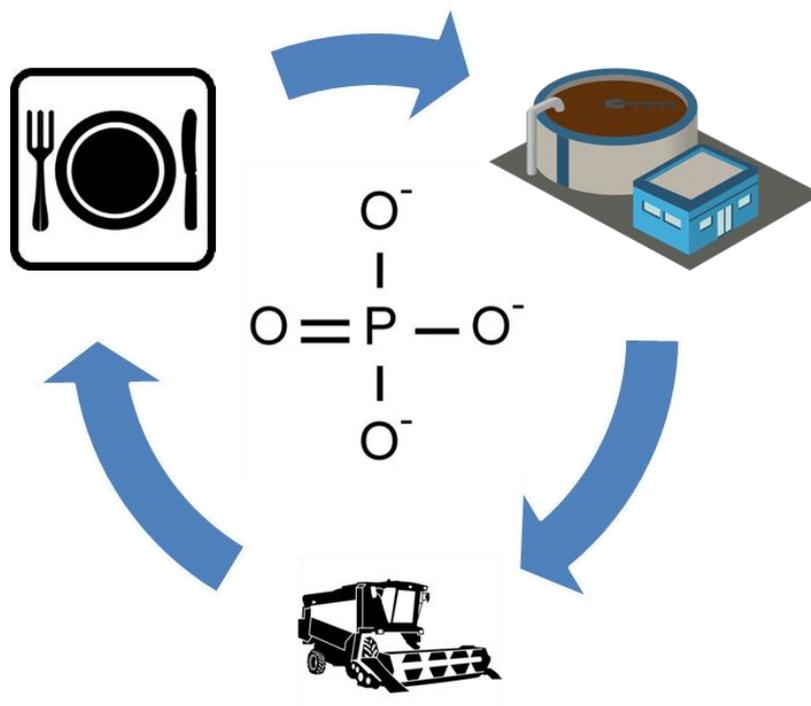




Studie Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm

Gesamtbericht



Zürich, 10. März 2015

Impressum/Änderungsnachweis

Impressum

<i>Adresse Auftraggeber</i>	<i>Adresse Auftragnehmer</i>
<p>Organisation Kommunale Infrastruktur Alex Bukowiecki Gerber Monbijoustrasse 8, Postfach 8175 CH-3001 Bern</p> <p>Projektträgerschaft bestehend aus:</p> <p>ara region bern ag Neubrückstrasse 190, Postfach 58 CH-3037 Herrenschwanden</p> <p>Bundeamt für Umwelt Abteilung Abfall und Rohstoffe CH-3003 Bern</p> <p>cemsuisse – Verband der Schweizerischen Cementindustrie Marktgasse 53 CH-3011 Bern</p> <p>Kanton Aargau Departement BVU, Abteilung Umwelt Entfelderstrasse 22 CH-5001 Aarau</p> <p>Organisation Kommunale Infrastruktur Monbijoustrasse 8, Postfach 8175 CH-3001 Bern</p>	<p>TBF + Partner AG Planer und Ingenieure Dr. Christian Fux Turnerstrasse 25 Postfach 8042 Zürich</p>
<i>Kontaktpersonen Auftraggeber</i>	<i>Kontaktperson Auftragnehmer</i>
<p>Organisation Kommunale Infrastruktur Alex Bukowiecki, Geschäftsführer Telefon: +41 (0)31 356 32 42 Mail: info@kommunale-infrastruktur.ch</p> <p>ara region bern ag Beat Ammann, Direktor Telefon: +41 (0)31 300 52 00 Mail: beat.ammann@arabern.ch</p> <p>Bundesamt für Umwelt Abteilung Abfall und Rohstoffe Kaarina Schenk, Sektionschefin Telefon: +41 (0)31 300 52 00 Mail: Kaarina.schenk@bafu.admin.ch</p> <p>cemsuisse – Verband der Schweizerischen Cementindustrie Georges Spicher, Direktor Telefon: +41 (0)31 327 97 97 Mail: info@cemsuisse.ch</p> <p>Kanton Aargau Departement BVU, Abteilung Umwelt Peter Kuhn, Sektionsleiter Telefon: 062 835 33 60 Mail: peter.kuhn@ag.ch</p>	<p>Dr. Christian Fux Telefon: +41 (0)43 255 23 84 Mail: cf@tbf.ch</p> <p>Martin Theiler Telefon: +41 (0)43 255 28 51 Mail: the@tbf.ch</p> <p>Autoren: Dr. Christian Fux Martin Theiler Trimurti Irzan</p>

Änderungsnachweis

Version	Datum	Bezeichnung der Änderungen	Verteiler
1	23.12.2014	Erstversion basierend auf den Berichten Phase I und Phase II	Trägerschaft
2	31.01.2015	Endversion	Trägerschaft, KVV, Medien

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	IX
Résumé	XII
Summary	XV
1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Projektorganisation und Projektziele	1
1.3 Gliederung der Studie, Vorgehen	2
1.4 Phosphor und Phosphorrückgewinnung	2
1.5 Phosphorelimination in Kläranlagen	3
1.5.1 Chemische P-Elimination	4
1.5.2 Biologische P-Elimination	4
1.6 Phosphorfrachten und Rückgewinnungspotenziale	5
2 Verfahrensübersicht (Bericht Phase I)	7
2.1 Übersicht	7
2.2 Kristallisations- und Fällungsverfahren	8
2.2.1 Grosstechnisch umgesetzte Kristallisations- und Fällungsverfahren	8
2.2.2 Weitere Kristallisations- und Fällungsverfahren	10
2.3 Ionenaustauscherverfahren	12
2.4 Säureaufschlussverfahren	13
2.5 Hydrothermale Aufschlussverfahren	15
2.6 Thermochemische Aufschlussverfahren	18
2.7 Sonderverfahren	18
3 Grobevaluation der Verfahren	20
3.1 Übersicht Resultate Grobevaluation	20
3.2 Diskussion der Resultate pro Bewertungskriterium	24
3.2.1 Rückgewinnungsgrad	24
3.2.2 Rückgewinnungskosten	24
3.2.3 Umweltbelastung	25
3.2.4 Produktqualität	26
3.2.5 Entwicklungsstand	26

3.2.6	Komplexität	27
3.2.7	Platzbedarf	27
3.3	Sensitivitätsanalyse	27
3.4	Auswahl der 3 vertieft zu evaluierenden Verfahren	29
3.4.1	Randbedingungen	29
3.4.2	Verfahrensauswahl	30
3.4.3	Fazit	33
4	Detailevaluation ausgewählter Verfahren	34
4.1	Übersicht Resultate Detailevaluation	34
4.2	Stuttgarter Verfahren	35
4.2.1	Rückgewinnungsgrad	35
4.2.2	Rückgewinnungskosten	36
4.2.3	Umweltbelastung	37
4.2.4	Produktqualität	37
4.2.5	Entwicklungsstand	38
4.2.6	Komplexität	38
4.2.7	Platzbedarf	38
4.3	Budenheim Carbonic Acid Process	39
4.3.1	Rückgewinnungsgrad	39
4.3.2	Rückgewinnungskosten	40
4.3.3	Umweltbelastung	40
4.3.4	Produktqualität	41
4.3.5	Entwicklungsstand	42
4.3.6	Komplexität	43
4.3.7	Platzbedarf	43
4.4	HTC-Verfahren	43
4.4.1	Rückgewinnungsgrad	44
4.4.2	Rückgewinnungskosten	45
4.4.3	Umweltbelastung	47
4.4.4	Produktqualität	48
4.4.5	Entwicklungsstand	48
4.4.6	Komplexität	49
4.4.7	Platzbedarf	49

5	Schlussfolgerungen	50
6	Literaturverzeichnis	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Entnahmestellen für das Recycling von Phosphor aus dem Siedlungsabwasser	5
Abbildung 2	Fliessdiagramm des Budenheim Carbonic Acid Process	13
Abbildung 3	Schematische Darstellung des Stuttgarter-Verfahrens	14
Abbildung 4	Schematische Darstellung des Seaborne-Verfahrens	15
Abbildung 5	Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung im kombinierten Vorwärts-Osmose-Membrandestillationsprozess	19
Abbildung 6	Entwicklung der Weltmarktpreise für Triplesuperphosphat in den Jahren 2004 bis 2014	25
Abbildung 7	Visualisierung der Pilotanlage des Stuttgarter Verfahrens AZV Offenburg	39
Abbildung 8	Budenheim Carbonic Acid Process Laboranlage (Extraktionsvolumen 100 l) der Chemischen Fabrik Budenheim KG	42
Abbildung 9	Illustration Phosphormineralien in HTC-Kohle	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Entnahmestellen und zugehörige Phosphorfrachten, -konzentrationen und -formen	6
Tabelle 2	Übersicht zu den vorhandenen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor	7
Tabelle 3	Bewertungsergebnisse Grobevaluation der Verfahren	22
Tabelle 4	Veränderung der Bewertungsergebnisse bei einer Verdoppelung des Gewichtungsfaktors Rückgewinnungsgrad	28
Tabelle 5	Bewertungsergebnisse Grobevaluation der Verfahren. Verfahren, welche die Randbedingungen nicht erfüllen sind grau hinterlegt.	31
Tabelle 6	Übersicht Resultate Detailevaluation	34
Tabelle 7	Rückgewinnungskosten im Stuttgarter Verfahren Stand Ende 2014	36

Anhang

Anhang A	Bewertungsmatrix
Anhang B	Verfahrensschema Stuttgarter Verfahren
Anhang C	Prozessschema Budenheim Carbonic Acid Process
Anhang D	Verfahrensschema HTC-Verfahren von AVA-CO ₂

Abkürzungsliste

AFR	Alternativer Brenn- und Rohstoff (aus dem Englischen "alternative fuels and raw materials")
ARA	Abwasserreinigungsanlage
AZV	Abwasserzweckverband
BioP	Biologische P-Elimination
CaP	Kalziumphosphat
ChemRRV	Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage
MAP	Magnesiumammoniumphosphat (Struvit)
MgP	Magnesiumphosphat
P-	Phosphor
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
TVA	Technische Verordnung über Abfälle

Zusammenfassung

Ausgangslage, Zielsetzung, Vorgehen

Im Hinblick auf eine kommende gesetzlich vorgeschriebene Phosphorrückgewinnung aus phosphorreichen Abfällen wie Klärschlamm, Tiermehl, etc. wurden insbesondere im deutschsprachigen Raum diverse Verfahren zur P-Rückgewinnung entwickelt.

In der Schweiz wurde in den letzten Jahren sehr viel in die dezentrale Entwässerung und Trocknung von Klärschlamm investiert, da ein signifikanter Anteil des Schlamms in Zementwerken entsorgt wird. Diese Entsorgungsinfrastruktur sollte auch mit der Anforderung der P-Rückgewinnung weiterhin genutzt und damit sinnvoll amortisiert werden können.

In diesem Projekt werden deshalb mögliche Verfahren zur zukünftigen P-Rückgewinnung aus dem Abwasser resp. Klärschlamm evaluiert, welche als Ausgangsprodukt nicht Klärschlammasche verwenden. Der aktuelle Entwicklungsstand verschiedener nasschemischer Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor in Kläranlagen wird evaluiert und in Bezug auf technische, wirtschaftliche und ökologische Kriterien und im Hinblick auf die Umsetzung in der bestehenden schweizerischen Abwasserinfrastruktur bewertet.

In einem ersten Schritt wurde eine Auslegeordnung zu den vorhandenen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung und dem Klärschlamm erstellt (Bericht Phase I - Verfahrensübersicht: Kapitel 2). Auf Basis der Auslegeordnung wurde im zweiten Schritt eine Grobevaluation der vorhandenen Verfahren durchgeführt (Bericht Phase II Teil 1 – Grobevaluation der Verfahren: Kapitel 3). Die im Rahmen der Grobevaluation der Verfahren ermittelten vielversprechendsten Verfahren wurden danach einer detaillierten Evaluation unterzogen (Bericht Phase II Teil 2 – Detailevaluation ausgewählter Verfahren: Kapitel 4), wobei auch die Vertreter der entsprechenden Verfahren die Möglichkeit zur persönlichen Stellungnahme erhielten und wahrgenommen haben.

Für das für eine Pilotierung auf der ara region bern ag bestgeeignetste Verfahren wird zur gegebenen Zeit ein Umsetzungskonzept erstellt.

Verfahrensübersicht (Bericht Phase I)

Die überwiegende Mehrheit der existierenden Verfahren ist der Klasse der **Fällungs- und Kristallisationsverfahren** zuzuordnen. Diese verwenden als Ausgangsstrom entweder Schlammwasser oder Faulschlamm. Diverse Verfahren dieser Klasse sind bereits im grosstechnischen Massstab umgesetzt und werden kommerziell vertrieben (z. B. AirPrex[®], Ostara Pearl[®], NuReSys[®]). In den Kristallisations- und Fällungsverfahren kann jeweils nur die als Phosphat gelöst vorliegende P-Fraktion gefällt werden. Aus diesem Grund sind sie nicht mit einer P-Elimination mittels Eisen- und Aluminiumsalzfällung kompatibel. Kristallisations- und Fällungsverfahren haben den Vorteil, dass sie verfahrenstechnisch relativ einfach sind. Aktuelle Forschung wird zurzeit insbesondere im Bereich des Fix-Phos- (Hildesheim SEHi) und PhoStrip- (Brüssel-Nord) Verfahrens betrieben.

Ionenaustauscherverfahren benötigen, genau wie die Kristallisations- und Fällungsverfahren, gelöstes Phosphat als Ausgangsstoff für die P-Rückgewinnung. Zusätzlich wird als Materialinput noch ein Ionenaustauschermedium benötigt. Aktuell ist nur das PHOSIEDI-Verfahren von Bedeutung, welches in einer Demonstrationsanlage auf der Kläranlage Rastatt erfolgreich getestet wurde.

Auch bei einigen Verfahren mit **Säureaufschluss** des Klärschlammes liegen bereits grosstechnische Ergebnisse vor (z.B. Stuttgarter Verfahren, Seaborne/Gifhorn-Verfahren). Die Säureaufschlussverfahren sind bezüglich P-Rückgewinnungseffizienz sehr vielversprechend, sind allerdings verfahrenstech-

nisch aufwendig und benötigen grosse Mengen an Chemikalien. Nur das Budenheim-Verfahren kommt mit Ausnahme des benötigten CO₂ für die Kohlensäurebildung und sehr geringen Mengen Kalkmilch ohne Chemikalien aus, benötigt allerdings einen erhöhten Druck. Dieses Verfahren, welches wie die anderen Säureaufschlussverfahren auch mit einer P-Elimination mittels Eisensalzfällung kompatibel ist, wird demnächst in einer halbtechnischen Anlage in Mainz getestet.

Bei den **hydrothermalen Aufschlussverfahren** wird in erster Linie eine Verbesserung der biologischen Verfügbarkeit des behandelten Schlammes (thermische Hydrolyse) oder die effiziente Entwässerung und Trocknung des Klärschlammes bei gleichzeitiger Produktion von Biokohle (HTC-Verfahren) angestrebt. Die Phosphorrückgewinnung ergibt sich als Nebenprozess oder wird aufgrund eines möglichen P-Rückgewinnungsgebots aktiv gefördert. Während CAMBI, KREPRO und Aqua-Reci in aktuellen Forschungsvorhaben aus verschiedenen Gründen keine Beachtung erhalten, wird im Bereich der P-Rückgewinnung in der hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm geforscht (z. B. an der RWTH Aachen). Die Firma AVA-CO₂ hat aktuell als erster Anbieter ein konkretes P-Rückgewinnungsverfahren in Kombination mit HTC zum Patent angemeldet. Durch saures Leaching wird der Phosphor aus der HTC-Kohle herausgelöst und mit anschliessender Nanofiltration zu Phosphorsäure aufkonzentriert.

In **thermochemischen Aufschlussverfahren** wird der Energiegehalt des Klärschlammes praktisch gänzlich für den Prozess verwendet oder es fällt teilweise ein Prozessgas an, welches noch energetisch genutzt werden kann (z. B. Mephrec-Prozess: Gichtgas-Verbrennung u. A. in BHKW möglich). Die grössten Hindernisse für die P-Rückgewinnung mittels thermochemischen Aufschlussverfahren liegen in der tendenziell schlechten Pflanzenverfügbarkeit der Produkte und die komplexe Prozessführung (hohe Temperaturen und Drücke, Rauchgasreinigung).

Als **Sonderverfahren** können das Magnetseparatorverfahren und das Vorwärts-Osmose Membrandestillationsverfahren bezeichnet werden. Beide Verfahren basieren auf innovativen Ansätzen, die Forschung befindet sich aber noch im Laborstadium. Weitere Neuentwicklungen sind jedoch in den letzten Jahren Mangelware.

Grobevaluation der Verfahren (Bericht Phase II Teil 1)

Bei der **Grobevaluation der Verfahren** schneiden mehr oder weniger etablierte Kristallisations- und Fällungsverfahren wie AirPrex®, Fix-Phos, PHOSPAQ™, NuReSys®, PECO und Ostara Pearl® am besten ab. Den gewichtigen Nachteil der kleinen Rückgewinnungsraten kompensieren sie mit meist gutem Abschneiden bei fast allen anderen Bewertungskriterien. Desweiteren schneiden insbesondere auch die hydrothermalen Aufschlussverfahren PHOXNAN und AquaReci®, aber auch die Säureaufschlussverfahren Stuttgarter Verfahren und Budenheim Carbonic Acid Process, die thermochemischen Verfahren Mephrec und ATZ Eisenbadreaktor und das hydrothermale Aufschlussverfahren HTC von AVA-CO₂ vergleichbar wie die Kristallisations- und Fällungsverfahren ab. Deutlich fallen lediglich die beiden Sonderverfahren und das hydrothermale Aufschlussverfahren Krepro ab. Die Übersicht zu den Bewertungsergebnissen der Grobevaluation befindet sich auf Seite 22.

Eine **Sensitivitätsanalyse** zeigt, dass eine Verdopplung des Gewichtungsfaktors des besonders relevanten Bewertungskriteriums „Rückgewinnungsgrad“ zu einer deutlichen Verschiebung der Bewertungsergebnisse zuungunsten der Kristallisations- und Fällungsverfahren und zugunsten praktisch aller anderen Verfahren führt. Mit der entsprechenden Gewichtung befindet sich kein Kristallisations- und Fällungsverfahren mehr in den ersten 7 Rängen.

Hinsichtlich der Auswahl der 3 vertieft zu analysierenden Verfahren bestehen gewisse **Randbedingungen**. Alle Verfahren, welche BioP voraussetzen oder nicht mit dem Weiterbetrieb der bestehenden

Entsorgungsinfrastruktur kompatibel sind, fallen aus der Auswahl. Dadurch verringert sich die Anzahl der in Frage kommenden Verfahren drastisch. So fallen zum Beispiel alle Kristallisations- und Fällungsverfahren aus der Auswahl.

Das Stuttgarter Verfahren, der Budenheim Carbonic Acid Process und die hydrothermale Karbonisierung (HTC) werden für die Detailevaluation berücksichtigt.

Detailevaluation der Verfahren (Bericht Phase II Teil 2)

Das **Stuttgarter Verfahren** als konventionelles Säureaufschlussverfahren weist von den 3 vielversprechendsten Verfahren den deutlich weitesten Entwicklungsstand auf. Es erlaubt gute Rückgewinnungsgrade (knapp 50 %, pH-abhängig), ist aber sehr chemikalienintensiv und weist deshalb hohe Betriebskosten aus. Grundsätzliche Optimierungspotenziale zur Weiterentwicklung des Verfahrens (zum Beispiel zur Reduktion des Chemikalienverbrauchs) bestehen kaum.

Das **Budenheim-Verfahren** wurde bisher nur im Labor erprobt. Dabei wurden jedoch in vielerlei Hinsicht (insbesondere im Bereich Chemikalienverbrauch) positive Resultate erzielt. Erste Kostenschätzungen für eine grosstechnische Anlage erscheinen sehr vielversprechend. Können die Ergebnisse der Laborversuche im halbtechnischen Pilotversuch (ab Sommer 2015 auf der Kläranlage Mainz) bestätigt werden, wird das Budenheim Verfahren im Bereich der P-Rückgewinnung aus Klärschlamm zur interessantesten Alternative.

HTC-Verfahren zur energiesparenden Trocknung von Klärschlamm haben das Potenzial, den CO₂-Fussabdruck und die Kosten der Klärschlamm Entsorgung (Entsorgungsweg Zementwerk) deutlich zu senken. Gleichzeitig ist auch eine weitgehende Rückgewinnung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors mit im Vergleich zu konventionellen Säureaufschlussverfahren deutlich geringerem Chemikalieneinsatz und entsprechend geringeren Kosten möglich. Eine grosstechnische Pilotierung eines HTC-Verfahrens wäre wünschenswert, stellt aber eine umfangreiche Prozesskette dar (HTC-Verfahren mit Prozesswasserrückgewinnung, acid leaching, P-Aufkonzentrierung). Idealerweise sollte solch eine Pilotierung da geschehen, wo eine Klärschlamm Trocknung ersetzt werden muss, was auf der ara region bern ag zurzeit nicht der Fall ist. Sobald eine Pilotanlage zur hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm realisiert wird, sollte gleichorts auch die Pilotierung eines passenden P-Rückgewinnungsverfahrens wie z.B. AVA cleanphos vorgesehen werden.

Empfehlung und Schlussfolgerungen

Das Budenheim-Verfahren erfüllt die im vorliegenden Projekt an eine P-Rückgewinnung aus der Nassphase gestellten Anforderungen am besten. Im Gegensatz zu den beiden anderen Verfahren besitzt es sowohl ein grosses Innovations- und Förderpotenzial und vermag auch die für das vorliegende Projekt bestehenden Randbedingungen ohne Einschränkungen zu erfüllen.

Für die Pilotierung auf der ara region bern ag wird das Budenheim-Verfahren vorgeschlagen. In einem ersten Schritt sollen aber die Resultate der halbtechnischen Versuche in Mainz abgewartet werden, welche ab Herbst 2015 erwartet werden. Anschliessend soll das weitere Vorgehen in der Trägerschaft neu festgelegt werden. Zu diesem Zeitpunkt dürfte auch Klarheit bezüglich der revidierten TVA bestehen.

Résumé

Introduction, objectifs, démarche

Des procédés de récupération du phosphore ont été développés, notamment dans l'aire germanophone, en perspective des prescriptions légales à venir sur la récupération du phosphore contenu dans les boues d'épuration, les farines animales, etc.

La Suisse a beaucoup investi ces dernières années dans les systèmes décentralisés de déshydratation et de séchage des boues d'épuration, car une grande partie de ces boues est éliminée dans les cimenteries. Cette infrastructure d'élimination devrait continuer d'être utilisée, même si la récupération du phosphore devient obligatoire, et ainsi être amortie judicieusement.

C'est pourquoi ce projet évalue les procédés possibles de récupération du phosphore dans les eaux usées ou les boues d'épuration qui n'utilisent pas les cendres de boues d'épuration comme intrant. L'état actuel du développement de divers procédés chimiques humides de récupération du phosphore dans les stations d'épuration est analysé et évalué à l'aune de critères écologiques, économiques et techniques, et en vue de leur mise en œuvre dans l'actuelle infrastructure du pays.

Dans un premier temps, le présent rapport dresse un état des lieux des procédés de récupération du phosphore dans les eaux usées et les boues d'épuration (phase 1, Récapitulation : chapitre 2). Il établit ensuite une évaluation sommaire des différents procédés (phase 2, partie 1, Évaluation sommaire des procédés : chapitre 3). Les procédés les plus prometteurs sont ensuite évalués en détail (phase II, partie 2, Évaluation détaillée des procédés retenus : chapitre 4). Les représentants des procédés analysés ont reçu ici la possibilité de donner un avis personnel, ce qu'ils ont fait.

Pour ce qui est du meilleur projet pilote pour la STEP *ara region bern ag*, un schéma de mise en œuvre sera élaboré en temps utile.

