrennung und damit die Produktentnahme sehr erschwert. Nach kurzer Zeit musste die Beschickung des Entwässerungscontainers immer wieder gestoppt werden, um ein Überlaufen zu verhindern. Eine kontinuierliche Produktentnahme war damit nicht zu erreichen. Abbildung 3.20 und 3.21 zeigen den verwendeten Entwässerungscontainer mit beginnender Trocknung des entnommenen Produkts auf der Gewebesiebeinlage.



Abbildung 3.20: Entwässerungscontainer zur Produktentnahme



Abbildung 3.21: Gewebesiebeinlage mit beginnender Produkttrocknung

Im Betriebsjahr 2013 wurde die Produktentnahme umgestellt auf Metallsiebkörbe. Die Siebkörbe wurden übereinander in den Entwässerungscontainer eingehängt und die Beschickung in den Container erfolgte weiterhin durch eine Schlauchpumpe. Dabei wurden ein oberer Siebkorb mit einer Maschenweite von 500  $\mu\text{m}$  zur Vorsiebung und ein unterer Siebkorb mit einer Maschenweite von 100  $\mu\text{m}$  als Hauptsieb verwendet. Im Betrieb konnte aufgrund der zu großen Maschenweite keine Vorsiebung bzw. Anhäufung von Produkt im ersten Siebkorb erreicht werden, jedoch konnte im zweiten Siebkorb mit kleinerer Maschenweite ein Feststoffrückhalt erzielt werden. Im Zusammenspiel mit dem verbesserten Produktabzug (siehe Verfahrensmodifikationen Anlagenbetrieb 2013) und der vergrößerten Filtrationsfläche im Vergleich zur zuvor verwendeten

Gewebesiebeinlage konnte eine effizientere Produktabtrennung erreicht werden. Hierdurch verlängerten sich die Beschickungsintervalle dadurch zwar, eine kontinuierliche Produktentnahme war aber weiterhin nicht möglich. Abbildung 3.22 zeigt die Metallsiebkörbe.



Abbildung 3.22: Metallsiebkörbe zur Produktentnahme

Um einen kontinuierlichen Produktabzug zu ermöglichen, wurde im Betriebsjahr 2014 der Einsatz einer halbtechnischen Kammerfilterpresse erprobt. Die Beschickung erfolgte weiterhin durch eine Schlauchpumpe. Die Verwendung der halbtechnischen Kammerfilterpresse führte erstmals zu einer kontinuierlichen Produktentnahme. Aufgrund der frühen Druckabschaltung der Schlauchpumpe bei ca. 3 bar konnte ein fester Produktkuchen nur im unteren Drittel der Plattenkammern erzielt werden. Anfang 2016 wurde die Beschickung der Kammerfilterpresse umgestellt auf die Verwendung einer Exzentrerschneckenpumpe mit einer Druckabschaltung bei ca. 9 bar. Dies führte zu einem festen Produktkuchen über der ganzen Fläche im Inneren der Plattenkammern. Abbildung 3.23 zeigt die installierte halbtechnische Kammerfilterpresse mit angeschlossener Exzentrerschneckenpumpe.



Abbildung 3.23: Halbtechnische Kammerfilterpresse mit Exzentrerschneckenpumpe

### 3.5 Phosphorbilanz

Zur Bilanzierung des Phosphors wird der Begriff der Rückgewinnungsrate eingeführt. Die Rückgewinnungsrate beschreibt, welcher prozentuale Anteil des gesamten im Faulschlamm enthaltenen Phosphors über alle Verfahrensschritte hinweg in ein festes Produkt überführt werden kann.

Im Betrieb haben sich für die verschiedenen Ziel-pH-Werte der P-Rücklösung folgende Rückgewinnungsraten ergeben (Tabelle 3.25).

Tabelle 3.25: Pilotanlage Rückgewinnungsraten Betriebsjahre 2012 bis 2015

Ziel-pH-Wert P-Rücklösung	Bandbreite angesäuerter Faulschlamm	Rückgewinnungsraten
pH 5	pH > 4,5	ca. 24 bis ca. 46 %
pH 4	3,5 ≤ pH ≤ 4,5	ca. 21 bis ca. 58 %
pH 3	pH < 3,5	ca. 33 bis ca. 67 %

Die spezifischen Produkterträge in Kilogramm Phosphor pro Kubikmeter Faulschlamm (FS), welche sich durch die Überführung des Phosphors in ein festes Produkt ergeben haben, sind in der nachfolgenden Tabelle 3.26 aufgeführt.

Tabelle 3.26: Pilotanlage spezifische Produkterträge Phosphor Betriebsjahre 2012 bis 2015

Ziel-pH-Wert P-Rücklösung	Bandbreite angesäuerter Faulschlamm	Spezifische Produkterträge [kg P/m <sup>3</sup> FS]
pH 5	pH > 4,5	ca. 0,3 bis ca. 0,5
pH 4	3,5 ≤ pH ≤ 4,5	ca. 0,3 bis ca. 0,6
pH 3	pH < 3,5	ca. 0,3 bis ca. 0,5

Die erreichbaren spezifischen Produkterträge sind dabei maßgeblich abhängig vom gesamten im Faulschlamm enthaltenen Phosphor und den im Prozess erzielten Rückgewinnungsraten. In Tabelle 3.27 sind die spezifischen Produkterträge auf die bei Dünger gebräuchlichen Form Kilogramm Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS) umgerechnet. Die Umrechnung von P auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfolgt dabei mit dem Faktor 2,2914.

Tabelle 3.27: Pilotanlage spezifische Produkterträge Phosphorpentoxid Betriebsjahre 2012 bis 2015

Ziel-pH-Wert P-Rücklösung	Bandbreite angesäuerter Faulschlamm	Spezifische Produkterträge [kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> FS]
pH 5	pH > 4,5	ca. 0,7 bis ca. 1,1
pH 4	3,5 ≤ pH ≤ 4,5	ca. 0,7 bis ca. 1,4
pH 3	pH < 3,5	ca. 0,7 bis ca. 1,1

Mit der Annahme, dass das gewonnene Produkt zu 90 % aus reinem MAP(hexahydrat) besteht, können folgende spezifischen Produkterträge in Kilogramm MAP(hexahydrat) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS) angenommen werden (siehe Tabelle 3.28).

Tabelle 3.28: Pilotanlage spezifische Produkterträge MAP(hexahydrat) Betriebsjahre 2012 bis 2015

Ziel-pH-Wert P-Rücklösung	Bandbreite angesäuerter Faulschlamm	Spezifische Produkterträge [kg MAP (hexahydrat)/m <sup>3</sup> FS]
pH 5	pH > 4,5	ca. 2,2 bis ca. 3,6
pH 4	3,5 ≤ pH ≤ 4,5	ca. 2,2 bis ca. 4,3
pH 3	pH < 3,5	ca. 2,2 bis ca. 3,6

Im Folgenden werden die Phosphorbilanzen von Chargendurchläufen aus der Betriebspraxis aufgezeigt. Die Phosphorbilanzen sollen die auftretenden Verluste im Prozess sowie die Einflüsse auf die Rückgewinnungsrate verdeutlichen (Abbildungen 3.24 bis 3.26).

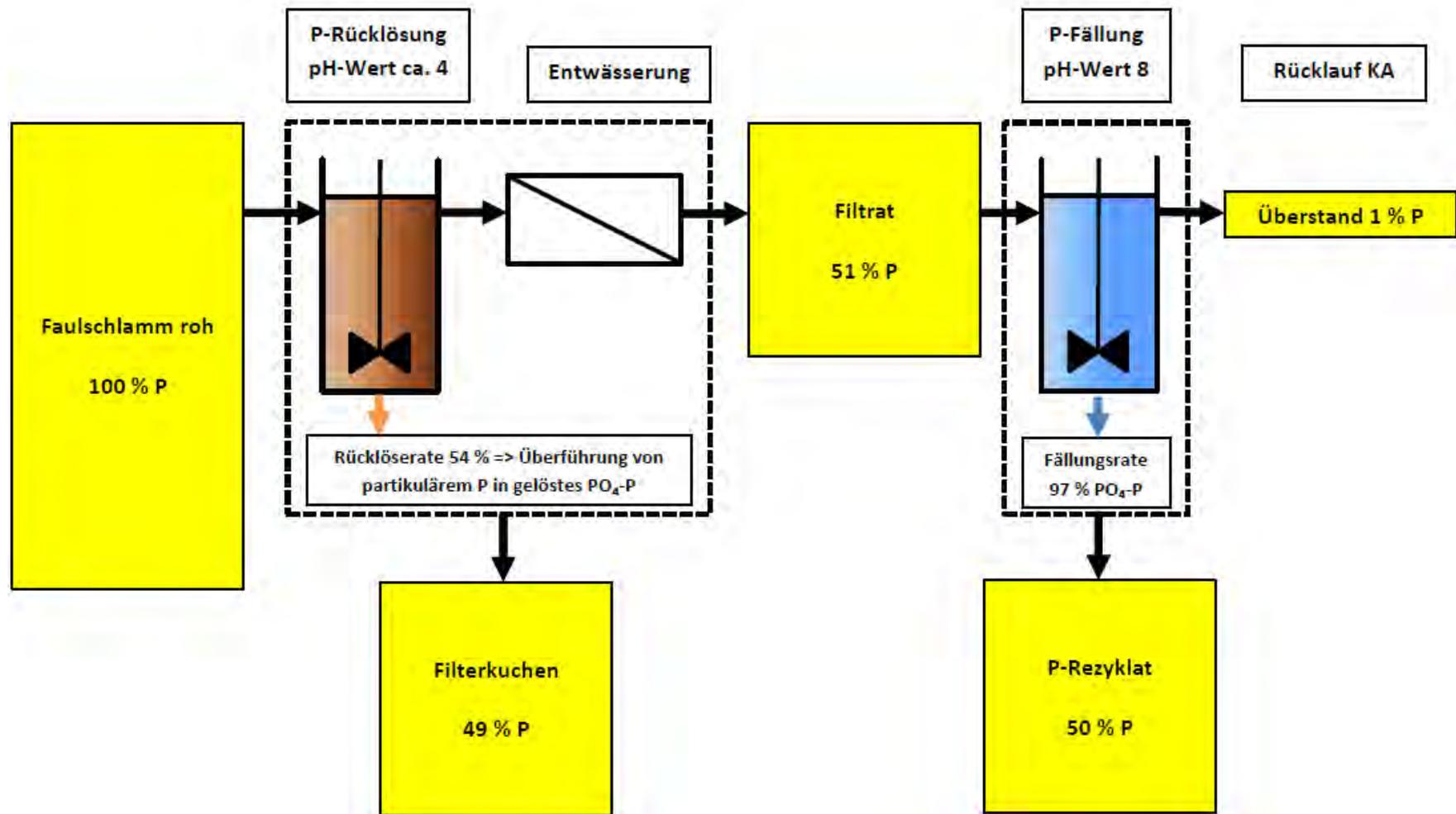


Abbildung 3.24: Phosphorbilanz 1, P-Fällung aus Filtrat

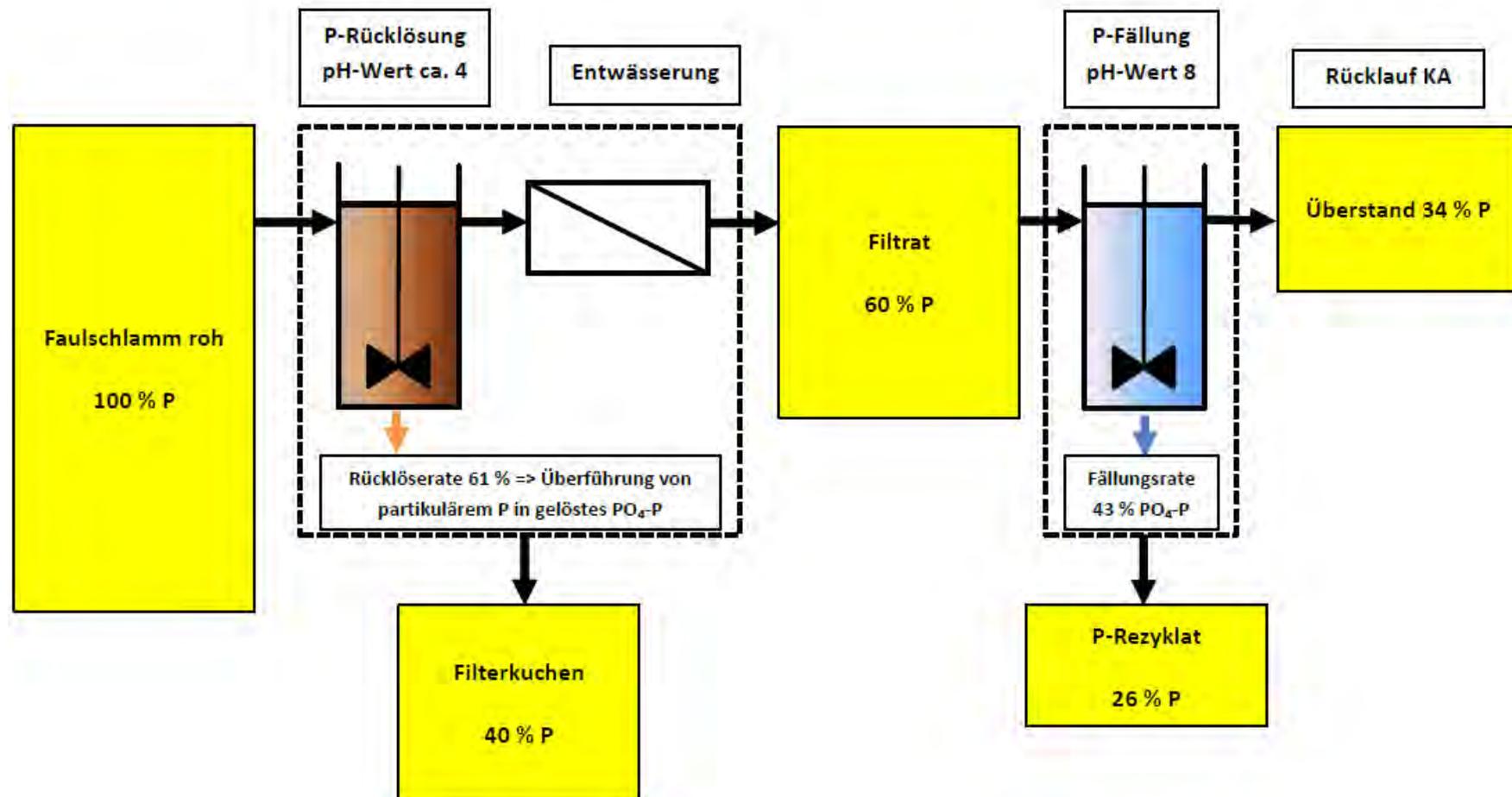


Abbildung 3.25: Phosphorbilanz 2, P-Fällung aus Filtrat

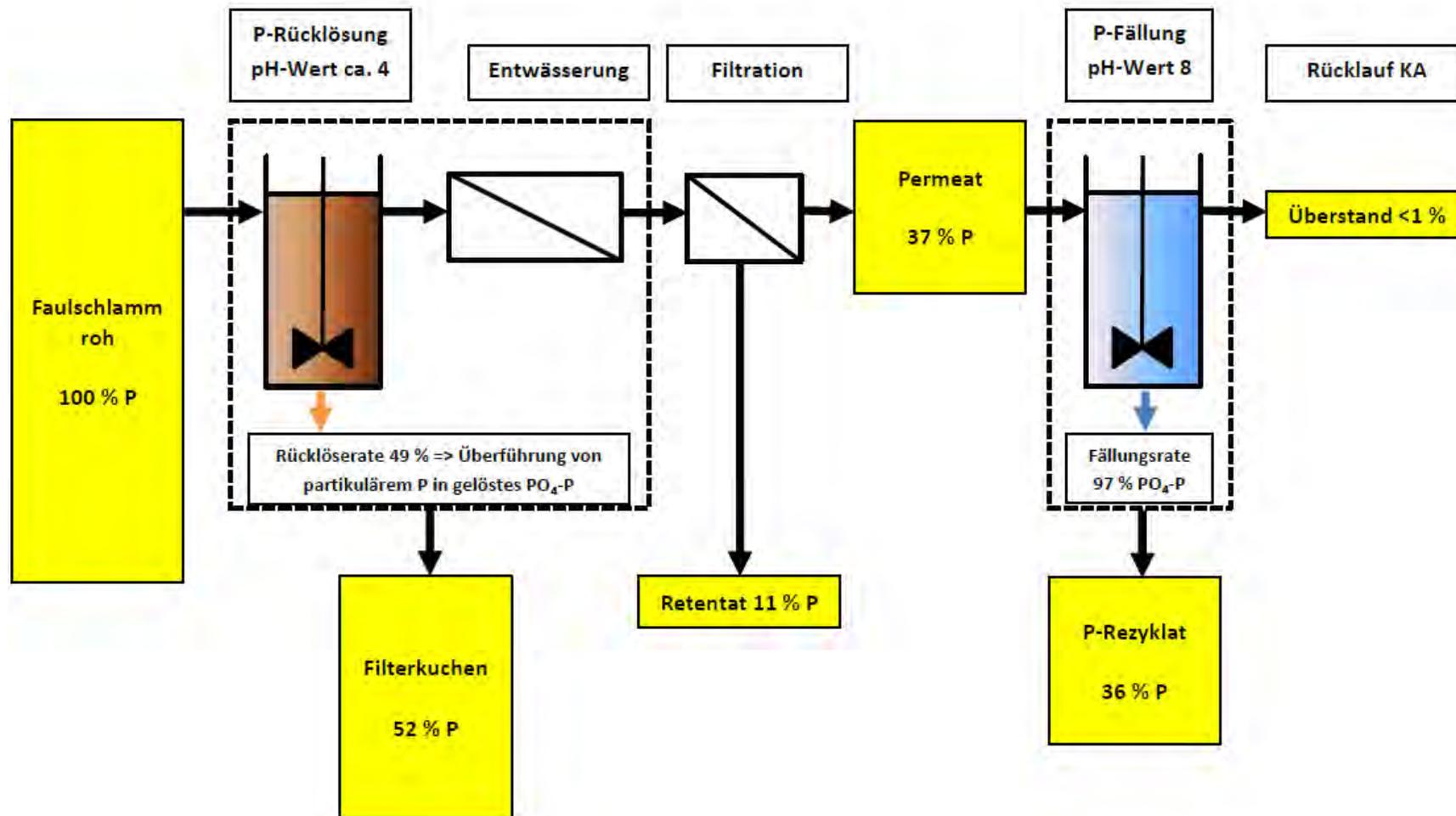


Abbildung 3.26: Phosphorbilanz 3, P-Fällung aus Permeat

Wie aus den Abbildungen der einzelnen Phosphorbilanzen hervorgeht, verbleibt ein größerer Anteil (ca. 40 % bis ca. 52 %) des im rohen Faulschlamm enthaltenen Phosphors nach der P-Rücklösung und Entwässerung im Filterkuchen. Dieser Anteil steht der Phosphorrückgewinnung in den weiteren Verfahrensschritten nicht mehr zur Verfügung. Wenn ein Zielwert für die Phosphorrückgewinnung des gesamten Prozesses vorgegeben wird, d.h. eine bestimmte Rückgewinnungsrate für den im rohen Faulschlamm enthaltenen Phosphor erreicht werden soll, muss dementsprechend im Vorfeld die P-Rücklösung eingestellt werden.

Der nicht durch den Filterkuchen aus dem Prozess ausgetragene Anteil vom gesamten Phosphor im rohen Faulschlamm findet sich im Filtrat wieder (Phosphorbilanz 1 und 2). Dieser Anteil steht der Phosphorrückgewinnung zur Verfügung. Für eine hohe Rückgewinnungsrate ist dabei entscheidend, wieviel des gelösten Phosphors (Phosphat-Phosphor) durch den Verfahrensschritt P-Fällung als Feststoff überführt werden kann.

In der Phosphorbilanz 1 enthält das Filtrat ca. 51 % des gesamten Phosphors aus dem Faulschlamm. Durch eine hohe Fällungsrate von ca. 97 % können demnach ca. 50 % des Gesamtphosphors als Feststoff (P-Rezyklat) zurückgewonnen werden. Im Überstand nach der P-Fällung findet sich noch ca. 1 % des Gesamtphosphors enthalten, welcher zur Kläranlage zurückgeführt wird. Das Filtrat aus der Phosphorbilanz 2 enthält durch eine höhere Rücklösungsrate auch einen höheren Anteil des Gesamtphosphors (ca. 60 %) im Vergleich zur Phosphorbilanz 1. Durch eine deutlich geringere Fällungsrate von ca. 43 % (Hemmung der P-Fällung siehe Kapitel 3.3) können nur ca. 26 % des Gesamtphosphors in Feststoffe (P-Rezyklat) überführt werden. Dementsprechend finden sich ca. 34 % des Gesamtphosphors im Überstand und belasten damit erneut die Kläranlage. Trotz höherem Phosphoranteil im Filtrat konnte somit durch die geringere Fällungsrate auch nur eine geringere Rückgewinnungsrate erzielt werden.

Es muss beachtet werden, dass die Rückgewinnungsrate generell den Anteil am gesamten Phosphor im Prozess beschreibt, welcher durch die P-Fällung von einer gelösten Form in eine feste Form überführt wurde. Dabei kann das gewonnene P-Rezyklat sowohl Metallphosphate (Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumphosphate) als auch das Zielprodukt MAP enthalten. Im Hinblick auf einen möglichst hohen Anteil von MAP im P-Rezyklat sowie einem möglichst hohen spezifischen Produktertrag sollte dementsprechend ein Optimum aus ausreichender Komplexierung (Hemmung der Bildung von unerwünschten Metallphosphaten) und geringer Hemmung durch die Komplexierung (hohe Fällungsraten) eingestellt werden.

In der Phosphorbilanz 3 wird durch die Ultrafiltration (Verfahrensschritt Filtration) das Filtrat aus der Entwässerung in zwei Ströme aufgeteilt, dem Permeat und dem Retentat. Dadurch wird auch der Anteil vom gesamten Phosphor nach der Entwässerung (ca. 48 %) nochmals auf die Ströme Permeat und Retentat aufgeteilt. Im Permeat findet sich nach der Ultrafiltration noch ca. 37 % des Gesamtphosphors, woraus die weitere P-Fällung erfolgt. Mit einer Fällungsrate von ca. 97 % können ca. 36 % des Gesamtphosphors als Feststoff (P-Rezyklat) zurückgewonnen werden. Das Retentat kann nicht zur P-Fällung

verwendet werden, wodurch ca. 11 % des Gesamtphosphors für die Phosphorrückgewinnung verloren gehen. Dieser Verlust kann allgemein reduziert werden durch ein hohes Volumenverhältnis von abgeführtem Permeat zu zurückbleibendem Retentat. Aufgrund der Platzverhältnisse im Gebäude vor Ort und der damit begrenzten Größe des installierten Vorlagebehälters der Ultrafiltrationsanlage kann das Volumenverhältnis nicht weiter erhöht werden. Das Retentat könnte jedoch dem Faulschlamm zugeführt werden. Damit könnte ein interner Kreislauf geschlossen werden und der Phosphor im Retentat wieder genutzt werden. Weiterhin könnte das saure Retentat zum Ansäuern des Faulschlammes verwendet werden und damit zur Reduzierung vom Schwefelsäurebedarf beitragen. Diese Verfahrensmodifikation wird aktuell im Betrieb umgesetzt und erprobt.

### 3.6 Stickstoffbilanz

Wie in Kapitel 3.2 bereits beschrieben, liegt Stickstoff für eine vollständige Fällung des Phosphats während des Verfahrensschritts P-Fällung überstöchiometrisch vor. Stickstoff ist damit kein prozess-limitierender Faktor.

Während des Verfahrensschritts P-Rücklösung kommt es zu einer Erhöhung der Ammonium-Stickstoffkonzentration in der flüssigen Phase. Diese erhöht sich beim Ansäuern um ca. 7 % bis ca. 22 % im Vergleich zur Konzentration des unbehandelten Faulschlammes. Der Mittelwert und der Medianwert liegen bei ca. 17 %. Die Ursachen für die Erhöhung der Konzentrationen konnten nicht abschließend geklärt werden.

Beim Verfahrensschritt P-Fällung kommt es zu einer Reduzierung der Ammonium-Stickstoffkonzentration. Diese reduzieren sich um ca. 8 % bis ca. 25 % in Bezug zur Konzentration im Filtrat bzw. Permeat vor P-Fällung. Die Konzentrationsabnahme kann auf die Einbindung des Stickstoffs bei der Bildung von MAP zurückgeführt werden.

Insgesamt betrachtet verringert sich die Ammonium-Stickstoffkonzentration innerhalb einer Bandbreite von ca. 1 % bis ca. 23 % in Bezug auf die Konzentration des unbehandelten Faulschlammes zur Konzentration des Filtrats bzw. Permeats. Der Mittelwert bzw. der Medianwert liegen bei ca. 9 % bzw. 8 %.

Aufgrund der Verminderung der Ammonium-Stickstoffkonzentration reduziert sich die Stickstoff-Rückbelastung der Kläranlage im Vergleich zur konventionellen Schlammmentwässerung. Eine noch stärkere Reduzierung der Stickstoff-Rückbelastung wäre möglich, wenn der Phosphorgehalt im Filtrat bzw. Permeat erhöht würde und dadurch stöchiometrisch mehr Stickstoff in Form von MAP gebunden werden könnte. Allerdings müsste dann auch eine höhere Menge an Magnesium zugeführt werden. Ein erhöhter Phosphorgehalt im Filtrat bzw. Permeat könnte durch eine vermehrte P-Rücklösung und/oder durch den Einsatz von Klärschlammmasche oder Tiermehl realisiert werden.

### 3.7 Aktueller Betrieb

Der aktuelle Betrieb der Pilotanlage erfolgt mittels Ultrafiltration (eigene UF-Anlage) des Filtrats aus der Kammerfilterpresse. Beispielhaft für diese Betriebsweise der Anlage sollen anhand einer Charge die Ergebnisse der einzelnen Verfahrensschritte sowie Stoffbilanzen und die Qualität des gewonnenen P-Rezyklats aufgezeigt werden.

#### 3.7.1 Verfahrensschritt P-Rücklösung

Die Gesamtphosphorkonzentration ( $P_{\text{ges}}$ ) des unbehandelten Faulschlammes liegt bei 1027 mg/l; die Phosphat-Phosphorkonzentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) in der flüssigen Phase bei 51 mg/l. Durch das Ansäuern des Faulschlammes auf den Ziel-pH-Wert 4 (Messung angesäuertes Faulschlamm pH 3,9) erhöht sich die Phosphat-Phosphorkonzentration auf 527 mg/l. Dementsprechend ergibt sich daraus eine Rücklöserate von ca. 49 % (siehe Tabelle 3.29)

Tabelle 3.29: Rücklöserate Verfahrensschritt P-Rücklösung

Faulschlamm unbehandelt (pH 7,4)		Faulschlamm angesäuert (pH 3,9)	Rücklöserate
$P_{\text{ges}}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	ca. 49 %
1027 mg/l	51 mg/l	527 mg/l	

Der spezifische Schwefelsäureverbrauch (78 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm (FS) liegt bei ca. 4 l/m<sup>3</sup> FS.

Der Phosphorgehalt (P) im unbehandelten Faulschlamm (Gesamtrockenrückstand 2,6 %) liegt bei ca. 39,5 g P/kg TM. Im Filterkuchen aus der Entwässerung liegt der Phosphorgehalt bei ca. 23,7 g P/kg TM. Der Phosphorgehalt des Filterkuchens wurde aus Stoffbilanzen über die Verfahrensschritte P-Rücklösung und Entwässerung berechnet. Durch die P-Rücklösung und anschließende Entwässerung konnte der Phosphorgehalt des Faulschlammes (nun Filterkuchen) um ca. 40 % reduziert werden (vgl. Tabelle 3.30).

Im Hinblick auf ein mögliches Gebot zur Phosphorrückgewinnung könnte durch einen niedrigeren Ziel-pH-Wert beim Verfahrensschritt P-Rücklösung der Phosphorgehalt des Filterkuchens auf einen Wert kleiner oder gleich 20 g P/kg TM reduziert werden; demnach kann eine Reduzierung des Phosphorgehalts des Faulschlammes, bezogen auf seine Trockenmasse, um 50 % erreicht werden.

Tabelle 3.30: Reduzierung des Phosphorgehalts unbehandelter Faulschlamm bezogen auf Trockenmasse durch P-Rücklösung und Entwässerung

Faulschlamm unbehandelt	Filterkuchen	Reduzierung
ca. 39,5 g P/kg TM	ca. 23,7 g P/kg TM	ca. 40 %

### 3.7.2 Verfahrensschritt Entwässerung

Bei der Fest-/Flüssig-Trennung des angesäuerten Faulschlammes mittels Kammerfilterpresse konnte ein Gesamttrockenrückstand des Filterkuchens von ca. 28 % erreicht werden. Zur Konditionierung wurden ca. 80 Liter Polymerstammlösung, mit einer Polymerkonzentration von ca. 0,6 % pro Kubikmeter angesäuertem Faulschlamm dosiert. Dementsprechend liegt die spezifische Polymerzugabe bei ca. 0,5 Kilogramm Polymer pro Kubikmeter angesäuertem Faulschlamm.

### 3.7.3 Verfahrensschritt Filtration

Die Filtratmenge aus der Kammerfilterpresse wurde mittels Ultrafiltration in 85 % Permeat bzw. 15 % Retentat aufgeteilt. Dies entspricht der maximal möglichen Aufteilung bedingt durch die begrenzte Größe des installierten Vorlagebehälters der Ultrafiltrationsanlage (siehe Kapitel 3.5).

### 3.7.4 Verfahrensschritt P-Fällung - Komplexierung

Zur Komplexierung der gelösten Metalle Eisen, Aluminium und Calcium im Permeat wurde Zitronensäure (50 %ige) in einem spezifischen Verhältnis von ca. 5 Liter Zitronensäure pro Kubikmeter Faulschlamm dosiert. Dadurch stellt sich ein stöchiometrisches Verhältnis der Zitronensäure zur Summe der Metalle Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium im Permeat von ca. 0,9:1 ein.

### 3.7.5 Verfahrensschritt P-Fällung - Magnesiumzugabe

Zur Erhöhung der Magnesiumkonzentration im Permeat im Hinblick auf eine möglichst hohe Produktgewinnung durch Fällung von Magnesiumphosphaten wurden ca. 0,8 Kilogramm Magnesiumoxid (97 %ig) pro Kubikmeter Faulschlamm zugegeben. Durch die Lösung des Magnesiumoxids stellt sich ein stöchiometrisches Verhältnis von Magnesium zu Phosphat-Phosphor im Permeat von ca. 1,6:1 ein.

### 3.7.6 Verfahrensschritt P-Fällung - Neutralisation

Zur Anhebung des pH-Werts des Permeats auf den Ziel-pH-Wert von 8 wurden ca. 4 Liter Natronlauge (20 %ige) pro Kubikmeter Faulschlamm dosiert.

Die Phosphat-Phosphorkonzentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) der Lösung vor der Neutralisation liegt bei 411 mg/l, danach bei 13,5 mg/l; entsprechend liegt die Ammonium-Stickstoffkonzentration ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) bei 1040 mg/l bzw. 882 mg/l. Daraus resultiert ein stöchiometrisches Verhältnis von ca. 1,1:1 der Abnahme von Phosphat-Phosphorkonzentration zur Abnahme von Ammonium-Stickstoffkonzentration während der Neutralisation. Dies spricht für eine ausreichende Komplexierung der Metalle bzw. einen hohen Anteil von MAP im gewonnenen P-Rezyklat (siehe Kapitel 3.3.1).

Durch die Abnahme der Phosphat-Phosphorkonzentration von 411 mg/l auf 13,5 mg/l während der Neutralisation wurde eine Fällungsrate von ca. 97 % erzielt. Tabelle 3.31 zeigt die Fällungsrate sowie das stöchiometrische Abnahmeverhältnis von Phosphat-

Phosphor zu Ammonium-Stickstoff während der Neutralisation im Verfahrensschritt P-Fällung.

Tabelle 3.31: Fällungsrate und stöchiometrisches Abnahmeverhältnis der Neutralisation im Verfahrensschritt P-Fällung

Konzentrationen vor Neutralisation		Konzentrationen nach Neutralisation		Stöchiometrisches PO <sub>4</sub> -P : NH <sub>4</sub> -N	Fällungsrate
PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N		
411 mg/l	1040 mg/l	13,5 mg/l	882 mg/l	ca. 1,1 : 1	ca. 97 %

### 3.7.7 Verfahrensschritt Produktentnahme

Die Produktentnahme erfolgte mittels halbtechnischer Kammerfilterpresse mit Beschickung durch eine Exzentrerschneckenpumpe. Wiederholt konnte ein stichfester Produktkuchen erzeugt werden (Abbildung 3.27)



Abbildung 3.27: Produktkuchen nach Entnahme aus Kammerfilterpresse

### 3.7.8 Phosphorbilanz

Die Aufteilung des gesamten, im unbehandelten Faulschlamm enthaltenen Phosphors über die einzelnen Verfahrensschritte des Prozesses der Phosphorrückgewinnung wurde in der Phosphorbilanz 3 aufgeführt (Kapitel 3.5.) In Tabelle 3.32 sind die einzelnen Verfahrensschritte mit ihren Phosphoranteilen am Gesamtphosphorgehalt des unbehandelten Faulschlamm dargestellt.

Tabelle 3.32: Phosphorbilanz, Aufteilung nach Verfahrensschritten

Faulschlamm roh		P-Rücklösung / Entwässerung (Ausgang 100 % P Faulschlamm roh)	Filtration (Ausgang 48 % P Filtrat)	P-Fällung (Ausgang 37 % P Permeat)
100 % P	P verbleibt im Prozess	Filtrat 48 %	Permeat 37 %	P-Rezyklat 36 %
	P verlässt Prozess	Filterkuchen 52 %	Retentat 11 %*	Überstand/Rücklauf KA < 1 %

\*könnte durch Verfahrensmodifikation anteilig im Prozess verbleiben

Durch die Phosphorrückgewinnung wurde ein spezifischer Produktertrag von ca. 0,4 kg P/m<sup>3</sup> FS erzielt. Dies entspricht einem spezifischen Produktertrag von ca. 0,9 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/m<sup>3</sup> FS. Mit der Annahme, dass sich durch die stöchiometrische Abnahme der Ammonium-Stickstoffkonzentration während der P-Fällung ca. 90 % MAP gebildet haben, ergibt sich ein spezifischer Produktertrag von ca. 2,8 kg MAP (hexahydrat)/m<sup>3</sup> FS. In Tabelle 3.33 sind die spezifischen Produkterträge zusammengefasst.

Tabelle 3.33: Spezifische Produkterträge

Spezifische Produkterträge		
Phosphor	Phosphorpentoxid	MAP (hexahydrat)
ca. 0,4 kg P/m <sup>3</sup> FS	ca. 0,9 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /m <sup>3</sup> FS	ca. 2,8 kg MAP (hexahydrat)/m <sup>3</sup> FS

### 3.7.9 Stickstoffbilanz

Während des Verfahrensschritts P-Rücklösung kommt es zu einer Erhöhung der Ammonium-Stickstoffkonzentration um ca. 12 % in Bezug auf die Konzentration des unbehandelten Faulschlammes. Beim Verfahrensschritt P-Fällung kommt es zu einer Reduzierung der Ammonium-Stickstoffkonzentration um ca. 15 % in Bezug auf die Konzentration im Permeat vor P-Fällung. Insgesamt verringert sich in diesem Fall die Ammonium-Stickstoffkonzentration um ca. 3 % in Bezug auf die Konzentration des unbehandelten Faulschlammes zur Konzentration nach P-Fällung.

### 3.7.10 Schwermetallbilanz

In der nachfolgenden Tabelle 3.34 sind ausgewählte Metalle in ihren Konzentrationen im unbehandelten Faulschlamm sowie im Filtrat aus der Fest-/Flüssig-Trennung aufgeführt. Weiterhin ist der prozentuale Anteil der kritischeren Schwermetalle im Filtrat bezogen auf die Gesamtmenge der Metalle im unbehandelten Faulschlamm angegeben.

Tabelle 3.34: Schwermetallkonzentrationen und prozentuale Anteile im unbehandelten Faulschlamm bzw. Filtrat

Metallkonzentrationen bzw. prozentuale Anteile				
Metalle	Faulschlamm unbehandelt		Filtrat	
	[ mg/kg ]	[ % ]	[ mg/kg ]	[ % ]
Cadmium	0,02	100	0,0005*	3
Chrom	0,8	100	0,003	<1
Blei	0,8	100	0,005	1
Kupfer	7,2	100	0,005	<1
Zink	26,1	100	0,4	2
Nickel	0,5	100	0,04	8
Uran	0,05	100	0,0005*	1
Quecksilber	0,002	100	0,001*	50

\* Nachweisgrenze

Wie aus der Tabelle 3.34 hervorgeht werden die Metalle Cadmium, Chrom, Blei, Kupfer, Zink und Uran größtenteils über die Senke Filterkuchen aus dem System ausgeschleust. Der prozentuale Anteil des Urans im Filtrat erscheint zunächst groß, dabei ist aber zu beachten, dass für die Urankonzentration im Filtrat nur die Nachweisgrenze angegeben werden kann, der tatsächliche Wert ist vermutlich sehr viel kleiner.

Wie auch durch andere Messungen bestätigt, lässt sich generell feststellen, dass mit dem Filterkuchen ein sehr großer Anteil der Schwermetalle aus dem Prozess ausgeschleust wird. Somit findet sich nur noch ein geringer prozentualer Anteil dieser Metalle im Filtrat und bzw. im Permeat wieder. Demzufolge können sowohl im gewonnenen Rezyklat als auch im Rücklauf zur Kläranlage nur sehr geringe Schwermetallanteile wiedergefunden werden.

### 3.7.11 Produktqualität

Im gewonnenen P-Rezyklat liegt der Magnesiumgehalt bei ca. 10,6 % (Massenkonzentration im P-Rezyklat), der Phosphorgehalt bei ca. 12,3 % (Massenkonzentration im P-Rezyklat) und der Stickstoffgehalt bei ca. 5,4 % (Massenkonzentration im P-Rezyklat) siehe Tabelle 3.35. Die gemessenen Konzentrationen an Magnesium, Phosphor und Stickstoff sprechen für einen hohen Anteil von MAP im P-Rezyklat (vgl. Massenkonzentrationen in reinem MAP(hexahydrat) mit 9,9 % Magnesium, 12,6 % Phosphor und 5,7 % Stickstoff).

Tabelle 3.35: P-Rezyklat aus Chargendurchlauf

Magnesium	Phosphor	Stickstoff
ca. 10,6 % (MAP-hexahydrat rein 9,9 %)	ca. 12,3 % (MAP-hexahydrat rein 12,6 %)	ca. 5,4 % (MAP-hexahydrat rein 5,7 %)

## 4 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Der Großteil der Investitionskosten für Planung und Bau der Pilotanlage, sowie die Kosten für die wissenschaftliche Begleitung werden seit 2010 mit Fördergeldern des Umweltministeriums Baden-Württemberg finanziert (Zuwendungsbescheide Az.:45-223.+/5/6 vom 20.04.2010 und Az.:45-223.-/5/14 vom 18.10.2012)

Zusätzlich entstandene Investitionskosten durch Umbauten sowie die Betriebskosten trägt der AZV Raum Offenburg (im Folgenden als AZV bezeichnet).

Die im Folgenden anzustellende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung konzentriert sich im Wesentlichen auf die bisher ermittelten Betriebskosten (ohne Kapitaldienst).

### 4.1 Betriebsmittelkosten P-Fällung

Bei der im Folgenden durchgeführten Wirtschaftlichkeitsbetrachtung werden aus den Betriebsmittelverbräuchen der Pilotanlage Offenburg spezifische Produktkosten abgeleitet. Grundlage hierfür ist die durchgeführte Musterrechnung für das Permeat aus der Ultrafiltration.

Die Angaben der Musterrechnung gelten für den Offenburger Klärschlamm und können für erste planerische Überlegungen näherungsweise auf andere Klärschlämme übertragen werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass es Abweichungen durch Unterschiede in der Schlammbeschaffenheit geben kann. Aus diesem Grunde sind für jeden weiteren Schlamm, der nach dem Stuttgarter Verfahren behandelt werden soll, Voruntersuchungen zu den erforderlichen Betriebseinstellungen im Labor zu empfehlen.

#### Betriebsmittelverbräuche / Produktkosten

In der folgenden Tabelle sind die spezifischen Betriebsmittelverbräuche nach der Musterrechnung aufgeführt.

Da die Verbräuche für Zitronensäure und Magnesiumoxid in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis zu den Konzentrationen der Metalle und  $\text{PO}_4\text{-P}$  eingestellt werden, sind die in der Praxis aufgetretenen Metall- und Phosphatkonzentrationen für den Offenburger Klärschlamm ebenfalls enthalten. Für die weiteren Betrachtungen wird als Leitparameter nur noch der Gehalt an  $\text{PO}_4\text{-P}$  genannt.

Tabelle 4.1: Konzentrationen von Metallen und PO<sub>4</sub>-P, sowie Betriebsmittelverbräuche für das Permeat nach Ultrafiltration (Musterrechnung)

P-Rücklösung	Metalle			PO <sub>4</sub> -P	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Spezifischer Betriebsmittelverbrauch*			Spezifischer Produktertrag [kg P/m <sup>3</sup> FS]
	Fe	Ca	Mg	PO <sub>4</sub> -P		Zitronensäure	MgO <sub>fest</sub>	NaOH	
Ziel-pH-Wert	[mg/l]				[l/m <sup>3</sup> FS] /	[kg/m <sup>3</sup> FS]	[l/m <sup>3</sup> FS]		
pH 5	250	300	150	300	~ 4,0	5,3	0,6	2	0,28
pH 4	500	600	150	450	~ 4,7	8,9	0,9	4	0,42
	750	600	150	600		10,2	1,2	6	0,57
	1.000	600	150	750		11,5	1,5	8	0,72
pH 3	1250	600	150	900	~ 5,5	12,8	1,8	10	0,85

Aus den spezifischen Betriebsmittelverbräuchen und den zu erwartenden Produkterträgen lassen sich die spezifischen Produktkosten berechnen.

Die spezifischen Produktkosten pro kg zurückgewonnenem elementarem Phosphor schwanken zwischen 16,39 € und 21,64 €.

Während die Kostenanteile von Schwefelsäure (8-14 %), Magnesiumoxid (10-13 %) und Natronlauge (5-11 %) zu etwa gleichen Teilen bei rund 10 % liegen, wird der größte Kostenanteil von etwa 70 % (69 % - 73 %) durch die Zitronensäure verursacht.

Tabelle 4.2: Spezifische Betriebsmittelkosten der P-Fällung nach dem Stuttgarter Verfahren

Betriebsmittelkosten*							
P-Fällung							
		pH 5	pH 4			pH 3	Einkauf
PO <sub>4</sub> -P	[mg/l]	300	450	600	750	900	[€/l] [€/kg]
Spezif. Verbrauch							
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[l/m <sup>3</sup> FS]	4,0	4,7	4,7	4,7	5,5	0,20
	[€/m <sup>3</sup> FS]	0,8	0,94	0,94	0,94	1,1	
	[€/kg P]	2,86	2,24	1,65	1,31	1,29	
Zitronensäure	[l/m <sup>3</sup> FS]	5,3	8,9	10,2	11,5	12,8	0,75
	[€/m <sup>3</sup> FS]	3,98	6,68	7,65	8,63	9,6	
	[€/kg P]	14,16	15,89	13,42	11,98	11,29	
MgO <sub>fest</sub>	[kg/m <sup>3</sup> FS]	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8	0,97
	[€/m <sup>3</sup> FS]	0,58	0,87	1,16	1,46	1,75	
	[€/kg P]	2,08	2,08	2,04	2,02	2,05	
NaOH	[l/m <sup>3</sup> FS]	2	4	6	8	10	0,15
	[€/m <sup>3</sup> FS]	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	
	[€/kg P]	1,07	1,43	1,58	1,67	1,76	
Spezif. Produkt-ertrag	[kg P/m <sup>3</sup> FS]	0,28	0,42	0,57	0,72	0,85	
<b>gesamt</b>	<b>[€/kg P]</b>	<b>20,17</b>	<b>21,64</b>	<b>18,69</b>	<b>16,98</b>	<b>16,39</b>	

Bisher werden keine Alternativen für den Gebrauch der kostenintensiven Zitronensäure gesehen. Einsparungen an Zitronensäure führen zu einem Verlust an Produktausbeute und einer Verschlechterung der Produktqualität.

Ein mögliches Einsparpotential ergibt sich bei Verwendung von recycelter Zitronensäure.

Außerdem wurde die Zitronensäure bisher nur in vergleichsweise kleinen Mengen eingekauft, so dass sich bei Einkauf größerer Mengen möglicherweise Rabattvorteile erzielen lassen.