Récapitulation (Phase I)

La majorité des systèmes existants fait partie de la catégorie des **procédés de cristallisation et de précipitation**. L'intrant de ces systèmes est soit l'eau des boues, soit les boues digérées. Les procédés de cette catégorie sont déjà mis en œuvre à l'échelle industrielle et commercialisés (p. ex. Air-Prex[®], Ostara Pearl[®], NuReSys[®]). Or ils ne permettent de précipiter que la fraction de phosphore dissoute sous forme de phosphate. C'est pourquoi, ils ne sont pas compatibles avec une élimination du phosphore par précipitation à l'alun et au sel de fer. Ils ont néanmoins l'avantage d'être relativement simples d'un point de vue technique. La recherche actuelle est centrée sur le domaine des systèmes Fix-Phos- (Hildesheim SEHi) et PhoStrip (Bruxelles nord).

Tout comme la précipitation et la cristallisation, les procédés d'**échange d'ions** nécessitent comme matériau de départ du phosphate dissous. Il faut y ajouter un autre intrant qui est le substrat échangeur d'ions. Actuellement seul le procédé PHOSIEDI entre en ligne de compte. Il a en effet été testé avec succès dans une installation de démonstration à la STEP de Rastatt.

Même quelques procédés de **minéralisation acide** des boues d'épuration donnent déjà des résultats à l'échelle industrielle (p. ex. Stuttgart, Seaborne/Gifhorn). Ils sont très prometteurs en termes d'efficacité de récupération, mais très coûteux techniquement, sans compter qu'ils nécessitent de grandes quantités de produits chimiques. Seul le procédé Budenheim se distingue en utilisant seulement du CO₂ pour former le gaz carbonique, et de faibles quantités de chaux, mais il a besoin d'une très forte pression. Comme les autres procédés de minéralisation acide, il est compatible avec

l'élimination du phosphore par précipitation au sel ferreux. Il sera prochainement testé dans une installation semi-industrielle à Mayence.

Les procédés de **décomposition hydrothermale** visent en premier lieu à améliorer la disponibilité biologique des boues traitées (hydrolyse thermique) ou à déshydrater et sécher efficacement celles-ci tout en produisant du biocharbon (HTC). La récupération de phosphore est soit un processus annexe soit elle est activement favorisée en prévision d'une possible obligation future. Tandis que CAMBI, KREPRO et Aqua-Reci ne suscitent, pour diverses raisons, aucun intérêt dans les projets actuels de recherche, les travaux sur la récupération du phosphore s'orientent vers la carbonisation hydrothermale des boues d'épuration (p. ex. RWTH Aachen). La société AVA-CO2 est actuellement le premier prestataire à avoir demandé un brevet pour un procédé concret de récupération du phosphore avec HTC. La lixiviation à l'acide détache le phosphore du charbon HTC et le concentre en acide phosphorique par nanofiltration.

Les procédés de **décomposition thermochimique** utilisent la quasi-totalité de l'énergie contenue dans les boues d'épuration pour le processus, ou bien ils produisent parfois un gaz qui peut être à son tour utilisé pour l'énergie (p. ex. Mephrec : combustion du gaz de haut-fourneau notamment possible en petite centrale de co-génération). Les principaux obstacles à la récupération du phosphore par décomposition thermochimique sont d'une part la disponibilité plutôt mauvaise des produits pour les plantes et d'autre part la complexité du processus (températures et pressions élevées, épuration des fumées).

Il faut aussi mentionner des **procédés spéciaux** comme la séparation magnétique et l'osmose directe combinée à la distillation membranaire. Ils ont tous deux des approches innovantes, mais la recherche est encore au stade du laboratoire. Les innovations se font rares ces dernières années..

Évaluation sommaire (Phase II, partie 1)

L'évaluation sommaire place en tête certains procédés de précipitation et de cristallisation plus ou moins établis (AirPrex®, Fix-Phos, PHOSPAQ™, NuReSys®, PECO et Ostara Pearl®). Ils compensent leur inconvénient majeur, un faible taux de récupération, avec de très bons résultats pour presque tous les autres critères. De plus, il faut relever tout spécialement les bonnes évaluations des procédés de décomposition hydrothermale, PHOXNAN et AquaReci® et de minéralisation acide, Stuttgart et Budenheim Carbonic Acid Process, ainsi que des procédés thermochimiques Mephrec et ATZ Eisenbadreaktor, et de décomposition hydrothermale HTC d'AVA-CO2, qui sont comparables aux systèmes de précipitation et de cristallisation. Seuls sont mal notés les deux procédés spéciaux et le procédé de décomposition hydrothermale Krepro. La récapitulation des résultats de l'évaluation sommaire figurent à la page 2222.

Une **analyse de sensibilité** montre qu'en doublant la pondération du taux de récupération, qui est un critère majeur, on observe un glissement sensible des résultats aux dépens de la précipitation et de la cristallisation, mais au profit de pratiquement tous les autres. Avec cette pondération, aucun mode de précipitation et de cristallisation ne se place plus parmi les sept premiers.

Les trois procédés à analyser en détail sont sélectionnés d'après leur conformité à certaines **conditions cadres**. Sont exclus tous les modes qui présupposent du biophosphore et qui ne permettent pas de poursuivre l'exploitation des infrastructures d'élimination actuelles. Le nombre des procédés à prendre en compte s'en trouve ainsi drastiquement réduit : tous ceux de précipitation et de cristallisation, par exemple, se voient écartés.

Les procédés Stuttgart, Budenheim Carbonic Acid Process et carbonisation hydrothermale (HTC) sont retenus pour l'évaluation détaillée.

Évaluation détaillée (Phase II, partie 2)

Le **procédé Stuttgart** est un procédé classique de minéralisation acide. Il est, parmi les trois systèmes retenus, celui qui bénéficie du développement le plus avancé. Il donne de bons taux de récupération (presque 50 %, selon le pH), mais il utilise beaucoup de produits chimiques d'où des coûts d'exploitation élevés. Son potentiel d'amélioration est pratiquement nul, ce qui exclut toute optimisation conséquente (p. ex. pour réduire l'utilisation de produits chimiques).

Le **procédé Budenheim** n'a jusqu'à présent été testé qu'en laboratoire. Il a néanmoins donné de bons résultats à maints égards, et plus particulièrement en termes de consommation de produits chimiques. Les premières estimations des coûts pour une installation industrielle semblent très prometteuses. Si les résultats des essais en laboratoire peuvent être confirmés au cours des essais pilotes semi-industriels (dès l'été 2015 à la STEP de Mayence), le procédé Budenheim deviendra l'alternative la plus intéressante dans le domaine de la récupération du phosphore dans les boues d'épuration.

Les **procédés HTC** qui séchent les boues d'épuration sans consommer beaucoup d'énergie ont le potentiel de réduire sensiblement l'empreinte de carbone et les frais de l'élimination des boues d'épuration (à savoir dans les cimenteries). Il permet aussi de récupérer une importante quantité du phosphore contenu dans les boues d'épuration tout en utilisant nettement moins de produits chimiques, et donc en générant moins de frais, qu'avec le procédé classique de minéralisation acide. Il serait souhaitable de mener un projet pilote industriel de procédé HTC, mais cela nécessite de mettre en place une chaîne complète de processus (HTC avec récupération des eaux de processus, lixiviation acide, concentration du phosphore). L'idéal serait de mener un tel projet pilote là où il faut remplacer un système de séchage de boues d'épuration, ce qui n'est pas actuellement le cas à la STEP *ara region bern ag*. Dès qu'une installation pilote de carbonisation hydrothermale des boues d'épuration sera réalisée, il faudra prévoir au même endroit le projet pilote d'un mode adéquat de récupération du phosphore, comme p.ex. AVA cleanphos.

Recommandation et conclusions

Le procédé Budenheim est celui qui remplit au mieux les exigences posées à la récupération du phosphore en phase humide. À la différence des deux autres procédés, il possède un gros potentiel aussi bien d'innovation que de développement, et il peut aussi remplir sans restriction les conditions cadres pour le présent projet.

Il est donc proposé de retenir le procédé Budenheim pour le projet pilote à la STEP *ara region bern ag*. Dans un premier temps, il faut néanmoins attendre les résultats des essais semi-industriels à Mayence, c'est-à-dire l'automne 2015. Dans un deuxième temps, l'organe responsable définira la suite des travaux. La teneur de l'OTD révisée devrait être connue à ce moment-là.

Summary

Context, Objectives, Approach

In anticipation of a legal requirement to recover phosphorus from phosphorus-rich wastes such as sewage sludge, meat and bone meal etc., various phosphorus recovery processes have been developed especially in the German-speaking area of Europe.

In Switzerland, significant investment has been made in the decentralized dehydration and drying of sewage sludge in recent years, as a major proportion of the sludge is disposed of in cement plants. It would be useful if this disposal infrastructure could continue to be used, and thus amortized, when the phosphorus recovery requirement is introduced.

This project therefore evaluates prospective methods of future phosphorus recovery from wastewater or sewage sludge which do not use sewage sludge ash as source material. The project evaluates the current state of development of different wet-chemical processes for phosphorus recovery in wastewater treatment plants and assesses these processes with a view to technical, economic and environmental criteria as well as in terms of their implementation within the existing Swiss wastewater management infrastructure.

As a first step, an interpretive classification was established of the existing methods of phosphorus recovery from wastewater and sewage sludge (Report Phase I – Overview of processes: Chapter 2 In a second step, and based on the interpretive classification, a rough assessment was undertaken of the existing processes (Report Phase II Part 1 – Rough assessment of processes: Chapter 3). Subsequently, the most promising processes emerging from the rough assessment were subjected to detailed evaluation (Report Phase II Part 2 – Detailed evaluation of selected processes: Chapter 4 as part of which their developers were given and took the opportunity to comment in person on the processes concerned.

An implementation concept for piloting the most suitable method to be used at the *ara region bern ag* wastewater treatment plant will be drawn up at the appropriate time.

Overview of processes (Report Phase I)

Of the existing methods, the great majority falls into the category of **precipitation and crystallization processes**. The source materials for these processes are either sludge liquor or anaerobically digested sludge. Various methods in this category are already in use on an industrial scale and are commercially available (e.g. AirPrex[®], Ostara Pearl[®], NuReSys[®]). Crystallization or precipitation processes can only precipitate the P fraction present in the form of dissolved phosphate. They are therefore not compatible with P-elimination using iron or aluminium salt precipitation. The advantage of crystallization and precipitation processes is their relative technical simplicity. Research currently focuses in particular on the Fix-Phos process (Hildesheim SEHi) and the PhoStrip process (Brussels North).

Similar to the crystallization and precipitation processes, **ion exchange processes** require dissolved phosphate as a base material for phosphorus recovery. In addition, an ion-exchange medium is required. At present only the PHOSIEDI method is of relevance; this has been tested successfully at a demonstration facility at the Rastatt wastewater treatment plant.

Industrial-scale results are also available for **acidic phosphorus extraction** from sewage sludge (e.g. Stuttgart Process, Seaborne/Gifhorn Process). While acidic extraction processes are very promising in terms of phosphorus recovery efficiency, they are technically demanding and require large quantities

of chemicals. Only the Budenheim Process needs no chemicals except for the carbon dioxide required to form carbonic acid, and very small amounts of milk of lime. This process must however take place under conditions of elevated pressure. It is compatible with P elimination by iron salt precipitation, as are the other acidic extraction processes, and will shortly be tested in a semi-industrial plant in Mainz.

Hydrothermal processes for releasing phosphorus primarily aim at improving biological availability of the treated sludge (thermal hydrolysis) or at efficient dewatering and drying of the sludge and simultaneous production of biochar (HTC process). Phosphorus recovery is either a by-process here or is actively promoted due to a P-recovery obligation. While current research projects for a number of reasons do not devote attention to the CAMBI, KREPRO and Aqua-Reci processes, P-recovery research does involve the area of hydrothermal carbonization (e.g. at RWTH Aachen University). The AVA-CO₂ company recently was the first supplier to file a patent for a specific P-recovery process combined with HTC. Acid leaching is used to obtain phosphorus from the HTC char and subsequent nanofiltration increases the concentration of phosphoric acid.

Thermo-chemical processes for releasing phosphorus either use the sewage sludge's entire energy content to fuel the process or generate process gas which can be used as an energy source (e.g. Mephrec process: blast furnace gas can be burned, for instance in small-scale cogeneration units). The greatest obstacles to phosphorus recovery through thermo-chemical processes include the products' rather poor plant availability and the complex process control (high temperatures, high pressure, flue-gas purification).

Special processes include the magnetic separator process and the forward osmosis–membrane distillation hybrid process. Both these processes are based on innovative approaches but have not yet advanced beyond the laboratory stage. In recent years there have scarcely been any other new developments.

Rough assessment of processes (Report Phase II Part 1)

The more or less well-established crystallization and precipitation processes such as AirPrex®, Fix-Phos, PHOSPAQ™, NuReSys®, PECO and Ostara Pearl® obtained the highest scores in the **rough assessment of methods**. The significant disadvantage of low recovery rates is compensated for by mostly good scores for almost all other assessment criteria. Comparable scores to those reached by crystallization and precipitation processes are also obtained by, in particular, the hydrothermal processes PHOXNAN and AquaReci® as well as by the acidic phosphorus extraction processes Stuttgart Process and Budenheim Carbonic Acid Process, the thermo-chemical processes Mephrec and ATZ Eisenbadreaktor, and AVA-CO₂'s hydrothermal process of obtaining phosphorus from HTC char. Only the two special processes and the KREPRO thermal hydrolysis process obtained significantly lower scores. An overview of the assessment results of the rough assessment are given on page 22.

A **sensitivity analysis** shows that a doubling of the weighting factor for the particularly relevant “recovery rate” assessment criterion results in a significant shift in the assessment results to the detriment of the crystallization and precipitation processes and in favour of nearly all other processes. With this change in the weighting, none of the crystallization and precipitation processes reaches the top seven ranks.

There are certain **constraints** to the selection of the three processes to be subjected to more detailed analysis: any process requiring biological phosphorus elimination or which is not compatible with the continued operation of the existing disposal infrastructure may not be selected. This drastically reduces the number of candidate processes. These constraints eliminate, for example, all crystallization and precipitation processes.

Detailed evaluations are conducted of the Stuttgart Process, the Budenheim Carbonic Acid Process, and hydrothermal carbonization (HTC).

Detailed evaluation of selected processes (Report Phase II Part 2)

Of the three most promising methods, the **Stuttgart Process**, as a conventional acidic phosphorus extraction process, is clearly at the most advanced development stage. Its performance in terms of recovery rates is good (just under 50 %, pH-dependent) but it requires large quantities of chemicals, resulting in high operational costs. This process offers very little scope for advancements leading to fundamental improvements, e.g. in terms of reducing the quantities of chemicals needed.

The **Budenheim Process** has thus far only been tested in the laboratory. However, in many respects, positive results were obtained, especially with respect to the quantities of chemicals required. Initial cost estimates for an industrial-scale plant appear very promising. If the laboratory results can be confirmed in a semi-technical pilot plant (starting in the summer of 2015 at the Mainz wastewater treatment plant), then of all the alternatives the Budenheim Process will emerge as the most interesting process for phosphorus recovery from sewage sludge.

HTC processes for energy-saving dewatering of sewage sludge have the potential to significantly reduce both the carbon footprint and the cost of sewage sludge disposal (cement plant disposal pathway). At the same time it is possible to recover most of the phosphorus contained in sewage sludge while using significantly lower quantities of chemicals compared to conventional acidic extraction processes and thus also generating lower costs. The full-scale piloting of an HTC process would be desirable but it involves an extensive process chain (HTC process including process water recovery, acid leaching, P-concentration). Ideally such a pilot project would be undertaken where a sewage sludge dewatering system needs to be replaced. This is however not presently the case at the *ara region bern ag* plant. As soon as a pilot plant for hydrothermal carbonization of sewage sludge is realized, provision should be made at the same plant for piloting a suitable phosphorus recovery process such as the AVA cleanphos process.

Recommendation and conclusions

The Budenheim Process best meets the requirements of the present project for phosphorus recovery from the aqueous phase. In contrast to the other two processes, it has great potential for innovation and support and can also fully meet the constraints imposed by the present project.

The Budenheim Process is proposed for piloting at the *ara region bern ag* plant. As a first step however, it would appear advisable to await the results of the semi-technical trial in Mainz which are expected from the autumn of 2015. The municipalities under whose remit the plant operates should then adjust their approach, as appropriate. At that point in time, there should also be clarity as to the forthcoming changes in the revised Swiss TOW (Technical Ordinance on Waste).

1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

1.1 Hintergrund

Heutige Klärschlamm Entsorgung in der Schweiz

Seit dem Ausbringverbot des Klärschlammes in die Landwirtschaft im Jahre 2006 wird der Klärschlamm in Mono-Schlammverbrennungsanlagen (SVA) oder zusammen mit dem kommunalen Abfall in Kehrichtverbrennungsanlagen verbrannt oder in Zementwerken verwertet. Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor bleibt nach der Verbrennung in der Schlacke resp. in der Asche zurück und gelangt auf die Deponie oder bleibt im Zement gebunden.

Revidierte TVA mit potentieller Pflicht zur Phosphorrückgewinnung

Mit der Inkraftsetzung der revidierten Technischen Verordnung über Abfälle (TVA) werden aller Voraussicht nach Anforderungen an die Phosphorrückgewinnung für phosphorreiche Abfälle wie Klärschlamm, Tiermehl, etc. gestellt. Voraussichtlich wird eine Rückgewinnung des Phosphors nach dem Stand der Technik vorgeschrieben.

Strategie Kanton Zürich: P-Rückgewinnung aus der Asche

Die Klärschlammstrategie des Kantons Zürich sieht vor, den Klärschlamm des ganzen Kantons künftig in einer zentralen Mono-Verbrennungsanlage auf der ARA Werdhölzli zu verbrennen und den Phosphor zur gegebenen Zeit aus der gesondert deponierten Asche zurückzugewinnen.

P-Rückgewinnung aus Abwasser und Schlamm

In der Schweiz wurde in den letzten Jahren sehr viel in die dezentrale Entwässerung und Trocknung von Klärschlamm, im Hinblick auf die Verwertung in der Zementindustrie, investiert. Diese Entsorgungsinfrastruktur sollte auch mit der Anforderung der Phosphorrückgewinnung weiterhin genutzt und damit sinnvoll amortisiert werden können. Unter dieser Prämisse sollten auch P-Rückgewinnungsverfahren aus dem Abwasser (Hauptstrom der ARA, Schlammwasser) und dem Klärschlamm überprüft werden.

1.2 Projektorganisation und Projektziele

Die Projektträgerschaft - bestehend aus der Organisation Kommunale Infrastruktur; cemsuisse; Bundesamt für Umwelt; Kanton Aargau, Departement BVU, Abteilung Umwelt sowie der ara region bern ag - hat als gemeinsames Ziel definiert, dass ergänzend zur Monoverbrennung weitere Verfahren zur zukünftigen P-Rückgewinnung aus dem Abwasser resp. Klärschlamm evaluiert werden und im Idealfall das bestgeeignete Verfahren zur Pilotreife begleitet wird.

Mit diesem Projekt soll der aktuelle Entwicklungsstand nasschemischer Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor in Kläranlagen evaluiert und in Bezug auf technische, wirtschaftliche und ökologische Kriterien, im Hinblick auf die Umsetzung in der bestehenden schweizerischen Abwasserinfrastruktur bewertet werden. Übergeordnetes Ziel ist es, bei der in Aussicht stehenden Pflicht der Phosphorrückgewinnung im Rahmen der Revision der Technischen Verordnung über Abfälle (TVA), die in der Abwasserreinigung vorhandene Infrastruktur weiterhin bestmöglich zu nutzen.

Die Resultate der Evaluationsstudie bilden die Entscheidungsgrundlage für die Wahl des am besten geeigneten nasschemischen Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwässern resp. aus Klärschlamm. Dieses Verfahren soll dann in einem Folgeprojekt in der ara region bern ag pilotiert werden.

1.3 Gliederung der Studie, Vorgehen

Die Evaluationsstudie gliedert sich in 2 aufeinander aufbauende Teilberichte:

Bericht Phase I: Verfahrensübersicht

Bericht Phase I umfasst eine Auslegeordnung der derzeit bekannten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Ablauf und Prozesswasser einer ARA und aus dem entwässerten oder getrockneten Klärschlamm. Dabei wird bewusst die ganze Bandbreite an möglichen Verfahren betrachtet, ohne diese bereits betreffend Effizienz, Rentabilität, etc. zu werten.

Bericht Phase II: Grob- und Detailevaluation der Verfahren

Bericht Phase II umfasst eine kritische Bewertung der in Phase I beschriebenen Verfahren. Diese ist in zwei Teile gegliedert: In einem ersten Teil werden die 3 vielversprechendsten Verfahren mittels Grobevaluation aller Verfahren identifiziert. In einem zweiten Teil werden die 3 vielversprechendsten Verfahren im Detail geprüft und bewertet. Beide Bewertungsschritte erfolgen anhand einer umfassenden Bewertungsmatrix, welche sich sowohl aus ökologischen, technischen als auch wirtschaftlichen Kriterien zusammensetzt.

Anhörung Verfahrensvertreter

Den Vertretern der 3 vielversprechendsten Verfahren wurde im Rahmen der Detailevaluation die Möglichkeit zur Präsentation ihrer Verfahren und Pilotierungsansätze eingeräumt. Die Möglichkeit wurde von allen Vertretern wahrgenommen. Die Erkenntnisse aus den entsprechenden Präsentationen sind in die Detailevaluation der Verfahren eingeflossen.

Konzept Pilotierung

Anschliessend ist für die Bestvariante ein Konzept für eine Pilotierung auf der ara region bern ag vorgesehen. Diese Arbeiten sind noch ausstehend.

1.4 Phosphor und Phosphorrückgewinnung

In der vorliegenden Studie wird nicht auf den Phosphorkreislauf eingegangen, weil dieser bereits in zahlreichen Studien abgehandelt wird. Zum besseren Verständnis werden jedoch nachfolgend kurz die hier wesentlichen phosphorhaltigen Verbindungen erläutert:

Phosphor (P)

Phosphor (P): Chemisches Element mit dem Symbol P und der Ordnungszahl 15

Phosphat (PO_4^{3-})

Die im Abwasser am häufigsten vorkommende, gelöste Form des Phosphors. Liegt der Phosphor als Phosphat vor, kann er gut als Dünger zurückgewonnen werden.

Biologisch gebundener Phosphor / BioP

In der Biomasse eingebauter Phosphor. In der biologischen Stufe der Abwasserreinigung nehmen die Bakterien Phosphat auf und wachsen. Unter speziellen Betriebsbedingungen kann auf Kläranlagen eine spezifische Bakteriengruppe gezüchtet werden, die besonders viel Phosphor aufnimmt (BioP). Der biologisch gebundene Phosphor muss für eine Rückgewinnung zuerst wieder biologisch, chemisch oder thermisch freigesetzt werden, und liegt dann als Phosphat vor.

Chemisch gebundener Phosphor

In der Abwasserreinigung werden häufig Eisen- oder Aluminiumsalze als Fällmittel eingesetzt. Gelöstes Eisen oder Aluminium verbindet sich mit dem im Abwasser enthaltenen Phosphaten, was zur Ausfällung von festförmigen Eisen- oder Aluminiumphosphaten führt. Diese können dann gleichzeitig mit anderen Feststoffen (z. B. Bakterien) abgetrennt werden und bilden den Klärschlamm. Eisen- und Aluminiumphosphate sind biologisch kaum verfügbar und können nur schlecht rückgelöst werden.

P-haltige Dünger aus der Phosphorrückgewinnung

Die als Dünger am besten verwertbaren Produkte sind MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat, Struvit $MgNH_4PO_4$), CaP (Kalziumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$; Kalziumhydrogenphosphat, $CaHPO_4$; Kalziumdihydrogenphosphat, $Ca(H_2PO_4)_2$) und Phosphatreiche Schlacken.