## 4.2 Stromkosten P-Fällung

Im Rahmen der verfahrenstechnischen Optimierung wurden auch die Stromverbräuche der einzelnen Verfahrensschritte untersucht.

Der Verfahrensschritt „Entwässerung“ wird für die weitere Kostenermittlung ausgenommen, da er dem regulären Betrieb der Schlammbehandlung zuzurechnen ist.

Der größte Strombedarf im Rahmen der P-Fällung liegt bei der sauren Hydrolyse (Rücklösung), da hier der Klärschlamm mithilfe eines Rührwerks durchgemischt werden muss. Alle Folgeschritte arbeiten mit dem sauren Filtrat, so dass der Stromverbrauch für die hier erforderlichen Rührwerke vergleichsweise gering ist.

Bei einem Strompreis von 0,21 €/kWh ergeben sich insgesamt Stromkosten für die MAP-Fällung von 0,39 €/m<sup>3</sup> FS.

Tabelle 4.3: Stromverbrauch der P-Fällung

Stromverbrauch P-Fällung		
Einzel Schritt	Dauer* [h]	Strombedarf [kWh/Charge]
P-Rücklösung	2,5 - 3,0	11 (10 – 12)
Entwässerung	1,0 – 1,5	6,5 (6 – 7)
Komplexierung	0,5 – 1,0	1,5 (1 – 2)
Magnesiumzugabe	0,5 - 1,0	1,5 (1,1 – 1,9)
Neutralisation	2 - 3	1,6 (1,2 – 2,0)
gesamt	ohne Entwässerung	15,6 kWh/Charge (10 m <sup>3</sup> ) 1,56 kWh/m <sup>3</sup> FS 0,33 €/m <sup>3</sup> FS
* Orientierungswerte		

## 4.3 Betriebsmittelkosten Ultrafiltration

Die Reinigung der UF-Membran erfolgt mit dem Reinigerset Membrane Clean AL 30, AL 31, AC 30. Für einen Spüldurchgang liegen die Kosten für das Trockenprodukt (20 kg) bei 175,- €.

Da der Betrieb der Ultrafiltrationsanlage noch nicht optimiert ist, erfolgt die Reinigung derzeit nach 20 Chargen. Damit liegen die spezifischen Betriebsmittelkosten für die UF derzeit relativ hoch bei

$$10 \text{ m}^3 \text{ FS} * 20 \text{ Chargen} = 200 \text{ m}^3 \text{ FS}$$

$$175,-\text{€} / 200 \text{ m}^3 \text{ FS} = 0,88 \text{ €/m}^3 \text{ FS}$$

Nachdem es gelungen ist, einen stabilen Betrieb der Ultrafiltration zu erreichen, werden derzeit Erfahrungen im kontinuierlichen Betrieb gesammelt. Es wird erwartet, dass der Betriebsmittelverbrauch durch anstehende Optimierungsarbeiten deutlich gesenkt werden kann.

Angestrebt wird eine Reinigung nach 100 Chargen (entsprechend 1.000 m<sup>3</sup> FS):

$$10 \text{ m}^3 \text{ FS} * 100 \text{ Chargen} = 1.000 \text{ m}^3 \text{ FS}$$

$$175,- \text{ €} / 1.000 \text{ m}^3 \text{ FS} = 0,18 \text{ €/m}^3 \text{ FS}$$

#### 4.4 Stromkosten Ultrafiltration

Im bisherigen Betrieb ergibt sich für die Ultrafiltration ein vergleichsweise hoher Stromverbrauch von 10 kWh/m<sup>3</sup> FS und für den Spülbetrieb mit einer angenommenen Fälligkeit nach 100 Chargen von 0,07 kWh/m<sup>3</sup> FS.

Bei einem Strompreis von 0,21 €/kWh ergeben sich daraus Stromkosten für die Ultrafiltration (incl. Spülung) von 2,12 €/m<sup>3</sup> FS.

Tabelle 4.4: Stromverbrauch und Stromkosten der Ultrafiltration

Strom UF	Dauer*	Strombedarf	Stromkosten
	[h]	[kWh/Charge]	[€]
Filtration	5	100	21 €/Charge 2,10 €/m <sup>3</sup> FS
Spülvorgang	3,5	70	14,7 €/100 Chargen* 0,015 €/m <sup>3</sup> FS
* Zielwert, siehe Pkt. Chemikalienverbrauch			

#### 4.5 Personalkosten

Der Einfahrbetrieb für die UF gestaltete sich wegen der anfänglichen Betriebsprobleme sehr zeitaufwändig. Bisher ist kein automatisierter Regelbetrieb möglich, so dass der Personaleinsatz für den AZV immer noch bei einem Mann liegt.

Das Ziel für den optimierten Betrieb der Gesamtanlage soll bei 2 Std. pro Arbeitstag liegen. Hinzu käme ein zusätzlicher Wartungsaufwand von 4 bis 8 Std. pro Woche für die gesamte Pilotanlage (z.B. Kalibrierung der Sonden, Kontrolle der Chemikalienzugabe, Entfernung von Verzopfungen).

Für den großtechnischen Betrieb einer gut eingestellten Anlage erscheint ein Personalaufwand von 0,3 – 0,5 Mann realistisch.

## 4.6 Betriebsmittelkosten P-Fällung + UF

Mit den Betriebsergebnissen der P-Fällung und den erwarteten Betriebskosten aus dem optimierten Betrieb der UF lassen sich die spezifischen Produktkosten in Anlehnung an die Musterrechnung wie folgt zusammenfassen (ohne Personalkosten, ohne Kapitalkosten):

Tabelle 4.5: Betriebsmittelkosten für das erweiterte Stuttgarter Verfahren (nach Musterrechnung)

Betriebsmittelkosten						
		pH 5	pH 4			pH 3
PO <sub>4</sub> -P	[mg/l]	300	450	600	750	900
P-Fällung						
Betriebsmittel	[€/kg P]	20,17	21,64	18,69	16,98	16,39
Strom	[€/kg P]	1,18	0,79	0,58	0,46	0,39
Ultrafiltration						
Betriebsmittel*	[€/kg P]	0,64	0,43	0,32	0,25	0,21
Strom	[€/kg P]	7,55	5,04	3,71	2,94	2,49
<b>gesamt P-fällung + Ultrafiltration</b>	<b>[€/kg P]</b>	<b>29,54</b>	<b>27,90</b>	<b>23,30</b>	<b>20,63</b>	<b>19,48</b>

## 4.7 Diskussion

### 4.7.1 Wirtschaftlichkeit / statische Betrachtung

Im engsten Sinne wird die Wirtschaftlichkeit von MAP-Rezyklaten im Vergleich zu den Kosten für herkömmliche, mineralische Dünger bewertet. Diese stellen sich aktuell nach einer Studie des Umweltbundesamtes (2015) wie folgt dar:

Tabelle 4.6: Produktkosten kommerzieller mineralischer Dünger (UBA, 2015; ergänzt: Ebert, 2014)

Produkt	Kosten [€/kg P]	Quelle
Rohphosphat	0,6 – 0,75	World Bank, 2014 ARGUS FMB, 2014
Phosphorsäure	1,5 (P <sub>green</sub> ) 2,25 (P <sub>thermisch</sub> , hohe Qualität)	ARGUS FMB, 2014
Tripelsuperphosphat (TSP)	1,4 – 2,2	World Bank, 2014; LW NRW, 2014
Diammoniumphosphat (DAP):	1,7 – 2,2	World Bank, 2014; LW NRW, 2014

In 2008 erreichte der Preis vorübergehend seinen bisherigen Höchststand von 3,75 €/kg P (Römer, 2011). Selbst im Vergleich zu diesem Höchstpreis ist die Herstellung von MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren deutlich teurer.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Kostenkalkulation für Rohphosphat bisher keinerlei Nebenkosten zur Beseitigung von Umweltschäden oder zur fachgerechten Aufbereitung von Reststoffen in den Abbauregionen berücksichtigt sind.

### Erlös

Bei den heutigen Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen kann den Kosten zur Herstellung des MAP-Rezyklats noch kein nennenswerter Erlös aus dem Verkauf des Produktes entgegengesetzt werden.

Auf rechtlicher Ebene steht einer Vermarktung des MAP-Rezyklats als Düngemittel nach wie vor der Status als „Abfall“ im Wege. Außerdem wird MAP immer noch in zu geringen Mengen erzeugt, so dass bisher keine maßgebenden Strategien zur Eröffnung neuer Märkte entwickelt werden konnten.

### Marktwert / Marktpreis

Auf einer Tagung in Wien (17. Oktober 2012) hat Dockhorn den theoretischen Marktwert von MAP als Düngemittel mit dem tatsächlich erzielten Marktpreis verglichen:

Berechnet man den Marktwert von MAP als Düngemittel aus dem Wert der Einzelkomponenten, ergibt sich ein theoretischer Marktwert von ca. 400,- €/t MAP-Hydrat.

Nach Dockhorn (2012) liegt der bisher erzielte Marktpreis von 65,- €/t MAP (0,5 €/kg P) weit darunter. Welcher Marktpreis bei den aktuell niedrigen Preisen für Rohphosphat erzielt werden kann, ist z.Zt. nicht bekannt.

### „Berliner Pflanze“

Maaß et al. (2014) haben eine Studie zum Wertschöpfungspotential von MAP am Beispiel der KA Berlin–Waßmannsdorf vorgestellt. Dieses MAP, das nach dem AirPrex-Verfahren erzeugt wird, ist seit 2008 als Düngemittel anerkannt, hat eine Zulassung nach der REACH-Verordnung und wird über verschiedene Vertriebsformen vermarktet:

- Freiwerkverkäufe an regionale und überregionale Düngemittelproduzenten und Düngemittelhändler (z.B. Fa. GFR mit Sitz in Würzburg).
- Abgabe an regionale Landwirte.

Leider wurden in diesem Beitrag ebenfalls keine Angaben zum Verkaufspreis des Produktes gemacht.

### MAP-Produkt der KA Amsterdam

In Amsterdam wird das MAP-Produkt zu einem ebenfalls unbekanntem Preis als Rohstoff an den Düngemittelhersteller ICL abgegeben.

Man kann aber davon ausgehen, dass die aktuellen Weltmarktpreise bei der Preiskalkulation von Düngemitteln eine Art Grenzwert darstellen und dass kein Unternehmen der Düngemittelbranche für P-Rezyklate einen höheren Preis zahlen wird (Ebert, 2014).

## 4.7.2 Wirtschaftlichkeit / dynamische Betrachtung

Betrachtet man die Wirtschaftlichkeit vor dem Hintergrund der zunehmenden Verknappung geogener P-Reserven in weiteren Grenzen, ändert sich die Bewertung.

Die Abschätzung der weltweiten P-Reserven wird in der Literatur sehr kontrovers diskutiert: Während konservative Berechnungen davon ausgehen, dass die P-Vorräte in 48-172 Jahren erschöpft sind, kommen neuere Berechnungsmodelle auf eine Schätzung von bis zu 375 Jahren (Kratz et al., 2014; Ebert, 2014).

Gleichzeitig schätzt die EU-Kommission, dass sich der Phosphorbedarf bis zum Jahr 2050 um etwa 50 % erhöhen wird (European Commission, 2013).

Ungeachtet der unterschiedlichen zeitlichen Spielräume solcher Schätzungen ist davon auszugehen, dass sich der Preis für kommerzielle Dünger in Zukunft durch die abzusehende Verknappung erhöhen wird.

Rohphosphate stammen entweder aus sedimentären oder aus magmatischen Lagerstätten, wobei der überwiegende Anteil der Weltmarktware aus den sedimentären Vorkommen stammt (Ebert, 2014). Größere Lagerstätten für magmatische Rohphosphate sind bislang nur auf der russischen Halbinsel Kola bekannt (Ebert, 2014).

Während magmatische Phosphatvorkommen relativ arm an Verunreinigungen wie Uran und Cadmium sind, sind sedimentäre Rohphosphate in der Regel stärker belastet. Erhöht sich mit steigendem Phosphorbedarf für die Landwirtschaft der Abbau von

Phosphaten in diesen Lagerstätten, werden in Zukunft zunehmend Phosphaterze mit höherem Schadstoffgehalt in Umlauf gebracht.

Eine Verschlechterung der Phosphatqualität (geringerer Phosphatgehalt bei zunehmender Schwermetallbelastung) ist in den letzten Jahren bereits zu beobachten. Düngerproduzenten greifen bereits heute zur Senkung des Schadstoffgehaltes auf die teurere sogenannte thermische Phosphorsäure zurück, die durch direkte Verbrennung von Phosphor hergestellt wird und weitgehend frei von Verunreinigungen ist (Ebert, 2014).

Wenn der Schadstoffgehalt der geförderten Phosphaterze zunimmt und umgekehrt die Schadstoffgrenzwerte in der DüMV weiter gesenkt werden, ist zu erwarten, dass sich die Anzahl der in Deutschland bzw. der europäischen Union zugelassenen Düngemittel in Zukunft verringert und die Nachfrage für schadstoffarme Düngemittel weiter steigt.

Ein Bedarf für schadstoffarmen P-Dünger aus der Kreislaufwirtschaft besteht bereits heute im ökologischen Landbau (siehe Kap. 5.5.2).

Die Notwendigkeit eines ressourcenschonenden Umgangs mit Phosphor steht außer Frage. Damit verbundene Investitionen müssen bereits heute getätigt werden, um die Versorgungssituation nachhaltig (generationenübergreifend) zu verbessern.

Wenn die Wirtschaftlichkeit einer P-Rückgewinnung nach dem Stuttgarter Verfahren unter den heutigen Rahmenbedingungen nicht gegeben ist, ist zu überlegen, wie die Einführung eines P-Recyclings bereits heute finanziert werden kann (Abwassergebühr, Umlagemodell, staatliche Förderung).

#### **4.7.3 Finanzierung über die Abwassergebühr**

Der einwohnerspezifische Phosphoreintrag ins Abwasser liegt bei 1,8 g P/d bzw.

- 0,657 kg P/a

Hiervon werden 90 % im Faulschlamm gebunden:

- 0,59 kg P/a

Bei einer angenommenen Rückgewinnungsrate von 50 % des Phosphors im Faulschlamm bei pH 4 könnten nach dem Stuttgarter Verfahren

- 0,30 kg P/(E\*a)

zurückgewonnen werden.

Für diese Rückgewinnungsrate liegen die spezifischen Kosten nach dem Stuttgarter Verfahren bei rd. 23,00 €/kg P, so dass auf jeden Einwohner jährliche Kosten zur Finanzierung der P-Rückgewinnung von (0,3 kg P x 23,00 €)

- 6,90 €/(E\*a)

zukämen.

Bei einer gebührenfähigen Abwassermenge von  $40 \text{ m}^3/(\text{E} \cdot \text{a})$  resultiert eine Erhöhung der Abwassergebühr pro Einwohner von  $(6,90 \text{ €} / 40 \text{ m}^3)$

- $0,17 \text{ €}/(\text{m}^3 \cdot \text{a})$

Für eine vierköpfige Familie läge die jährliche Belastung damit bei  $(4 \times 40 \text{ m}^3/\text{a} = 160 \text{ m}^3/\text{a} \times 0,17 \text{ €})$

- $27,20 \text{ €}/(\text{Fam.} \cdot \text{a})$

## 5 Vermarktung des MAP-Rezyklats als Düngemittel

### 5.1 Düngerecht

Wenn ein P-Rezyklat direkt als Düngemittel vermarktet werden soll, gelten rechtliche Regelungen auf europäischer und bundesdeutscher Ebene.

#### 5.1.1 EU-Düngemittelverordnung

Die EU-Düngemittelverordnung in der Fassung vom 13.10.2003, zuletzt geändert am 16.02.2011, gilt ausschließlich für mineralische Düngemittel und regelt die Zulassung und Vermarktung auf der Ebene der Europäischen Union.

Eine bereits geplante Novelle wurde Ende 2014 zunächst ausgesetzt. Am 17.03.2016 gab die europäische Kommission nun den Entwurf für eine Novellierung heraus (offizielle Internetseite der Europäischen Kommission: [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-16-827\\_de.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-16-827_de.htm)). Die darin enthaltenen Vorschläge stellen eine wesentliche Erweiterung und somit eine Annäherung an die bereits geltende, deutsche Düngemittelverordnung dar. Die novellierte EU-Verordnung soll ab dem 01. Januar 2018 gelten und die Verordnung EG Nr. 2003/2003 aufheben.

#### 5.1.2 Deutsche Düngemittelverordnung (DüMV)

Die im Vergleich zu den EU-Bestimmungen wesentlich umfangreichere, deutsche Düngemittelverordnung (DüMV) vom 05. Dezember 2012 in der aktuell geltenden Fassung vom 27. Mai 2015 regelt jedwedes Inverkehrbringen von Düngemitteln (Abgabe von Düngemitteln durch einen Produzenten an außenstehende Personen) auf bundesdeutscher Ebene. Sie enthält weitreichende Anforderungen für folgende Düngemittel:

- mineralische Düngemittel
- Wirtschaftsdünger (organische und pflanzliche Produktionsreststoffe, tierische Nebenprodukte (z. B. Gülle), Fermentationsrückstände)
- Bodenhilfsstoffe
- Kultursubstrate
- Pflanzenhilfsmittel.

Die Verordnung macht Angaben zu folgenden Punkten:

- Kennzeichnung
- Grenzwerte für Schadstoffe
- sachgerechte Anwendung (z. B. Ackerbau, Grünland, Forstwirtschaft, Gartenbau; Dosiermenge) und Lagerung

- geeignete Applikationsform (z. B. Blattdüngung)

Für Düngemittel zu Versuchs- und Forschungszwecken gelten Sonderregelungen.

### **Zulassung und Kennzeichnung**

Die Zuordnung zu einem Düngemitteltyp erfolgt nach den typenbestimmenden Nährstoffen wie folgt:

- Mineralische Einnährstoffdünger:
  - Stickstoff (N)-, Phosphat (P)-, Kali (K)-, Kalk-, Magnesium (Mg)-, Calcium (Ca)-, Schwefel (S)- Dünger.
- Mineralische Mehrnährstoffdünger:
  - NPK , NP, NK, PK-Dünger.
- Organische und organisch-mineralische Düngemittel:
  - Ohne Verwendung von Sekundärrohstoffen,
  - unter Verwendung von Sekundärrohstoffen.
- Düngemittel mit Spurennährstoffen (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo)

Für die Nährstoffe werden einzuhaltende Toleranzen angegeben (Mindestgehalt/Höchstgehalt).

### **Fremdstoffe / Schadstoffe**

Neben der Klassifizierung nach dem Nährstoffgehalt enthält die DüMV Anforderungen zum Gehalt an Neben- und Schadstoffen. Darunter fallen

- Fremdstoffe (Folien, Hartplastik, Papier etc.)
- Schadstoffe (Schwermetalle)
- organische Schadstoffe (Summe aus Dioxinen und dl-PCB).

Für den Schadstoffgehalt in Klärschlämmen gelten folgende, in Anlage 2 Tabelle 1.4. der DüMV genannten Grenzwerte:

Tabelle 5.1: Grenzwerte für Schadstoffe nach DüMV

Schadstoff	Kennzeichnung ab [mg/kg TM]	Grenzwert [mg/kg TM]
Arsen (As)	20	40
Blei (Pb)	100	150
Cadmium (Cd)	1,0	1,5
Cadmium / Düngemittel $\geq 5\% \text{ P}_2\text{O}_5$	20 mg/kg $\text{P}_2\text{O}_5$	50 mg/kg $\text{P}_2\text{O}_5$
Chrom (ges) (Cr)	300	–
Chrom VI ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ )	1,2	2,0
Nickel (Ni)	40	80
Quecksilber (Hg)	0,5	1,0
Thallium (Tl)	0,5	1,0
Perfluorierte Tenside (PFT)	0,05	0,1
Summe der Dioxine und dl-PCB (WHO-TEQ 2005) <sup>1</sup>		30 ng/kg TM

<sup>1)</sup> gilt nicht für Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft und Gärreste ohne Bioabfallanteil

## Anwendung

Mit dem Ziel, eine sachgerechte Anwendung sicherzustellen, enthält die DüMV weiterhin folgende Angaben:

- Nährstoffformen
- Mindestgehalte
- Nährstofflöslichkeiten
- Art der Herstellung (z.B. Umhüllungen zur gezielten Freisetzung von Nährstoffen, Formulierungshilfsmittel, Granulierungen (festgelegte Siebdurchgänge))
- Empfehlungen zu Lagerung und Anwendung

## Phosphorgehalt / Phosphatlöslichkeit

Aus Gründen der Ressourcenschonung soll Phosphor künftig in einer Weise gekennzeichnet werden, die dem Anwender eine bessere, wirksamkeitsorientierte Auswahl erleichtert.

Zu diesem Zweck müssen neben dem

- Gesamtgehalt an Phosphat (mineralsäurelöslich)

zusätzlich auch Angaben zum Gehalt an

- neutralammoncitrat-löslichem Phosphat und
- wasserlöslichem Phosphat

gemacht werden. Insgesamt werden für Phosphor 11 verschiedene Löslichkeiten benannt. Für die zusätzlichen Angaben zur Phosphatlöslichkeit gilt eine Übergangsfrist bis zum 31.12.2017.

Diese neue Regelung berücksichtigt, dass Phosphat in Düngemitteln in unterschiedlichen Bindungsformen vorliegen kann. Die Eignung der Löslichkeitsangaben zur Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit ist in Fachkreisen jedoch nicht unumstritten (LfU Bayern, 2015; siehe auch Kapitel 5.2: „Pflanzenphysiologische Randbedingungen“).

### **Inverkehrbringen**

Um das gewonnene MAP-Produkt als Düngemittel in Verkehr zu bringen, muss es den Vorgaben der Düngemittelverordnung, sowie einem zugelassenen *Düngemitteltyp* entsprechen. Bezüglich des Nährstoffgehaltes sind bestimmte *Toleranzen* für den angemeldeten Düngemitteltyp einzuhalten.

Der Inverkehrbringer ist für die Einhaltung der Vorgaben nach DüMV verantwortlich.

## **5.2 Pflanzenverfügbarkeit**

Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors und damit die Wirksamkeit des Düngers hängen neben dem absoluten Phosphatgehalt und seiner Löslichkeit von einer Reihe weiterer Faktoren ab:

- Pflanzenart
- pH-Wert des Bodens
- Bindungsform des Phosphors im Boden
- Ausgangsnährstoffgehalt im Boden
- Zusammenwirken von Phosphor und anderen Nährstoffen

### **5.2.1 Kulturpflanzenart**

Verschiedene Pflanzenarten nehmen Phosphor unterschiedlich gut auf: So hat Weizen beispielsweise ein höheres Phosphor-Aufnahmevermögen als Mais.