1.5 Phosphorelimination in Kläranlagen

P-Eliminationspflicht

Phosphor ist ein essentieller Nährstoff für alle Lebewesen. In den meisten Süßgewässern limitiert der beschränkt vorhandene Phosphor das Algenwachstum. Der Eintrag von Phosphor in die Gewässer führt folglich zu vermehrtem Algenwachstum. Dies kann im Extremfall dazu führen, dass ein Gewässer "kippt" (Eutrophierung), weshalb bei kommunalen Kläranlagen der Phosphor eliminiert werden muss.

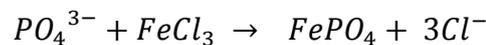
Mögliche P-Eliminationsverfahren

Phosphor liegt im Zulauf zur Kläranlage teilweise als Phosphat gelöst und teilweise biologisch und chemisch gebunden vor. Der partikuläre Phosphor kann durch Elimination der Partikel eliminiert werden, was in der Regel durch Sedimentation oder Filtration geschieht. Ein Grossteil des Phosphors liegt jedoch in gelöster Form vor. Dieser muss zuerst in eine partikuläre Form übergeführt werden, bevor er eliminiert werden kann. Hierfür stehen grundsätzlich 2 Verfahren zur Verfügung:

- Die chemische P-Fällung durch Zugabe von Fällungsmitteln
- Die biologische P-Elimination durch überdurchschnittliche Phosphoraufnahme spezialisierter Bakterien in der biologischen Stufe der Kläranlage.

1.5.1 Chemische P-Elimination

Gelöste Phosphate können mit Hilfe von verschiedenen Fällungsmitteln (hauptsächlich Eisenchloride oder –sulfate und Aluminiumsulfate) in partikuläre Phosphate umgewandelt werden, z.B.:



Geringe Phosphatkonzentration im Schlammwasser

FePO₄ liegt in partikulärer Form vor. Diese Feststoffe werden zusammen mit dem Klärschlamm abgezogen und bei den meisten Kläranlagen der Faulung zugeführt. In der Faulung wird aus der Biomasse Biogas (Gemisch aus CH₄ und CO₂) produziert. Der gefällte Phosphor bleibt in der ursprünglichen Form bestehen. Der in der Biomasse biologische gebundene Phosphor wird teilweise als Phosphat freigesetzt, fällt aber durch überschüssiges Eisen oder Aluminium weiter aus. Die Phosphatkonzentration im Schlammwasser (flüssige Phase der Faulung, auch Faulwasser genannt) ist deshalb generell sehr niedrig (< 20 mg PO₄-P/l im Mittel)

1.5.2 Biologische P-Elimination

Hohe Phosphatkonzentration im Schlammwasser

Bei der biologischen Phosphorelimination (auch „BioP“ genannt) werden unter geeigneten Betriebsbedingungen spezielle Bakterien angereichert, welche überdurchschnittlich viel Phosphat aufnehmen können. Durch Abtrennung dieser Bakterien im Klärschlamm wird der Phosphor ohne Fällmittelzugabe aus dem Abwasser abgetrennt. In der Faulung wird jedoch ein signifikanter Anteil des biologisch gebundenen Phosphors wieder als Phosphat freigesetzt. Da kein Fällmittel vorhanden ist, bildet sich ein sehr phosphatreiches Schlammwasser mit Konzentrationen von bis zu einigen 100 mg PO₄-P pro Liter.

Die biologische Phosphorelimination ist etwas empfindlicher und komplexer im Betrieb als die chemische Fällung. Deshalb wird oft auf BioP-Anlagen zusätzlich gefällt, damit die Ablaufwerte sicher eingehalten werden können. Zusätzlich müssen BioP-Anlagen etwas grösser gebaut werden (zusätzliche sauerstofffreie Zonen) und der Schlamm ist weniger gut entwässerbar. Obwohl durch die biologische Phosphorelimination Fällmittel eingespart werden kann, sind oben genannte Gründe wohl die wesentlichen Ursache, warum in der Schweiz nur sehr wenige Kläranlagen (weniger als 10 Anlagen von total 750) mit biologischer Phosphorelimination existieren. Folglich stammt weniger als 5 % des Schweizer Klärschlammes aus BioP-Anlagen. Die aktuelle Entwicklung in der Schweiz lässt vermuten, dass dieser Anteil mittelfristig nicht nennenswert steigen wird.

1.6 Phosphorfrachten und Rückgewinnungspotenziale

Entnahmestellen

Das Siedlungsabwasser stellt mit einer Phosphorfracht in der Grössenordnung von knapp der Hälfte der jährlich importierten Phosphormenge den grössten ungenutzten phosphorreichen Abfallstrom dar [1]. In der Kläranlage gibt es gemäss Abbildung 1 verschiedene mögliche Ansatzpunkte zur Rückgewinnung von Phosphor:

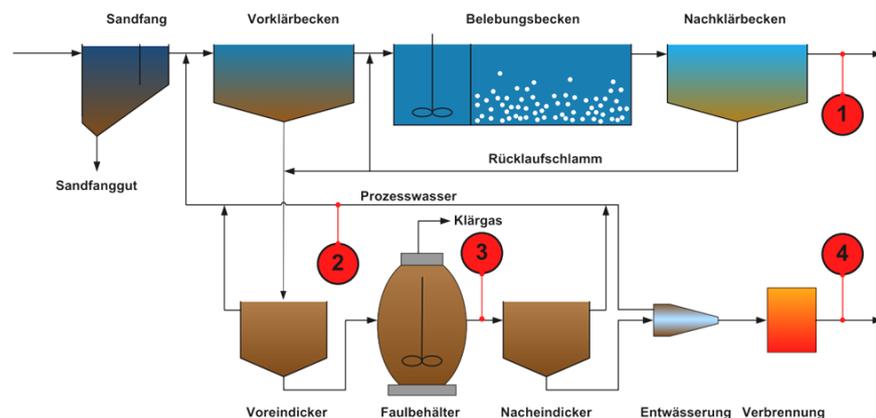


Abbildung 1 Entnahmestellen für das Recycling von Phosphor aus dem Siedlungsabwasser (Quelle: [2])

Die Wichtigsten sind der Klärschlamm und das Schlammwasser, der Ablauf spielt aufgrund der geringen Phosphorkonzentration und -fracht eine eher untergeordnete Rolle. Eine weitere wichtige Entnahmestelle betrifft die Klärschlammmasche (Abbildung 1, Entnahmestelle 4) – dies ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Studie.

Phosphorkonzentrationen und -frachten

Da mittlerweile praktisch alle grösseren Kläranlagen in der Schweiz eine Phosphorelimination mittels Eisen- oder Aluminiumsalzfällung betreiben, verlassen rund 10 % der Zulauffracht die Kläranlage und landet in den Gewässern. Folglich fallen rund 90 % des Phosphors im Klärschlamm resp. in der Asche an.

Bei Fällung des Phosphats mit Eisen- oder Aluminiumsalzen auf der ARA befindet sich etwa 10 % des Phosphors im Schlammwasser (Faulwasser). Wird anstelle der Fällung eine biologische Elimination durchgeführt (in der Schweiz nur in wenigen Anlagen), ist das Prozesswasser der Entwässerung mit bis zu 50 % der Phosphorfracht beladen.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die typischen Phosphorfrachten, -konzentrationen und -formen an den verschiedenen Entnahmestellen der Abbildung 1. Das grösste Rückgewinnungspotenzial besteht beim Klärschlamm und bei der Klärschlammmasche.

Tabelle 1 Entnahmestellen und zugehörige Phosphorfrachten, -konzentrationen und -formen

Entnahmestelle	Phosphorfracht (relativ zu Zulauf- fracht)	Phosphor- konzentration	Form
1 Ablauf	10 %	< 0.8 mg P/l	gelöst und partikulär
2 Schlamm- wasser	Bei Fällung: < 5 % BioP: bis 50 %	< 20 mg P/l bis 400 mg P/l	gelöst und partikulär
3 Faulschlamm (bei 30 % TR)	90 %	um 10 g P/kg	biologisch / chemisch gebunden
4 Asche	90 %	um 60 g P/kg	chemisch gebunden

2 Verfahrensübersicht (Bericht Phase I)

2.1 Übersicht

Zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Siedlungsabwasser wurde eine Vielzahl von Verfahren entwickelt, von welchen einige bereits grosstechnisch erprobt und kommerziell im Einsatz sind. Andere Verfahren, welche teils sehr vielversprechende Rückgewinnungspotenziale aufweisen, wurden bisher ausschliesslich im Labor oder halbertechnischen Massstab umgesetzt.

Die Verfahren lassen sich bezüglich Funktionsweise in verschiedene Gruppen einteilen: Kristallisations- und Fällungsverfahren, Ionenaustauscherverfahren, Säureaufschlussverfahren, hydrothermale Aufschlussverfahren, thermochemische Aufschlussverfahren und Sonderverfahren. Eine Übersicht zu den betrachteten Verfahren und Verfahrensarten befindet sich in Tabelle 2. In den nachfolgenden Kapiteln werden die einzelnen Verfahren kurz beschrieben.

Tabelle 2 Übersicht zu den vorhandenen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor (nicht abschliessend). Verfahren zur ausschliesslichen P-Rückgewinnung aus Klärschlammmasche sind nicht dargestellt.

Kristallisations- und Fällungsverfahren	Säureaufschlussverfahren
AirPrex®	Budenheim Carbonic Acid Process
Ostara Pearl®	Stuttgarter-Verfahren
NuReSys®	Seaborne/Gifhorn-Verfahren
Fix-Phos	Hydrothermale Aufschlussverfahren
PHOSPAQ™	AquaReci®
DHV Cristallactor®	PHOXNAN
Rephos	Krepro
Unitika Phosnix	Cambi
Ekobalans	TerraNova Ultra®
PECO	HTC-Verfahren AVA-CO ₂
PhoStrip	Thermochemische Aufschlussverfahren
PRISA	Mephrec
Nishihara	ATZ Eisenbadreaktor
CSIR	Pyrolyse Pyreg
CSH-Verfahren	Sonderverfahren
P-Roc	Magnetseparator-Verfahren
Ionenaustauscherverfahren	Vorwärts-Osmose Membrandestillation
PHOSIEDI	
Rem Nut®	
RECYPHOS	

2.2 Kristallisations- und Fällungsverfahren

Im Verlaufe der letzten Jahrzehnte haben diverse Firmen und Forschungsinstitute verschiedene Kristallisations- und Fällungsverfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase entwickelt. Dabei wird direkt bereits gelöstes Phosphat (PO_4^{3-}) zurückgewonnen. Die nachfolgend beschriebenen Verfahren sind grosstechnisch erprobt und erlauben die Rückgewinnung von Phosphor aus dem Prozesswasser der Schlammmentwässerung oder teils auch aus dem Faulschlamm. Die Effizienz aller nachfolgend beschriebenen Verfahren hängt sehr stark von der Konzentration des gelösten Phosphats ab. Aus diesem Grund sind sie nicht mit einer P-Elimination mittels Eisen- oder Aluminiumsalzen kompatibel (siehe Kapitel 1.4).

2.2.1 Grosstechnisch umgesetzte Kristallisations- und Fällungsverfahren

AirPrex®

Das AirPrex®-Verfahren der Berliner Wasserbetriebe beruht auf der Fällung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP). Ausgangsstrom ist ausgefauter Klärschlamm. Das Verfahren wurde ursprünglich zur Verhinderung von MAP Inkrustationen in Rohrleitungen entwickelt. Das Verfahren wurde seit Inbetriebnahme mehrmals optimiert und wird heute auch in den Kläranlagen Niersverband (D), Steinhof (D) und Wieden Echten (NL) angewendet [15]. In Berlin wird – je nach Belüftungsaufwand – zwischen 3.5 und 8 % des Phosphors der Zulauftracht zur ARA zurückgewonnen. Das produzierte Düngersprodukt (MAP) wird unter dem Namen "Berliner Pflanze" als Langzeitdünger zu einem Preis von 5 Euro/kg (umgerechnet rund 50 Euro pro kg P) vermarktet. [17]. Ein wesentlicher Vorteil der Rückgewinnung aus dem Klärschlamm betrifft die dadurch deutlich verbesserte Entwässerbarkeit des Klärschlammes [15].

Ostara Pearl®

Die Phosphorrückgewinnung im Wirbelschichtreaktor Pearl® der Firma Ostara (Kanada) beruht auf der Kristallisation von MAP unter Zugabe von MgCl_2 unter alkalischen Bedingungen. Als Ausgangsstoff wird eine phosphatreiche Lösung benötigt. Im Falle der kommunalen Abwasserreinigung ist daher im Wesentlichen das Schlammwasser für den Einsatz dieses Verfahrens geeignet, vorausgesetzt die Phosphorelimination der ARA erfolgt mit biologischer Phosphorelimination (BioP). Das Verfahren ist in Nordamerika und Europa in diversen Anlagen grosstechnisch in Betrieb [6].

NuReSys®

Das NuReSys®-Verfahren wird in erster Linie in der Lebensmittelindustrie (Kartoffel- und Milchverarbeitung) zur Behandlung von phosphatreichen Abwässern verwendet, kann aber auch zur Behandlung von Schlammwasser verwendet werden. Das Verfahren besteht aus 2 Reaktoren: Im ersten Reaktor wird mittels Luftstrippung der pH-Wert erhöht, während im zweiten Reaktor MgCl_2 zur Fällung von MAP beigefügt wird. Im Schlammwasser enthaltene Feststoffe (Partikel) schaden dem Kristallwachstum und werden dem Reaktor ferngehalten. Insgesamt sind 5 kommerzielle Anlagen in Betrieb – alle in Belgien [7], [8].

<i>PHOSPAQ™</i>	PHOSPAQ™ ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus phosphatreichen Industrieabwässern. In einem belüfteten Reaktor unter alkalischen Bedingungen wird dem Abwasser Magnesiumoxid (MgO) zugegeben, was zur Ausfällung von MAP führt. Der Prozess ist in 2 Anlagen in Lomm und Olburgen (NL) im grosstechnischen Massstab in Betrieb. In den spezifischen Industrieabwässern lassen sich P-Rückgewinnungsgrade von 70 bis 95 % erreichen. Das Verfahren ist nicht auf die Behandlung kommunaler Abwässer ausgerichtet [9].
<i>DHV Crystalactor®</i>	Das DHV Crystalactor®-Verfahren der Firma RoyalHaskoningDHV basiert auf dem Prinzip der Ausfällung von Salzen aus übersättigter Lösung. In einem Reaktor wird dem phosphat- und ammoniumhaltigen Prozesswasser Magnesium oder Kalzium zu dosiert, was zu einer Fällung von verschiedenen Kalzium- und Magnesium-(Ammonium)-Phosphaten führt (je nach Dosierung und Ziel). Der Lösung werden Kondensationskeime beigefügt (in der Regel Sand). Wachsende Kristalle sinken zum Grund des Reaktors und werden abgeführt. Damit das Verfahren effizient ablaufen kann, ist eine erhöhte P-Konzentration in einer wässrigen Phase notwendig. Eine Anlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus kommunalem Abwasser war in Geestmerambacht (NL) in Betrieb, wurde aber mittlerweile eingestellt [4]. Für die Erhöhung der Phosphatkonzentration im Schlammwasser wird vor der Entwässerung Essigsäure zugegeben [5].
<i>REPHOS®</i>	Beim REPHOS®-Verfahren sind für die Phosphorrückgewinnung von Phosphor in der Form von MAP 2 Verfahrensschritte notwendig: Im ersten Reaktor wird der Klärschlamm – ähnlich wie beim AirPrex-Verfahren – belüftet, im zweiten Reaktor findet die MAP-Fällungsreaktion statt. Dafür wird der pH mit Natronlauge eingestellt, Magnesium beigefügt und eine Scherspannung angebracht. Das Verfahren ist auf die Behandlung von Industrieabwässern ausgelegt. Das dabei entstehende Produkt wird unter dem Namen REPHOS® vermarktet [10].
<i>Unitika Phosnix</i>	Das Verfahren Phosnix® der Firma Unitika ähnelt stark dem Pearl®-Verfahren der Firma Ostara. Geringe Unterschiede betreffen die Zugabe von Magnesium, welche in Form von Mg(OH) ₂ erfolgt und somit gleichzeitig den pH-Wert anhebt. Zur Impfung des Prozesses wird ein Teil der Kristalle wiederverwertet [9].
<i>Ekobalans</i>	Die schwedische Firma Ekobalans betreibt seit 2013 in der Kläranlage Helsingborg ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Schlammwasser. Über den detaillierten Mechanismus der Rückgewinnung sind keine Informationen verfügbar. Da Struvit produziert wird, ist davon auszugehen, dass die Produktion mittels Fällung unter Zugabe von Magnesium erfolgt [11].

2.2.2 Weitere Kristallisations- und Fällungsverfahren

Die folgenden Verfahren befinden sich noch in der Entwicklungsphase und sind noch nicht grosstechnisch im Einsatz:

PECO

Beim PECO-Verfahren handelt es sich um ein Verfahren zur gezielten Fällung von MAP aus dem Schlammwasser oder dem Überschussschlamm. Als erster Schritt des Verfahrens erfolgt eine gezielte biologische Rücklösung des Phosphors unter anaeroben Bedingungen. Das Verfahren ist nicht kompatibel mit P-Elimination mittels Eisen- und Aluminiumsalzfällung. In Laborversuchen wurden Rücklöseraten von bis zu 70 % erreicht. Die Magnesiumquelle für die anschliessende MAP-Fällung ist kostengünstiges Meerwasser. Der Chemikalieneinsatz beschränkt sich auf Hilfsmittel zur Erreichung der optimalen Fällungsbedingungen. Dadurch wird ein Grossteil der Materialkosten für das Verfahren eingespart. Bei korrekter Zudosierung von Magnesium (stöchiometrische Verhältnis P:Mg = 1:1) kann praktisch das gesamte gelöste Phosphat gefällt werden [12]. Zum an der TU Braunschweig entwickelten Verfahren ist keine Umsetzung im halb- oder grosstechnischen Massstab bekannt.

Fix-Phos

Beim Fix-Phos-Verfahren wird dem Klärschlamm im anaeroben Zustand Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) beigefügt, was zu einer Auskristallisation des Phosphats in Form von Kalziumphosphat führt. Der Prozess ist mit rund 10 Tagen Reaktionszeit recht zeitintensiv. Je nach CSH Konzentration konnte zwischen 20 und 30 % des Phosphors in Form von CaP zurückgewonnen werden [20]. Der Prozess kann effizienter betrieben werden, wird nur der Überschussschlamm und nicht auch der Primärschlamm behandelt. Eine Rückgewinnungseffizienz von 37 % ist dadurch möglich [20]. Das Fix-Phos-Verfahren wird zurzeit in einer industriellen Versuchsanlage in Hildesheim SEHi getestet.

PhoStrip

Das PhoStrip-Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Schlammwasser beruht auf einem zweistufigen Prozess. In einem ersten Schritt wird ein Teil des Rücklaufschlammes in einem Stripper unter anaeroben Bedingungen und unter Zugabe von Essigsäure behandelt, sodass 60 bis 80 mg/l Phosphat in Lösung geht. Anschliessend wird die phosphatreiche Flüssigphase von der Schlammphase durch Sedimentation abgetrennt. In die Flüssigphase wird nun Kalk zugegeben, um Kalziumphosphat ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$; abgekürzt CaP) zu fällen. Alternativ ist auch die Produktion von Struvit durch die Zugabe von Magnesium und einer starken Base möglich. In verschiedenen Versuchen wurden Rückgewinnungsgrade von gut 60 % bezogen auf die Phosphorfracht im Zulauf erreicht.

Das PhoStrip-Verfahren wurde bereits Ende der 1970er Jahre zum ersten Mal als Prozessstufe zur biologischen P-Elimination in Reno/Sparks (USA) eingebaut. Damals war die Rückgewinnung von Phosphor noch kein Thema. In zahlreichen Versuchsanlagen in Nordamerika und Europa (z.B. Darmstadt) wurde das Verfahren als Variante der biologischen P-Elimination installiert, jedoch aufgrund diverser Probleme und mangels Wirtschaftlichkeit wieder ausser Betrieb genommen [16], [1].

Zurzeit wird in Brüssel-Nord durch Veolia eine Pilotanlage zur biologischen P-Elimination und Rückgewinnung von CaP oder MAP installiert [15]. Ob das Verfahren mittlerweile genügend ausgereift ist, um einen stabilen und wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten, wird sich in den nächsten Jahren zeigen.

PRISA

Das PRISA-Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor in der Form von Struvit aus dem Nebenstrom wurde von der RWTH Aachen entwickelt. Dabei wird das Schlammwasser in BioP-Kläranlagen zuerst über einen Filter von Feststoffen befreit. Anschliessend wird das Phosphat in einem Mischbehälter unter Zugabe von Magnesiumoxid und Natronlauge als MAP ausgefällt. In einem Eindicker erfolgt im Anschluss die Trennung des Produkts von der wässrigen Phase. Das Verfahren erlaubt im Labormassstab Rückgewinnungsgrade von rund 30 % gemessen an der Zulaufkraft [24]. Eine grosstechnische Umsetzung ist nicht bekannt.

Nishihara

Der Nishihara-Kristallisationsreaktor ist ein weiteres Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Schlammwasser in der Form von MAP. Die Zugabe von Magnesium erfolgt in der Form von kostengünstigem Meerwasser. Der Prozess wurde in einer Pilotanlage in Kytakyushu getestet. Der Prozess bedingt eine P-Elimination mittels BioP. Im Pilotversuch wurde eine Rückgewinnungseffizienz von 35 % erreicht [1].

CSIR

Der Wirbelschichtreaktor des Council for Scientific Industrial Research (CSIR) basiert auf der gleichen Funktionsweise wie der DHV Crystalactor und wird hier nicht separat beschrieben. Es sind keine aktuellen Pläne zur gross- oder halbtechnischen Umsetzung bekannt [14].

CSH-Verfahren

Das CSH-Verfahren nach Petzet und Cornel (2009) beruht auf dem Prinzip der Kristallisation von Kalziumphosphat auf Calcium-Silikat-Hydrat (CSH)-Pellets. Die Pellets werden dabei direkt dem Klärschlamm beigemischt und unter anaeroben Bedingungen bilden sich nun Kalziumphosphatkristalle auf den CSH-Pellets. Durch eine anschliessende Filtration werden die Kalziumphosphatbeladenen CSH-Pellets vom Klärschlamm getrennt und als Ausgangsprodukt für die weitere Verwertung (z. B. in der Düngerindustrie) verwendet [41].

P-RoC

Das Funktionsprinzip des P-RoC-Verfahrens ist identisch mit demjenigen des CSH-Verfahrens. Ein Pilotversuch im Rahmen eines geförderten Forschungsprojekts auf der Kläranlage Neuburg (Forschungsprojekt ProPhos des KTI und den Kooperationspartnern TU Darmstadt, Uni Hannover) hat gezeigt, dass das Verfahren besonders gut für die Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser geeignet ist. Im Hinblick auf eine ökonomisch rentable Anwendung des Verfahrens hat sich der Fokus aktuell weg von der Behandlung von kommunalen Abwässern hin zu der Anwendung zur Phosphorrückgewinnung aus flüssigem Hofdünger verschoben [19]. Halbtechnische Versuche mit verschiedenen CSH-Substraten haben gezeigt, dass mit dem P-RoC-Verfahren gut 90 % des Phosphors in der Zulaufkraft (Prozesswasser) zurückgewonnen werden kann. Die Reaktionszeit für das Kristallwachstum beträgt 0.5 bis 2 Stunden [3].