Hierbei spielen zahlreiche Faktoren eine Rolle, die im Folgenden kurz erläutert werden.

#### **Transpirationsverhalten**

Der Stofftransport innerhalb der Pflanze und damit verbunden die Nährstoffaufnahme über die Wurzeln hängen entscheidend vom Transpirationsverhalten der Pflanze ab:

Bei der Aufnahme von CO<sub>2</sub> über die Spaltöffnungen der Blätter im Zuge der Photosynthese verliert die Pflanze auch Wasser („Transpiration“). Dadurch entsteht in den Blattzellen ein Wassermangel, der jeweils von benachbarten Zellen mit größerem Wassergehalt ausgeglichen wird. Nach dem Dominanzprinzip setzt sich dieser Wasserausgleich bis in die Wurzeln fort – es entsteht ein sog. „Transpirationssog“. In den

Wurzeln werden schließlich zusammen mit dem Wasser aus dem Boden auch die darin gelösten Nährstoffe aufgenommen.

Pflanzen unterscheiden sich in ihrem Transpirationsverhalten und somit in ihrem Wasserbedarf mehr oder minder deutlich.

### **Wurzelwerk**

Auf der Ebene des Pflanzenhabitus ist die Reichweite des Wurzelwerkes von entscheidender Bedeutung, da nur die Nährstoffe in direkter Nähe der Wurzel aufgenommen werden. Dabei gilt: Je ausgedehnter das Wurzelgeflecht ist, desto mehr Kontaktmöglichkeiten zu den im Boden vorliegenden Nährstoffen hat die Pflanze.

### **Transport durch Membranen**

Für die Aufnahme von Nährstoffen auf Zellebene spielen an den Zellmembranen verschiedene Transportmechanismen eine Rolle:

- Aufnahme im Austausch mit Ionen aus dem Zellinneren (Ionenaustausch)
- Aufnahme über spezielle Transportkanäle
- Aufnahme zusammen mit gut passierbaren Nährstoffen (Co-Transport)

Diese Mechanismen entscheiden letztlich darüber, wie gut ein Pflanzennährstoff in die Wurzelzelle aufgenommen werden kann und damit über seine tatsächliche Pflanzenverfügbarkeit.

## **5.2.2 Bodenbeschaffenheit**

### **Konzentrationsausgleich im Boden**

Die Verfügbarkeit eines Nährstoffes in der Nähe der Wurzel hängt davon ab, wie gut dieser Nährstoff im Boden aus der weiteren Umgebung nachgeliefert wird. Hierbei geht es um Transportstrecken von 10 cm bis weniger als 0,5 cm.

Der Transport von gelöstem Phosphat innerhalb des Bodens beruht auf einem Konzentrationsausgleich: Im Bereich der Wurzel nimmt die Konzentration durch Aufnahme des Nährstoffes ab. In dem so entstehenden Konzentrationsgefälle (Gradient) wandert der Nährstoff aus Bereichen höherer Konzentration nach, bis das Gleichgewicht wiederhergestellt ist.

Phosphat ist nur spärlich im Boden vorhanden, so dass durch Entnahme über die Wurzeln kein großer Konzentrationsgradient erzeugt werden kann. Eine Nachversorgung aus der Umgebung über einen Konzentrationsausgleich findet also für Phosphat nur bedingt statt. Folglich ist im Wesentlichen nur das Phosphat in nächster Nähe der Wurzelhaare für die Pflanze nutzbar, so dass bei der Ausbringung eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Phosphors im Boden anzustreben ist.

### **pH-Wert des Bodens**

Einige Nährstoffe, so auch das Phosphat, sind erst bei einem bestimmten pH-Wert im Boden pflanzenverfügbar. Außerhalb des Löslichkeits-pH-Wertes sind sie an organische Verbindungen im Boden gebunden.

### **Nährstoffgehalt des Bodens**

Der Düngemittelbedarf hängt nicht zuletzt davon ab, wie der Nährstoffgehalt des Bodens zu Beginn der Kultur aussieht.

In der Landwirtschaft erfolgt eine Einteilung der Böden in die Gehaltsstufen A – E. Dabei entspricht die Gehaltsstufe „A“ dem niedrigsten Nährstoffgehalt und die Stufe „E“ dem höchsten. Für eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Bewirtschaftung ist die Gehaltsklasse „C“ anzustreben, bei der dem Boden durch Düngemittel genauso viele Pflanzennährstoffe zugeführt werden, wie bei der Ernte der Pflanzen entfernt werden. In Gehaltsstufe „E“ kann auf Dünger weitgehend verzichtet werden. Regelmäßige Bodenanalysen zur Minimierung des Düngemiteleinsatzes sind daher erforderlich und sinnvoll.

Im Düngungsmanagement ist neben dem sofort pflanzenverfügbaren Phosphat auch der im Boden gebundene Anteil zu berücksichtigen, der erst mittel- bis langfristig freigesetzt wird. Dieser Anteil der erschließbaren Bodenreserven ist angesichts der komplexen Interaktion zwischen im Boden lebenden Mikroorganismen und der jeweiligen Kulturpflanze nur schwer abzuschätzen.

So werden nach der Winterruhe bei niedrigen Bodentemperaturen zunächst nur geringe Mengen an Phosphaten durch Mineralisation freigesetzt. In dieser Zeit kann eine Phosphordüngung für das Pflanzenwachstum sehr wirkungsvoll sein (Kern, 2014).

In diesem Zusammenhang ist auch der Einfluss der Bodenbeschaffenheit zu sehen: Lehmige, schwere Böden haben durch die Bindung der Nährstoffe, z.B. an Huminstoffe, einen anderen Düngemittelbedarf als leichte, sandige Böden. Ist ein Boden darüber hinaus eisenhaltig, so wird freies Phosphat durch das Eisen gebunden und verliert somit ebenfalls seine Verfügbarkeit.

## 5.3 Offenburger MAP-Rezyklat

### 5.3.1 Nährstoffzusammensetzung / Kennzeichnung

Mit dem erweiterten Stuttgarter Verfahren lässt sich ein MAP-Produkt mit hoher Qualität erzeugen.

Durch die Vorreinigung des Filtrates verbessert sich

- die MAP-Fällung
- der Schadstoffgehalt
- die Entwässerbarkeit

des Rezyklats deutlich.

Die verbesserte MAP-Fällung zeichnet sich besonders durch eine Erhöhung und Vergleichmäßigung der Gehalte an  $P_2O_5$  und  $N_{ges}$  aus.

#### Nährstoffzusammensetzung

Die folgende Tabelle macht deutlich, wie sich der Gehalt an organischer Substanz im MAP-Rezyklat durch Sedimentation des Filtrates KFP von 6,6 % auf 0,9 % – 3,7 % senken ließ und durch Ultrafiltration des Filtrates nochmals auf 0,4 % – 0,55 %.

Tabelle 5.2: Verbesserte Nährstoffzusammensetzung durch Vorreinigung des Filtrats

Jahr	Ausgangsmedium	Produktzusammensetzung		
		TOC [%]	$P_2O_5$ [%]	$N_{ges}$ [%]
2012	Filtrat KFP unbehandelt	6,3	19,8	1,88
2013	Filtrat KFP sedimentiert	0,9 - 3,7	20,2 - 27,6	4,0
2014	Filtrat KFP ultrafiltriert	0,4 - 0,55	25,3 - 27,6	5,5

Aus den Molgewichten leitet sich ab, dass reines MAP 28,9 % Phosphor (in Form von  $P_2O_5$ ) und 5,7 % Stickstoff enthält. Diese Nährstoffgehalte erreicht das MAP-Rezyklat aus Offenburg nahezu vollständig, so dass man davon ausgehen kann, dass es einen sehr hohen MAP-Anteil und nur geringfügig andersartige P-Rezyklate enthält.

### Kennzeichnung nach DüMV

Nach den Maßgaben aus Anlage 2 der DüMV kommt folgende Kennzeichnung des Offenburger MAP-Rezyklates in Frage:

- NP-Dünger mit Magnesium 5 + 27 (16)
- aus der Phosphatfällung mit Magnesiumoxid
  - 5 % N Gesamtstickstoff
    - 5 % Ammoniumstickstoff
  - 27 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Phosphat
  - 16 % MgO Magnesium als Magnesiumoxid

### „Berliner Pflanze“ und andere MAP-Produkte

Die Nährstoffzusammensetzung des MAP-Produktes aus Offenburg stimmt gut mit den Herstellerangaben vergleichbarer Produkte aus Fällungsverfahren ohne Hydrolyse überein:

Tabelle 5.3: Nährstoffzusammensetzung von MAP-Rezyklaten verschiedener Rückgewinnungsverfahren

Nährstoffzusammensetzung		MAP-Produkt Offenburg	„Berliner Pflanze“	„Crystal green“ Ostara	MAP-Produkt NuReSys
<b>N<sub>ges</sub></b>	%	5	5	5	5,1 - 5,5
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	%	27	23	28	26,5 - 27,8
<b>MgO</b>	%	16	12	10*	11,6 – 12,1*
		*Angabe als reines Mg			

### 5.3.2 Phosphatlöslichkeiten

Vorbemerkung: Im Betriebsjahr 2012 wurden verschiedene Produktproben zur Untersuchung der Düngewirkung an Dritte ausgegeben. Diesbezügliche Untersuchungsergebnisse zur Produktqualität des Stuttgarter Verfahrens sind als Momentaufnahme der damaligen Produktqualität, d.h. ohne Vorreinigung des Filtrates, zu verstehen.

Im Oktober 2015 wurde vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU Bayern) eine Studie mit dem Titel „Rückholbarkeit von Phosphor aus Klärschlämmen“ veröffentlicht. Darin werden in Kapitel 6 und 7 auch für das MAP-Rezyklat aus dem Stuttgarter Verfahren ausführliche Angaben zu

- Nährstoffen und Spurennährstoffen
- Phosphatlöslichkeit nach DüMV
- Schwermetallgehalt
- organischen Schadstoffen
- Pflanzenverfügbarkeit in Pflanzversuchen

gemacht. Die Untersuchungsergebnisse für das MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren beziehen sich auf Produkt aus dem Jahr 2012 (ohne Vorreinigung des Filtrates) und wurden nach Gefriertrocknung aus der Trockenmasse gewonnen. Das Offenburger Produkt der sich anschließenden Betriebsjahre ist deutlich besser und weist  $P_2O_5$ -Gehalte von ca. 27 % auf.

Die im Folgenden erläuterten Angaben zur Phosphatlöslichkeit im Vergleich zu MAP-Rezyklaten aus dem AirPrex-Verfahren und zu kommerziellen Düngern sind dieser Studie entnommen.

Tabelle 5.4: Löslichkeit ausgewählter MAP-Recyclate im Vergleich zu ausgesuchten kommerziellen Düngemitteln (LfU Bayern, 2015)

	Phosphatlöslichkeiten			
	P *	Wasser	Zitronensäure	Ammoncitrat (alkalisch)
	(%)	(% von $P_{ges}$ )	(% von $P_{ges}$ )	(% von $P_{ges}$ )
<b>MAP / Stuttgarter Verf. (2012)</b>	19,9	0,9	85,1	43,7
<b>MAP / AirPrex 1</b>	27,0	2,4	83,4	21,4
<b>MAP / AirPrex 2</b>	25,7	1,2	92,0	21,7
<b>Thomas-Phosphat</b>	15,2	0,01	96,2	50,6
<b>Superphosphat (Aufschluss mit <math>H_2SO_4</math>)</b>	20,0	84	90,6	82,8
<b>Tripelsuperphosphat (Aufschluss mit <math>H_3PO_4</math>)</b>	48,8	93,9	100	87,3
<b>Anmerkung</b>	* als $P_2O_5$ , 1 mg P = 2,29 mg $P_2O_5$			

### Löslichkeit in Wasser

Abgesehen vom produktionsbedingt niedrigeren Phosphorgehalt des MAP-Rezyklats aus Offenburg (MAP-Rezyklat 2012 aus Filtrat ohne Vorreinigung), zeichnen sich die MAP-Rezyklate durch ihre geringe Wasserlöslichkeit aus. Dies unterscheidet sie deutlich von Superphosphat oder Tripelsuperphosphat, die durch Säureaufschluss gewonnen werden und eine hohe Wasserlöslichkeit von Phosphat aufweisen.

Thomasphosphat, das bei der Eisen- und Stahlerzeugung aus phosphorreichen Eisenerzen als Nebenprodukt anfällt, ist wie die MAP-Rezyklate nur in geringem Maße wasserlöslich.

## Löslichkeit in Zitronensäure

Anders verhält es sich mit der Löslichkeit in Zitronensäure: Hier liegt die Löslichkeit für das Offenburger MAP-Rezyklat sehr hoch bei 85,1 %, vergleichbar mit der Zitronensäurelöslichkeit von 83,4 % bzw. 92 % für das MAP aus dem AirPrex-Verfahren und 90,6 % bis 100 % für die kommerziellen Dünger.

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass das Lösungsverhalten in einem bestimmten Lösungsmittel (hier: Zitronensäure) bezüglich der Lösungsdynamik nochmals von Produkt zu Produkt variieren kann: Während die MAP-Produkte schon bei der ersten Elution mit Zitronensäure nahezu vollständig in Lösung gehen, wurde die endgültige Löserate bei anderen Rezyklaten erst nach wiederholter Elution erreicht.

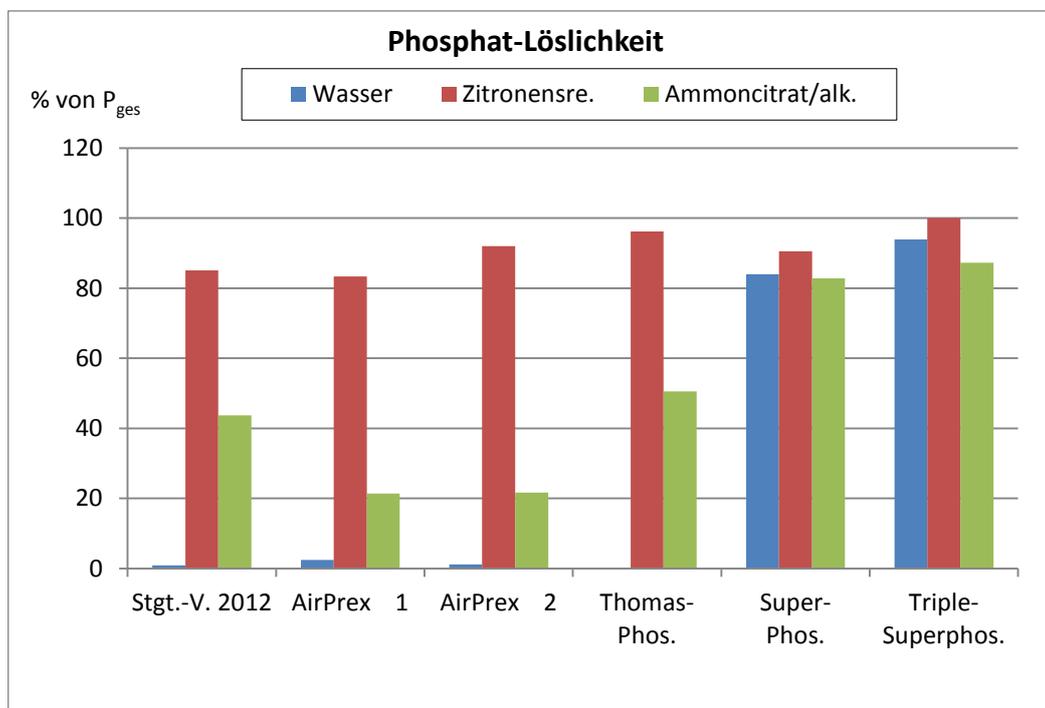


Abbildung 5.1: Löslichkeit ausgewählter MAP-Rezyklate im Vergleich zu ausgesuchten kommerziellen Düngemitteln (LfU Bayern, 2015)

### Löslichkeit in Ammoncitrat (alkalisch)

Die Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat reduziert sich für die MAP-Rezyklate deutlich auf 43,7 % für das MAP-Rezyklat aus Offenburg bzw. auf 21,4 % – 21,7 % für das MAP aus dem AirPrex-Verfahren.

Für das Rezyklat aus dem Stuttgarter Verfahren ergibt sich also eine mittlere Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat.

Bei diesem Lösungsmittel schneiden die kommerziellen Dünger mit Löslichkeitsraten von 50,6 % (Thomasphosphat), 82,8 % (Superphosphat) und 87,3 % (Tripelsuperphosphat) deutlich besser ab.

### 5.3.3 Schwermetalle

In der folgenden Tabelle sind die Schwermetallgehalte des Offenburger Recyclats im Vergleich zu den Kennzeichnungs- bzw. Grenzwerten der DüMV aufgeführt (LfU Bayern, 2015; BAM Workshop 2014):

Tabelle 5.5: Schwermetallgehalt im MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren

Schwermetallgehalt MAP Offenburg [ mg/kg TM ]						
MAP aus		MAP 2012	MAP 2012	MAP 2013	DüMV	
		Filtrat unbeh.	Filtrat unbeh.	Filtrat sed.	Kennz.	Grenzwert
Quelle		LfU Bayern 2015	BAM 2014*			
Arsen	As	3,2	0,00028	< 2	20	40
Blei	Pb	< 0,1	20	< 2	100	150
Cadmium	Cd	< 2	< 0,1	0,78	1	1,5
Chrom ges.	Cr <sub>ges</sub>	< 5	5,5	3,8	300	/
Chrom VI	Cr <sup>VI</sup>		< 1	<1	1,2	2
Nickel	Ni	19,2	13	4,4	40	80
Quecksilber	Hg	0,03	< 0,01	0,044	0,5	1
Thallium	Tl	<0,01	< 0,00001	< 0,1	0,5	1
Uran	U	0,2				
<b>Spurennährstoffe</b>						
Kupfer	Cu	132	11	< 2		900
Zink	Zn	258	260	6,3		5.000

Aus der Tabelle geht hervor, dass das Rezyklat aus Offenburg für alle untersuchten Schwermetalle deutlich unterhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV liegt.

Die Grenzwerte werden für alle untersuchten Schwermetalle weit unterschritten, so dass es sich bei dem Rezyklat um ein besonders schadstoffarmes Düngemittel handelt.

Der Vergleich der Daten aus den Jahren 2012 (ohne Vorreinigung des Filtrats) und 2013 (mit Vorreinigung des Filtrats durch Sedimentation) (BAM-Workshop, 2014) macht deutlich, dass durch die Entnahme von Restorganik über Sedimentation der Schwermetallgehalt im Rezyklat nochmals gesenkt wird. Dies unterstreicht die Beobachtung, dass die Schwermetalle im neutralen pH-Bereich zusammen mit der organischen Substanz abgeschieden werden und Klärschlamm als wesentliche Senke für die Schwermetalle fungiert.

Für das MAP-Rezyklat aus dem erweiterten Stuttgarter Verfahren (mit Ultrafiltration) liegen bislang keine Messergebnisse vor. Man kann jedoch davon ausgehen, dass der Schwermetallgehalt im Rezyklat durch die weitergehende Entfernung der Restorganik nochmals gesenkt wird.

## Vergleich MAP / kommerzielle Dünger

Tabelle 5.6: Schwermetallgehalt verschiedener MAP-Rezyklate im Vergleich zu kommerziellen Düngern (LfU Bayern, 201

Schwermetalle		MAP-Rezyklate			Kommerzielle Dünger			DüMV		
[mg/kg TM]		Stgt. V. 2012	Air-Prex 1	Air-Prex 2	Thomas-Phos.	Super-Phos.	Tripel-S-Phos.	Kennzeichn.*	Grenzwert	
Arsen	As	3,2	0,7	0,5	3	6,2	7,7	20	40	
Blei	Pb	< 0,1	11,2	10,3	5,7	2,3	4,6	100	150	
Cadmium	Cd	< 0,1	0,4	0,4	0,6	76,5	47,8	1,0	1,5	
Chrom ges.	Cr <sub>ges</sub>	< 5	< 5	7	3.999	79	137	300	/	
Nickel	Ni	19,2	< 0,5	6,4	22,1	33,5	50,3	40	80	
Quecksilber	Hg	0,03	0,15	0,07	0,01	0,06	0,02	0,5	1,0	
Thallium	Tl	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,34	0,38	0,5	1,0	
Uran	U	0,2	0,1	0,2	0,9	66,2	178,4			
Spurennährstoffe										
Kupfer	Cu	132	30	46	89	15	34		900	
Zink	Zn	258	80	110	45	250	587		5.000	

\* Schwellenwert für die Kennzeichnungspflicht

In der Studie des LfU Bayerns (2015) werden die Schwermetallgehalte der MAP-Rezyklate aus dem Stuttgarter und dem AirPrex-Verfahren mit kommerziellen Düngern verglichen.

Die MAP-Produkte aus dem Stuttgarter Verfahren (Filtrat ohne Vorreinigung) und dem AirPrex-Verfahren zeichnen sich gleichermaßen durch ihren niedrigen Schwermetallgehalt aus.

Dahingegen wurde in Thomasphosphat ein extrem hoher Wert für Cr<sub>ges</sub> festgestellt und für Superphosphat und Tripelsuperphosphat eine hohe Konzentration an Cadmium.

Für das radioaktive und toxisch wirkende Schwermetall Uran gibt es in der DüMV keine Richtwerte. Es ist jedoch festzuhalten, dass der Urangehalt in Superphosphat und Tripelsuperphosphat weit über den niedrigen Gehalten der MAP-Recyclate liegt.

### Schwermetallentfrachtung des Bodens

In der Studie des LfU Bayern (2015) wird für einen mittleren Eintrag von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pro Jahr 50 kg/ha) theoretisch berechnet, welche Menge an Schwermetallen im Zuge der landwirtschaftlichen Bewirtschaftung über die Pflanzen aufgenommen und zusammen mit dem Pflanzenmaterial aus dem Boden entnommen wird.

Mit Ausnahme von Cadmium und Chrom erfährt der Boden bei allen Düngern durch den Pflanzenbewuchs eine Schwermetallentfrachtung.

Für die konventionellen Dünger findet jedoch eine Anreicherung von *Chrom* und *Cadmium* statt, und zwar für Chrom mehr als für Cadmium (Ausnahme: Thomas-Phosphat).

Durch den niedrigen Gehalt beider Schwermetalle im MAP-Rezyklat ist bei Düngung mit MAP-Rezyklaten auch für diese beiden Schwermetalle eine Abreicherung im Boden zu erwarten.