2.3 Ionenaustauscherverfahren

Die Möglichkeit, Phosphat aus dem Abwasser mittels Ionenaustauscher zu absorbieren und in einem anschliessenden Rücklösungsvorgang zu separieren ist schon lange bekannt. Ein entscheidender Faktor für das Funktionieren von Ionenaustauscherverfahren ist das verwendete IonenaustauschermEDIUM. Es wurden 3 Verfahren gefunden, welche einen sehr unterschiedlichen Entwicklungsstand aufweisen:

PHOSIEDI

Beim PHOSIEDI-Verfahren wird Phosphat mittels Adsorption in einem selektiven IonenaustauschermEDIUM aus dem Schlammwasser entfernt und anschliessend mittels Elektrodialyse zurückgewonnen. Als Produkt entsteht dabei Phosphorsäure, welche als Rohstoff zur P-Düngerproduktion eingesetzt werden kann. Der Ionenaustauscher konnte im Labor mehr als 100-mal regeneriert und wiederverwendet werden. Um hohe P-Rückgewinnungsgrade zu erreichen, setzt das Verfahren die Elimination von Phosphor mittels BioP voraus. Auf der Kläranlage Rastatt wurde eine Demonstrationsanlage erfolgreich getestet und Phosphorsäure zu einem Preis von 6.2 Euro/kg P zurückgewonnen. Mittels weiterer Optimierung des Verfahrens und des Ionenaustauschers besteht grosses Potenzial zur Reduktion des Preises pro kg zurückgewonnenes Phosphor [18]. Wie erfolgreich das Verfahren im gross-technischen Massstab betrieben werden kann, ist heute noch nicht klar.

Rem Nut®

Das Rem Nut®-Ionenaustauscherverfahren wurde bereits in den 1980er Jahren in Italien zur gezielten Elimination von Nährstoffen aus dem Abwasser entwickelt. Dabei wird das Abwasser einer Kläranlage ohne Phosphatelimination über Kationen- sowie Anionenaustauscher geleitet. Ammonium wird dabei durch natürliche Zeolite zurückgehalten und Phosphat durch stark basische Austauschharze. Die Regeneration der Ionenaustauscher erfolgt mittels NaCl-Spülung. Die im Spülwasser enthaltenen Nährstoffe werden anschliessend in einer Kristallisationsstufe als MAP bei einem pH-Wert von 9.5 gefällt [21]. Zum Verfahren sind keine aktuellen Forschungsarbeiten bekannt.

RECYPHOS

Das RECYPHOS-Verfahren wurde in einem Verbundprojekt der BMBF/BMU-Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor" erarbeitet und ist für den dezentralen Einsatz in Kleinkläranlagen ausgelegt. Im Vordergrund standen dabei die Auswahl des Adsorptionsmediums, die Wirtschaftlichkeitsrechnung und die Durchführung eines Pilotversuchs. Phosphat wird dabei über ein Adsorptionsmedium aus dem Abwasser der Kleinkläranlage entfernt, rückgelöst und anschliessend gefällt. Das Verfahren ist teuer (63 Euro/kg P) und bisher nur im Pilotmassstab erprobt [22].

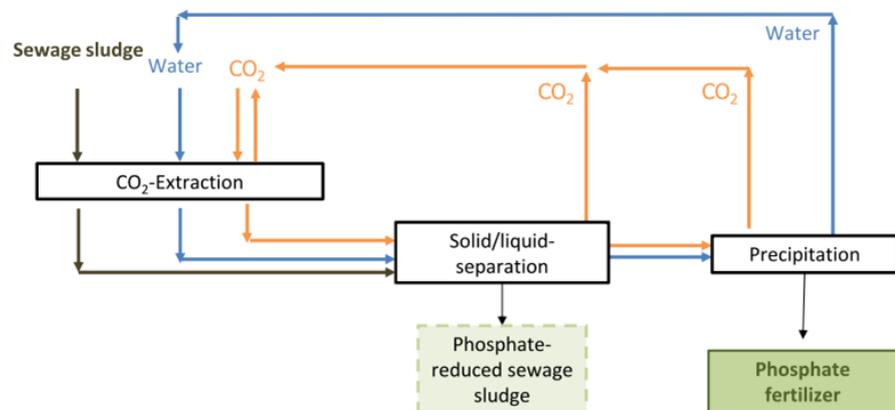
2.4 Säureaufschlussverfahren

Der Säureaufschluss ist eine naheliegende Möglichkeit zur Rücklösung von chemisch gebundenem Phosphor aus Klärschlamm. Sowohl eisen- als auch aluminiumhaltige Phosphorverbindungen, welche bei der Fällung von Phosphat aus dem Abwasser entstehen, werden unter sauren Bedingungen aufgeschlossen. Säuert man Klärschlamm an, wird deshalb auch chemisch gebundener Phosphor freigesetzt. Indem man das gelöste Phosphat im Anschluss erneut gezielt ausfällt, lassen sich verschiedene Phosphatprodukte erzeugen.

Budenheim Carbonic Acid Process

Funktionsweise

Der Budenheim Carbonic Acid Process (Patent der Chemischen Fabrik Budenheim KG) ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm mittels Kohlensäure. In einem Druckreaktor wird Phosphat aus dem Klärschlamm mittels Kohlensäure gelöst. Anschliessend wird die Flüssigphase vom Klärschlamm getrennt und Phosphor in der Flüssigphase als Kalziumphosphat ausgefällt. Das für den Prozess benötigte CO_2 wird im Prozess zurückgewonnen und wiederverwertet. Der Prozess kommt ohne einen thermischen Energieeintrag aus, benötigt jedoch etwa 10 bar Druck. Eine schematische Abbildung der Funktionsweise findet sich in Abbildung 2 [23].



Sewage sludge: = Schlamm

Abbildung 2 Fließdiagramm des Budenheim Carbonic Acid Process [23]

Stand der Entwicklung

Der Prozess wurde in den Jahren 2012 bis 2014 im Labormassstab (Extraktionsvolumen 0.05 bis 0.1 m³) durch die Firma Budenheim getestet. Als nächster Schritt ist die Aufskalierung des Reaktors auf die zehnfache Grösse geplant (Extraktionsvolumen 1 m³), bevor ca. ab 2017 eine erste Anlage im industriellen Massstab (100 m³ Reaktorvolumen) realisiert werden soll.

Im Laborversuch konnte rund 50 % des im Schlamm vorhandenen Phosphors zurückgewonnen werden. Durch weitere Optimierung wird eine Rückgewinnungseffizienz von 60 bis 70 % anvisiert [23].

Stuttgarter-Verfahren

Funktionsweise

Beim Stuttgarter-Verfahren wird das Phosphat im Faulschlamm mittels Schwefelsäurezugabe in Lösung gebracht. Die Flüssigphase wird anschließend von der Festphase getrennt und unter Zugabe von Zitronensäure, Magnesiumoxid und Natronlauge wird MAP ausgefällt (Abbildung 3). Im Rückfällungsteilprozess kann praktisch das gesamte gelöste Phosphat zurückgewonnen werden [39].

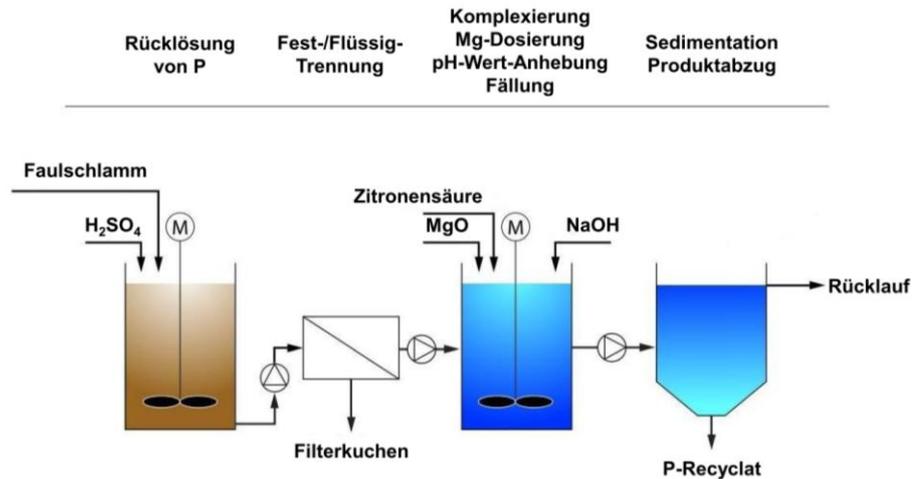


Abbildung 3 Schematische Darstellung des Stuttgarter-Verfahrens [39]

Stand der Entwicklung

Das Stuttgarter Verfahren wurde bereits 2003/04 durch das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart in Zusammenarbeit mit der iat-Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart entwickelt und im Labormassstab erprobt. Im Anschluss an erfolgreiche Tests in einer halbtechnischen Versuchsanlage wurde Ende 2011 eine grosstechnische Pilotanlage auf der Kläranlage des AZV Raum Offenburg in Betrieb genommen. Die Verfahrensstufe ist auf eine Teilstrombehandlung von 5 bis 10 % des anfallenden Klärschlammes ausgerichtet [39].

Zu Beginn des Pilotversuchs wurde mit grösseren Mengen Chemikalien gearbeitet und damit rund 62 % des Phosphors im Verhältnis zur gesamten Zulaufmengen zurückgewonnen. Im Verlaufe der verfahrenstechnischen und betrieblichen Optimierung hat man den Chemikalieneinsatz und damit die Kosten stark verringert, jedoch auch Abstriche in der Rückgewinnungseffizienz hinnehmen müssen. Gleichzeitig konnte die Produktqualität jedoch deutlich verbessert werden. Die gesamten Kosten pro Kubikmeter behandelter Faulschlamm betragen 3.52 Euro (38 % Rückgewinnungseffizienz) resp. 6.20 Euro (48 % Rückgewinnungseffizienz) [39].

Seaborne-Verfahren (Gifhorn-Verfahren)

Funktionsweise

Beim Seaborne-Verfahren handelt es sich um ein relativ komplexes und aufwendiges Verfahren. Der Klärschlamm wird dabei mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) unter Zugabe von Schwefelsäure hydrolysiert. Als nächster Schritt erfolgt eine Entwässerung mittels Zentrifuge, wobei der Phosphor und

Schwermetalle sich nun überwiegend im Zentrat befinden. Durch eine sulfidische Fällung werden die Schwermetalle entfernt und der Phosphor wird unter Zugabe von Magnesium und Natronlauge zu MgP gefällt. Das MgP wird anschliessend zentrifugiert und getrocknet. Ein vereinfachtes Verfahrensschema ist in Abbildung 4 dargestellt [3], [27].

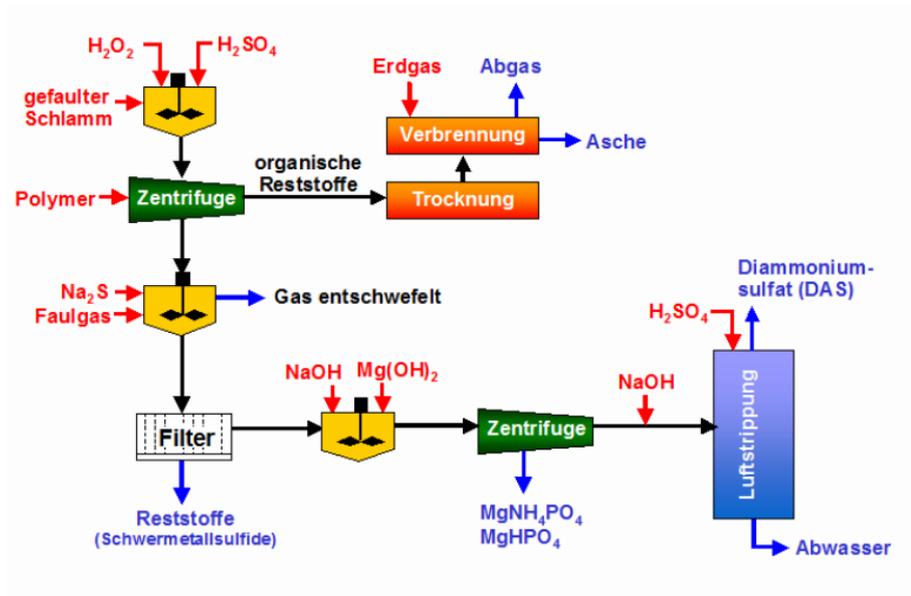


Abbildung 4 Schematische Darstellung des Seaborne-Verfahrens [27]

Stand der
 Entwicklung

Das Seaborne-Verfahren wurde auf der Kläranlage Gifhorn im grosstechnischen Massstab getestet. Aus verschiedenen Gründen wurde das ursprüngliche Verfahren in mehreren Schritten stark abgewandelt und wird deshalb oft als Gifhorn-Verfahren bezeichnet. Das Verfahren ist mit einer P-Elimination mittels Eisen- und Aluminiumsalzen kompatibel. In Gifhorn wurde im stabilen Betrieb eine Rückgewinnungseffizienz von 50 bis 60 % erreicht. Die Rückgewinnungseffizienz hängt stark vom Ausmass eingesetzter Chemikalienkonzentrationen ab. Theoretisch kann fast der ganze Phosphor im Klärschlamm rückgewonnen werden. Der Betrieb der Anlage wurde auf der Kläranlage Gifhorn mangels Rentabilität wieder eingestellt [27].

2.5 Hydrothermale Aufschlussverfahren

AquaReci®

Der AquaReci®-Prozess basiert auf der überkritischen Wasseroxidation von Klärschlamm (oder Klärschlamm-Asche) unter hohen Temperaturen (>375 °C) und hohem Druck (>220 bar). Der Prozess erfordert nur zum Starten eine externe Wärmezufuhr. Phosphor lässt sich anschliessend mittels saurem oder basischem Aufschluss aus dem Produkt der überkritischen Wasseroxidation lösen. Die im Labor erzielten Rücklöseraten variieren sehr stark (13 bis 90 %), je nach dem in welcher Form Phosphor vorliegt. Liegt Phosphor als Eisenphosphat vor, werden sowohl im sauren als auch im basischen Milieu nur sehr geringe Rücklöseraten erzielt (im tiefen zweistelligen %-Bereich) [45], [46]. Das Verfahren ist von der Firma Feralco AB patentiert.

Es sind keine aktuellen Publikationen oder Tagungspräsentationen auffindbar und keine halbtechnischen oder grosstechnischen Umsetzungen bekannt.

PHOXNAN

Der PHOXNAN wurde in einem Verbundvorhaben der Firma Bayer Technology Service GmbH mit dem Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik und dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen entwickelt. Der Prozess ist eine Kombination von Niederdrucknassoxidation von Klärschlamm (LOPROX[®]-Prozess) und anschliessender Nanofiltration zur Gewinnung von Phosphorsäure. Der Prozess erfordert die P-Elimination mittels BioP oder Aluminaten. Weist der Klärschlamm einen erhöhten Eisengehalt auf, ist die P-Rücklösung mittels vorgeschalteter Druckhydrolyse möglich. Im Laborversuch wurden Rückgewinnungsraten von 50 bis 60 % erreicht. Bisher wurden nur Laborversuche durchgeführt [28], [3]. Ob eine halbtechnische oder grosstechnische Umsetzung geplant ist, ist nicht bekannt.

Kemira Krepro

Beim Krepro-Verfahren der Firma Kemira Oyi (Finnland) wird eingedickter und angesäuerter Klärschlamm unter Druck auf ca. 140 °C erhitzt. Dies führt zur Hydrolyse der im Schlamm enthaltenen organischen Stoffe. Anschliessend wird das Material zentrifugiert. Der Phosphor befindet sich nun in der flüssigen Phase. Zur Rückgewinnung von Phosphor wird nun Lauge und Eisen zugegeben, was zur Ausfällung des Eisenphosphats führt [47]. Da sich Eisenphosphat als Dünger als schlecht pflanzenverfügbar und deshalb kaum vermarktbar herausgestellt hat, steht das Verfahren trotz der relativ hohen möglichen Rückgewinnungseffizienz von rund 65 % nicht mehr im Fokus. [29].

Cambi

Der Cambi-Prozess zur Hydrolyse von Frisch- und Überschussschlamm dient der Desintegration von organischen Substanzen und erhöht die Verfügbarkeit von in Schlamm enthaltenen Nährstoffen. Dadurch verbessert sich auch die Entwässerbarkeit des Klärschlammes um rund 7 % [30]. Der Cambi-Prozess ist an sich kein Verfahren zur Phosphorrückgewinnung, es hilft lediglich, Phosphor aus organischen Bindungen herauszulösen. Sievers et al. 2006 [42] haben das Verfahren mit einem MAP-Fällungsverfahren auf Stufe Labormassstab (ähnlich dem AirPrex[®]-Verfahren) kombiniert und damit eine P-Rückgewinnungseffizienz bezogen auf die Zulaufkraft von 45 % erreicht [31].

HTC und AVA Cleanphos (AVA-CO2)

Die hydrothermale Karbonisierung (HTC) ist kein eigentliches Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor, sondern ein Verfahren zur Entwässerung von Klärschlamm. Die Rückgewinnung von Phosphor im Anschluss an eine hydrothermale Karbonisierung ist Gegenstand aktueller Forschung (z.B. an der RWTH Aachen / D. Montag) [34]. Auch zahlreiche Firmen (AVA-CO2, Terra Nova Energy, TFC Engineering) beschäftigen sich intensiv zusammen mit verschiedenen Forschungsinstituten mit HTC-Verfahren und der dabei auch zu beachtenden Phosphorrückgewinnung.

Die von AVA-CO2 präsentierten Resultate zeigen erstmals, dass die P-Rückgewinnung in Kombination mit HTC vielversprechende Resultate liefern kann. In einem Batch-Prozess unter Druck (ca. 22 bar) und erhöhter Tempe-

ratur (ca. 220 °C) wird entwässerter Klärschlamm zu HTC-Kohle umgewandelt. Der Nähr- und Kohlenstoffgehalt in der dabei entstehenden Flüssigphase wird dabei mittels Nanofiltration vom Prozesswasser abgeschieden und dem HTC-Prozess erneut zugeführt. Dadurch wird neben einer besseren Kohlenstoffeffizienz auch erreicht, dass praktisch 100 % des Phosphors im Klärschlamm auch in der HTC-Kohle endet. Anschliessend folgt der eigentliche P-Rückgewinnungsprozess mittels saurem Leaching (pH 1.5) und anschliessender Nanofiltration zur Produktion von Phosphorsäure (AVA-Cleanphos). Der P-Rückgewinnungsgrad beträgt voraussichtlich 70 bis 75 % im Vergleich zum Kläranlagenzulauf. Die Phosphorsäure wird anschliessend für den Transport aufkonzentriert. Die HTC-Kohle (TS ca. 45 %) wird mechanisch mit Hilfe von Membranfilterpressen auf 70 bis 80 % TS entwässert und anschliessend auf den für die Zementindustrie benötigten TS-Gehalt von >90 % getrocknet. Der Heizwert der HTC-Kohle ist dabei im Vergleich zum getrockneten Klärschlamm wesentlich erhöht und erreicht braunkohleähnliche Werte. Zudem sind im Prozess auch die Gewinnung von ammoniumhaltigen Produkten mittels Strippung und die Wiederverwertung der Metallsalze zur P-Elimination möglich. AVA-CO2 hat das Verfahren im Sommer 2014 zum Patent angemeldet und nun mit einer Kommunikationsoffensive begonnen. Bisher existiert keine grosstechnische Umsetzung des Verfahrens, einzelne Verfahrensschritte haben sich jedoch unter Laborbedingungen bewährt. Zurzeit sind gemäss Angaben AVA-CO2 insgesamt 5 Pilotprojekte im In- und Ausland in der Pipeline. [35]

TerraNova Ultra®

Analog dem HTC-Verfahren von AVA-CO2 ist auch das TerraNova Ultra®-Verfahren kein eigentliches P-Rückgewinnungsverfahren, sondern ein Verfahren zur Entwässerung von Klärschlamm. Der Klärschlamm wird dabei zuerst konventionell mechanisch entwässert (ca. 20 % TS) und anschliessend mittels hydrothermalen Karbonisierung (HTC) verkohlt. In einem letzten Schritt wird der verkohlte Klärschlamm mit Kammerfilterpressen entwässert, um schliesslich einen Trockensubstanzgehalt von rund 60 % zu erreichen. Eine Demonstrationsanlage war in Maribor (von TerraNova Energy in Kooperation mit Degrémont/Suez und Bucher) während 3 Monaten in Betrieb [33]. Im Unterschied zu AVA-CO2 funktioniert das Verfahren in einem kontinuierlichen Prozess. Gemäss Auskunft der Terra Nova Energy soll 2015 in Maribor der Bau einer grosstechnischen Anlage (13'000 t entwässerter Schlamm pro Jahr) erfolgen.

Ob und wie weit eine Phosphorrückgewinnung im TerraNova Ultra®-Verfahren möglich ist, ist nicht bekannt. Das Schlammwasser aus der Entwässerung und der Pressung könnte in Kombination mit BioP als Ausgangsstoff für die Fällung von MAP oder CaP verwendet werden. Ansonsten ist eine Rückgewinnung aus der HTC-Kohle mit saurem Leaching analog AVA-CO2 denkbar.

2.6 Thermochemische Aufschlussverfahren

Mephrec®-Verfahren

Das Mephrec®-Verfahren der Firma ingitec GmbH (Leipzig) wird zur Schmelzvergasung von brikettiertem Klärschlamm (und Klärschlammasche) verwendet. Das Verfahren beruht auf einer modifizierten Form des Kupolofens, wo unter reduktiven Bedingungen und unter hohen Temperaturen organische Substanzen vergast werden. Die Metallfraktion löst sich zum grössten Teil in der flüssigen Metall-Legierung und zusätzlich bleibt eine phosphatreiche Schlacke übrig, welche als Ausgangsstoff für die Düngereproduktion oder direkt als Dünger verwendet werden kann. Beim Prozess entstehen im Wesentlichen 3 Produkte: Gichtgas, eine Metalllegierung und eine Schlacke. Im Gichtgas, welches z. B. für den Betrieb eines BHKW verwendet werden kann, ist der überwiegende Teil der chemisch gebundenen Energie der organischen Substanzen enthalten. Das Verfahren ist im Labormassstab erprobt (Versuchsanlage TU Bergakademie Freiberg, 300 kg-Reaktor) und wird zurzeit in einem Verbundprojekt der Fördermassnahme ERWAS in Nürnberg umgesetzt [32].

ATZ-Eisenbadreaktor

Der ATZ-Eisenbadreaktor ist für die thermochemische Rückgewinnung von Phosphor und diversen Metallen aus Klärschlamm und Klärschlammasche geeignet. Das Material wird via Düsen in ein Eisenbad (1'500°C) eingespritzt, wo eine Reduktion praktisch aller Oxide (u. A. auch Phosphate) erfolgt. Organische Verbindungen werden im Reaktor verbrannt und liefern einen Teil der nötigen thermischen Energie. Der Phosphor sammelt sich in der Schlacke, welche anschliessend als Dünger verwendet werden kann. Im Bezug auf Schwermetallgehalte ist die Schlacke abgereichert, da sich die Metalle vorwiegend in der Eisenschmelze befinden [36]. Ob der Phosphor in der Schlacke in pflanzenverfügbarer Form vorhanden ist, ist nicht bekannt.

2.7 Sonderverfahren

Magnetseparator-Verfahren

Beim Magnetseparator-Verfahren wird Phosphor aus dem Ablauf der Kläranlage zurückgewonnen. Die Methode stellt also auch eine Alternative zur chemischen oder biologischen P-Elimination dar, da Phosphor sowohl eliminiert als auch zurückgewonnen wird. Herzstück des Prozesses bilden Mikropartikel bestehend aus supermagnetischen Fe₃O₄-Nano-Partikeln eingebettet in einer amorphen SiO₂-Matrix, welche ihrerseits von geschichteten Doppelhydroxidschichten umgeben ist. Gelöstes Phosphat sorbiert auf diesen Partikeln, welche dem Abwasser beigefügt werden. Anschliessend lassen sich die P-beladenen magnetischen Partikel mit Magneten entfernen und das sorbierte Phosphat in einer basischen Kochsalzlösung zurückgewinnen. Das Verfahren ist bisher nur im Laborversuch getestet und erreichte dabei eine Rückgewinnungseffizienz von knapp 85 % des im Ablauf vorhandenen Phosphors [26].