### 5.3.4 Organische Schadstoffe

Kommunaler Klärschlamm enthält ein breites Spektrum an organischen Schadstoffen (LfU Bayern, 2011).

Die World Health Organization WHO formuliert für insgesamt

- 17 polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und -furane (PCDD/F) und
- 12 dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle (dioxin-like = dl-PCB)

einzelne Toxizitätsäquivalente, die in der DüMV zu einem Schadstoffgrenzwert von 30 ng WHO-TEQ/kg TS aufaddiert werden.

Darüber hinaus sieht die DüMV keine Grenzwerte für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vor.

In der Studie der LfU Bayern (2015) wurden 16 PAK nach EPA untersucht und der Summenwert für PAK für das MAP-Rezyklat aus dem Stuttgarter Verfahren und das AirPrex Verfahren (Probe 1) bestimmt.

Die Untersuchungen einer Probe aus dem Jahr 2012 (Filtrat ohne Vorreinigung) zeigt für das MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren einen geringen Gehalt an organischen Schadstoffen (siehe folgende Tabelle).

Im Vergleich zu einer Probe aus dem AirPrex Verfahren ist der Schadstoffgehalt insgesamt niedriger. Außerdem verteilen sich die Schadstoffe anders auf die Fraktionen PCDD/F und dl-PCB (dioxin like PCB) als in der Probe aus dem AirPrex Verfahren.

Tabelle 5.7: Organische Schadstoffe im MAP-Rezyklat aus dem Stuttgarter Verfahren (Probe 2012) und dem AirPrex-Verfahren (LfU Bayern, 2015).

MAP-Rezyklat	$\Sigma$ PAK	$\Sigma$ PCDD/F + dl-PCB	Anteil PCDD/F	Anteil dl-PCB
	[mg/kg TS]	[ng WHO-TEQ/kg TS]	[%]	[%]
Stuttgarter V.	5,72	0,59	30	70
AirPrex 1	14,66	3,41	95	5
Grenzwert	-	30 8*	-	-
Anmerkung	* bei Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung			

Der Grenzwert von 30 ng WHO-TEQ/kg TS wird von beiden MAP-Rezyklaten weit unterschritten.

Die  $\Sigma$ PAK-Gehalte der MAP-Rezyklate liegen in gleicher Größenordnung wie die Werte von kommunalen Klärschlammaschen. Wie bei den Klärschlammaschen war die Komponente Benzo(a)pyren in keiner Probe nachweisbar (LfU Bayern, 2015).

Projektbegleitend wurde eine Diplomarbeit zum Thema „Qualitätsaspekte eines aus dem Faulschlamm gewonnenen Phosphor-Rezyklats“ erstellt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollte die Qualität des nach dem „Stuttgarter Verfahren“ produzierten P-Rezyklates untersucht werden. Dabei wurde das P-Rezyklat nach den Anforderungen der Düngemittelverordnung untersucht. Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Bilanzierung der organischen Spurenstoffe über die Stoffströme Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf zur Kläranlage. Daraus konnten Rückschlüsse auf die Belastung des P-Rezyklates mit organischen Spurenstoffen getroffen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den organischen Spurenstoffen dargestellt. Diese sind weitestgehend der Arbeit von Monea (2013) entnommen.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden organischen Spurenstoffe wurden folgende Kriterien herangezogen: Vorkommen der Stoffe im Abwasser, unterschiedliche Eintragspfade und Anwendungen, unterschiedliche chemisch-physikalische Eigenschaften. Es sollten Stoffe aus der chemischen Industrie, Rückstände aus der unvollständigen Verbrennung, personal-care Produkte und Wirkstoffe aus der Pharmaindustrie untersucht werden.

In der folgenden Tabelle 5.8 sind die ausgewählten organischen Verbindungen aufgeführt. Zusätzlich sind das Vorkommen und die Verwendung angegeben.

Tabelle 5.8: Vorkommen, Verwendung und Name der organischen Verbindungen

Vorkommen	Verwendung	Name
Chemische Industrie	Tensidkomponenten	4.-Nonylphenol, Octylphenol
	Flammschutzmittel	TCEP, TCPP, TDCPP
	Gummiherstellung und -verarbeitung	MTBT
	UV-Stabilisator	Benzophenon
	Urban Pestizid	Terbutryn
Verbrennung	PAK	Phenanthren, Anthracen
Personal Care Produkte	Insektenschutz	DEET
	Synthetische Duftstoffe	AHTN, HHCB, HHCB-Lacton, Iso E Super
Pharmazeutische Wirkstoffe	Antiepileptikum	Carbamazepin
	Lokalanästhetikum	Lidocain

*4-Nonylphenol* ist eine toxische und schwer abbaubare Verbindung. In Deutschland wird sie überwiegend zur Herstellung von Phenolharzen und zur Synthese von Nonylphenoethoxylaten verwendet. In der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) ist sie als prioritärer Stoff eingestuft (Monea, 2013).

*Octylphenol* ist eine toxische und persistente Verbindung, die in der WRRL ebenfalls als prioritär eingestuft wurde. In Deutschland wird sie nur in geringen Mengen hergestellt (Monea, 2013).

*Tris-2-chloroethyl-phosphat (TCEP)*, *Tris-chloropropyl-phosphat (TCPP)*, *Tris-2-chloropropyl-phosphate (TDCPP)* werden als Flammschutzmittel eingesetzt. Aufgrund der hohen Persistenz können sie die Gesundheit und die Umwelt gefährden.

*2-Methylthiobenzothiazol (MTBT)* wird bei der Gummiherstellung und Verarbeitung eingesetzt und gelangt über Reifenabrieb in die Umwelt.

*Benzophenon* wird als UV-Stabilisator in der Druckindustrie eingesetzt und findet ebenso Einsatz in Sonnencremes.

*Terbutryn* ist ein Pestizid. Als Wirkstoff in Pflanzenschutzmitteln ist dieser in Deutschland verboten.

*Phenanthren* ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK) und tritt bei unvollständiger Verbrennung, hauptsächlich von fossilen Brennstoffen auf (z.B. Holz, Automobil- und Industrieabgase). Phenanthren wirkt auf Wasserorganismen toxisch (Monea, 2013).

*Anthracen* gehört ebenfalls zur Gruppe der PAKs und gelangt über industrielle Verbrennungsprozesse, wie z.B. aus Hausfeuerungsanlagen und dem Verkehr in die Umwelt. Es reichert sich vor allem in Böden und Sedimenten an. Für die aquatische Umwelt ist es sehr toxisch. In der WRRL wurde Anthracen als „prioritärer Stoff“ eingestuft (Monea, 2013).

*N,N-Diethyltoluamide (DEET)* wirkt als Schutz gegen Insekten und ist unter dem Handelsnamen Autan bekannt.

*6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin (AHTN)* und *1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- $\gamma$ -2-benzopyran (HHCB)* gehören der Gruppe der polycyclischen Moschusverbindungen an. Sie werden als synthetische Duftstoffe in Körperpflegemitteln, in Waschmitteln, Reinigungsmitteln, Luffterfrischern, Papier und Textilien verwendet. Über das Abwasser gelangen sie in die Umwelt, wo sie sehr langsam abgebaut werden. Sie sind toxisch für aquatische Organismen und Bodenorganismen. Eine schwache endokrine Wirkung wurde in Labortests nachgewiesen (Monea, 2013).

*1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta[g]-2-benzopyran-1-on (HHCB-Lacton)* ist ein Abbauprodukt von HHCB.

*7-Acetyl, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-1,1,6,7-Tetramethyl Naphthalene (Iso-E-Super)* ist ein Duftstoff, der sehr häufig in Parfüms und Seifen verwendet wird.

*Carbamazepin* wird als Antiepilepticum und Antidepressivum eingesetzt.

*Lidocain* ist ein Lokalanästhetikum und wird überwiegend in der Dentologie eingesetzt. Besser bekannt ist es unter dem Handelsnamen Xylocain.

Für die Untersuchung organischer Verbindungen im P-Rezyklat wurde sowohl die flüssige als auch die feste Phase bzw. das Endprodukt analysiert.

Die flüssige Phase wurde sowohl vom Faulschlamm als auch vom Filtrat aus der Entwässerung und aus dem Rücklauf zur Kläranlage untersucht. Es wurden Proben aus neun Chargen aufbereitet. Es konnten jedoch nur Proben aus fünf Chargen ausgewertet werden, was vermutlich mit der komplexen Probenmatrix in Verbindung steht. Die folgenden Tabellen 5.9 bis 5.11 zeigen die Minima, Maxima und Mittelwerte der Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Faulschlamm sowie im Filtrat und im Rücklauf zur Kläranlage.

Tabelle 5.9: Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Faulschlamm (flüssige Phase)

Parameter	Einheit	Minima	Maxima	Mittelwert
4-Nonylphenole	[µg/l]	4,43	10,3	7,1
Octylphenole	[µg/l]	4,65	6,1	5,42
TCEP	[µg/l]	1,4	5,2	3,08
TDCPP	[µg/l]	0,62	1,57	1,01
TCPP	[µg/l]	214	295	253
MTBT	[µg/l]	0,83	1,5	1,24
Benzophenon	[µg/l]	7,05	11,2	9
Terbutryn	[µg/l]	4,05	8,2	5,27
Phenanthren	[µg/l]	16,1	20,4	18
Anthracen	[µg/l]	2,06	2,66	2,27
DEET	[µg/l]	3	15	7
AHTN	[µg/l]	25	36	32
HHCB	[µg/l]	172	347	237
HHCB-Lacton	[µg/l]	51	98	74
Iso-E-Super	[µg/l]	756	831	802
Lidocaine	[µg/l]	2,23	2,84	2,5
Carbamapezine	[µg/l]	4,2	4,92	4,45

Tabelle 5.10: Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Filtrat

Parameter	Einheit	Minima	Maxima	Mittelwert
4-Nonylphenole	[µg/l]	0,21	0,86	0,51
Octylphenole	[µg/l]	0,08	0,12	0,13
TCEP	[µg/l]	0,7	1,4	1,04
TDCPP	[µg/l]	0,08	0,2	0,11
TCPP	[µg/l]	3,43	5,14	4,03
MTBT	[µg/l]	0,27	0,39	0,33
Benzophenon	[µg/l]	0,94	1,59	1,48
Terbutryn	[µg/l]	0,55	1,0	0,72
Phenanthren	[µg/l]	0,41	0,5	0,48
Anthracen	[µg/l]	0,04	0,06	0,05
DEET	[µg/l]	0,37	0,81	0,66
AHTN	[µg/l]	0,8	1,51	1,17
HHCB	[µg/l]	7,65	10,64	9
HHCB-Lacton	[µg/l]	2,76	5,53	3,6
Iso-E-Super	[µg/l]	49	58	53
Lidocaine	[µg/l]	2,09	2,52	2,25
Carbamapezine	[µg/l]	1,66	3,5	2,16

Tabelle 5.11: Minima, Maxima und Mittelwerte an organischen Spurenstoffkonzentrationen im Rücklauf

Parameter	Einheit	Minima	Maxima	Mittelwert
4-Nonylphenole	[µg/l]	0,07	0,10	0,08
Octylphenole	[µg/l]	0,07	0,09	0,08
TCEP	[µg/l]	0,33	0,37	0,36
TDCPP	[µg/l]	0,02	0,04	0,03
TCPP	[µg/l]	2,7	3,6	3,14
MTBT	[µg/l]	0,17	0,2	0,18
Benzophenon	[µg/l]	0,4	1,26	0,93
Terbutryn	[µg/l]	0,64	0,64	0,64
Phenanthren	[µg/l]	0,07	0,16	0,11
Anthracen	[µg/l]	0,013	0,018	0,015
DEET	[µg/l]	0,43	0,81	0,63
AHTN	[µg/l]	0,3	0,35	0,34
HHCB	[µg/l]	0,88	1,6	1,2
HHCB-Lacton	[µg/l]	0,8	1,83	1,31
Iso-E-Super	[µg/l]	4	9	6,5
Lidocaine	[µg/l]	0,3	0,74	0,46
Carbamapezine	[µg/l]	1,5	1,82	1,6

Die untersuchten organischen Verbindungen befanden sich im Faulschlamm nur in sehr niedrigen Konzentrationen. Ausnahmen stellten die Konzentration an Iso-E-Super, ein sehr häufig verwendeter Duftstoff mit 802 µg/l dar, gefolgt von TCPP (Flammschutzmittel) mit 253 µg/l und HHCB (synthetischer Duftstoff) mit 237 µg/l. Bei HHCB-Lacton wurden 74 µg/l gemessen und bei AHTN 32 µg/l. Alle anderen im Faulschlamm gemessenen organischen Verbindungen wiesen Konzentrationen unter 20 µg/l auf.

Nach der Fest-Flüssig-Trennung wurde eine deutliche Abnahme der Konzentrationen an organischen Spurenstoffen beobachtet. Am höchsten war diese bei Iso-E-Super mit 53 µg/l, gefolgt von HHCB mit 9 µg/l, TCPP und HHCB-Lacton mit jeweils 4 µg/l. Lidocain zeigt fast keine Veränderung im Vergleich zu der Konzentration im Faulschlamm. Carbamapezin verhielt sich dem Lidocain ähnlich. Dies liegt daran, dass beide Substanzen in der wässrigen Phase vorliegen und somit auch im Filtrat zu finden sind. Die restlichen Verbindungen weisen sehr niedrige Konzentrationen mit größtenteils weniger als 1 µg/l auf.

In dem Rücklauf wurden sehr niedrige Konzentrationen an organischen Spurenstoffen gemessen. Höhere Konzentrationen wurden lediglich beim Iso-E-Super mit 6,5 µg/l, TCPP mit 3 µg/l, Carbamapezin mit 1,6 µg/l, HHCB und HHCB-Lacton mit 1,2 bzw. 1,3 µg/l gemessen.

Die folgende Abbildung 5.2 stellt die Konzentrationen der organischen Verbindungen in den untersuchten Stoffströmen vergleichend dar.

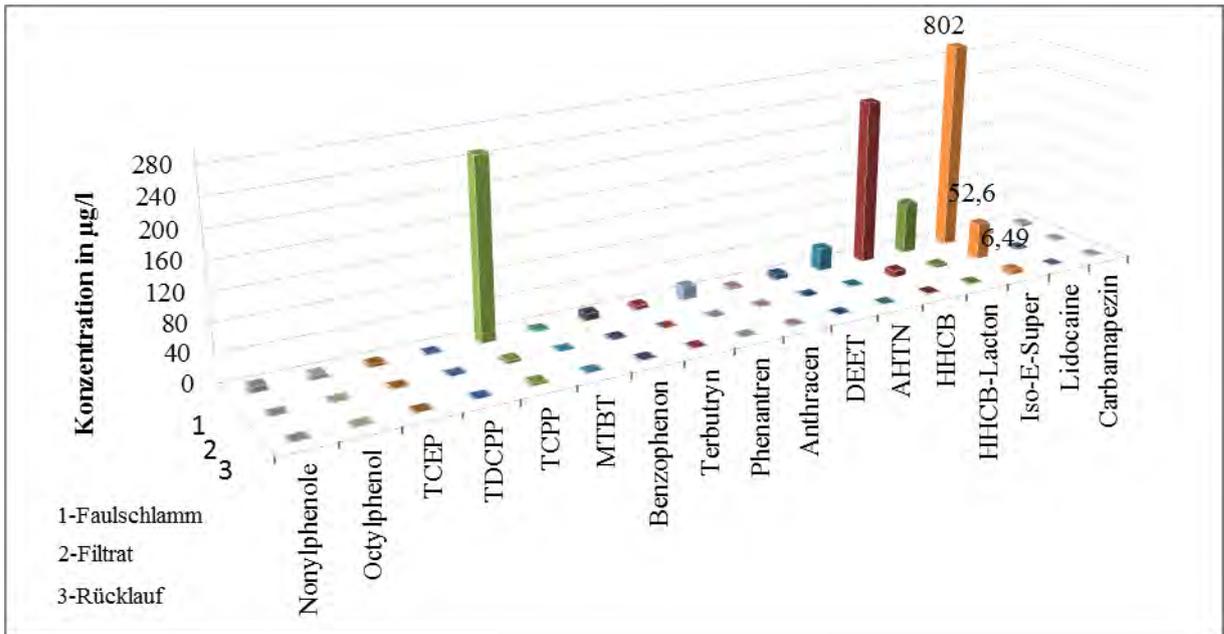


Abbildung 5.2: Konzentrationen der untersuchten organischen Spurenstoffe im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf (Monea, 2013)

Ein signifikanter Anteil an organischen Spurenstoffen wurde mit dem Filterkuchen infolge Faulschlammmentwässerung entfernt.

Bei der Annahme der Spurenstoffgehalte im Faulschlamm als 100 % ist eine deutliche prozentuale Abnahme der organischen Spurenstoffe vom Faulschlamm zum Filtrat zu beobachten. Ausnahmen sind Lidocain und Carbamapazin, die überwiegend in der wässrigen Phase vorliegen. In dem Verfahrensschritt Rücklauf sind die Konzentrationen weiter gesunken.

Die nachfolgende Tabelle 5.12 und die Abbildung 5.3 geben die Gehalte in % wieder (Mittelwerte aus allen untersuchten Chargen).

Tabelle 5.12: Gehalte an organischen Spurenstoffen im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf in Prozent (Monea, 2013)

Parameter	Einheit	Faulschlamm	Filtrat	Rücklauf
4-Nonylphenole	[%]	100	7	1
Octylphenole	[%]	100	2	1
TCEP	[%]	100	34	12
TDCPP	[%]	100	11	3
TCPP	[%]	100	2	1
MTBT	[%]	100	26	15
Benzophenon	[%]	100	16	10
Terbutryn	[%]	100	14	12
Phenanthren	[%]	100	3	1
Anthracen	[%]	100	2	1
DEET	[%]	100	9	8
AHTN	[%]	100	4	1
HHCB	[%]	100	4	0,5
HHCB-Lacton	[%]	100	5	2
Iso-E-Super	[%]	100	7	1
Lidocaine	[%]	100	91	19
Carbamapezine	[%]	100	46	35

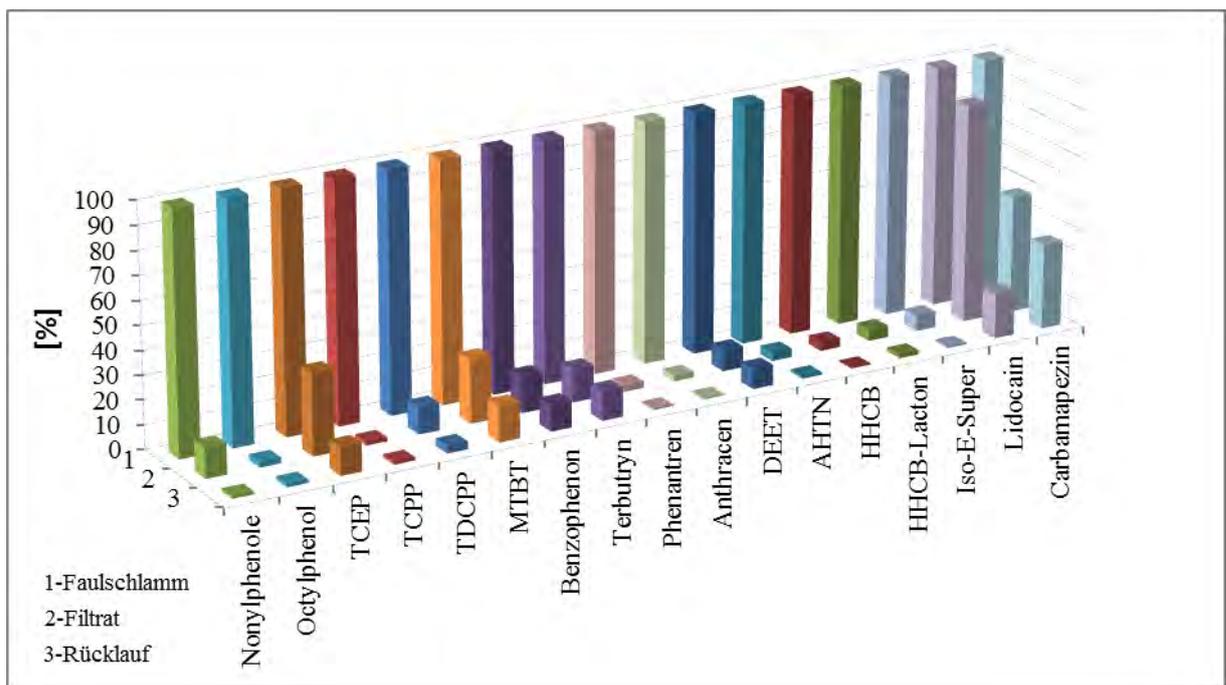


Abbildung 5.3: Gehalte an organischen Spurenstoffen im Faulschlamm, Filtrat und Rücklauf in Prozent (Monea, 2013)

Die organischen Spurenstoffe im P-Rezyklat konnten nicht untersucht werden. Schon bei der Aufbereitung wurde eine Ausfällung an elementarem Schwefel beobachtet. Die Messung mittels HPLC erwies sich als nicht anwendbar. Dies kann auf die komplexe Matrix der P-Rezyklat-Proben zurückgeführt werden.

Als Annahme für den Gehalt an organischen Spurenstoffen des P-Rezyklats könnte die Konzentrationsdifferenz zwischen Filtrat und Rücklauf angesetzt werden. Demnach könnten die organischen Spurenstoffe im P-Rezyklat in dem Konzentrationsbereich liegen, wie er in Tabelle 5.13 dargestellt ist. Diese Werte sind jedoch nicht belegt.

Tabelle 5.13: Mögliche Konzentrationen an organische Spurenstoffe im P-Rezyklat

Parameter	Einheit	Faulschlamm	Filtrat	Rücklauf	P-Rezyklat
4-Nonylphenole	[µg/l]	7,1	0,51	0,08	0,43
Octylphenole	[µg/l]	5,42	0,13	0,08	0,05
TCEP	[µg/l]	3,08	1,04	0,36	0,68
TDCPP	[µg/l]	1,01	0,11	0,03	0,08
TCPP	[µg/l]	253	4,03	3,14	0,9
MTBT	[µg/l]	1,24	0,33	0,18	0,15
Benzophenon	[µg/l]	9	1,48	0,93	0,55
Terbutryn	[µg/l]	5,27	0,72	0,64	0,08
Phenanthren	[µg/l]	18	0,48	0,11	0,37
Anthracen	[µg/l]	2,27	0,05	0,015	0,035
DEET	[µg/l]	7	0,66	0,63	0,03
AHTN	[µg/l]	32	1,17	0,34	0,83
HHCb	[µg/l]	237	9	1,2	7,8
HHCb-Lacton	[µg/l]	74	3,6	1,31	2,3
Iso-E-Super	[µg/l]	802	53	6,5	47
Lidocaine	[µg/l]	2,5	2,25	0,46	1,79
Carbamapezine	[µg/l]	4,45	2,16	1,6	0,56

Mögliche Konzentrationen an organischen Spurenstoffen im P-Rezyklat in Prozent gibt die Tabelle 5.14 wieder.

Tabelle 5.14: Mögliche Gehalte der untersuchten organischen Spurenstoffe im P-Rezyklat in Prozent (bezogen auf die Mittelwerte)

Parameter	Einheit	Faulschlamm	Filtrat	Rücklauf	P-Rezyklat
4-Nonylphenole	[%]	100	7	1	6
Octylphenole	[%]	100	2	1	1
TCEP	[%]	100	34	12	22
TDCPP	[%]	100	11	3	9
TCPP	[%]	100	2	1	1
MTBT	[%]	100	26	15	11
Benzophenon	[%]	100	16	10	6
Terbutryn	[%]	100	14	12	2
Phenanthren	[%]	100	3	1	2
Anthracen	[%]	100	2	1	1
DEET	[%]	100	9	8	1
AHTN	[%]	100	4	1	3
HHCB	[%]	100	4	0,5	3,5
HHCB-Lacton	[%]	100	5	2	3
Iso-E-Super	[%]	100	7	1	6
Lidocaine	[%]	100	91	19	72
Carbamapezine	[%]	100	46	35	11

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass, mit wenigen Ausnahmen, die untersuchten organischen Spurenstoffe im Filtrat und Rücklauf in sehr niedrigen, fast unbedeutenden Konzentrationen zu finden sind. Es ist anzunehmen, dass die organischen Spurenstoffe in dem P-Rezyklat ebenfalls in sehr niedrigen Konzentrationen zu finden sind und somit für Mensch und Bodenorganismen keine Gefahr darstellen.

### 5.3.5 Pflanzenverfügbarkeit / Pflanzversuche

Die Gefäß-Pflanzversuche wurden am Lehrstuhl für Pflanzenernährung der TU München mit folgendem Versuchsaufbau durchgeführt (LfU Bayern, 2015):

Tabelle 5.15: Versuchsansatz der Gefäß-Pflanzversuche an der TU München (LfU Bayern, 2015)

Gefäß-Pflanzversuche TU München	
Kulturpflanzen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais</li> <li>• Raps</li> </ul>
Kulturdauer	6 – 9 Wochen
Kulturanlage	Gewächshaus
Kulturboden	<ul style="list-style-type: none"> <li>• phosphatarmer Boden               <ul style="list-style-type: none"> <li>– sauer (pH 4,8)</li> <li>– Kalkhaltig (pH 7,8)</li> </ul> </li> </ul>
Düngergabe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 500 mg P/Gefäß</li> <li>• andere Nährstoffe ausgeglichen</li> </ul>
Wiederholungen	pro Düngevariante 4 Wiederholung

Die Kulturpflanzen wurden wegen ihrer unterschiedlichen Nährstoffbedürfnisse ausgewählt:

- Mais → hoher Bedarf an leicht löslichem Phosphat zu Wachstumsbeginn
- Raps → mobilisiert im Boden verfügbares Phosphat.

Die untersuchten Rezyklate wurden vor Aussaat unverändert in den Boden eingemischt. Als Vergleichsdünger kam ein Calciumhydrogen-/ Calciumhydrogenphosphat-Dünger zum Einsatz.

Folgende Messparameter wurden ermittelt:

- Pflanzengröße
- Phosphorgehalt in der Pflanzenbiomasse
- Phosphorgehalt im Boden.

Eine abschließende Bewertung erfolgte letztlich nur für Mais, da nur für diese Pflanze differenzierte Aussagen gemacht werden konnten.

### Trockenmasse-Erträge

Beide untersuchten MAP-Rezyklate zeigten grundsätzlich eine deutliche Düngewirkung (Ertragssteigerung) gegenüber der ungedüngten Kontrolle.

Im Vergleich zum Kontrolldünger erzielten die MAP-Rezyklate auf beiden Böden nur leicht niedrigere Erträge von etwa 90 % der Referenzdüngung, so dass man von einer guten bis sehr guten Düngewirkung sprechen kann (LfU Bayern, 2015). Diese Beobachtung stimmt gut überein mit Ergebnissen von Römer (2013).

Mit allen Düngern erzielte Mais auf kalkhaltigem Boden höhere Erträge als auf saurem Boden.

Tabelle 5.16: Trockenmasse-Erträge im Gefäßversuch mit MAP-Rezyklaten (LfU Bayern, 2015)

TM-Ertrag [g/Gefäß]		Kontrolle Ohne Dünger	Kontrolle mit Dünger 500 mg P/Gefäß	MAP Stuttgarter Verfahren	MAP AirPrex 1
sauer	Mais	23,4	55,5	51,3	53,3
alkalisch	Mais	18,0	64,6	63,8	63,9

## Netto-P-Aufnahme

Im sauren Boden erzielen beide untersuchten MAP-Rezyklate sogar höhere Netto-P-Aufnahmen als der Referenzdünger.

Im alkalischen Boden erreichen die MAP-Rezyklate immerhin noch 87 % (MAP Stuttgarter Verfahren) bzw. 81,5 % (MAP AirPrex 1) der Referenzdüngung.

Tabelle 5.17: Netto-P-Aufnahme im Gefäßversuch mit MAP-Recyclaten (LfU Bayern, 2015)

Netto-P-Aufnahme [mg/Gefäß]		Kontrolle mit Dünger 500 mg P/Gefäß	MAP Stuttgarter Verfahren	MAP AirPrex 1
sauer	Mais	74,8	76,8	84,2
alkalisch	Mais	86,4	75,5	70,2

Die gute Wirkung auch auf alkalischem Boden beweist die gute Pflanzenverfügbarkeit des MAP-Rezyklats auch bei höheren pH-Werten. Dies ist bemerkenswert, da die Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat im Vergleich zu Zitronensäure deutlich vermindert war (siehe Pkt. 5.4.2 „Phosphatlöslichkeit“).

Offenbar kann man aus der verminderten Löslichkeit in alkalischem Ammoncitrat nicht uneingeschränkt auf eine verminderte Düngewirkung bei höheren Boden-pH-Werten schließen.

Diese Beobachtung unterstreicht die Meinung in Fachkreisen, dass die nach DüMV geforderten Löslichkeitsuntersuchungen im Labor nur ein erster Anhaltspunkt zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Düngers im Feld sein können. Die komplexe Situation im Boden wird jedoch nicht hinreichend abgebildet (UBA, 2015).

### 5.3.6 Zusammenfassung

Mit dem erweiterten Stuttgarter Verfahren lässt sich ein MAP-Produkt mit hoher Qualität erzeugen.

Nach dem Nährstoffverhältnis von Stickstoff (5 %) zu Phosphor (27 %) enthält das Rezyklat nach dem erweiterten Stuttgarter Verfahren einen sehr hohen MAP-Anteil und nur geringfügig andersartige P-Rezyklate.

Mit einem Anteil von 16 % Magnesium eignet es sich als Mehrnährstoffdünger.

Die Untersuchungen zum Schadstoffgehalt zeigen, dass alle untersuchten Schwermetalle deutlich unterhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV liegen. Die Grenzwerte werden für alle untersuchten Schwermetalle weit unterschritten, so dass es sich bei dem Rezyklat um ein besonders schadstoffarmes Düngemittel handelt.

Gleiches gilt für den Gehalt an organischen Schadstoffen: Der Grenzwert von 30 ng WHO-TEQ/Kg TS wird weit unterschritten.

Der  $\Sigma$ PAK-Gehalt liegt in gleicher Größenordnung wie die Werte von kommunalen Klärschlammaschen. Wie bei den Klärschlammaschen war die Komponente Benzo(a)pyren in keiner Probe nachweisbar (LfU Bayern, 2015).

Das Rezyklat ist schlecht in Wasser und gut in Zitronensäure löslich.

In Pflanzversuchen wurde eine gute Pflanzenverfügbarkeit und Düngewirkung nachgewiesen. Nach diesen Ergebnissen eignet sich das Rezyklat besonders als Langzeitdünger.

## 5.4 Diskussion

### 5.4.1 Rechtlicher Status Abfall / Produkt

Aufgrund seiner Herkunft besteht ein grundlegendes Problem bei der Vermarktung von MAP-Rezyklaten in der Klärung des rechtlichen Status als „Abfall“ oder „Produkt“. Zur Beendigung der Abfalleigenschaft von P-Rezyklaten muss eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllt sein. Der juristische Sachverhalt ist äußerst kompliziert und vielschichtig (siehe UBA Texte 98, S. 177-192).

Ob P-Rezyklate das Ende der Abfalleigenschaft erreichen und somit als Produkt anzusehen sind, hängt im Wesentlichen von 2 Voraussetzungen ab:

1. Das Rezyklat muss den düngemittelrechtlichen Anforderungen entsprechend
2. Das Rezyklat darf darüber hinaus herkunftsbedingt (abfallspezifische Belastung) keine schädlichen Auswirkungen auf Menschen und Umwelt haben, die durch das Düngemittelrecht nicht erfasst werden.

Ob diese beiden Kriterien erfüllt werden können, hängt wiederum vom eingesetzten Stoffstrom in Verbindung mit dem Rückgewinnungsverfahren ab und ist daher für jedes einzelne Verfahren bzw. Rezyklat gesondert zu prüfen.

Eine pauschale Bewertung für P-Rezyklate ist somit nicht möglich, so dass auch 2016 noch eine Rechtsunsicherheit in dieser Frage besteht (P-Kongress, Stuttgart, 26./27.10.2016). Aus rechtlicher Sicht wäre die Festlegung entsprechender Anforderungen durch eine Abfallende-Verordnung wünschenswert, um die Verfahren schnell und einheitlich bewerten zu können (siehe UBA Texte 98, 2015, S. 177-192).

Ebert (2014) weist daraufhin, dass diese Frage in der Praxis fast bedeutender ist als die Frage nach dem Schadstoffgehalt. Auf jeden Fall hat sie großen Einfluss auf die Akzeptanz des neuen Düngemittels bei den Landwirten, weil diese Absatzeinbußen bei den Käufern gerade hochpreisiger Produkte aus dem Biolandbau fürchten (Maaß et al., 2014).

#### **5.4.2 Entwurf zur Novellierung der EU-Düngemittelverordnung**

Vor dem Hintergrund des im Dezember 2015 beschlossenen „[Pakets zur Kreislaufwirtschaft](#)“ hat die EU-Kommission am 17.03.2016 einen Vorschlag zur Novellierung der EU-Düngemittelverordnung mit erheblichen Erweiterungen vorgelegt. Um den Zugang organischer und abfallbasierter Düngemittel zum Binnenmarkt der EU zu erleichtern, werden diese Düngemittel den traditionellen, nichtorganischen Düngemitteln wettbewerbsrechtlich gleichgestellt. Besondere Erwähnung findet der Hauptnährstoff Phosphor, der von der EU-Kommission als kritischer Rohstoff eingestuft wird.

Der Kommissionsvorschlag (COM(2016)157 final) wird nun an das Europäische Parlament und den EU-Rat zur Verabschiedung weitergeleitet, wobei es noch zu Änderungen kommen kann.

In dem EU-Entwurf sind ähnlich der deutschen DüMV Anforderungen für die Sicherheit, Qualität und Etikettierung festgelegt. Diese Bedingungen müssen von allen Düngeprodukte erfüllt werden, wenn sie in der EU frei gehandelt werden sollen (Kehres, 2016).

Klärschlamm ist in der EU-Düngemittelverordnung als Einsatzstoff nicht zugelassen. Anstelle der Düngemitteltypen nach deutscher DüMV werden neue Produktfunktionskategorien (PFC) definiert. Es bleibt die Frage zu klären, in welche Produktfunktionskategorie (PFC) ein P-Rezyklat aus Klärschlamm gegebenenfalls einzuordnen ist (festes anorganisches Primärnährstoff-Düngemittel oder festes anorganisches Mehrnährstoff-Düngemittel).

Tabelle 5.18: Grenzwerte für Schwermetalle nach den geplanten Vorgaben einer europäischen Düngemittelverordnung im Vergleich zur geltenden deutschen DüMV

[mg/kg TM]	Grenzwerte für Schwermetalle (Entwurf zur Novelle der EU- Düngemittelverordnung vom 17.03.2016)		DüMV
	Organ.-mineral. Düngemittel	Festes Anorganisches Primärnährstoff- Düngemittel	Klärschlamm
PFC <sup>1)</sup>	PFC 1 (B)	PFC 1 (C) (I)	
<b>Cadmium (Cd)</b>	3,0 <sup>2)</sup>	3,0 <sup>2)</sup>	1,5
<b>Chrom VI (Cr<sup>VI</sup>)</b>	2,0	2,0	2,0
<b>Quecksilber (Hg)</b>	1,0	2,0	1,0
<b>Nickel (Ni)</b>	50	120	80
<b>Blei (Pb)</b>	120	150	150
<b>Arsen (As)</b>		60	40
<i>Anmerkung</i>	<sup>1)</sup> Produktfunktionskategorie <sup>2)</sup> 3,0 mg Cd/kg TM bei < 5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Gleitklausel ab 5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 60 mg Cd/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ab 2018 / 40 mg Cd/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ab 2021 / 20 mg Cd/kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ab 2030		

In dem Entwurf zur Novellierung der EU-Verordnung werden neue Grenzwerte für Cadmium in Phosphatdüngern eingeführt. Die Grenzwerte für Dünger mit mehr als 5 % Phosphor enthalten folgende Gleitklausel:

- 60 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab 2018
- 40 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab 2021
- 20 mg Cd/kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ab 2030.

Die Hersteller müssen in Form einer Konformitätsbewertung durch die zuständigen nationalen Behörden nachweisen, dass ihre Produkte diese Anforderungen und die Grenzwerte einhalten, bevor sie die CE-Kennzeichnung verwenden dürfen.

Für Düngeprodukte, die nicht in großer Menge produziert oder grenzüberschreitend gehandelt werden, schlägt die Kommission eine fakultative Harmonisierung vor, wonach den Herstellern freigestellt wird

- ob sie ihr Produkt mit der CE-Kennzeichnung versehen (im europäischen Binnenmarkt frei handelbar) oder
- ob sie das Produkt nach nationalen, auf der Grundlage der gegenseitigen Anerkennung im Binnenmarkt basierenden Regeln

auf den Markt bringen wollen.

Hierin kann die Gefahr gesehen werden, die strengeren Grenzwerte einer nationalen (deutschen) Gesetzgebung durch die Anwendung von EU-Recht zu umgehen (Kehres, 2016).

### 5.4.3 Schadstoffe im MAP-Rezyklat

Das Rezyklat nach dem erweiterten Stuttgarter Verfahren zeichnet sich durch seinen geringen Gehalt an Schwermetallen und organischen Schadstoffen besonders aus.

Im Vergleich zu herkömmlichen Düngern besteht ein wesentlicher Vorteil im geringen Gehalt an Cadmium und Chrom: Durch den niedrigen Gehalt dieser beiden Schwermetalle kann bei Düngung mit dem Offenburger Rezyklat theoretisch eine Abreicherung im Boden auch für diese Schwermetalle erreicht werden.

### 5.4.4 Synthetische Polymere

Für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm bereitet vor allem die Regelung der DüMV zum Einsatz von synthetischen Polymeren Schwierigkeiten:

Synthetische Polymere dürfen ab Januar 2017 nur noch dann als Aufbereitungsmittel bei der Herstellung von Düngemitteln eingesetzt werden, wenn „sämtliche Bestandteile und das Endprodukt sich mindestens um 20 % in zwei Jahren abbauen“.

Die Polymerregelung gilt nicht,

1. Wenn Polymere ausschließlich in geschlossenen Systemen verwendet und anschließend entsorgt werden
2. Wenn Polymere als Hüllsubstanz für Düngemittel zur Steuerung der Nährstoffverfügbarkeit dienen (siehe DüMV, Pkt. 8.2.9, S. 88-89)

### Synthetische Polymere im Klärschlamm

In einer Stellungnahme der DWA vom 1. Februar 2016 wird die Problematik, die das Polymergebot für die bodenbezogene Verwertung von Klärschlämmen bedeutet, nachdrücklich erläutert (<http://de.dwa.de/stellungnahmen.html>).

Synthetische Polymere sind unverzichtbare Hilfsstoffe bei der Eindickung und Entwässerung von Klärschlamm. Eine Substitution durch z.B. Stärke oder Kalk/Eisen ist technisch nur bedingt machbar (DWA, 2016). Untersuchungen am Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) zeigen, dass kommerzielle kationische Stärken nicht die Trennleistung von synthetischen Polymeren erreichen (Schwarz et al., 2012). Eine Umstellung auf natürliche Flockungsmittel würde daher auf jeden Fall mit Leistungseinbußen in der Klärschlammbehandlung einhergehen und erhebliche Investitionen zur Sicherung der Klärschlammentsorgung mit sich bringen (DWA, 2016).

Um die Frage zu klären, ob die Anforderung zum biologischen Abbau von synthetischen Polymeren im Boden nach DüMV erreicht werden kann, hat die Polyelektrolyte Producers Group (PPG) in Absprache mit dem wissenschaftlichen Beirat für Düngungsfragen beim Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) ein 3-jähriges Forschungsprojekt am Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie (IME) durchführen lassen (Stellungnahme der PPG vom 04. 03.2016). Die Ergebnisse liegen der PPG vor, sind aber noch nicht veröffentlicht (Euwid, März 2016).

Von der PPG werden die Ergebnisse der Studie, die u.a. Versuche mit radioaktiv markiertem Polymer in dreijährigen Freilandversuchen (Lysimeter) beinhaltet, wie folgt zusammengefasst (Stellungnahme PPG vom 04.03.2016):

1. Die Massenbilanz der eingesetzten Radioaktivität belegt eine Mineralisierung über den getesteten Zeitraum, was bestätigt, dass das Polymergerüst (back-bone) abgebaut wird.
2. Mittels Gelpermeationschromatografie (GPC) ist eine Verschiebung zu niedrigeren Molekulargewichten über die dreijährige Dauer der Freilandversuche nachweisbar, was ebenfalls einen Abbau bestätigt.
3. Alle Abbauprodukte, soweit sie nicht schon mineralisiert sind, werden in die Bodenmatrix eingebaut und damit Teil des Bodens.
4. Es findet weder ein Eindringen in tiefere Bodenschichten, noch ein Leaching in wasserführende Schichten und auch keine Aufnahme durch die Pflanze statt.
5. Es sind keine negativen Auswirkungen auf Fauna und Flora zu beobachten.

Die PPG kommt zu dem Schluss, dass der geforderte Abbau der Polymere nachgewiesen und die gesetzliche Anforderung somit erfüllt ist.

Die Ergebnisse der PPG werden aktuell auf Ebene des Bundesministeriums (BMEL) diskutiert (Bergs, 2016).

### **Synthetische Polymere im MAP-Rezyklat**

Die Gewinnung von MAP-Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren erfolgt aus dem Filtrat nach Klärschlammmentwässerung. Es ist nicht auszuschließen, dass in diesem Filtrat Reste an gelöstem, nicht ausreagiertem Polymer aus der Klärschlammmentwässerung enthalten sind. Ein direkter labortechnischer Nachweis ist bislang nicht möglich, da keine geeigneten Nachweismethoden zur Verfügung stehen.

Aus dem Filtrat wird das MAP-Rezyklat durch Fällung gewonnen, wobei der MAP-haltige Fällschlamm unmittelbar nach seinem Absetzen durch eine Kammerfilterpresse ohne Zusatz von Polymer entwässert und anschließend getrocknet wird. Mögliche Restanteile von gelöstem Polymer in diesem sekundären Filtrat werden in die Kläranlage zurückgeführt und sind somit nicht im MAP-Rezyklat enthalten.

Eine Bindung von Restpolymer aus dem Filtrat an die Kristalle des MAP ist grundsätzlich nicht auszuschließen, lässt sich aber bisher auch nicht nachweisen.

### 5.4.5 Potentielle Abnehmer / Marktsituation

Abhängig von der Menge und Qualität des erzeugten MAP-Rezyklats, kommen für die weitere Vermarktung grundsätzlich folgende Verbrauchergruppen in Frage:

- konventionelle Landwirtschaft / Landbau
- ökologische Landwirtschaft
- Düngemittelhersteller
- Privatabnehmer / Gartenbau

#### Konventionelle Landwirtschaft (regional)

Ist eine direkte landwirtschaftliche Verwendung des MAP-Rezyklats als Dünger angestrebt, ist es von Vorteil, wenn im Hinblick auf die großflächige Ausbringung auf den Acker folgende Anforderungen erfüllt sind:

- bei Ausbringung mittels Streuer:
  - Staubfreiheit
  - Granulierung von 2-5 mm
- bei Spritzung:
  - Freifließend, auch nach 1-jähriger Lagerung
  - Wasserlöslichkeit

Außerdem sind Angaben zur Lagerung und Haltbarkeit erforderlich.

*Beispiel: „Berliner Pflanze“*

Auf Gut Fredenwalde (Gerswalde), einem Marktfruchtbetrieb, wurde 2012 und 2013 ein Teil des Phosphorbedarfs direkt über den MAP-Dünger „Berliner Pflanze“ gedeckt (May et al., 2014). Da sich das sandige Produkt mit den üblichen Schleuderdüngerstreuern nicht ausbringen ließ, erfolgte die Ausbringung durch einen Lohnunternehmer mit einem Kalk-Streuer. Da die maximale Streubreite bei 16 Metern lag, die Leitspuren aber 24 Metern betragen, konnte der MAP-Dünger nur vor oder mit der Saat ausgebracht und eingearbeitet werden. Auf diese Weise lag die ausgebrachte Menge bei 300-500 kg/ha.

#### *Ausbringungsmenge*

Für das MAP-Produkt aus Berlin („Berliner Pflanze“) wird eine Dosierung von 60-70 g/m<sup>2</sup> empfohlen (Produktinformation). Dies entspricht umgerechnet auf das MAP-Rezyklat einer Menge von 600–700 kg/ha bzw. bei einem Gehalt an Phosphat von 23 % einer Menge von 138–161 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha.

Zum Vergleich: In der Studie des LfU Bayern wird unabhängig von der Kulturpflanze mit einem durchschnittlichen Düngerbedarf von 50 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha/a gerechnet.