*Vorwärts-Osmose
Membrandestillation*

Ein sehr neuer Ansatz zur Rückgewinnung von Phosphor aus Schlammwasser stellt ein kombiniertes Verfahren bestehend aus Vorwärts-Osmose und Membrandestillation dar (Abbildung 5). Beim Prozess wird einerseits Struvit gefällt, andererseits aber auch Wasser aufbereitet. Durch den Osmoseprozess werden Phosphat- und Ammoniumionen im Schlammwasser aufkonzentriert und Magnesiumionen aus der „Draw Solution“ (Abbildung 5) diffundieren durch die Membranen hinzu. Gleichzeitig wird das Schlammwasser an Protonen abgereichert und damit der pH, wie für die Struvitfällung benötigt, angehoben. Der zweite Prozessschritt ermöglicht die Produktion von sauberem Wasser. Verstopfungen auf den Membranen sind reversibel und werden durch Spülvorgänge behoben. Die Durchlässigkeit der Membranen nimmt allerdings mit der Zeit ab. Das Verfahren steckt zurzeit noch in der Entwicklung, kann aber vor allem in Gebieten akuter Wasserknappheit durch die Rückgewinnung von Trinkwasser einen Mehrwert schaffen. Zu der Rückgewinnungseffizienz des Verfahrens sind keine Informationen bekannt, diese hängt relativ stark von den Betriebsbedingungen ab. Ob eine halb- oder grosstechnische Anlage geplant ist, ist nicht bekannt. [25]

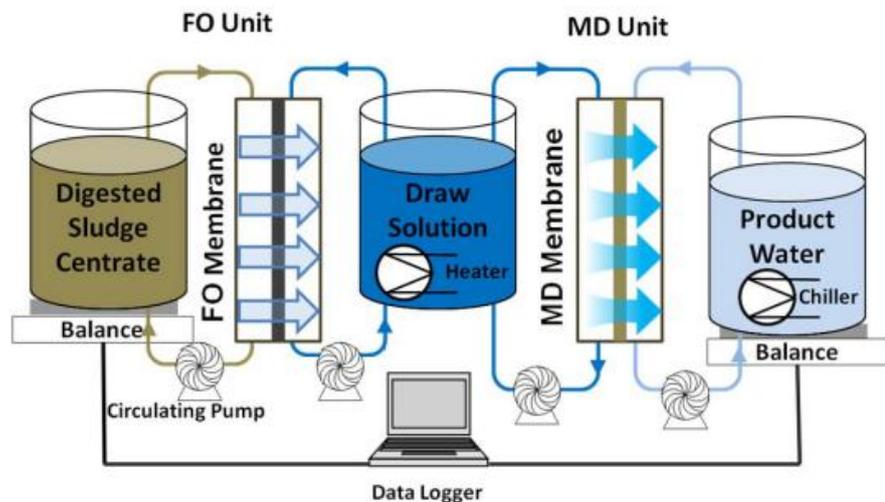


Abbildung 5 Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung im kombinierten Vorwärts-Osmose-Membrandestillationsprozess [25]

3 Grobevaluation der Verfahren (Bericht Phase II Teil 1)

Grundlage der Bewertung

Als Grundlage für die Grobevaluation wurde in Zusammenarbeit mit der Trägerschaft eine Bewertungsmatrix entwickelt (siehe Anhang A). Die Resultate der Grobevaluation der Verfahren sind das Ergebnis der Anwendung dieser Bewertungsmatrix auf die im Bericht Phase I identifizierten Rückgewinnungsverfahren. Die Resultate der Grobevaluation sind die Grundlage für die Auswahl der 3 vielversprechendsten Verfahren. Diese werden im Anschluss im Detail evaluiert.

Teils ungenügende Datengrundlage

Insbesondere Verfahren, welche bisher nur im Labor oder in einem halbertechnischen Pilotversuch erprobt wurden, weisen oft keine eindeutigen Charakteristiken auf. Für diese Verfahren ist es daher oft noch unklar, in welcher Form eine etwaige grosstechnische Umsetzung erfolgen würde. Dementsprechend ist die Bewertung jener Verfahren oftmals mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden. Das Problem der ungenügenden Datengrundlage ist jedoch nicht nur auf zu wenig definierte Verfahren beschränkt, sondern ist für gewisse Kriterien ein generelles Problem (z. B. Platzbedarf oder Belastung mit organischen Schadstoffen). Entsprechend müssen für die Bewertung teilweise Analogieschlüsse zu ähnlichen Verfahren oder andere Annahmen getroffen werden. Da die Bewertung mit jeweils 3 Abstufungen pro Kriterium relativ grob erfolgt, ist eine zuverlässige Bewertung jedoch für die meisten Verfahren trotzdem möglich.

Nicht bewertete Verfahren

Nicht alle Verfahren, welche im Rahmen des Berichts Phase I identifiziert wurden, sind im Rahmen der Grobevaluation auch bewertet worden. Gründe hierfür sind Unklarheiten bezüglich der Phosphorrückgewinnung im entsprechenden Verfahren (z. B. bei den Verfahren Pyrolyse Pyreg und TerraNova Ultra ist Phosphor bisher nur am Rande ein Thema), fehlende aktuelle Entwicklungen (CSIR, Sydney Waterboard Reaktor), fehlende genauere Angaben zum Verfahren (Ekobalans und Cambi), die ungenügende Eignung des Verfahrens im Bereich der P-Rückgewinnung aus kommunalen Abwässern (RECYPHOS und NuReSys aus Schlammwasser) und die Ähnlichkeit mit anderen bewerteten Verfahren, sodass eine separate Bewertung nicht nötig ist (Unitika Phosnix, CSH-Verfahren). Das RECYPHOS-Verfahren ist dabei eine Besonderheit, da es für den Einsatz auf Kleinstkläranlagen konzipiert wurde.

3.1 Übersicht Resultate Grobevaluation

Die Ergebnisse der Grobevaluation der Verfahren sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die im Rahmen der Detailevaluation (siehe Kapitel 4) gewonnenen Erkenntnisse sind im vorliegenden Kapitel 3 nicht abgebildet.

Sehr gutes Abschneiden vieler Kristallisations- und Fällungsverfahren

Bei der Betrachtung der Bewertungsergebnisse fällt auf, dass fast alle vorderen Ränge (7 der besten 10) von Kristallisations- und Fällungsverfahren eingenommen werden. Obwohl sie beim Kriterium Rückgewinnungsgrad infolge der unerfüllten Voraussetzung der biologischen P-Elimination allesamt schlecht abgeschnitten haben¹, kompensieren sie diesen Mangel mit praktisch durchwegs guten Bewertungsnoten in fast allen andern Bewertungskriterien. Diese Verfahren sind meist grosstechnisch umgesetzt und stellen ein Produkt her, welches durch sehr niedrige Schwermetallgehalte charakterisiert werden kann. Dabei sind unter den Bestplatzierten sowohl MAP-Fällungsverfahren mit Ausgangsstrom Schlammwasser (PECO) und Klärschlamm (AirPrex), MAP-Kristallisationsverfahren mit Ausgangsstrom Schlammwasser (PHOSPAQ, Nishihara, Ostara Pearl und NuReSys), als auch die beiden CaP-Kristallisationsverfahren Fix-Phos (Ausgangsstrom Klärschlamm) und P-RoC (Ausgangsstrom Schlammwasser). Die CaP-Fällungsverfahren zeichnen sich dabei durch besondere Einfachheit und besonders geringe Mengen an benötigten Chemikalien aus (lediglich CSH-Substrat).

Für den Einsatz in einer Kläranlage, welche Phosphor aus dem Abwasser mittels Eisen- und Aluminiumsalzfällung eliminiert, sind diese Verfahren jedoch allesamt ungeeignet. Ausserdem wurden die unter dem Kriterium Rückgewinnungskosten berücksichtigten Einsparungen in den vorliegenden Bewertungsergebnissen dieser Verfahren so angerechnet, als ob sie in einer BioP-Anlage zum Einsatz kämen.

¹ Die Kristallisations- und Fällungsverfahren weisen auch mit BioP begrenzte Rückgewinnungspotenziale von meist < 30 % auf.

Tabelle 3 *Bewertungsergebnisse Grobevaluation der Verfahren. Der Farbcode widerspiegelt die Bewertungsergebnisse **3 2 1** Bezeichnung Verfahrenstypen: Kristallisations- und Fällungsverfahren = KF, Ionenaustauscherverfahren = I, Säureaufschlussverfahren = S, hydrothermale Aufschlussverfahren = H, thermochemische Aufschlussverfahren = T, Sonderverfahren = X.*

Rang	Verfahren	Bewertungskriterium													Total	Note im Verhältnis zur Bestnote
		Gewichtung	Rückgewinnungsgrad	Rückgewinnungskosten	Umweltbelastung	Chemikalieneinsatz	Energieeinsatz	Zus. Entsorgungskosten	Produktqualität	Pflanzenverfügbarkeit	Schadstoffbelastung	Entwicklungsstand	Komplexität	Platzbedarf		
		20	20	15	5	5	5	15	7.5	7.5	10	10	10		100	
1	AirPrex (KF)	3	3		3	3	3		3	2	3	3	3	BioP	84.2	1
1	Fix-Phos (KF)	3	3		3	3	3		2	3	3	3	3	BioP	84.2	1
3	PHOXNAN (H)	3	3		1	1	3		3	3	2	1	3	-	83.3	0.99
4	PHOSPAQ (KF)	3	3		2	3	3		3	2	3	3	3	BioP	82.5	0.98
5	PECO (KF)	3	3		3	3	3		3	2	3	3	2	BioP	80.8	0.96
5	P-RoC (KF)	3	3		3	3	3		2	3	3	3	2	BioP	80.8	0.96
7	Nishihara (KF)	3	3		3	2	3		3	2	3	3	2	BioP	79.2	0.94
7	NuReSys (Faulschlamm) (KF)	3	3		2	3	3		3	2	3	3	2	BioP	79.2	0.94
7	AquaReci (H)	3	3		2	1	3		2	3	3	1	1	-	79.2	0.94
7	Stuttgarter Verfahren (pH 4.5) (S)	3	3		1	2	3		3	2	3	1	1	-	79.2	0.94
11	Ostara Pearl (KF)	3	3		2	2	3		3	2	3	3	2	BioP	77.5	0.92
12	Mephrec (T)	3	2		3	1	3		2	2	2	1	3	-	75	0.89
13	Budenheim Carbonic Acid Process (S)	3	2		2	2	3		3	2	1	2	2	-	74.2	0.88
14	HTC AVA-CO2 (H)	3	2		1	3	3		3	3	1	1	2	-	73.3	0.87
15	PhoStrip (KF)	3	2		2	3	3		3	2	3	2	3	BioP	72.5	0.86
15	Stuttgarter Verfahren (pH 5) (S)	2	3		1	2	3		3	2	3	1	1	-	72.5	0.86
17	ATZ Eisenbadreaktor (T)	3	1		3	1	3		2	2	2	2	3	-	71.7	0.85
17	PRISA (KF)	3	3		2	2	3		3	1	2	3	2	BioP	71.7	0.85
19	Rephos (KF)	3	2		2	2	3		3	2	3	3	2	BioP	70.8	0.84
20	Rem Nut (I)	3	2		2	2	2		3	3	3	2	2	Keine	68.3	0.81
20	Seaborne Verfahren (Gifhorn) (S)	2	2		1	2	3		3	3	3	1	1	-	68.3	0.81
22	DHV Crystallactor (KF)	3	2		2	2	1		2	3	3	2	3	BioP	67.5	0.8
23	Krepro (H)	3	1		1	1	3		1	1	3	1	2	-	60	0.71
24	PHOSIEDI (I)	3	2		3	1	2		3	1	1	2	2	BioP	56.7	0.67
24	Vorwärts-Osmose Membran-destillationsverfahren (X)	3	1		2	2	3		3	3	1	2	2	BioP	56.7	0.67
26	Magnetseparatorverfahren (X)	3	1		1	2	3		1	3	1	3	1	Keine	50	0.59

Gutes Abschneiden hydrothermalen Aufschlussverfahren

2 der 3 Verfahren, welche von der Gesamtpunktzahl her mit den Kristallisations- und Fällungsverfahren am besten mithalten können, sind die beiden hydrothermalen Aufschlussverfahren PHOXNAN und Aqua Reci. In beiden Verfahren kann mehr als 40 % des Phosphors im Kläranlagenzulauf zurückgewonnen werden – auch wenn Phosphor mittels Metallsalzfällung eliminiert wird. Diese Rücklösung des Phosphors erfordert jedoch einen vergleichsweise grossen Energie- und Chemikalieneinsatz. Abgesehen davon sind beide Verfahren relativ komplex und damit nicht leicht in einen funktionierenden Kläranlagenbetrieb zu integrieren. Eine Besonderheit des PHOXNAN-Verfahrens betrifft die Phosphorsäure, welche als polyvalent einsetzbare Form von Phosphor einfach vermarktbar ist und damit genauso gute Produkteigenschaften aufweist wie MAP. Eine sehr wesentliche positive Eigenschaft der beiden Verfahren betrifft die Einsparungen bei den Schlamm Entsorgungskosten, welche sehr stark reduziert werden können, da die organischen Bestandteile des Schlammes grösstenteils eliminiert werden. Durch diese Einsparung können die beiden Verfahren, welche ansonsten generell teurer sind als Kristallisations- und Fällungsverfahren, auch hinsichtlich Rückgewinnungskosten mithalten.

Säureaufschlussverfahren können nur bedingt überzeugen

Die Säureaufschlussverfahren Seaborne (Gifhorn) und Stuttgarter Verfahren, welche gute Rückgewinnungsgrade ermöglichen, basieren auf dem Einsatz grosser Mengen Chemikalien. Ausserdem sind beide Verfahren komplex und weisen im Vergleich zu allen anderen Verfahren einen grösseren Platzbedarf auf.

Das Budenheim-Verfahren weist im Vergleich zu den anderen Säureaufschlussverfahren einen deutlich geringeren Chemikalienverbrauch aus. Es wurde allerdings erst im Labor getestet und über die Resultate dieser Versuche ist nur wenig bekannt, weshalb noch grosse Unsicherheiten und Unklarheiten bestehen. Die Säureaufschlussverfahren klassieren sich trotz guter Produktqualität und guten Rückgewinnungsgraden eher im Mittelfeld. Dabei sollte man jedoch beachten, dass die Punktzahl des besten Säureaufschlussverfahrens (Stuttgarter Verfahren mit pH 4.5) nur 6 % geringer ist als die maximal erreichte Punktzahl (AirPrex und Fix-Phos). Das Stuttgarter Verfahren weist folglich im Vergleich zu den besten Verfahren keine allzu grossen Defizite auf.

Auch thermochemische Verfahren schneiden eher schlecht ab

Die thermochemischen Aufschlussverfahren schneiden auch eher schlecht ab. Besonders im Kriterium der Produktqualität können sie nicht überzeugen. Zudem sind diese Verfahren relativ teuer und aufgrund der grossen Komplexität eher schwer in einen Kläranlagenbetrieb zu integrieren. Ein wesentlicher Vorteil der thermochemischen Verfahren ist der grosse Rückgewinnungsgrad.

Ionenaustauscherverfahren ungeeignet

Als Gruppe besonders schlecht abgeschnitten haben die Ionenaustauscherverfahren. Sie weisen die Schwierigkeit auf, dass das Ionenaustauschermittel mit der Zeit irreversibel geschädigt wird und ersetzt werden muss. Ein frühzeitiger Ersatz wirkt sich sehr negativ auf die Kosten aus und ein zu später Ersatz verringert den Rückgewinnungsgrad. Eine Besonderheit des

Rem Nut-Verfahrens ist der Einsatzpunkt Ablauf. Aus regulatorischer Sicht scheint eine Umsetzung in der Schweiz kaum möglich, da mit dem Verfahren alleine kaum zuverlässig der Phosphatgrenzwert im Ablauf eingehalten werden kann.

*Sonderverfahren
fallen ab*

Die beiden Sonderverfahren schneiden im Vergleich zu fast allen anderen Verfahren schlecht ab. Hauptgründe dafür sind hohe Kosten, ein niedriger Entwicklungsstand und ein ungenügendes Rückgewinnungspotenzial unter der Voraussetzung der chemischen P-Elimination.

3.2 Diskussion der Resultate pro Bewertungskriterium

3.2.1 Rückgewinnungsgrad

Die allermeisten Verfahren (alle Fällungs- und Kristallisationsverfahren im Nebenstrom und im Klärschlamm) sind nicht mit einer P-Elimination mittels Metallsalzfällung kompatibel. Entsprechend schneiden alle diese Verfahren in der Bewertung mit der Tiefstnote ab. Wenige Verfahren schneiden beim Kriterium Rückgewinnungsgrad mittel (2) oder gut (3) ab. Es sind dies die Säureaufschlussverfahren Seaborne (Gifhorn), Stuttgarter Verfahren und Budenheim Carbonic Acid Process, die hydrothermalen Aufschlussverfahren AquaReci, PHOXNAN und Krepro und die thermochemischen Aufschlussverfahren Mephrec und ATZ Eisenbadreaktor. Will man eine P-Rückgewinnungsanlage in eine Schweizer ARA integrieren, ohne die P-Elimination auf BioP umzustellen, kommen keine anderen Verfahren für eine mögliche Pilotierung infrage.

3.2.2 Rückgewinnungskosten

Für die Beurteilung der Rückgewinnungskosten werden neben den reinen Verfahrenskosten auch Einsparungen berücksichtigt, welche sich aus dem Einsatz des Verfahrens für die Kläranlage ergeben.

Generell sind die Rückgewinnungskosten der Kristallisations- und Fällungsverfahren tiefer als diejenigen der Säureaufschlussverfahren, der thermochemischen und hydrothermalen Rückgewinnungsverfahren, der Ionenaustauscherverfahren und Sonderverfahren. Durch die Berücksichtigung der möglichen Einsparungen können die an sich sehr teuren thermochemischen resp. hydrothermalen Aufschlussverfahren die tiefsten Rückgewinnungskosten erreichen. Dabei spielt insbesondere die Einsparung von Klärschlamm-entsorgungskosten eine entscheidende Rolle. Die Rückgewinnungskosten der nicht grosstechnisch erprobten Verfahren sind mit grossen Unsicherheiten behaftet.

Für die meisten Verfahren sind die Betriebskosten resp. die Kosten für die benötigten Chemikalien die wesentlichen Kostentreiber.

Generell sind die Rückgewinnungskosten deutlich höher als die Kosten für konventionellen Phosphordünger. Dieser kostete auf dem Weltmarkt während den letzten 10 Jahren mit einer Ausnahme (2007 / 2008) stets 1 bis 3 CHF pro kg P (siehe Abbildung 6). [49]

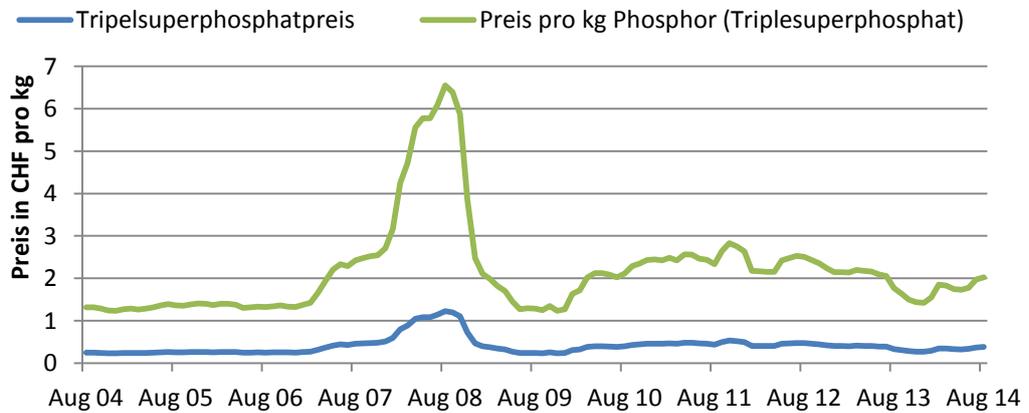


Abbildung 6 Entwicklung der Weltmarktpreise für Triplesuperphosphat in den Jahren 2004 bis 2014. (Quelle: [49])

3.2.3 Umweltbelastung

Chemikalieneinsatz

Der Chemikalieneinsatz ist bei den Säureaufschlussverfahren (Ausnahme: Budenheim Carbonic Acid Process) mit Abstand am grössten. Für die meisten anderen Verfahren sind die eingesetzten Basen (und gegebenenfalls Säuren) die relevantesten Chemikalien. Der Einsatz dieser Betriebsmittel hängt ausserdem stark von der Zusammensetzung des Ausgangsmediums ab. Besonders chemikalienextensiv sind diejenigen Verfahren, welche entweder auf eine pH-Einstellung verzichten oder als Magnesiumquelle für die MAP-Fällung Meerwasser verwenden. Zudem benötigen alle CSH-Kristallisationsverfahren (Fix-Phos, P-RoC, CSH-Verfahren) abgesehen vom CSH keine weiteren Hilfsstoffe. Auch das PHOSIEDI-Verfahren kommt ohne chemische Hilfsstoffe aus – genauso wie die beiden thermochemischen Verfahren Mephrec und ATZ Eisenbadreaktor.

Energieeinsatz

Insbesondere die hydrothermalen und thermochemischen Verfahren weisen einen hohen Energiebedarf auf. Berücksichtigt man die hohen Betriebstemperaturen dieser Verfahren ist dies auch wenig überraschend. Viele dieser Verfahren erlauben prinzipiell die Nutzung der bei der Hydrolyse oder Verbrennung entstehenden Energie. Solche Energiegutschriften werden beim Kriterium Energieeinsatz jedoch nicht berücksichtigt, da nicht gesichert ist, dass die entsprechende Energie auch tatsächlich genutzt werden kann. Wenig Energieeinsatz erfordern die meisten Kristallisations- und Fällungsverfahren, wobei diejenigen Verfahren, welche auf den Einsatz eines Wirbelbettreaktors zur Auskristallisation von P setzen, einen höheren Energieverbrauch aufweisen als andere Kristallisations- und Fällungsverfahren.

*Zusätzliche
Entsorgungskosten*

Generell führen P-Rückgewinnungsverfahren nicht zu zusätzlichen Entsorgungskosten auf ARA, da keine grossen zusätzlichen Abfallströme generiert werden. Kleinere zusätzliche Abfallströme können jedoch entstehen. Bei Ionenaustauscherverfahren muss z. B. das Ionenaustauschermedium regelmässig entsorgt werden. Beim Verfahren DHV Crystallactor führt der Verzicht auf eine Faulung zum Anstieg der Schlammmenge um knapp 50 % und damit zur starken Erhöhung der Entsorgungskosten. Generell lassen sich die Entsorgungskosten mit P-Eliminationsverfahren senken ("bisherige" Entsorgungskosten sinken infolge verbesserter Entwässerbarkeit und geringerem Schlammanfall).

3.2.4 Produktqualität

Phosphor findet hauptsächlich in der Landwirtschaft als Dünger Anwendung. Unter dem Begriff Produktqualität werden deshalb die Eigenschaften Pflanzenverfügbarkeit und Schadstoffbelastung zusammengefasst, welche beide für die Verwendung von Phosphor in der Landwirtschaft eine entscheidende Rolle spielen.

*Pflanzen-
verfügbarkeit*

Die Benotung der Pflanzenverfügbarkeit erfolgt auf Basis der chemischen Form des Produkts. Die meisten Verfahren produzieren als Rezyklat ein MAP und erreichen damit die Maximalnote. Diejenigen Verfahren, welche Phosphorsäure resp. Calciumdihydrogenphosphat produzieren (Phoxnan, HTC AVA-CO₂ und Budenheim) erhalten ebenfalls die Maximalnote.

Schadstoffbelastung

Die Schwermetallbelastung aller Düngerprodukte ist generell wesentlich geringer als diejenige von konventionellem Phosphordünger. Im Vergleich zu den maximal zulässigen Schadstoffkonzentrationen von Recyclingdüngern gemäss ChemRRV bestehen jedoch teilweise deutliche Unterschiede. Besonders tiefe Schwermetallkonzentrationen weisen die Produkte der Kristallisations- und Fällungsverfahren und der hydrothermalen Aufschlussverfahren AquaReci und PHOXNAN auf. Die Behandlung mit sehr hohen Temperaturen erlaubt die Zerstörung organischer Spurenstoffe. Auch die Sonderverfahren können bezüglich der Schadstoffbelastung überzeugen. Besonders grosse Schadstoffbelastungen weisen die Verfahren PRISA und Krepro auf.