### *Anwendungsempfehlung*

Aufgrund der Unlöslichkeit von MAP in reinem Wasser ist das Rezyklat als Streudünger mit Langzeitwirkung geeignet. Eine schnelle Auswaschung aus dem Boden ist durch die geringe Wasserlöslichkeit reduziert bzw. hängt vom Boden-pH-Wert ab.

Für das Produkt „Berliner Pflanze“ wird empfohlen, das Produkt nicht nur aufzustreuen, sondern in den Boden einzuarbeiten.

### *Granulierung*

Derzeit fällt das gewonnene MAP-Produkt als sandiges, hellgraues bis weißes Pulver an. Für eine landwirtschaftliche Ausbringung ist es von Vorteil, wenn das Rezyklat als körniges, staubfreies Granulat definierter Korngröße vorliegt. Um dies zu erreichen, kann das MAP-Rezyklat nachträglich granuliert werden.

Auf dem Phosphorkongress vom 26./27.10.2016 in Stuttgart konnte ein entsprechendes Granulat der Fa. MSE, hergestellt von der Fa. Granulan (Mötzingen) überzeugen.

### *Regionale Verwertung*

Eine Vermarktung als landwirtschaftlicher Dünger bietet sich bei begrenzter Produktionsmenge zunächst regional an. Um die besonderen Erfordernisse einer landwirtschaftlichen Nutzung abzuklären wäre es sinnvoll, in einem ersten Schritt Landwirte der näheren Umgebung für eine probeweise Ausbringung zu gewinnen. Ein finanzieller Gewinn ist dabei zunächst nicht zu erwarten.

Die Erprobung im Feld setzt voraus, dass eine größere Menge an Rezyklat bekannter Nährstoffzusammensetzung verfügbar ist und nachgeliefert werden kann.

Außerdem muss das Rezyklat in einer Form vorliegen, die dem Landwirt eine Ausbringung mit den ihm zur Verfügung stehenden Geräten ermöglicht. In der Orientierungsphase müssen diese Fragen im direkten Kontakt mit dem Landwirt abgeklärt werden.

Wenn solch ein erster Schritt in die regionale, landwirtschaftliche Verwertung erfolgreich getan ist, sollten möglichst weitere Landwirte in der näheren Umgebung durch geeignete Informationsmaßnahmen beworben werden. Hierzu zählt vor allem die Information über den eigentlichen Herstellungsprozess auf der Kläranlage mit entsprechenden Betriebsbesichtigungen der MAP-Anlage.

Der Öffentlichkeitsarbeit zur Steigerung der Akzeptanz kommt eine wichtige Rolle bei der Einführung des P-Recyclings zu.

### **Ökologische Landwirtschaft**

Im ökologischen Landbau ist die Düngung mit aufgeschlossenen Düngern gemäß den Produktionsrichtlinien verboten (UBA, 2015). Neben den Wirtschaftsdüngern ist der einzig relevante, zugelassene P-Dünger weicherdiges Rohphosphat, dessen

Pflanzenverfügbarkeit aufgrund der geringen Löslichkeit jedoch nicht zufriedenstellend ist (Jedelhauser et al., 2015).

Die mangelhafte Versorgung des Bodens mit Phosphor ist vor allem für viehlose, ökologisch wirtschaftende Betriebe oftmals der ertragsbegrenzende Faktor, weshalb in diesem Bereich großer Bedarf an neuen, für den Ökolandbau geeigneten P-Quellen besteht (Jedelhauser et al., 2015).

Vor diesem Hintergrund wurde untersucht, inwieweit sich MAP-Rezyklate aus Klärschlamm als P-Dünger im ökologischen Landbau eignen.

In einer Studie wurde durch eine qualitative und daran anschließende quantitative Befragung ermittelt, welche Kriterien für die Landwirte bei der Akzeptanz von recyceltem P-Dünger eine Rolle spielen (Jedelhauser et al., 2015). Nach der Methode des Analytic Hierarchy Process (AHP) wurden die zuvor formulierten Kriterien jeweils paarweise gegenübergestellt und bewertet. Auf diese Weise führte die Studie zu folgender Gewichtung von insgesamt 8 formulierten Akzeptanzkriterien:

Tabelle 5.19: Gewichtung der Akzeptanzkriterien nach AHP-Methode (Jedelhauser et al., 2015)

Rang	Kriterium	Gewichtung [%]	Variationskoeffizient
	<i>Rechtliche Zulassung*</i>	<i>Unbedingte Voraussetzung!</i>	
1	Schadstofffreiheit	27,3	0,43
2	Wirksamkeit wie natürlicher Dünger	17,6	0,44
3	Energieaufwand der Herstellung	13,5	0,57
4	Transparenz des Produktionsprozesses	10,9	0,73
5	Streifähigkeit mit gängigen Streuern	9,1	0,62
6	Preis	9,0	0,76
7	Positives Image in der Öffentlichkeit	8,1	0,83
8	Unterscheidung zu mineralischem Dünger	4,5	0,85

\* nach EG-Öko-Verordnung und Bioland-Richtlinien

Der Variationskoeffizient macht Aussagen darüber, wie einig sich die Befragten in einem Argument waren. Dabei steht ein niedriger Koeffizient für wenig Abweichungen bzw. große Einigkeit in der Aussage.

Die Tabelle zeigt, dass nach der rechtlichen Zulassung als Düngemittel als unbedingte Voraussetzung, die ökologisch wirtschaftenden Landwirte mit großer Übereinstimmung die Schadstofffreiheit als oberstes Gebot für einen Recyclingdünger werten. Weiterhin wird großer Wert darauf gelegt, dass sich der recycelte P-Dünger wie ein natürlicher bzw. organischer Dünger verhält und nicht wasserlöslich ist.

Diesen Anforderungen wird das MAP-Rezyklats aus dem Stuttgarter Verfahren in vollem Maße gerecht.

Im Ranking an 3. und 4. Stelle steht die Herstellung des Recyclingdüngers. Hierbei ist den Landwirten wichtig, dass die Herstellung möglichst energiearm und umweltschonend erfolgt.

Die Herstellung des MAP-Rezyklats nach dem Stuttgarter Verfahren ist zwar energiearm, doch werden bei der Herstellung zahlreiche Chemikalien für die Rücklösung von Phosphat, die Komplexierung von Metallen und die Neutralisation für die MAP-Fällung benötigt. Der hohe Chemikalienverbrauch stellt nach derzeitigem Meinungsbild bei den Öko-Landwirten das größte Gegenargument gegen das Stuttgarter MAP-Rezyklats dar. Er ist jedoch unverzichtbar, um den im Faulschlamm gebundenen Phosphor überhaupt verfügbar zu machen.

Von eher untergeordneter Bedeutung sind das Handling und der Preis des Recyclingdüngers. Die technische Handhabung scheint als lösbares Problem angesehen zu werden, für das man unter Umständen ebenso bereit ist, Geld auszugeben, wie für das schadstoffarme Produkt selber.

An letzter Stelle steht eine gute Akzeptanz des Produktes in der Öffentlichkeit.

Möglicherweise kommt hierin zum Ausdruck, dass diese Frage vom Konsumenten nicht übermäßig kritisch hinterfragt wird, weil man eine umweltschonende Düngung durch die Verpflichtung zum ökologischen Wirtschaften als gegeben annimmt.

Nach einer Statistik für das Jahr 2010 werden bisher knapp 6 % der bundesdeutschen, landwirtschaftlich genutzten Flächen ökologisch bewirtschaftet (LfU Bayern, 2015). Die Bundesregierung fördert den ökologischen Landbau gemäß der „Nationalen Nachhaltigkeitsstrategie“ mit dem Ziel, diese Form des Landbaus auf 20 % zu steigern.

Die Mehrzahl der ökologisch wirtschaftenden Betriebe gehört einem von insgesamt 9 Öko-Landbau-Verbänden an, die auf der Basis der EG-Öko-Verordnung agieren. Die mitgliederstärksten Verbände sind Bioland, Naturland und Demeter (LfU Bayern, 2015).

In der Begründung zur Verordnung (EG) Nr. 834 heißt es unter Absatz 11 (LfU Bayern, 2015):

„Der ökologische/biologische Landbau sollte in erster Linie erneuerbare Ressourcen in lokal organisierten landwirtschaftlichen Systemen nutzen. Um so wenig wie möglich auf nicht erneuerbare Ressourcen zurückzugreifen, sollten Abfälle und Nebenerzeugnisse pflanzlichen und tierischen Ursprungs verwertet werden, um den Anbauflächen die Nährstoffe wieder zuzuführen“.

Der innerbetriebliche Kreislaufgedanke ist im Biolandbau also fest verankert und unterstützt grundsätzlich die Verwendung eines Recyclingproduktes.

Unter Berücksichtigung des grundsätzlichen Kreislauf-Gedankens und des besonders niedrigen Schadstoffgehaltes erscheint ein Einsatz des MAP-Rezyklats als Düngemittel im ökologischen Landbau besonders wünschenswert.

### **Düngemittelindustrie**

Eine weitere Verwertungsmöglichkeit besteht grundsätzlich darin, das MAP-Rezyklat als Ersatzrohstoff an Düngemittelhersteller abzugeben.

Dies hätte den besonderen Vorteil, den Kläranlagenbetreiber als Hersteller des Rezyklats zu entlasten: Zum einen könnte ein Teil der Herstellungskosten durch den Verkauf gedeckt werden und zum anderen die bestehenden Vertriebswege des Düngemittelproduzenten direkt genutzt werden (UBA, 2015).

Bedenklich sind solche Beimischungen grundsätzlich, wenn sie das Ziel haben, Schadstoffe zu verdünnen. Dies gilt sowohl

- für P-Rezyklate → Unterbringung schadstoffhaltiger, schlecht pflanzenverfügbarer P-Rezyklate in kommerziellen Düngemitteln mit guter P-Düngerwirkung als umgekehrt auch.
- für kommerzielle Dünger → Zumischen besonders hochwertiger, schadstoffarmer MAP-Rezyklate zu kommerziellen Düngern mit höherem Schwermetallgehalt.

In Deutschland produziert die Fa. ICL Fertilizers in Ludwigshafen Phosphate für Düngemittel (LfU Bayern, 2013). Die Produktionskapazität aus Rohphosphat liegt bei 275.000 t/a.

Die Fa. Compo Expert GmbH mit Hauptsitz in Münster produziert an den Standorten Krefeld und Val d'Uixo (Spanien) Spezialdüngemittel für den Einsatz in der Landwirtschaft und den Gartenbau (Ebert, 2014).

Das MAP der KA Berlin-Waßmannsdorf wird seit 2 Jahren auch durch die Fa. GFR mbH Würzburg als Düngemittel vermarktet.

Auch bei der Unterbringung von P-Rezyklaten in der Düngemittelherstellung sind bestimmte Anforderungen einzuhalten (UBA, 2015):

- Nährstoffeigenschaften: Nährstoffgehalt, -verfügbarkeit, Nebenbestandteile
- Umwelteigenschaften: Schadstoffe, Hemmstoffe, Hygiene
- Technische Eigenschaften: Aggregatzustand, Körnung, Granulierbarkeit, Homogenität, Lagerfähigkeit, Geruch

Für die Annahme von P-Rezyklat wird ein Restfeuchtegehalt von  $\leq 5\%$  gefordert (Aachener Kolloquium, 2014). Der Gehalt an Eisen (Fe) und Aluminium (Al) begrenzt grundsätzlich den Einsatz in der Düngemittelindustrie.

Für das MAP-Rezyklat werden als mögliche Problembereiche Verunreinigungen mit Bakterien und Medikamentenrückständen genannt (Aachener Kolloquium, 2014).

Ebert formulierte als Vertreter der Düngemittelindustrie folgende Voraussetzungen für die Nutzung von P-Rezyklaten in der Düngemittelindustrie (2014):

- wettbewerbsfähige Preisgestaltung
- ausreichende Produktverfügbarkeit
- Verarbeitungsfähigkeit (z.B. Eignung für eine Granulierung)
- Schadstoffe unterhalb der Grenzwerte / Kennzeichnungswerte
- niedriger Chloridgehalt
- niedriger Anteil organischer Substanz
- stabile, hohe Nährstoffgehalte
- aufgeschlossene P-Formen
- hygienische Unbedenklichkeit
- rechtliche Sicherheit (national und EU)

### **Privatabnehmer**

In Kleinstmengen kann das MAP-Rezyklat auch an private oder gewerbliche Abnehmer (Gartenbaubetriebe) abgegeben werden. Diese Strategie wird nach Herstellerangaben am Beispiel des Rezyklats „Berliner Pflanze“ kurz beschrieben:

Das weiterverarbeitete MAP-Rezyklat der Kläranlage Waßmannsdorf ist seit 2008 unter dem Namen Berliner Pflanze® als hochwertiger mineralischer Langzeitdünger nach EU-Düngemittelverordnung (VO 2003/2003) und nach REACH zugelassen und wird im Gartenbau und in der Landwirtschaft eingesetzt.

### *Anwendung*

Bezüglich der Anwendung wird für das Produkt „Berliner Pflanze“ empfohlen, es möglichst nicht oberflächlich auszustreuen, sondern in den Boden einzuarbeiten.

### *Dosierung*

Für die Dosierung wird vom Hersteller folgende Empfehlung gegeben:

Je nach Bedarf zwei Mal im Jahr ca. 60-70 g pro m<sup>2</sup> oder 10-15 g für einen Balkonkasten von 1 m Länge verwenden.

Das Produkt kann produktionsbedingt feucht sein, wobei jedoch ein Verklumpen des Düngers nach Angaben des Herstellers ausgeschlossen ist. Über den Feuchtegehalt werden keine Angaben gemacht.

*Preis / Abgabemodus*

Der Verkauf von „Berliner Pflanze“ erfolgt in recycelbaren Kunststoffeimern zu folgenden Preisen:

- 0,5 kg zum Preis von 2,50 EUR (= 39,68 €/kg P)
- 2 kg zum Preis von 4,00 EUR (= 15,87 €/kg P)
- 5 kg zum Preis von 10,00 EUR (= 15,87 €/kg P)

Der spezifische Verkaufspreis pro kg P berechnet sich daraus unter der Annahme, dass es sich hierbei um ein Trockenprodukt mit reinem MAP-Hydrat handelt (1 kg MAP-Hydrat = 126 g P).

#### **5.4.6 Deutsche-Phosphor-Plattform (DPP e.V.)**

Mit dem Ziel, ein nachhaltiges und umweltverträgliches Phosphormanagement in Deutschland zu etablieren und die dazu nötigen Informationen schnell und weiträumig zu sammeln und zu verbreiten, hat sich in den vergangenen Jahren der Verein Deutsche Phosphor Plattform (DPP e.V.)“ gegründet.

In diesem Verein haben sich einschlägige Industriebetriebe, öffentliche und private Organisationen sowie Forschungseinrichtungen und Entwicklungseinrichtungen zusammengeschlossen, um

- die Effizienzstrategien zum Einsatz von Phosphor weiter zu verbessern.
- Recycling- und Substitutionsstrategien zu entwickeln und damit.
- einen zukunftsfähigen Phosphorgebrauch in Deutschland zu fördern.

Zu diesem Zweck soll das Wissen und die Erfahrungen der Akteure in Form von

- unterstützenden Netzwerken (Know How-Transfer)
- Treffen, Seminaren, Workshops, Anlagenbesichtigungen
- Initiierung von Forschungs-, Entwicklungs- und Technologietransfer-Projekten
- Vermittlung von interdisziplinärem Systemverständnis, Entwicklung von Empfehlungen für Entscheidungsträger
- Vereinfachter Zugang zu Informationen über Finanzierungs- und Fördermöglichkeiten
- Öffentlichkeitsarbeit

zusammengeführt und weitergegeben werden.

## 6 Abschlussbetrachtung

### 6.1 Verfahrenstechnische Entwicklung

Die Pilotanlage zur Phosphorrückgewinnung nach dem Stuttgarter Verfahren auf der Kläranlage Offenburg ist seit November 2011 in Betrieb. Zu Betriebsbeginn im Jahr 2012 bestand die Aufgabe darin, die Erfahrungen aus der halbtechnischen Anlage der Universität Stuttgart auf die großtechnische Pilotanlage zu übertragen und einen stabilen Betrieb herzustellen. Im Betriebsjahr 2013 konnten durch verschiedene verfahrenstechnische Änderungen signifikante Erfolge in Bezug auf die Produktqualität und die Reduzierung der eingesetzten Betriebsmittel erzielt werden. Hieraus resultierte letztendlich die Erweiterung des Verfahrens um die Vorreinigung des sauren Filtrates durch Ultrafiltration, so dass man das Verfahren heute als „Stuttgarter Verfahren +Plus“ bezeichnen kann.

Bei der Übertragung der Konstruktion und des Betriebs von der halbtechnischen Versuchsanlage auf die großtechnische Pilotanlage traten technische Probleme und betriebliche Defekte auf, die im Rahmen eines Technologie-Upscaling natürlicherweise auftreten, jedoch im Einzelnen unvorhersehbar waren und den Betrieb der Pilotanlage zeitweise erheblich einschränkten. Diese Probleme konnten mit viel Engagement und Zeitaufwand behoben werden, so dass es gelungen ist, einen stabilen Betrieb mit ausreichender Prozessstabilität zu etablieren und entsprechend große Produktmengen für weitergehende Untersuchungen bereitzustellen. Als Beispiel seien die Studien zur Produktqualität und Düngewirksamkeit des Offenburger Produkts zu nennen: P-Rex, Bayrisches Landesamt für Umwelt (LfU), Landwirtschaftliches Technologiezentrum Augustenberg (LTZ).

Die Phosphorrückgewinnungsanlage auf der Kläranlage Offenburg behandelt als Pilotanlage nur einen Teilstrom des anfallenden Faulschlammes.

Die Aufgabe der Pilotanlage besteht primär in der Darstellung und Etablierung der Prozessstabilität und Erprobung neuer Ansätze sowie der Modifizierung der einzelnen Verfahrensschritte. Dadurch kann und soll die Pilotanlage nicht als reguläre Produktionsanlage angesehen werden, sondern als entscheidende Vorstufe, um die Machbarkeit zu demonstrieren, Erfahrungen zu gewinnen und belastbare Ansätze für Planung, Bau und Betrieb weiterer Anlagen nach dem Stuttgarter Verfahren abzuleiten. Trotz dieses Pilotcharakters konnten ausreichende Produktmengen hergestellt werden, um hinreichende Aussagen zur Qualität und Verwertungsmöglichkeit des Produkts treffen zu können.

## 6.2 Erkenntnisse zu den einzelnen Prozessschritten

### P-Rücklösung

Die Rücklösung ist bis zu einem pH von 3 verfahrenstechnisch möglich.

Der Zeitbedarf bis zum Erreichen des Ziel-pH Wertes schwankt abhängig vom pH-Wert zwischen 90 min (pH 5) und 120 min (pH 3). Hinzu kommt eine Nachregelzeit von jeweils 60 min zum Halten des pH-Wertes.

Der Stromverbrauch ist in diesem Verfahrensschritt am höchsten (10-12 kWh), da Klärschlamm umgewälzt werden muss. Alle weiteren Schritte arbeiten mit dem Filtrat (wässriges Medium), welches mit vergleichsweise geringem Energieverbrauch umgewälzt werden kann.

Die P-Rücklöseraten schwanken in einem relativ weiten Bereich:

pH 5 28 – 55 %

pH 4 24 – 70 %

pH 3 47 – 82 %

Die P-Rücklöserate entscheidet maßgeblich über die mögliche P-Rückgewinnungsrate.

Die P-Rücklösung in Fe-gefälltem Schlamm führt bei pH 4 zu höheren Rücklöseraten als in Al-gefällten Schlamm. Für Al-gefällten Schlamm ist die Rücklösung bei pH 3 zum Erreichen höherer Rücklöseraten von Vorteil.

### Gewinnung des Filtrats

Eine Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes ist im Bereich von pH 3 bis 5 möglich. Hierbei können herkömmliche Polymere verwendet werden.

Eine Vorreinigung des Filtrats durch Sedimentation oder Ultrafiltration verbessert alle nachgeschalteten Prozessschritte deutlich. Eine Ultrafiltration zeigt in jeder Hinsicht die besten Ergebnisse, so dass dieser Verfahrensschritt in das Stuttgarter Verfahren integriert wurde. Wir sprechen jetzt von einem erweiterten Verfahren „Stuttgarter Verfahren +Plus“.

### Komplexierung

Bei der Komplexierung ist eine schnelle Dosierung der Zitronensäure möglich. Eine kurze Reaktionszeit von ca. 15 bis 30 min ist ausreichend.

Eine Unterdosierung an Zitronensäure führt zu unerwünschten Metallphosphatausfällungen durch Reste Fe / Al, eine Überdosierung zur Hemmung der gewünschten MAP-Ausfällung durch Komplexierung von Mg.

Die Zitronensäuredosierung muss für den als Ausgangsmatrix jeweils verwendeten Faulschlamm bzw. für das daraus erzeugte Filtrat/Permeat erprobt und angepasst werden.

## **Zugabe Magnesiumoxid**

Die Löslichkeit unterschiedlicher Magnesiumoxidprodukte kann stark variieren.

Die Lösezeiten schwanken zwischen 30 bis 60 min.

## **Neutralisation**

Die Fällungskinetik beeinflusst die Fällungsrate, die Kristallisation und in der Folge die Produktentnahme und -entwässerbarkeit in starkem Maße. Die Natronlaugendosierung sowie die Nachregelung des Ziel-pH-Wertes sind daher von hoher Bedeutung.

## **Produktentnahme**

Eine schnelle (direkte) Produktentnahme ist vorteilhaft, um nachträgliche FeS-Abscheidungen zu vermeiden. Filterkörbe sind zur Produktentnahme nur bedingt geeignet. Besser geeignet sind die Produktentnahme und Entwässerung über eine Kammerfilterpresse (KFP).

Das resultierende MAP-Rezyklat lässt sich gut an der Luft trocknen bzw. mit Hilfe von Abwärme der Kläranlage trocknen.

## **6.3 Rückgewinnungsrate**

Zur Beurteilung der Produktausbeute kann die Rückgewinnungsrate herangezogen werden. Verallgemeinernd kann man sagen, dass die Rückgewinnungsrate direkt mit dem pH-Wert zusammenhängt, auf welchen man den Faulschlamm im ersten Verfahrensschritt ansäuert. Diese Aussage gilt unter der Voraussetzung, dass der anschließende Phosphat-Fällungsschritt nicht limitierend ist und einwandfrei funktioniert (Fällungsrate ca. 95 %). Im Routinebetrieb können Rückgewinnungsraten zwischen 30 % (pH 5) und maximal 67 % (pH 3), bezogen auf den Phosphorgehalt im Faulschlamm, erzielt werden.