Eine grosse Unsicherheit bezüglich der Beurteilung der Schadstoffbelastung betrifft die unterschiedlichen Ausgangssubstrate. Je nach Kläranlage sind die Ausgangskonzentrationen von Schadstoffen sehr unterschiedlich, was zu einer gewissen (aber unbekannt) Verfälschung der Resultate führt.

3.2.5 Entwicklungsstand

Die Bewertung des Entwicklungsstandes ist einfach und zuverlässig möglich. Besonders die Kristallisations- und Fällungsverfahren weisen im Durchschnitt einen weiten Entwicklungsstand auf. Im Bereich der Sonderverfahren

und hydrothermalen und thermochemischen Aufschlussverfahren ist der Entwicklungsstand weniger weit.

3.2.6 Komplexität

Kristallisations- und Fällungsverfahren sind generell nicht besonders komplex. Im Gegenteil dazu sind die Säureaufschlussverfahren und die hydrothermalen resp. thermochemischen Aufschlussverfahren grundsätzlich am komplexesten. Innerhalb der Kategorien sind die Unterschiede jedoch wiederum beträchtlich.

3.2.7 Platzbedarf

Kristallisations- und Fällungsverfahren weisen generell einen geringen Platzbedarf auf. Im Gegensatz dazu sind Säureaufschlussverfahren, aber auch das AquaReci-Verfahren sehr platzintensiv. Der Platzbedarf hängt ausserdem mit dem behandelten Substrat zusammen. Je geringer der zu behandelnde Volumenstrom ist, desto geringer sind auch die benötigten Reaktorvolumina und damit auch der Platzbedarf. Die Angaben zum Platzbedarf sind insbesondere für Verfahren mit geringem Entwicklungsstand mit einer tendenziell hohen Unsicherheit behaftet, da der Platzbedarf stark von der konkreten Ausführung abhängt.

3.3 Sensitivitätsanalyse

Geringe Unterschiede zwischen Verfahren

Die Bewertungsergebnisse zeigen, dass die Unterschiede zwischen den meisten Verfahren eher gering sind (das Stuttgarter Verfahren mit pH 4.5 im Rang 7 hat z. B. 94 % der Punkte der beiden Siegerverfahren erreicht). Einerseits ist dies sicherlich darauf zurückzuführen, dass die infolge der teilweise ungenügenden Bewertungsgrundlagen bewusst grob gehaltene Bewertungsmatrix relativ wenig Differenzierung zulässt. Andererseits fällt es aber auch auf, dass alle Verfahren gewisse Schwächen haben und sich dadurch die Bewertungsergebnisse tendenziell angleichen. Da die Bewertungsergebnisse relativ knapp ausgefallen sind, ist auch die Auswahl der Verfahren für die Detailevaluation erschwert. Als Hilfsmittel für die weitere Verfahrensauswahl bietet es sich deshalb an, die Robustheit der Resultate mittels Sensitivitätsanalyse zu überprüfen.

Doppelte Gewichtung Rückgewinnungsgrad

Dem Kriterium Rückgewinnungsgrad kommt hinsichtlich des übergeordneten Ziels der Schliessung des P-Kreislaufes eine besondere Bedeutung zu. Dementsprechend wurde in einer Sensitivitätsanalyse untersucht, inwiefern sich eine Verdopplung des Gewichtungsfaktors für das Kriterium Rückgewinnungsgrad auf die Resultate auswirkt. Die Resultate der Übergewichtung des Bewertungskriteriums Rückgewinnungsgrad sind in Tabelle 4 dargestellt.

Die Übergewichtung des Bewertungskriteriums Rückgewinnungsgrad führt zu grösseren Verschiebungen in den Bewertungsergebnissen. So finden sich nun keine Kristallisations- und Fällungsverfahren mehr in den ersten 7 Rängen und das bestbewertete Kristallisations- und Fällungsverfahren (AirPrex) weist im Vergleich zum Spitzenreiter (PHOXNAN) eine um 12 % tiefere Bewertungsnote auf. Desweiteren befinden sich nun auch die beiden thermochemischen Verfahren Mephrec und ATZ Eisenbadreaktor, das hydrothermale Verfahren HTC von AVA-CO₂ und das Budenheim-Verfahren in den Top 7.

Tabelle 4 Veränderung der Bewertungsergebnisse bei einer Verdoppelung des Gewichtungsfaktors Rückgewinnungsgrad

Rang	Verfahren (Typ)	Punktetotal	Note im Verhältnis zur Bestnote	Note im Verhältnis zur alten Note	Rangverschiebung
1	PHOXNAN (H)	103	1	1.24	2
2	AquaReci (H)	99.2	0.96	1.25	5
2	Stuttgarter Verfahren (pH 4.5) (S)	99.2	0.96	1.25	5
4	Mephrec (T)	95	0.92	1.27	8
5	Budenheim Carbonic Acid Process (S)	94.2	0.91	1.27	8
6	HTC AVA-CO ₂ (H)	93.3	0.9	1.27	8
7	ATZ Eisenbadreaktor (T)	91.7	0.89	1.28	10
8	AirPrex (KF)	90.8	0.88	1.08	-7
8	Fix-Phos (KF)	90.8	0.88	1.08	-7
10	PHOSPAQ (KF)	89.2	0.86	1.08	-6
11	PECO (KF)	87.5	0.85	1.08	-6
11	P-RoC (KF)	87.5	0.85	1.08	-6
13	Nishihara (KF)	85.8	0.83	1.08	-6
13	NuReSys (Faulschlamm) (KF)	85.8	0.83	1.08	-6
15	Stuttgarter Verfahren (pH 5) (S)	85.8	0.83	1.18	0
16	Ostara Pearl (KF)	84.2	0.81	1.09	-5
17	Seaborne Verfahren (modifiziert: Gifhorn) (S)	81.7	0.79	1.20	3
18	Krepro (H)	80	0.77	1.33	5
19	PhoStrip (KF)	79.2	0.77	1.09	-4
20	PRISA (KF)	78.3	0.76	1.09	-3
21	Rephos (KF)	77.5	0.75	1.09	-2
22	Rem Nut (I)	75	0.73	1.10	-2
23	DHV Crystallactor (KF)	74.2	0.72	1.10	-1
24	PHOSIEDI (I)	63.3	0.61	1.12	0
24	Vorwärts-Osmose Membrandestillationsverfahren (X)	63.3	0.61	1.12	0
26	Magnetseparatorverfahren (X)	56.7	0.55	1.13	0

Die vorgängige Sensitivitätsanalyse zeigt exemplarisch auf, dass eine Veränderung der Gewichtungsfaktoren einen grossen Einfluss auf die Bewertungsergebnisse hat. Ähnliche Effekte ergeben sich auch für die Variation weiterer Gewichtungsfaktoren. Entscheidend ist die Vergegenwärtigung dieser Tatsache hinsichtlich der Interpretation der Bewertungsergebnisse.

3.4 Auswahl der 3 vertieft zu evaluierenden Verfahren

Resultate Grobevaluation als Entscheidungshilfe

Das Ziel der Grobevaluation ist die Bereitstellung der Grundlagen für die Auswahl der 3 vielversprechendsten Verfahren für die P-Rückgewinnung aus dem Abwasser. Die Resultate der Grobevaluation der Verfahren dienen als Entscheidungshilfe; das heisst für die konkrete Auswahl der 3 Verfahren sind zusätzlich gewisse Randbedingungen zu berücksichtigen. Die Randbedingungen und deren Auswirkungen auf die weitere Verfahrensauswahl werden im Folgenden kurz diskutiert.

3.4.1 Randbedingungen

P-Elimination

Der Stand der Technik für die P-Elimination auf Kläranlagen stellt heute in der Schweiz die Metallsalzfällung dar. In absehbarer Zukunft wird sich dies nicht ändern, daher ist kurz- bis mittelfristig nicht mit einer Umstellung des Schweizer Kläranlagenparks auf BioP zu rechnen. Entsprechend ist es nicht sinnvoll, ein Verfahren zu pilotieren, welches in den allermeisten Anlagen nicht zur Anwendung kommen könnte. Zudem ist auch die *ara region bern ag*, wo eine allfällige Pilotierung durchgeführt werden soll, keine BioP-Anlage. Aus diesen Gründen wird festgelegt, dass Verfahren welche BioP voraussetzen, für die Auswahl der 3 vertieft zu evaluierenden Verfahren nicht weiter berücksichtigt werden. Dadurch fallen alle Kristallisations- und Fällungsverfahren, welche direkt das Schlammwasser als Eingangsstrom verwenden, aus der Auswahl. Diese Verfahren können aber trotzdem in Kombination mit einem anderen Verfahren noch in Frage kommen, z. B. bei vorgängiger P-Rücklösung aus dem Schlamm mit einem Säureaufschlussverfahren und anschliessender Ausfällung des Phosphors.

Kompatibilität mit bestehenden Strukturen der Abwasser- und Schlammbehandlung

Das Hauptziel der vorliegenden Studie ist es Möglichkeiten aufzuzeigen, wie Phosphor im Hinblick auf die kommende Rückgewinnungspflicht unter Einbezug der bestehenden Schlammbehandlungsinfrastruktur (insbesondere Schlamm-trocknungsanlagen und Mitverbrennung in Zementwerken) aus dem Abwasser zurückgewonnen werden kann. Dementsprechend sind diejenigen Verfahren, welche die bestehende Schlammbehandlungsinfrastruktur überflüssig machen für die Auswahl der 3 vertieft zu evaluierenden Verfahren nicht weiter zu berücksichtigen. Es sind dies in erster Linie einzelne hydrothermale und thermochemische Aufschlussverfahren, in welchen die organische Substanz überwiegend oder ganz mineralisiert wird (Aqua Reci, Krepro, Mephrec und ATZ Eisenbadreaktor). Beim Mephrec-Verfahren ist die Verwertung des produzierten Gichtgases in geeigneten Anlagen zwar denkbar, jedoch setzt dies entsprechende Investitionen voraus. Zudem kön-

nen hier wie auch beim HTC-Verfahren die Trocknungsanlagen nicht weiter betrieben werden. Für diese beiden Verfahren ist die Kompatibilität mit der bestehenden Entsorgungsinfrastruktur folglich nur teilweise gegeben.

3.4.2 Verfahrensauswahl

Der Ausschluss derjenigen Verfahren, welche die Randbedingungen der vorliegenden Studie nicht erfüllen, führt zu einer signifikanten Reduktion der Anzahl möglicher Verfahren. Tabelle 5 zeigt, welche Verfahren unter Berücksichtigung der Randbedingungen für die weitere Verfahrensauswahl resp. eine Pilotierung auf der ara region bern ag infrage kommen. Es sind dies in erster Linie die Säureaufschlussverfahren. Zudem kommen desweiteren das HTC-Verfahren, Mephrec, Rem Nut und das Magnetseparatorverfahren in Frage. HTC und Mephrec erfüllen die Randbedingungen zwar nur teilweise (kein Weiterbetrieb von Schlamm-trocknungsanlagen), werden an dieser Stelle jedoch mangels sinnvoller Alternativen nicht ausgeschlossen. Im Folgenden werden die möglichen Verfahren hinsichtlich der Auswahl der 3 vielversprechendsten Verfahren diskutiert.

Stuttgarter Verfahren

Das Stuttgarter Verfahren (pH 4.5) schneidet von allen in Frage kommenden Verfahren am besten ab. Im Vergleich zum relativ ähnlichen Seaborne-Verfahren weist es Vorteile bei den Kosten und beim Rückgewinnungsgrad auf. Das Stuttgarter Verfahren wurde im Verlauf der letzten Jahre stetig weiterentwickelt und optimiert. Das Verfahren ist für eine mögliche Pilotierung auf der ara region bern ag geeignet.

Budenheim-Verfahren

Das Budenheim-Verfahren erscheint sehr vielversprechend, da es ähnliche oder sogar bessere P-Rückgewinnungsgrade als die anderen Säureaufschlussverfahren ermöglicht, aber ohne den ansonsten für die Verfahrensklasse typischen hohen Chemikalienverbrauch auskommt. Für den Aufschluss wird CO₂ verwendet, welches auf allen Kläranlagen mit Faulung im Überfluss vorliegt. Bei der Grobevaluation schneidet es ähnlich gut wie die anderen Säureaufschlussverfahren ab, obwohl es sich noch im Laborstadium befindet. Verlaufen die geplanten halb- und grosstechnischen Umsetzungsversuche erfolgreich, wird das Interesse am Verfahren im Vergleich zu den anderen Säureaufschlussverfahren aufgrund der grossen Vorteile zunehmen. Das Verfahren ist für eine mögliche Pilotierung auf der ara region bern ag geeignet.

Seaborne-Verfahren

Das Seaborne-Verfahren ist vom Prinzip her eng mit dem Stuttgarter Verfahren verwandt. Ein Unterschied betrifft die Rückgewinnung von Ammoniumsulfat, welche nur im Seaborne-Verfahren vorgesehen ist. Das Seaborne-Verfahren ist zwar prinzipiell für eine mögliche Pilotierung auf der ara region bern ag geeignet, aufgrund von leichten Nachteilen im Vergleich zum ähnlichen Stuttgarter Verfahren (Rückgewinnungsgrad und Rückgewinnungskosten) wird das Verfahren für die Detailevaluation nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 5 *Bewertungsergebnisse Grobevaluation der Verfahren. Verfahren, welche die Randbedingungen nicht erfüllen sind grau hinterlegt. Der Farbcode widerspiegelt die Bewertungsergebnisse (grün = 3, gelb = 2, rot = 1). Bezeichnung Verfahrenstypen: Kristallisations- und Fällungsverfahren = KF, Ionenaustauscherverfahren = I, Säureaufschlussverfahren = S, hydrothermale Aufschlussverfahren = H, thermochemische Aufschlussverfahren = T, Sonderverfahren = X.*

Rang	Verfahren	Bewertungskriterium												Total	Note im Verhältnis zur Bestnote	
		20	20	15	5	5	5	15	7.5	7.5	10	10	10			
1	AirPrex (KF)	1	3		3	3	3		3	2	3	3	3	BioP	84.2	1
1	Fix-Phos KF)	1	3		3	3	3		2	3	3	3	3	BioP	84.2	1
3	PHOXNAN (H)	3	3		1	1	3		3	3	2	1	3	-	83.3	0.99
4	PHOSPAQ (KF)	1	3		2	3	3		3	2	3	3	3	BioP	82.5	0.98
5	PECO (KF)	1	3		3	3	3		3	2	3	3	2	BioP	80.8	0.96
5	P-RoC (KF)	1	3		3	3	3		2	3	3	3	2	BioP	80.8	0.96
7	Nishihara (KF)	1	3		3	2	3		3	2	3	3	2	BioP	79.2	0.94
7	NuReSys (Faulschlamm) (KF)	1	3		2	3	3		3	2	3	3	2	BioP	79.2	0.94
7	AquaReci (H)	3	3		2	1	3		2	3	3	1	1	-	79.2	0.94
7	Stuttgarter Verfahren (pH 4.5) (S)	3	3		1	2	3		3	2	3	1	1	-	79.2	0.94
11	Ostara Pearl (KF)	1	3		2	2	3		3	2	3	3	2	BioP	77.5	0.92
12	Mephrec (T)	3	2		3	1	3		2	2	2	1	3	-	75	0.89
13	Budenheim Carbonic Acid Process (S)	3	2		2	2	3		3	2	1	2	2	-	74.2	0.88
14	HTC AVA-CO2 (H)	3	2		1	3	3		3	3	1	1	2	-	73.3	0.87
15	PhoStrip (KF)	1	2		2	3	3		3	2	3	2	3	BioP	72.5	0.86
15	Stuttgarter Verfahren (pH 5) (S)	2	3		1	2	3		3	2	3	1	1	-	72.5	0.86
17	ATZ Eisenbadreaktor (T)	3	1		3	1	3		2	2	2	2	3	-	71.7	0.85
17	PRISA (KF)	1	3		2	2	3		3	1	2	3	2	BioP	71.7	0.85
19	Rephos (KF)	1	2		2	2	3		3	2	3	3	2	BioP	70.8	0.84
20	Rem Nut (I)	1	2		2	2	2		3	3	3	2	2	Keine	68.3	0.81
20	Seaborne Verfahren (Gifhorn) (S)	2	2		1	2	3		3	3	3	1	1	-	68.3	0.81
22	DHV Crystallactor (KF)	1	2		2	2	1		2	3	3	2	3	BioP	67.5	0.8
23	Krepro (H)	3	1		1	1	3		1	1	3	1	2	-	60	0.71
24	PHOSIEDI (I)	1	2		3	1	2		3	1	1	2	2	BioP	56.7	0.67
24	Vorwärts-Osmose Membran-destillationsverfahren (X)	1	1		2	2	3		3	3	1	2	2	BioP	56.7	0.67
26	Magnetseparatorverfahren (X)	1	1		1	2	3		1	3	1	3	1	Keine	50	0.59

HTC von AVA-CO2

Das HTC-Verfahren von AVA-CO2 zeichnet sich durch einen sehr grossen potentiellen Rückgewinnungsgrad von knapp 70 bis 75 % der Phosphorfracht im Kläranlagenzulauf aus. Zudem ermöglicht die HTC-Technologie die sehr energieeffiziente Trocknung von Klärschlamm und die produzierte Phosphorsäure ist polyvalent einsetzbar und weist einen hohen Reinheitsgrad auf. Im Vergleich zu Mephrec, welches den Weiterbetrieb der Schlamm Entsorgungsinfrastruktur auch nur teilweise zulässt, sind die vorgängig genannten Punkte wesentliche Vorteile. Gleichzeitig werden im HTC-Verfahren und der anschliessenden Verbrennung der HTC-Kohle in Zementwerken im Gegensatz zu Mephrec keine wesentlichen Abfallströme produziert. Das HTC-Verfahren von AVA-CO2 ist für eine mögliche Pilotierung auf der ara region bern ag geeignet.

Mephrec

Idealerweise würde ein Mephrec-Reaktor auf dem Gelände eines Zementwerks erstellt, sodass das energiereiche Gas ohne Speicherung und Transport direkt im Zementwerk verwertet werden könnte. Die wesentlichen Nachteile von Mephrec sind der hohe Energieverbrauch, die grosse Komplexität, relativ hohe Schwermetallgehalte im Düngerprodukt und die mittelmässige Pflanzenverfügbarkeit des Düngerprodukts. Es ist nicht klar, ob das Düngerprodukt zulassungsfähig und vermarktbar ist. Aus diesen Gründen wird das Mephrec-Verfahren für die Detailevaluation nicht weiter berücksichtigt. Die Schmelzvergasung von Klärschlamm kann aus kommerzieller Sicht durchaus interessant sein, wenn sehr grosse Klärschlammengen vergast werden können.

Rem Nut

Als Eingangsstrom von Rem Nut kann nur bereits biologisch gereinigtes Abwasser verwendet werden, da sonst die im Abwasser enthaltenen Schmutzstoffe den Ionentauscher sofort verschmutzen würden. Auf die Simultanfällung müsste verzichtet werden, da sonst die verbleibende Phosphorfracht für Rem Nut viel zu niedrig wäre. Um die P-Einleitbedingungen einzuhalten müsste jedoch trotzdem eine Nachfällung vorgesehen werden. Zudem kann der gebundene Phosphor des Klärschlammes nicht zurückgewonnen werden resp. für die Behandlung dieses Teilstroms müsste ein zusätzliches Verfahren eingesetzt werden. Zudem wurde mit Rem Nut bisher kein stabiler Betrieb erreicht und für eine grosstechnische Umsetzung ergeben sich noch immer Probleme bezüglich Kosten, Selektivität und Haltbarkeit der Ionenaustauschermedien. Das Ionenaustauscherverfahren Rem Nut wird deshalb nicht weiterverfolgt, da die Integration in den bestehenden Kläranlagenbetrieb schwierig ist.

Magnetseparatorverfahren

Das Magnetseparatorverfahren funktioniert prinzipiell ähnlich wie ein Ionenaustauscherverfahren. Die Gründe, weshalb das Magnetseparatorverfahren als nicht geeignet beurteilt wird, decken sich deshalb auch weitgehend mit den vorgängig genannten Gründen gegen Rem Nut. Zusätzlich kommen in diesem Fall jedoch noch weitere Nachteile hinzu, wie der geringe Entwicklungsstand und die noch höheren Kosten.

3.4.3 Fazit

Gestützt auf die Überlegungen im vorangehenden Kapitel werden für die Detailevaluation folgende Verfahren berücksichtigt:

- Stuttgarter Verfahren
- Budenheim Carbonic Acid Process
- HTC-Verfahren von AVA-CO₂.

4 Detailevaluation ausgewählter Verfahren (Bericht Phase II Teil 2)

4.1 Übersicht Resultate Detailevaluation

An Stelle der Vergabe von Noten pro Bewertungskriterium werden die Verfahren in der Detailevaluation deskriptiv bewertet und ihr Abschneiden pro Kriterium miteinander verglichen. Voraussetzung für dieses Vorgehen ist die geringe Anzahl der bewerteten Verfahren, da bei einer grösseren Anzahl von Verfahren die Übersicht schnell verloren ginge. Diese Betrachtung vereinfacht die Berücksichtigung der unterschiedlichen Qualität der Datengrundlage und ermöglicht trotzdem die Identifikation von Vor- und Nachteilen sowie Chancen und Risiken. Eine Übersicht der Resultate der Detailevaluation befindet sich in Tabelle 6. Die detaillierte Bewertung der 3 Verfahren befindet sich in den Kapiteln 4.2, 4.3 und 4.4.

Datengrundlage

Die Datengrundlage für die Bewertung der 3 Verfahren ist sehr unterschiedlich. Während für das Stuttgarter Verfahren grösstenteils sehr umfassende und detaillierte Angaben verfügbar sind, sind die Angaben für das HTC-Verfahren von AVA-CO2 und den Budenheim Carbonic Acid Process aufgrund des geringen Entwicklungsstandes nur teilweise verfügbar. Um den aktuellen Wissenstand möglichst umfassend darzustellen, wurden Vertreter der 3 Verfahren im November 2014 von der Trägerschaft eingeladen, den aktuellen Stand der Forschung und ein mögliches Pilotierungskonzept zu präsentieren.

Tabelle 6 *Übersicht Resultate Detailevaluation. Der Farbcode widerspiegelt das Abschneiden der einzelnen Verfahren pro Kriterium im Quervergleich. Das Beste ist jeweils grün und das Schlechteste rot eingefärbt.*

Kriterium	Verfahren		
	Stuttgarter Verfahren (pH 4.5)	Budenheim Carbonic Acid Process	HTC-Verfahren AVA-CO2
1 Rückgewinnungsgrad	40%	40%	70%
2 Rückgewinnungskosten	19 CHF/kg P	offen	offen
3 Umweltbelastung	Chemikalieneinsatz	gross	gering
	Energieaufwand	gering	gering
	zus. Abfälle	keine	keine
4 Produktqualität	Pflanzenverfügbarkeit	MAP	Ca(H ₂ PO ₄) ₂
	Schadstoffbelastung	sehr gering	sehr gering
5 Entwicklungsstand	grosstechnisch	Labor	grosstechnisch / Labor
6 Komplexität	mittel	mittel	gross
7 Platzbedarf	1000 – 2000 m ²	offen	≈1000 m ²

4.2 Stuttgarter Verfahren

Kurzbeschreibung Verfahren

Beim Stuttgarter Verfahren wird das Phosphat im Faulschlamm mittels Säurezugabe in Lösung gebracht. Die Flüssigphase wird anschliessend von der Festphase getrennt und unter Zugabe Magnesiumoxid und Natronlauge wird MAP ausgefällt. Um die Ausfällung von Eisen- und Aluminiumphosphaten zu verhindern wird zudem Zitronensäure beigefügt. Im Rückfällungsteilprozess kann praktisch das gesamte gelöste Phosphat zurückgewonnen werden [49]. Ein detailliertes Verfahrensschema befindet sich in Anhang B.

Quellen

Als Grundlage für die Evaluation dienen die folgenden Quellen: [49][51][52][53][54][55].

4.2.1 Rückgewinnungsgrad

Das Stuttgarter Verfahren verwendet als Ausgangsstrom den ausgefaulten Klärschlamm. Grundsätzlich befindet sich rund 90 % des Phosphors - gemessen an der P-Fracht im Kläranlagenzulauf - im ausgefaulten Klärschlamm.

In einem ersten Schritt wird der ausgefaulte Klärschlamm mit Schwefelsäure behandelt (saure Hydrolyse). Dadurch wird der chemisch und biologisch gebundene Phosphor teilweise als Phosphat in Lösung gebracht. Der Grad der Rücklösung hängt dabei in erster Linie von der Menge der zugegebenen Säure resp. dem erreichten pH-Wert ab, welcher auch von der Zusammensetzung des behandelten Klärschlammes abhängt. Die grössten Rückgewinnungsraten (rund 80 %) wurden bei pH 3 erreicht. Derart saurer Klärschlamm ist jedoch für die Weiterverarbeitung auf der Kläranlage nicht geeignet, da er z. B. die Polymere der Kammerfilterpresse angreift. Zudem ist auch der dazugehörige Säure-, Basen- und Zitronensäureverbrauch (Komplexierungsmittel) extrem hoch. Im Verlauf der Pilotversuche in Offenburg wurde der pH-Wert der Rücklösung deshalb schrittweise erhöht. Dies führt zu wesentlich geringeren P-Rücklöseraten (bei pH 4.5 resp. 5 werden 49 % resp. 39 % des Phosphors rückgelöst). Generell ist zu beachten, dass die erzielte Rücklöserate bei gleichem pH-Wert je nach Klärschlamm sehr stark schwankt. So wurden bei einem pH-Wert von 4 Rücklöseraten zwischen 39 % und 83 % gemessen [51][54]. Der angesäuerte Klärschlamm wird anschliessend in einer Kammerfilterpresse entwässert: das Filtrat steht zur P-Rückgewinnung zur Verfügung, der P-abgereicherte Schlamm wird der Schlammentsorgung zugeführt.

Im Anschluss an die Fest- / Flüssigtrennung wird das Filtrat im Fällungsreaktor mit Magnesiumoxid und Zitronensäure versetzt. Die MAP-Fällung erfolgt im Anschluss unter Zugabe von Natronlauge bei einem pH-Wert von ca. 8. Damit kann rund 90 bis 95 % des gelösten Phosphats ausgefällt werden. In einem Absetzbehälter wird das MAP schliesslich aus der wässrigen Phase abgezogen. Insgesamt beträgt der Rückgewinnungsgrad bei pH 4.5 gut 40 % und bei pH 5 rund 33 %. Je nach Klärschlamm kann die effektive Rückgewinnungsrate stark variieren [51][54].

4.2.2 Rückgewinnungskosten

Bisher wurde noch keine Kläranlage zur Behandlung des gesamten ausgefaulten Klärschlammes mit dem Stuttgarter Verfahren ausgerüstet. Die Pilotanlage AZV Offenburg ist für die Behandlung des Faulschlammes von ca. 10'000 EW ausgelegt (Teilstrom). Dies erschwert die Abschätzung der Investitionskosten für eine grosstechnische Anlage mit 430'000 EW wie der ara region bern ag. Eine Abschätzung der Rückgewinnungskosten im Stuttgarter Verfahren (pH 4.5) ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7 Rückgewinnungskosten im Stuttgarter Verfahren Stand Ende 2014
(Anlagengrösse: 430'000 EW) Quellen: [51][54][55]

Position	Menge	Kosten	Kosten pro kg P
Kapitalkosten			
<i>Anlage</i>	1 Anlage (Lebensdauer 15 Jahre)	530'000 CHF/a (Zinssatz 3%). 6.35 Mio. CHF Investitionskosten, Extrapolation der Daten in [54].	4.2 CHF
Betriebskosten			
<i>Chemikalien</i>			
Schwefelsäure (78 %)	9.1 l/kg P	0.24 CHF/l	2.2 CHF
Natronlauge (25 %)	10.2 l/kg P	0.18 CHF/l	1.8 CHF
Zitronensäure (50 %)	8.4 l/kg P	0.90 CHF/l	7.6 CHF
Magnesiumoxid (92 %)	1.6 kg/kg P	1.16 CHF/l	1.9 CHF
<i>Total Chemikalien</i>			<i>13.5 CHF</i>
<i>Strom</i>	4.91 kWh/kg P	0.2 CHF/kWh	1.0 CHF
<i>Reparatur, Wartung und Unterhalt</i>	Annahme: 2 % der relevanten Investitionskosten (4.76 Mio. CHF) pro Jahr	95'000 CHF/Jahr	0.8 CHF
<i>Personal</i>	Annahme: 1/2 Vollzeitstelle pro Jahr	50'000 CHF/Jahr	0.4 CHF
<i>Total Betriebskosten</i>			<i>15.7 CHF</i>
Einsparungen und Erlöse			
<i>Reduktion Fällmittelverbrauch</i>	Angaben gemäss [54] extrapoliert	-36'000 CHF/Jahr	-0.3 CHF
<i>Erlös MAP</i>	96 CHF/t MAP [54] Ca. 550 t MAP (rein) pro Jahr (ARA-Zulauf: 730 g P/EW und Jahr)	-52'000 CHF/Jahr	-0.4 CHF
Total			19.2 CHF

4.2.3 Umweltbelastung

<i>Chemikalieneinsatz</i>	Der Chemikalieneinsatz (siehe Tabelle 7) wurde im Verlaufe der Pilotversuche deutlich reduziert. Trotzdem macht er immer noch den Grossteil der Betriebskosten aus. Pro Kilogramm Phosphorzyklat werden rund 25 l Chemikalien eingesetzt.
<i>Energieaufwand</i>	Der Energieaufwand für den Betrieb des Stuttgarter Verfahrens beschränkt sich im Wesentlichen auf den Stromverbrauch für den Betrieb der Rührwerke und Beschickungspumpen. Die heutigen Stromverbrauchswerte (siehe Tabelle 7) lassen sich durch eine Optimierung der verwendeten Pumpen um rund einen Viertel senken [49]. Dies hat aber keinen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtumweltbelastung. Der Energieaufwand für den Betrieb des Stuttgarter Verfahrens wird als gering beurteilt.
<i>Zusätzliche Abfälle</i>	Zusätzliche Abfälle werden im Stuttgarter Verfahren kaum erzeugt. Der behandelte Klärschlamm weist jedoch durch die saure Hydrolyse einen entsprechend tiefen pH-Wert auf [54]. Ob dieser für die Mitverbrennung im Zementwerk negative Auswirkungen hat (Klinker ist basisch), müsste im Detail noch abgeklärt werden. Durch die Verringerung des P-Gehalts verringert sich auch die zu entsorgende Schlammmenge um die entsprechende Menge Phosphat.

4.2.4 Produktqualität

<i>Pflanzenverfügbarkeit</i>	Im Stuttgarter Verfahren wird MAP ausgefällt. MAP weist generell eine sehr gute Pflanzenverfügbarkeit auf [37].
<i>Schadstoffbelastung</i>	<p>Die Schadstoffbelastung des im Stuttgarter Verfahren produzierten MAP hängt stark von gewählten pH-Wert der Rücklösung (je tiefer desto mehr Schwermetallionen werden freigesetzt) und von der Menge der eingesetzten Zitronensäure ab. Die Zitronensäure bindet die Schwermetallionen, sodass bei der MAP-Fällung keine resp. kaum störende Schwermetallverbindungen mit ausfällen (Schwermetallanreicherung). Bei pH 4.5 sind die Schwermetallkonzentrationen im Vergleich zur Vorgabe für Recyclingdünger gemäss ChemRRV deutlich geringer [49].</p> <p>Abschliessende Angaben zur Belastung des Recyclingprodukts mit den gemäss ChemRRV maximal zulässigen Verunreinigungen mit organischen Spurenstoffen (Summenparameter für Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK sowie Dioxine und Furane) können mangels entsprechender Angaben nicht gemacht werden. Die Beprobung einer Reihe von Mikroverunreinigungen hat gezeigt, dass die Schadstoffgehalte im Vergleich zum Ausgangsstoff Klärschlamm im Filtrat um ca. 95 % geringer sind [49].</p> <p>Insgesamt weist das produzierte MAP sehr geringe Schadstoffbelastungen auf.</p>

4.2.5 Entwicklungsstand

Erste Laborversuche zum Stuttgarter Verfahren haben in den Jahren 2003 bis 2004 stattgefunden. Daraufhin folgten halbtechnische Versuche (1 m³ Reaktorvolumen) am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart. Die anschliessende grosstechnische Pilotanlage auf der ARA des AZV Offenburg zur Behandlung eines Teilstroms des Faulschlammes (ca. 10'000 EW) wurde am 18.11.2011 in Betrieb genommen und seither laufend weiterentwickelt und betrieblich optimiert.

Aktuell wird untersucht inwiefern Klärschlammasche für die Mitbehandlung (ca. 20 % Massenanteil) im Stuttgarter Verfahren geeignet ist. Erste Laborversuche dazu sind vielversprechend verlaufen. [49]

4.2.6 Komplexität

Das Stuttgarter Verfahren ist im Vergleich zu den reinen Kristallisations- und Fällungsverfahren wesentlich komplexer. Zusätzlich zu den üblichen Verfahrensschritten in Kristallisations- und Fällungsverfahren kommen in erster Linie die saure Rücklösung des Phosphats, die darauffolgende Fest- / Flüssigtrennung unter sauren Bedingungen und die Komplexierung der Metallionen hinzu. Das Hantieren mit grossen Mengen Säuren und Basen bedarf entsprechender Vorkehrungen zum Schutz von Mensch und Umwelt.

4.2.7 Platzbedarf

Die Abschätzung des Platzbedarfs für eine grosstechnische Umsetzung des Stuttgarter Verfahrens auf der ara region bern ag (Vollausbau für die ganze ARA) ist dahingehend erschwert, als dass bisher noch keine entsprechende Anlage geplant und umgesetzt wurde. Die Pilotanlage im AZV Offenburg ist lediglich auf die Behandlung von 10'000 EW ausgelegt und weist einen Platzbedarf von insgesamt rund 200 m² auf (siehe Abbildung 7). Eine lineare Extrapolierung dieses Platzbedarfs ergäbe für die ara region bern ag einen theoretischen Platzbedarf von 8'600 m². Diese Zahl ist jedoch nur für den Fall gültig, dass viele kleine Anlagen und nicht eine Grosse gebaut würden. Die Zahl ist deshalb als obere Grenze des tatsächlichen Platzbedarfs zu verstehen. Da insbesondere durch die Verwendung von grösseren Behältervolumina im Vergleich zur Pilotanlage viel Platz eingespart werden kann, schätzen wir den effektiven Platzbedarf auf 1'000 bis 2'000 m².



Abbildung 7 Visualisierung der Pilotanlage des Stuttgarter Verfahrens AZV Offenburg [54]

4.3 Budenheim Carbonic Acid Process

Kurzbeschreibung Verfahren

Der Budenheim Carbonic Acid Process (Patent der Chemischen Fabrik Budenheim KG) ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm mittels Kohlensäure. In einem Druckreaktor wird Phosphat aus dem Klärschlamm mit Kohlensäure gelöst. Anschliessend wird die Flüssigphase vom Klärschlamm getrennt und Phosphor in der Flüssigphase als Kalziumphosphat (Calciumdihydrogenphosphat) ausgefällt. Das für den Prozess benötigte CO_2 kann zurückgewonnen und wiederverwertet werden. Der Prozess kommt ohne einen thermischen Energieeintrag aus, benötigt jedoch etwa 10 bar Druck. Ein detailliertes Verfahrensschema existiert bis heute noch nicht, Anhang C zeigt ein grobes Fließschema des Prozesses.

Quellen

Als Grundlage für die Evaluation dienen die folgenden Quellen: [23][59][60][61].

4.3.1 Rückgewinnungsgrad

In den bisherigen Pilotversuchen in Budenheim konnten ca. 50 % des im Klärschlamm (Herkunft Kläranlage Mainz) enthaltenen Phosphors mittels Kohlensäureaufschluss in Lösung gebracht werden (1 Extraktion im Batch-Verfahren à 30 Minuten). Davon konnten wiederum ca. 90 % als Calciumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) gefällt werden, womit sich bezogen auf den Kläranlagenzulauf ein Rückgewinnungsgrad von gut 40 % ergibt. Gemäss Schnee und Stössel (2014) ist die Zielgrösse für den Rücklöseschritt 60 bis 70 %. Kann man diese erreichen, werden P-Rückgewinnungsgrade von >50 % möglich [23][60].

4.3.2 Rückgewinnungskosten

Die Rückgewinnungskosten im Budenheim-Verfahren sind gemäss ersten Erkenntnissen Budenheim KG aus den Laborversuchen deutlich tiefer als bei anderen P-Rückgewinnungsverfahren. Eine erste Vollkostenschätzung ergibt Vollkosten im tiefen einstelligen Frankenbereich pro Kilogramm P. Auf eine Publikation der entsprechenden Zahlen wird in Berücksichtigung des frühen Projektstandes verzichtet.

Ein Hauptgrund für die tiefen Kosten sind die sehr tiefen Betriebsmittelkosten. So kommt das Verfahren mit geringen Mengen Kalkmilch, CO₂ und Strom als einzige benötigte Betriebsmittel aus. Überdies sind auch die Infrastrukturkosten im Vergleich mit z. B. dem Stuttgarter Verfahren voraussichtlich deutlich tiefer, da wesentlich weniger Anlagenbestandteile gebaut werden müssen.

Ob die heute prognostizierten Kosten im tiefen einstelligen Frankenbereich tatsächlich erreicht werden können, lässt sich heute nicht beurteilen. Erste Hinweise dafür werden die Pilotversuche mit der halbtechnischen Anlage (1 m³ Reaktorvolumen) in Mainz ab Sommer 2015 liefern.

4.3.3 Umweltbelastung

Chemikalieneinsatz

Die grosse Besonderheit des Budenheim Carbonic Acid Process liegt in der Verwendung von CO₂ als Säure für die Freisetzung von Phosphat. Die anschliessende pH-Anhebung geschieht bei atmosphärischem Druck durch die Ausgasung des CO₂ unter Rühren von selber. Das dafür benötigte CO₂ kann voraussichtlich zu mehr als 80 % wiederverwertet werden [61]. Bisher ist jedoch unklar, wie viel CO₂ tatsächlich für den Betrieb des Prozesses pro kg P zugeführt werden muss. Bei Kläranlagen mit Biogasaufbereitung und -einspeisung ins Netz (wie ara region bern ag) fällt CO₂ als Abgas an. Die Verwertung vor Ort bietet darum erhebliche Synergien. Um die anschliessende Ausfällung von Eisen- und Aluminiumphosphaten zu verhindern, muss in den anderen Säureaufschlussverfahren unter Zugabe von Komplettierungs- oder Fällmittel die Verfügbarkeit von Eisen- und Aluminiumkationen reduziert werden. Im Budenheim Carbonic Acid Process ist dies gemäss telefonischer Auskunft von Eva Stössel [61] nicht nötig. Für die Fällung von Calciumdihydrogenphosphat wird knapp 0.1 l Kalkmilch pro Kubikmeter Faulschlamm zudosiert. Eine pH-Anhebung durch Zugabe einer Lauge ist für die Fällung nicht erforderlich. Insgesamt kann im Vergleich zu anderen Säureaufschlussverfahren mit einem wesentlich geringeren Chemikalienverbrauch gerechnet werden.

Energieaufwand

Der Energieaufwand für den Betrieb des Budenheim Carbonic Acid Process hängt in erster Linie mit dem Stromverbrauch für Steuer- und Regeltechnik zusammen (Beschickungs- und Umwälzpumpen, Druckregelung). Der Wärmeverbrauch des Verfahrens ist relativ gering, einzig für Trocknung des Düngerprodukts besteht ein gewisser Wärmebedarf. Quantitative Angaben zum Energieverbrauch sind heute noch nicht verfügbar. Im Vergleich mit an-

deren Säureaufschlussverfahren ist aufgrund der nötigen Verdichtung des CO_2 für den Druckkreislauf mit einem höheren Strombedarf zu rechnen. Insgesamt kann aber davon ausgegangen werden, dass der Energieverbrauch in der gleichen Grössenordnung zu liegen kommt wie beim Stuttgarter Verfahren. Im Rahmen der halbtechnischen Versuche auf der Kläranlage Mainz 2015 sollten erste Angaben zum Energieaufwand publiziert werden.

Zusätzliche Abfälle

Gemäss den zur Verfügung stehenden Informationen werden im Verfahren keine zusätzlichen Abfälle produziert. Der behandelte Klärschlamm kann im Anschluss an die P-Extraktion direkt den üblichen Entsorgungswegen zugeführt werden. Durch die Verringerung des P-Gehalts verringert sich auch die zu entsorgende Schlammmenge um die zurückgewonnene Menge Phosphor.

4.3.4 Produktqualität

Pflanzenverfügbarkeit

Im Budenheim Carbonic Acid Process wird gemäss Angaben der chemischen Fabrik Budenheim KG bewusst nicht auf die Produktion von MAP gesetzt. An Stelle dessen wird Calciumdihydrogenphosphat, eine spezifische Form von CaP und Hauptbestandteil von Superphosphatdüngern, produziert [60]. Genügend reines Calciumdihydrogenphosphat (P_2O_5 -Gehalt von >46 %) entspricht dem heute gängigsten Ein-Nährstoff-Phosphatdünger Triplesuperphosphat. Im Vergleich zu Trikalziumphosphat weist Calciumdihydrogenphosphat sehr gute, mit MAP vergleichbare P-Düngerereigenschaften auf. Da bisher mangels Daten keine Aussagen zur Zusammensetzung des produzierten P-Rezyklats gemacht werden können, kann auch die Pflanzenverfügbarkeit nicht abschliessend beurteilt werden. Neben der P-Konzentration ist beispielsweise auch die Verunreinigung mit Eisen, welche die Pflanzenverfügbarkeit verschlechtert, relevant [37]. Jedenfalls ist es mit dem Produkt prinzipiell möglich, in die bestehende Wertschöpfungskette der Düngemittelindustrie einzusteigen. Untersuchungen zur Verwendung des Rezyklats in der Düngemittelindustrie erfolgen in Kooperation mit dem Düngemittelspezialisten Klose [59][60].

Schadstoffbelastung

Im Rahmen der Laborversuche wurde die Schwermetallbelastung von aus Faulschlamm der Kläranlage Mainz produziertem Dünger ermittelt 54[56]. Alle Schwermetallgrenzwerte für Recyclingdünger gemäss ChemRRV können eingehalten werden (der Cadmium-Grenzwert jedoch nur knapp). Da beim Budenheim-Verfahren mit einem pH-Wert von ca. 5 gearbeitet wird, erscheint diese geringe Schwermetallbelastung auch plausibel.

Für die Verunreinigung des Düngerprodukts mit organischen Spurenschadstoffen wie PAK sind keine Angaben verfügbar. Generell ist jedoch davon auszugehen, dass grundsätzlich schlecht wasserlöslichen Schadstoffe wie PAK sich eher in der Festphase anreichern, als in Lösung zu gehen. Im Vergleich zur Konzentration im Klärschlamm sollten organische Spurenstoffe - sofern schlecht wasserlöslich - im Düngerprodukt folglich mehr oder weniger stark abgereichert vorkommen.

Die Schadstoffbelastung von im Budenheim-Verfahren produziertem Dünger sollte im Rahmen der weiteren Versuche näher untersucht werden.

4.3.5 Entwicklungsstand

Das von der chemischen Fabrik Budenheim KG patentierte Budenheim-Verfahren wurde bisher im Labormassstab diversen Versuchsreaktoren mit 20, 50, 100 resp. 200 Liter Extraktionsvolumen erfolgreich erprobt. Als nächster Schritt ist eine halbtechnische Umsetzung auf der Kläranlage Mainz geplant (1 m³ Extraktionsvolumen). Ein entsprechender Versuch soll ab Mitte 2015 stattfinden. Sofern sich das Verfahren auch im halbtechnischen Massstab bewährt, ist im Anschluss eine grosstechnische Umsetzung geplant (ca. 100 m³ Extraktionsvolumen). Hinsichtlich einer grosstechnischen Umsetzung sind im Zusammenhang mit dem Betriebsmodus (Batch-Betrieb) und auch mit den grossen Reaktorvolumina mögliche Komplikationen zu erwarten. So könnten sich z. B. gewisse Schadstoffe an spezifischen Orten in der Anlage anreichern [59] (insbesondere in Fest-Flüssig-Trennung). Zudem können auch Probleme bei der Kreislaufführung des CO₂ auftreten (Verluste, Nachlassen Qualität) [23][59][60].



Abbildung 8 *Budenheim Carbonic Acid Process Laboranlage (Extraktionsvolumen 100 l) der Chemischen Fabrik Budenheim KG [23].*

Auf Kläranlagen mit Biogasaufbereitung könnte man sich aber auch vorstellen, immer wieder neues, aus dem Klärgas aufbereitetes CO₂ zu verwenden.

4.3.6 Komplexität

Eine umfassende Einschätzung der Komplexität des Budenheim Carbonic Acid Process ist aufgrund der zurzeit zur Verfügung stehenden Informationen äusserst schwierig und mit grossen Unsicherheiten behaftet. In den bisherigen Publikationen zum Verfahren wurde insbesondere der Prozess des Kohlensäureaufschlusses beschrieben, welcher das eigentliche innovative Element des Budenheim Carbonic Acid Process darstellt. Die restlichen Elemente des Verfahrens wie z. B. die Fällung des P-Rezyklats wurden in bisherigen Publikationen kaum thematisiert. Entsprechend gibt es heute noch viele Unklarheiten. Im Vergleich mit Kristallisations- und Fällungsverfahren ist die Komplexität deutlich grösser, da zum Fällungsverfahren für die Gewinnung des P-Rezyklats zusätzlich der Verfahrensschritt der Kohlensäureextraktion hinzu kommt. Diese ist im Vergleich zu anderen Säureaufschlussverfahren komplexer, da sowohl die P-Extraktion als auch die anschliessende Fest-Flüssig-Trennung unter 10 bar Druck erfolgen. Die Komplexität des Verfahrens wird deshalb insgesamt als mittel beurteilt. Hinsichtlich der grosstechnischen Umsetzung muss prinzipiell davon ausgegangen werden, dass sich die Komplexität des Verfahrens zwecks Behebung von auftauchenden betrieblichen Problemen tendenziell erhöhen wird.

4.3.7 Platzbedarf

Zum Platzbedarf des Budenheim Carbonic Acid Process können heute noch keine Angaben gemacht werden. Für den Platzbedarf entscheidende Faktoren, wie z.B. die Anzahl der Strassen (Batch-Verfahren), aber auch die konkreten involvierten Verfahrensschritte sind nicht oder nur teilweise bekannt (wie z. B. die Abtrennung des CaP). Im Vergleich zum Stuttgarter Verfahren wird wesentlich weniger Platz für die Lagerung von Chemikalien benötigt, was sich positiv auf den Platzbedarf auswirkt. Ob der Platzbedarf im Vergleich insgesamt grösser oder geringer ist, kann aufgrund der vorliegenden Informationen jedoch nicht beurteilt werden.

4.4 HTC-Verfahren

Vorwort

In den letzten Jahren haben zahlreiche Unternehmen die Produktion von HTC-Kohle aus verschiedensten Biomassen (so auch Klärschlamm) weiter entwickelt. Die Phosphorrückgewinnung aus HTC-Kohle wurde im Herbst 2014 durch die Firma AVA-CO2 vorgestellt (AVA cleanphos). Deshalb beziehen wir uns in den folgenden Angaben jeweils auf das Verfahren der AVA-CO2. Aufgrund eines eingereichten Patents ist derzeit unklar, inwieweit die anderen Produzenten der HTC-Kohle überhaupt Phosphor aus ihrer Kohle herausnehmen können, ohne das potenzielle Patent der AVA-CO2 zu tangieren.