## **6.4 Betriebsmittelverbräuche**

Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials „Faulschlamm“ führen dazu, dass auch die Betriebsmittelverbräuche bei allen Verfahrensschritten in einem weiteren Bereich schwanken. Um dennoch eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu ermöglichen, wurden realistische Betriebsmittelverbräuche in einer beispielhaften Betriebskostenrechnung verwendet.

Entscheidend für die Betriebsmittelkosten des Stuttgarter Verfahrens ist der Verbrauch an Zitronensäure für die Komplexierung. Auf die Verwendung von Zitronensäure kann nach wie vor nicht verzichtet werden, wenn ein hochreines, begleit- bzw. schadstoffarmes MAP-Rezyklat erzeugen werden soll.

## 6.5 Produktqualität

Im Rahmen von begleitenden Untersuchungen zur Produktqualität wurden wichtige Erkenntnisse zu

- Schadstoffgehalt (Schwermetalle, organische (Spurenstoffe))
- Düngemittelqualität (Nährstoffzusammensetzung, Löslichkeiten)
- Pflanzenverfügbarkeit (Pflanzversuche) und
- technischen Produkteigenschaften (Entwässerungseigenschaften, Körnung, Granulierbarkeit)

gewonnen.

Die Produktqualität bezüglich Aussehen, Nährstoffgehalt und Begleit- sowie Schadstoffen konnte über die Betriebsjahre hinweg durch Verfahrensoptimierungen stetig verbessert werden. Das Produkt der ersten Generation (2012) war hinsichtlich Aussehen und Handling (Entwässerbarkeit, Trocknung) nur befriedigend. Im Jahr 2013 konnte das Produkt der zweiten Generation schon als gut bezeichnet werden. Aktuell kann man von einem Produkt der dritten Generation sprechen, das sich durch ein homogenes Erscheinungsbild sowie sehr gutes Handling auszeichnet.

### Schadstoffgehalt

Generell unterschritten alle Produktgenerationen die Schadstoffgrenzwerte nach Düngemittelverordnung signifikant. In handelsüblichen Industriedüngern liegen die Konzentrationen für verschiedene Elemente im Vergleich zum Rezyklat nach dem Stuttgarter Verfahren z.T. erheblich (Größenordnung) höher.

In Pflanzversuchen, u.a. an der TU München, wurde die gute Düngewirksamkeit des Offenburger MAP-Rezyklats nachgewiesen.

In einer theoretischen Betrachtung konnte gezeigt werden, dass man durch Verwendung von MAP-Rezyklaten anstelle von mineralischen Düngern eine Vermeidung der Schadstofffrachten in Böden, insbesondere hinsichtlich Cadmium und Chrom, erzielen kann.

## 6.6 Notwendigkeit der Ultrafiltration

Der zusätzlich in das Verfahren aufgenommene Verfahrensschritt der Ultrafiltration erhöht die Prozessstabilität bzw. die Effizienz der Einzelschritte deutlich. Dadurch werden die P-Verluste in den Einzelschritten minimiert bzw. die Produktausbeute maximiert.

Mit dem Ziel, das Rezyklat möglichst direkt in der Landwirtschaft zu verwerten bzw. in den Handel zu bringen, führt die Ultrafiltration zu der erforderlichen Vergleichmäßigung der Nährstoffzusammensetzung. Außerdem werden die organischen Reststoffe und der Wassergehalt des Produktes ein Minimum reduziert. Diese Vorteile sind auch für die Verwendung als Ausgangsstoff in der Düngemittelindustrie von Vorteil.

## 6.7 Produktkosten

Mit dem Stuttgarter Verfahren wird ein qualitativ hochwertiges, besonders schadstoffarmes Rezyklat erzeugt, das als Mehrnährstoffdünger direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann. Die Herstellung ist dementsprechend mit Kosten von rund 20 bis 30 €/kg P verbunden.

Würde man diese Art der P-Rückgewinnung über die Abwassergebühr auf den Klärschlamm-Erzeuger umlegen, lägen die einwohnerspezifischen Kosten bei einer Rückgewinnungsrate von 50 %, bezogen auf den P-Gehalt im Klärschlamm, bei 6,90 €/E/a.

## 6.8 Vermarktung als Düngemittel

Für eine erfolgreiche Vermarktung von MAP-Produkten als Düngemittel sind immer noch zahlreiche Aufgaben zu bewältigen:

1. Klärung des rechtlichen Status als Abfall oder Produkt → Zulassung als Düngemittel (deutsche/europäische DüMV), Zulassung nach REACH.
2. Produktion in ausreichenden Mengen zur Etablierung von Marktstrukturen.
3. Zulassung als Düngemittel im Biolandbau (besonders wünschenswert).
4. Förderung der Akzeptanz bei Landwirten und Endverbrauchern.

Durch die bisher betriebene Öffentlichkeitsarbeit (Reportagen in Film und Funk, Zeitungsartikel, Vorstellung der Ergebnisse auf Fachkongressen, Besichtigungen der Pilotanlage) leistet die Pilotanlage bereits heute einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Akzeptanz für die Phosphorrückgewinnung bzw. das hierfür eingesetzte Verfahren.

## 6.9 Ökobilanz (LCA)

Da für das Stuttgarter Verfahren durch den jahrelangen Probetrieb fundierte Ergebnisse vorliegen, wurde es von anderen Autoren schon verschiedentlich auf seine Ökobilanz hin untersucht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine solche Bewertung immer stark von den gewählten Grenzen des Bewertungssystems abhängt.

In seiner engsten Betrachtungsweise werden nur die im Stuttgarter Verfahren benötigten Chemikalien und deren Herstellung betrachtet. Bei einer derartigen Betrachtung schneidet das Stuttgarter Verfahren vor allem aufgrund der schlechten Ökobilanz für die verwendete Schwefelsäure nicht gut ab. Die Energiebilanz für die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Produktion bzw. die emittierten CO<sub>2</sub>-Äquivalente hängen sehr stark von der Reinheit der Schwefelsäure und deren Produktionsart ab. Es erscheint darüber hinaus gut möglich, auch gebrauchte, nicht verunreinigte Schwefelsäure im Stuttgarter Verfahren einzusetzen. Damit könnte der ökologische Fußabdruck von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und somit die Ökobilanz des Gesamtverfahrens deutlich verbessert werden.

Fasst man die Betrachtung jedoch weiter, kommt eine Vielzahl weiterer Faktoren hinzu:

1. Neben dem im Faulschlamm enthaltenen Phosphor wird auch ein Teil des ebenfalls enthaltenen Stickstoffs als Düngemittel in den Kreislauf zurückgeführt. Dies erspart die aufwändige Herstellung von N-Dünger nach dem Haber-Bosch-Verfahren bzw. reduziert die treibhausrelevante Emission von Stickoxiden, die mit einer Klärschlammverbrennung verbunden ist.
2. Am Ende des Verfahrens steht ein optional direkt verwertbarer Dünger mit hoher Qualität. Weiterführende energie- oder chemikalienaufwändige Aufbereitungsprozesse sind nicht erforderlich, so dass die Produktionskette kurzgehalten wird.
3. Das Verfahren kann dezentral direkt auf der Kläranlage durchgeführt werden. Eine Zentralisierung der Klärschlammbehandlung mit dem damit verbundenen Transport von Klärschlamm bzw. einer in diesem Fall sinnvollen, vorangestellten Trocknung von Klärschlamm kann entfallen. Das Produkt kann regional erzeugt und regional verwertet werden. Andererseits besteht selbstverständlich die Möglichkeit, größere, zentrale Phosphorrückgewinnungsanlagen nach dem Stuttgarter Verfahren zu installieren, wenn dies logistisch einen Sinn ergibt.
4. Bei der Bewertung der Ökobilanz sollten an einen kommerziellen mineralischen Dünger die gleichen Anforderungen an die Umwelthygiene bzw. den Umweltschutz gestellt werden, wie für die P-Rezyklate. Umweltauswirkungen durch den Abbau der Rohphosphate, die Aufbereitung und den weltweiten Transport sind bei der Ökobilanz ebenso zu berücksichtigen, auch wenn sich diese Prozesse im fernen Ausland abspielen.
5. P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm werden in erster Linie mit den Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlamm-Monoasche verglichen. Bei diesem Vergleich muss berücksichtigt werden, dass zur Abdeckung des gesamten Bedarfs an Verbrennungskapazität eine Vielzahl von Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen neu gebaut werden muss. Die Errichtung von Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen als gezielte Voraussetzung bzw. zum Zweck, eine spätere Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen durchführen zu können, ging in die einschlägigen Ökobilanzen zu solchen Verfahren bislang nicht ein. Diesbezüglich sind Korrekturen erforderlich, um Verfahren tatsächlich hinsichtlich ihres „footprints“ vergleichen zu können. Ein weiteres Augenmerk ist auch auf den im Klärschlamm ebenfalls enthaltenen Stickstoff zu legen, der bei der Verbrennung zu treibhausrelevanten Stickoxiden führen kann.
6. Am schwierigsten ist und bleibt die Frage, wieviel Wert wir der Lösung des generationenübergreifenden Konfliktes der Ausbeutung eines nicht zu ersetzenden, lebensnotwendigen Rohstoffes einräumen.

## 7 **Ausblick**

Mit der bestehenden Verfahrensführung des erweiterten Stuttgarter Verfahrens kann ein hochwertiger Phosphat- bzw. Mehrnährstoffdünger als Recyclingprodukt zur Verfügung gestellt werden. Dieser ist sehr gut pflanzenverfügbar und kann in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Nachdem durch intensive Verfahrensoptimierungen die Produktqualität auf einen sehr guten Stand gebracht worden ist, werden sich die weiteren Bemühungen gezielt auf die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens konzentrieren. Ob dies ohne Einbußen bezüglich der Produktqualität möglich ist, oder ob man diesbezüglich begrenzte Kompromisse eingehen kann, wird Gegenstand der weiteren Arbeiten sein.

In diesem Sinne sind mehrere Arbeitsschwerpunkte für die Zukunft angedacht:

### **Verbesserung der Rücklösung**

Durch den neuen Verfahrensschritt der Ultrafiltration erscheint es möglich, die Rücklösung wieder mit einem pH von 3 zu betreiben. Ziel ist es, die Rückgewinnungsrate von bisher 40-50 % bei pH 4 auf 50-60 % anzuheben.

### **Betriebsmittelkosten**

Der größte Anteil der Betriebsmittelkosten wird mit bis zu 70 % durch die Zitronensäure verursacht. Hier gilt es, weiterhin nach Alternativen zu suchen.

Eine anvisierte Möglichkeit besteht in der Verwendung von recycelter Zitronensäure. Hierbei ist besonderes Augenmerk darauf zu legen, dass keine neuen Schadstoffe in das Verfahren bzw. das Produkt eingetragen werden.

### **Erhöhung des Ausgangsphosphatgehaltes durch zusätzliche Phosphat-Quellen**

Der im Schlammwasser enthaltene Ammonium-Stickstoff ließe größere Ausbeuten an MAP zu, wenn der Phosphatgehalt im Filtrat noch gesteigert werden könnte.

In diesem Zusammenhang erscheint die Zugabe von phosphatreichen Begleitstoffen (z.B. Tiermehl oder Klärschlammasche) zum Klärschlamm besonders interessant. Auf diese Weise könnte nicht nur der Produktertrag gesteigert werden, sondern auch mehr Stickstoff aus dem Filtrat entnommen und somit die Stickstoff-Rückbelastung der Kläranlage weiter gesenkt werden.

Die Zugabe von Klärschlammasche als rein mineralischer Bestandteil könnte sich möglicherweise auch günstig auf die Entwässerung des Klärschlammes auswirken und zur Einsparung an Polymer für die Klärschlamm-Entwässerung beitragen.

Schließlich wäre dies eine elegante Möglichkeit, Klärschlammasche in das Stuttgarter Verfahren und somit in ein Phosphor-Recycling zu integrieren.

## **Akzeptanzerhöhung durch Nachweis der Übertragbarkeit und Verfahrensverbesserungen**

Der besondere Vorteil der Pilotanlage besteht darin, Prozessmodifikationen an den einzelnen Verfahrensschritten vornehmen zu können, um den Gesamtprozess zu optimieren.

Es soll untersucht werden, wie gut sich die Ergebnisse des Offenburger Klärschlammes auf andere Klärschlämme übertragen lassen bzw. welche Anpassungen in den einzelnen Prozessschritten mit dem Ziel der Optimierung von Produktausbeute und -qualität bei Fremdschlämmen notwendig sind.

Die zu untersuchenden Fremdschlämme sollen sich dabei möglichst in folgenden Parametern von dem bisher eingesetzten Faulschlamm der Kläranlage Offenburg unterscheiden:

- Konzentrationen der Metalle im Faulschlamm
- Phosphorgehalt im Faulschlamm
- Leitfähigkeit des Faulschlammes
- Säurekapazität

Mit weiteren Verfahrensmodifikationen bzw. -erweiterungen zur verfahrenstechnischen Verbesserung, Dimensionsverringerung und Betriebsmitteeinsparung soll die Akzeptanz bzw. Attraktivität des Verfahrens für Anwender (Kläranlagebetreiber) erhöht werden. Zu nennen sind z.B. kontinuierlicher Betrieb im Gegensatz zu Chargenbetrieb oder verändertes Stoffstrommanagement.

Auf diese Weise sollen wichtige Erkenntnisse zur Übertragbarkeit des Verfahrens gewonnen werden.

### **Vermarktung des P-Rezyklats**

Neben der Produktion größerer Rezyklat-Mengen müssen Vermarktungsstrategien unter Prüfung besonderer Anforderungen an das Produkt, z.B. durch besondere Qualitätserzeuger wie die Bio-Landwirtschaft, geprüft werden.

### **Öffentlichkeitsarbeit**

Schließlich soll durch Ausweitung der Öffentlichkeitsarbeit ein wichtiger Beitrag zur Etablierung der P-Rückgewinnung im Aufgabenfeld der Kläranlage geleistet werden.

Die Pilotanlage stößt dabei auf großes öffentliches Interesse: Das Verfahren wird seit Jahren auf Fachkongressen und in Fachzeitschriften vorgestellt und mehrere hundert Besucher aus dem In- und Ausland haben die Anlage bereits besichtigt. Daher ist geplant, die öffentlichen Besichtigungen in Zukunft möglichst auszuweiten und eine populärwissenschaftliche Broschüre zu erstellen.

## 8 Literaturverzeichnis

27. Aachener Kolloquium für Abfall und Ressourcen-wirtschaft (2014) „Phosphor – nachhaltiger Umgang mit einem kritischen Rohstoff“, Tagung im Eurogress Aachen, 27. November 2014
- Antakyali, D.; Meyer, C.; Preyl, V.; Maier, W.; Steinmetz, H. (2013) Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite. *Water Practice & Technology*, doi:10.2166/wpt.2013.027, Vol 8(2), 255-262.
- Argus FMB (2014) Monthly Phosphates Outlook April 2014, Argus Media Ltd., London, UK, zitiert in Ebert (2014)
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2015) „Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen – Abschlussbericht“
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU) (2011) „Analyse und Verteilungsverhalten von perfluorierten Chemikalien und anderen persistenten organischen Spurenstoffen in Klärschlamm und Boden. Teil 1: Klärschlammuntersuchungen.“
- Bergs C.-G. (2016) „Die neue Klärschlammverordnung – Was ändert sich und warum?“ Dresdener Abwassertagung 23.März 2016
- Bundesministerium der Justiz, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft u. Verbraucherschutz, (2015) „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung DüMV), Ausfertigung: 05.12.2012 (BGBl. I, S. 2482), geändert durch Art. 1 V vom 27.05.2015 (BGBl. I S.886), [www.Juris.de](http://www.Juris.de)
- Destatis (2014) „Wasserwirtschaft: Klärschlamm Entsorgung aus der biologischen Abwasserbehandlung“, Statistisches Bundesamt Wiesbaden, Zugriff 30.01.2014, zitiert in UBA-Texte 98/2015

- Dockhorn T. (2012) „Phosphor-Recycling in Deutschland: Forschung, Technologie & ökonomische Aspekte“ Vortrag bei Round Table Phosphor-Recycling, Wien, 17. Oktober 2012
- DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2016) DWA-Stellungnahme zum Verordnungsentwurf vom 06.09.2016 für eine Zweite Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung“ <http://de.dwa.de/stellungnahmen.html>
- Ebert G. (2014) „Wie kann Phosphor aus Rückgewinnungsprozessen in der Mineraldüngerproduktion verwendet werden?“ Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 86, S. 73-80
- EU Düngemittelverordnung, Amtsblatt L 304 vom 21.11.2003, S.1 „Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel“ geändert durch die Verordnungen M1 (01.05.2004) – M8 (17.02.2011)
- Europäische Kommission, Brüssel, 17. März 2016 „Kreislaufwirtschaft: Neue Verordnung zur Förderung der Verwendung von organischen und abfallbasierten Düngemitteln.“, [http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-16-827\\_de.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-16-827_de.htm)
- European Commission (2013) „Sustainable phosphorus use. Science for Environment Policy“, In-depth report, Issue 7
- Euwid QDR: Synthetische Polymere sind biologisch abbaubar“ Text Nr. 029, Ausgabe WA 13/2016, 30.03.2016
- Fricke K., Bidlingmaier W. (2003) „Phosphorpotentiale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle und deren Nutzung“, Phosphortagung von UBA & ISA, 06./07.02.2003, Berlin
- Gujer, W. (2007) „Siedlungswasserwirtschaft“ Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007

- Hofmann, G. (2004) „Kristallisation in der industriellen Praxis“ WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- Jedelhauser M.,  
Aschenbrenner M.,  
Vjestica L., Wiener V.,  
Fischinger S., Binder C.R.  
(2015) „Kriterien für die Akzeptanz von recyceltem Phosphatdünger aus Abwasser und Klärschlamm – Ergebnisse einer Praxisbefragung von ökologisch wirtschaftenden Landwirten“, 13. Wissenschaftstagung Ökologischer Landbau, <http://orprints.org/view/projects/int-conf-wita-2015.html>
- Kehres B. (BGK) „EU-Kommission will organische Düngemittel regeln“, H&K aktuell, S. 8-9, 04/2016
- Kern J. (2014) „Phosphor für die Landwirtschaft – Strategien für eine endliche Ressource“, Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 86, S.7-14
- Kratz S., Schick J.,  
Shwiekh R., Schnug E.  
(2014) „Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rohphosphathaltiger Düngemittel“, Journal für Kulturpflanzen, 66 (8), S. 261-275
- May D., Schalow L.,  
Winzeler M. (2014) „Phosphor-Quellen für den Landwirtschaftsbetrieb In: „Phosphor für die Landwirtschaft –Strategien für eine endliche Ressource“, Workshop 11. Juni 2014, Potsdam-Bornim  
Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 86, S.81-87
- Meyer, C.; Steinmetz, H.  
(2013) Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen kommunaler Kläranlagen. Energie aus Abfall, Karl J. Thomé-Kozmiensky und Michael Beckmann (Hrsg.), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, Band 10, 1016-1036.
- Meyer, C, Preyl, V.,  
Steinmetz, H. (2014) Saures Leaching aus Klärschlamm - Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung: BAM Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 28./29.01.2014, Berlin, download proceedings: <http://www.umweltbundesamt.de/service/termine/workshop-inklusive-fachgesprach-abwasser-phosphor>
- Meyer, C., Preyl, V. and  
Steinmetz, H. (2015) High quality MAP production from digested sewage sludge. Oral presentation and Proceedings of the IWA Specialist Conference on Nutrient Removal and Recovery: moving innovation into practice, Gdańsk, Poland, 18.-21.05.2015.

- Monea, C. (2013) „Qualitätsaspekte eines aus dem Faulschlamm gewonnenen Phosphor-Rezyklat“ Diplomarbeit
- Polyelectrolyte Producers Group (PPG) (2016) Stellungnahme vom 04. März 2016 – ohne Titel  
[www.polyelectrolyte.org/](http://www.polyelectrolyte.org/)
- Römer W. (2013) „Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten“, KA 60/3, S. 202-215, 2013
- Römer, W. (2011) „Sicherung einer nachhaltigen Phosphaternährung der Pflanzen“, Vortrag auf der Düngungstagung der Sächsischen Landesanstalt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie, Grotsh/Nossen, 25.02.2011 [https://www.landwirtschaft.sachsen.de/landwirtschaft/download/06\\_Duengungstagung2011\\_Roemer.pdf](https://www.landwirtschaft.sachsen.de/landwirtschaft/download/06_Duengungstagung2011_Roemer.pdf)
- Römer, W. et al. (2003) P-Düngewirkung von Klärschlämmen mit unterschiedlichen Eisengehalten, KA Abwasser, Abfall 50 (2003), S. 476-482
- Schwarz S., Hans C., Kühn V., Petzold G., Schütze S., Heppe A. „Vergleich der Wirksamkeit natürlicher und synthetischer Flockungsmittel mit Blick auf das Düngemittelgesetz“, GWF Wasser/Abwasser 153, April 2012
- Umweltbundesamt (2015) „Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz“; Forschungskennzahl 371326301/UBA-FB 002120, UBA Texte 98/2015
- Umweltbundesamt (2012) Uran in Boden und Wasser; Texte 37/2012; <http://www.uba.de/uba-info-medien/4336.html>; (10.11.2016) (pdf)
- Umweltministerium Baden-Württemberg (2016) Abfallbilanz 2015. Umweltministerium Baden-Württemberg (Hrsg.), <https://um.baden-wuerttemberg.de/de/service/publikation/did/abfallbilanz-2015/> (10.11.2016) (pdf)

- USGS (2016) U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Phosphate Rock; [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/mcs-2016-phosp.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2016-phosp.pdf) (10.11.2016) (pdf)
- Utermann, J.; Fuchs, M.; Düwel, O. (2008) Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Archiv Nr. 10040/08, 71 pp.
- Weidener A., Brechtel K., Maier W., Krampe J., Rott U. (2005) „Phosphor-Rückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlämmen“, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 184, S. 59-71, Oldenbourg, München
- Weidener A., Maier W., Krampe J. (2007) „Phosphorrückgewinnung als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) mittels saurer Rücklösung aus Faulschlämmen“, GWF Wasser/Abwasser 148, April 2007
- Weidener A., Steinmetz H., Krampe J., Maier W. (2008) „Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)“, Wasser und Abfall, Januar 2008
- Weidener, A. (2009) „Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)“, Dissertation Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 202 (165S., 69 Abb., 15 Tab.), Oldenbourg Industrieverlag