**Kurzbeschreibung
Verfahren**

Im hydrothermalen Karbonisierungsverfahren der Firma AVA-CO₂ wird entwässertes Klärschlamm in einem Batch-Prozess unter Druck (ca. 22 bar) und erhöhter Temperatur (ca. 220 °C) zu HTC-Kohle umgewandelt. Der Nähr- und Kohlenstoffgehalt in der dabei entstehenden Flüssigphase² wird dabei mittels Nanofiltration vom Prozesswasser abgeschieden und dem HTC-Prozess erneut zugeführt. Dadurch wird neben einer besseren Kohlenstoffeffizienz auch erreicht, dass praktisch 100 % des Phosphors im Klärschlamm auch in der HTC-Kohle endet. Anschliessend folgt der eigentliche P-Rückgewinnungsprozess ("AVA cleanphos") mittels saurem Leaching (ca. pH 1.5). Anschliessend kann als Option eine Nanofiltration zur Produktion von Phosphorsäure eingesetzt werden. Der P-Rückgewinnungsgrad beträgt je nach P-Eliminationsrate in der Kläranlage rund 70 bis 75 % gemessen an der P-Fracht im Kläranlagenzulauf. Das Filtrat wird anschliessend für den Abtransport der Phosphorsäure mittels Umkehrosmose oder Verdampfung aufkonzentriert. Neben der Nanofiltration besteht auch die Option MAP herzustellen oder die P-Rückgewinnung mittels Elektrolyse. Je nach Situation kann das eine oder andere Verfahren vorteilhafter sein.

Die HTC-Kohle wird für das Acid Leaching auf ca. TS 45 % vorentwässert. Nach dem Acid Leaching wird die HTC-Kohle mechanisch mit Hilfe von Membranfilterpressen auf 70 bis 75 % TS entwässert. Anschliessend erfolgt nach Bedarf die Trocknung der Kohle (>90 % TS). Diese kann in einem Steigrohr Trockner erfolgen, welcher mit der Abwärme des HTC-Prozesses betrieben werden kann. Der Heizwert der HTC-Kohle ist im Vergleich zum getrockneten Klärschlamm wesentlich erhöht und erreicht Werte von gegen 16 MJ/kg. Der Prozess erlaubt prinzipiell auch die nachgelagerte Stickstoffrückgewinnung mittels Strippung und die Wiederverwertung der Metallsalze zur P-Elimination. Ein Verfahrensschema, welches auf Basis von [35] und [65] erstellt wurde, ist im Anhang D abgebildet.

Quellen

Als Grundlage für die Evaluation dienen die folgenden Quellen: [62][63][64][65][66][67]

4.4.1 Rückgewinnungsgrad

Mit dem HTC-Verfahren von AVA-CO₂ und der anschliessenden P-Rückgewinnung mittels AVA cleanphos kann, gemessen an der P-Fracht im Kläranlagenzulauf, knapp drei Viertel des Phosphors zurückgewonnen werden. Dieser Wert wurde bisher jedoch nicht mit einer halb- oder grosstechnischen Anlage belegt, sondern ergibt sich aus den im Labormassstab erreichten P-

² Bei einer chemische P-Elimination mittels Aluminium oder Eisensalzen in der Kläranlage geht der Phosphor in der HTC zu etwa 99 % in die feste Phase (HTC-Kohle) über. Bei einer rein biologischen Fällung würde durch eine integrierte Nanofiltration, welche dem Prozesswasser-Recycling zur Erhöhung der Kohlenstoffbilanz dient, der Phosphor in der Flüssigphase vom Permeat abgeschieden und dem HTC-Prozess mit dem Retentat erneut zugeführt. Allerdings wurden bis jetzt noch keine Versuche mit 100 % biologisch gefälltem Klärschlamm durchgeführt.

Effizienzen einzelner Prozessschritte. Grundsätzlich gelangt mit dem entwässerten Klärschlamm rund 90 % der Zulaufmenge in die hydrothermale Karbonisierung. Während der hydrothermalen Karbonisierung geht kaum Phosphor verloren: Im Prozesswasser befindlicher Phosphor (im Falle P-Elimination mittels BioP) wird mittels Nanofiltration abgetrennt und erneut dem Beschickungsstapel für das HTC-Verfahren zugeführt. Schliesslich finden sich 99 % des Phosphors aus dem Klärschlamm in der HTC-Kohle wieder. Beim anschliessenden Säureaufschluss der HTC-Kohle (pH 1.5) kann über 90 % des in der HTC-Kohle enthaltenen Phosphors in Lösung gebracht werden. Mittels einer weiteren Nanofiltration wird ca. 90 % des in der Flüssigphase enthaltenen Phosphors abgetrennt und zu rund fünfprozentiger Phosphorsäure aufkonzentriert. Insgesamt beträgt der theoretische Rückgewinnungsgrad 70 bis 75 %. [35][65]

4.4.2 Rückgewinnungskosten

Bisher sind über die Rückgewinnungskosten im HTC-Verfahren von AVA-CO₂ keine quantitativen Informationen verfügbar. Gemäss persönlicher Auskunft von Thomas Kläusli (CMO AVA-CO₂) [65] ist ein wirtschaftlicher Betrieb des Verfahrens ab einer Auslegung für 40'000 Tonnen entwässerten Klärschlamm (25 % TS) pro Jahr vermutlich möglich. Konkrete Angaben zur Wirtschaftlichkeit werden zurzeit noch nicht kommuniziert, da AVA-CO₂ vorhandene Daten vorrangig einer unabhängigen Überprüfung unterziehen lassen will. Dieser Prozess ist gemäss Auskunft Thomas Kläusli zurzeit am Laufen. Entsprechend kann die Wirtschaftlichkeit nur qualitativ bewertet werden.

Finanziell ist das Verfahren insbesondere auch deshalb interessant, da es im Vergleich zur konventionellen Schlamm-trocknung die Einsparung von je ca. 60 % der benötigten Wärmeenergie und Elektrizität erlaubt [64]. Dadurch könnten sich, unabhängig von der P-Rückgewinnung, die Schlamm-entsorgungskosten deutlich verringern. Zudem ist der Brennwert von HTC-Kohle im Vergleich zu getrocknetem Klärschlamm erhöht und kann in Kombination mit AVA Cleanphos auf braunkohleähnliche Werte erhöht werden, was hinsichtlich Verhandlungen mit potenziellen Abnehmern der HTC-Kohle ein wesentlicher Vorteil bedeutet. Das Verfahren erlaubt also prinzipiell wesentliche betriebliche Einsparungen bei der Klärschlamm-entsorgung, welche für einen ARA-Betreiber einen grossen Kostenfaktor darstellt [64]. Die Entsorgungskosten der HTC-Kohle können heute nur schwer abgeschätzt werden. Es ist jedoch durchaus denkbar, dass die Kohle ohne oder nur mit geringer Kostenfolge für die ARA z. B. in der Zementindustrie als alternativer Brenn- und Rohstoff (AFR) Verwendung findet.

Bemerkenswert ist, dass die für das saure Leaching (pH 1.5) benötigte Menge Schwefelsäure mit 3 bis 4.5 Liter pro kg P nur etwa halb so gross ist wie beim sauren Leaching im Stuttgarter Verfahren (pH 4.5), obwohl in einem deutlich saureren Milieu gearbeitet wird. Die Rücklöserate ist mit 90 % fast doppelt so hoch. Dies liegt gemäss AVA-CO₂ einerseits am geringeren

Volumenstrom, andererseits aber auch an der Art der Einbindung des Phosphors in der Kohle. Im Gegensatz zum Klärschlamm ist der Phosphor in der HTC-Kohle nicht in der Schlammatrix eingebaut, sondern liegt in Form von kleinen mineralischen Partikeln vor, welche eher lose mit der Kohle assoziiert sind (Abbildung 9). Die Extraktion dieses angelagerten Phosphors ist weit einfacher als die Rücklösung des in den organischen und anorganischen Strukturen gebundenen Phosphors. Im Vergleich zum Stuttgarter Verfahren ist also mit halb so viel Säure eine deutlich weitergehende Schließung des P-Kreislaufs möglich. [65]

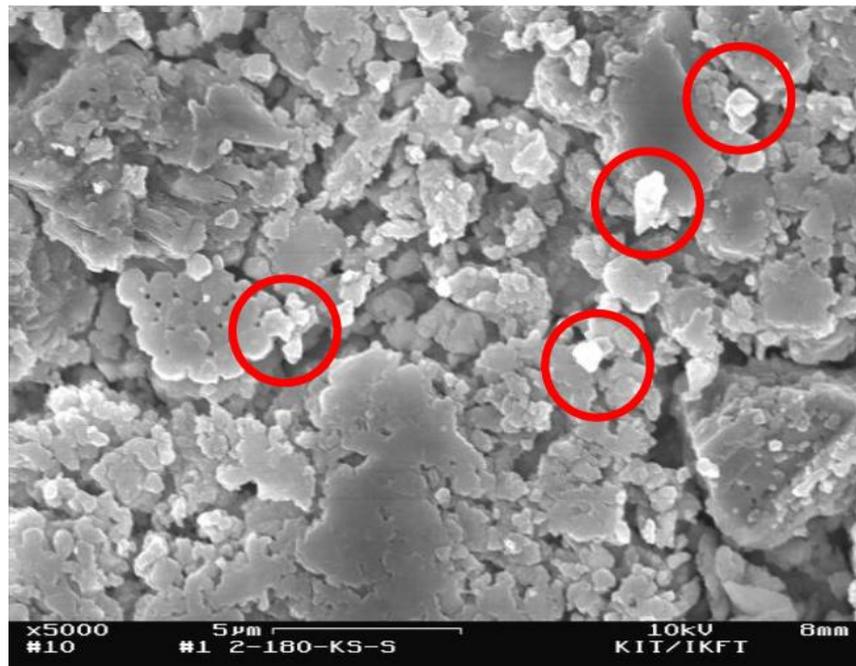


Abbildung 9 Illustration Phosphormineralien in HTC-Kohle [62]

Zudem müssen Metallionen vermutlich nicht komplexiert werden, da sie im Rahmen der Nanofiltration von der Phosphorsäure getrennt werden. Dies ergibt im Vergleich zum Stuttgarter Verfahren signifikante Ersparnisse im Bereich Chemikalieneinsatz (kein Komplexbildner in Form Zitronensäure notwendig). [35]

Das Verfahren erlaubt also grundsätzlich eine kostengünstiger Schlamm-trocknung und eine vergleichsweise effiziente P-Rücklösung mit Säure. Inwieweit sich diese Vorteile auch in vorteilhaften Rückgewinnungskosten niederschlagen, wird man erst aufgrund von Erfahrungen mit grosstechnischen Umsetzungen wirklich beurteilen können. Hierbei ist speziell zu berücksichtigen, dass insbesondere im Bereich der Nanofiltration mit diesem Prozessstrom wenig bis keine Betriebserfahrungen vorliegen, was die gesamten Verfahrenskosten entscheidend beeinträchtigen könnte. Als Alternative steht auch die Herstellung von MAP zur Verfügung. Ein Verfahren welches bereits heute in der Industrie eingesetzt wird.

4.4.3 Umweltbelastung

Chemikalieneinsatz

Während für die hydrothermale Karbonisierung relativ geringe Mengen chemischer Betriebsmittel benötigt werden (Säure zur pH-Anpassung) [64], erfolgt die P-Rücklösung unter Einsatz bedeutender Mengen konzentrierter Schwefelsäure (96 bis 98 %) (ca. 3 bis 4.5 Liter pro kg P) [65]. Wenn als Produkt Phosphorsäure produziert wird, ist für die Produktion des P-Rezyklats keine Zugabe von Fällmitteln (z.B. Magnesiumoxid) notwendig. Auch kann vermutlich auf die Zugabe eines Komplexbildungsmittels (analog der Zitronensäure beim Stuttgarter Verfahren) verzichtet werden, da Phosphat mittels Nanofiltration von Metallkationen getrennt wird. Zudem erlaubt das Verfahren grundsätzlich auch die Rückgewinnung von Fällmitteln durch die Nanofiltration. Dieser Prozessschritt ist bis heute noch nicht erprobt. Insgesamt ist der Chemikalienverbrauch im Vergleich zum Stuttgarter Verfahren deutlich geringer, da neben der Schwefelsäure nur geringe Mengen weiterer Betriebsmittel benötigt werden.

Energieaufwand

Im HTC-Verfahren von AVA-CO₂ wird neben der Elektrizität für Steuer- und Regeltechnik auch ein gewisser Wärmeinput für die hydrothermale Karbonisierung fällig. Obwohl der Prozess prinzipiell exotherm ist (d. h. es wird Energie freigesetzt), muss für den Prozess Wärme in Form von Sattdampf investiert werden. Für den HTC-Prozess alleine beträgt der Stromverbrauch pro Tonne entwässertem Klärschlamm (21.3 % TS) 18 kWh und der Wärmeverbrauch 160 kWh [64]. Hierbei ist jedoch eine Entwässerung / Trocknung der HTC-Kohle auf ein TS-Gehalt von rund 70 % inbegriffen. Quantitative Angaben zum Energieverbrauch der P-Rückgewinnung und der gesamten Prozesskette sind heute noch nicht verfügbar. Im Vergleich mit anderen Säureaufschlussverfahren ist aufgrund der involvierten Temperaturen und Drücken tendenziell mit einem höheren Strombedarf zu rechnen.

Zus. Abfälle

Gemäss den zur Verfügung stehenden Informationen werden im Verfahren nur wenige zusätzliche Abfälle produziert. Der Grossteil der Schwermetalle verbleibt zusammen mit dem überwiegenden Teil der organischen Substanz in der HTC-Kohle. Diese kann im Zementwerk sowohl energetisch als auch stofflich vollständig genutzt werden. Das mittels Nanofiltration des Prozesswassers aus der HTC produzierte Abwasser beinhaltet leicht abbaubaren CSB. Bei einer nicht überlasteten Anlage kann dieser im Prinzip in den Zulauf der Kläranlage zurückgeführt werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der DOC im Ablauf zumindest leicht erhöht wird. Der Rückstand der zweiten Nanofiltration, wo die Phosphorsäure aufkonzentriert wird, enthält insbesondere Sulfat aus der Schwefelsäureextraktion sowie Eisen oder Aluminium aus der P-Elimination der ARA. Wie nach der P-Abtrennung mit dem fällmittelreichen Abwasser verfahren wird, ist heute noch nicht bekannt und hängt wohl auch mit der Zusammensetzung des jeweiligen Abwassers zusammen. Durch die Verkohlung und die Entfernung eines grossen Teils des Phosphors verringert sich die zu entsorgende Menge Reststoff deutlich [35].

4.4.4 Produktqualität

Pflanzen- verfügbarkeit

Die produzierte Phosphorsäure kann, nach erfolgter Aufkonzentrierung zur benötigten Konzentration, je nach Reinheitsgrad sowohl in der Düngemittelindustrie als auch in anderen Industrien (z.B. Reinigungsmittel) verwertet werden. Die bestehenden Verfahren der Düngemittelindustrie müssen dafür nicht umgestellt werden. Die Phosphorsäure ist polyvalent einsetzbar, auch wenn sie nicht direkt als Dünger eingesetzt werden kann. Die Phosphorsäure ist ein Grundstoff der Produktion von sehr gut pflanzenverfügbarem Triplesuperphosphat, welches durch die Reaktion von CaP mit Phosphorsäure produziert wird [66].

AVA-CO2 zeigt sich hinsichtlich des zu produzierenden P-Rezyklats flexibel, alternativ wäre z.B. auch eine Fällung von MAP möglich. AVA-CO2 favorisiert heute jedoch die Lösung "Nanofiltration und Phosphorsäure", da sie bisher sehr gute Erfahrungen mit Nanofiltration gemacht haben und Phosphorsäure einen höheren Wert und flexiblere Verwendungszwecke als z.B. Struvit aufweist [35].

Schadstoffbelastung

Zur Schadstoffbelastung des P-Rezyklats aus dem HTC-Verfahren von AVA-CO2 sind heute noch kaum Angaben vorhanden. Die HTC-Kohle besitzt eine hohe Affinität für Schwermetalle. So gehen im Rahmen der P-Extraktion lediglich 10 % der in der HTC-Kohle enthaltenen Schwermetalle in Lösung, der Rest verbleibt in der Festphase, das heisst in der Kohle [65]. Für die anschliessende Nanofiltration der Flüssigphase steht deshalb nur rund 10 % der gesamten Schwermetallfracht zur Verfügung. Diese Schwermetalle werden ausserdem im Prozess der Nanofiltration grundsätzlich von der Phosphorsäure abgetrennt. Wie gross die effektiv gemessenen Schwermetallkonzentrationen in der Phosphorsäure sind, wurde bisher nicht kommuniziert. Da die Phosphorsäure mittels Nanofiltration separiert wird, ist grundsätzlich nicht damit zu rechnen, dass die Phosphorsäure mit grösseren Mengen organischen Spurenstoffen verunreinigt ist.

4.4.5 Entwicklungsstand

Während das HTC-Verfahren zur Verkohlung von Biomasse in den letzten Jahren bereits im halbtechnischen (Karlsruhe, Deutschlands; kein Dauerbetrieb, Anlage nur zur Produktion von HTC-Kohle für Forschungszwecke) Massstab umgesetzt wurde [67], sind die Erfahrungen mit der neu entwickelten P-Rückgewinnung noch auf den Labormassstab beschränkt [35]. Folglich wurde auch die gesamte Verfahrenskette bisher noch nie umgesetzt, insbesondere das saure Leaching hat sich jedoch zumindest unter Laborbedingungen bewährt. AVA-CO2 hat das Verfahren im Sommer 2014 zum Patent angemeldet und im Anschluss darauf mit einer Kommunikationsoffensive begonnen. Zurzeit sind gemäss eigenen Angaben von AVA-CO2 insgesamt 5 HTC-Pilotprojekte im In- und Ausland in der Pipeline. Bei allen spielt AVA cleanphos eine wichtige Rolle [35].

4.4.6 Komplexität

Das HTC-Verfahren von AVA-CO₂ ist komplex. Alleine der HTC-Prozess weist bereits eine relativ grosse Komplexität auf (Batch-Betrieb, hohe Drücke und Temperaturen, Wärmemanagement, Nanofiltration des Prozesswassers), was insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Verfahren noch nie grosstechnisch umgesetzt wurde, den sicheren und effizienten Umgang mit dem Verfahren erschwert und damit zur Komplexität beiträgt. Desweiteren kommen zusätzlich zum HTC-Verfahren die Verfahrensstufen zur Schwefelsäureextraktion von Phosphor, die Nanofiltration, die Aufkonzentrierung der Phosphorsäure, die Rückgewinnung der Metallsulfate sowie Entwässerung und Nachtrocknung der P-abgereicherten HTC-Kohle hinzu. Insgesamt beinhaltet der Prozess also eine grosse Anzahl an Prozessschritten, welche allesamt auf einander abgestimmt funktionieren müssen.

4.4.7 Platzbedarf

Zum Platzbedarf des HTC-Verfahrens von AVA-CO₂ sind teilweise Angaben verfügbar. So beträgt der Flächenverbrauch für die hydrothermale Karbonisierung von Klärschlamm (ohne P-Rückgewinnung) für eine Anlage mit Kapazität zur Behandlung von 33'800 t entwässertem Klärschlamm³ (21.3 % TS) rund 470 m². Im Vergleich zum sehr platzintensiven HTC-Verfahren (Batch-Betrieb) ist davon auszugehen, dass der Platzbedarf für die P-Rückgewinnung deutlich geringer ist. Mangels konkreter Angaben schätzen wir den zusätzlichen Platzbedarf auf rund 25 % der Fläche für den HTC-Prozess. Umgerechnet auf die Anlagengrösse der ara region bern ag (lineare Skalierung) ergibt sich ein Platzbedarf von ca. 1'100 m². Dabei ist im Vergleich zu anderen Verfahren zu berücksichtigen, dass sich der angegebene Flächenbedarf sowohl auf die P-Rückgewinnung als auch die Schlamm-trocknung im HTC-Verfahren bezieht.

³ Entspricht rund 230'000 EW

5 Schlussfolgerungen

Stuttgarter Verfahren

Das Stuttgarter Verfahren ist unter den 3 vielversprechendsten Verfahren das deutlich am besten Erforschte. Es erlaubt gute Rückgewinnungsgrade, ist aber sehr chemikalienintensiv und weist deshalb hohe Betriebskosten aus. Eine Pilotierung auf der ara region bern ag brächte nur einen limitierten Nutzen, da keine wesentlichen Optimierungspotenziale im Sinne einer grundsätzlichen Weiterentwicklung des Verfahrens bestehen.

Budenheim-Verfahren

Das Budenheim-Verfahren ist vom Entwicklungsstand her noch nicht für eine grosstechnische Pilotierung reif. Die Resultate der Laborversuche sind jedoch in vielerlei Hinsicht (insbesondere Chemikalienverbrauch und Rückgewinnungskosten) im Vergleich zu anderen Säureaufschlussverfahren äusserst vielversprechend. Können die Ergebnisse der Laborversuche im halbtechnischen Pilotversuch ab Sommer 2015 bestätigt werden, drängt sich eine Pilotierung auf der ara region bern ag auf. Nennenswert ist ausserdem die mögliche Synergie bezüglich des benötigten Betriebsmittel CO₂, welches bei der Biogasaufbereitung auf der ara region bern ag anfällt.

HTC-Verfahren

HTC-Verfahren zur energiesparenden Trocknung von Klärschlamm haben das Potenzial, den CO₂-Fussabdruck und die Kosten der Klärschlamm-entsorgung (Entsorgungsweg Zementwerk) deutlich zu senken. Gleichzeitig ist auch eine weitgehende Rückgewinnung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors mit im Vergleich zu konventionellen Säureaufschlussverfahren deutlich geringerem Chemikalieneinsatz (und entsprechend geringeren Kosten) möglich. Eine grosstechnische Pilotierung der hydrothermalen Karbonisierung ist wünschenswert. Idealerweise sollte solch eine Pilotierung da geschehen, wo die ganze Klärschlamm-entsorgungskette neu durchdacht werden muss, was auf der ara region bern ag zurzeit nicht der Fall ist.

Sobald eine Pilotanlage zur hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm realisiert wird, sollte gleichenorts auch die Pilotierung eines passenden P-Rückgewinnungsverfahrens wie AVA cleanphos vorgesehen werden.

Auswahl Bestverfahren

Das Budenheim-Verfahren erfüllt die im vorliegenden Projekt an eine P-Rückgewinnung aus der Nassphase gestellten Anforderungen am besten. Es besitzt einerseits ein grosses Innovations- und Förderpotenzial und vermag andererseits die für das vorliegende Projekt bestehenden Rahmenbedingungen ohne Einschränkungen zu erfüllen. Sowohl das Stuttgarter Verfahren (beschränktes Innovationspotenzial) als auch das HTC-Verfahren (umfangreiche, komplexe und damit teure Pilotanlage notwendig) weisen im Gegensatz dazu entscheidende Defizite auf.

Für die Pilotierung auf der ara region bern ag wird das Budenheim-Verfahren vorgeschlagen. In einem ersten Schritt sollen erste Resultate der halbtechnischen Versuche in Mainz ab Sommer 2015 abgewartet werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Hermann, L. 2009. Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwassereinigung. Eine Bestandesaufnahme. Umwelt-Wissen Nr. 0929. Bundesamt für Umwelt, Bern. 196 S.
- [2] Pinnekamp J, Montag D, Everding, W. 2013. P-Rückgewinnung: Technisch möglich - wirtschaftlich sinnvoll? BMU/UBA Tagung, Bonn. 09.10.2013.
- [3] Seiler, U. 2014. Vergleich von Verfahren zur Phosphatgewinnung aus Abwasser und Klärschlämmen – Technik und Kosten. Energie aus Abfall Band 11, S. 731ff.
- [4] Global TraPs project, 2013. Reprocessing Industry Cluster Europe (RICE) meeting. SCOPE Newsletter 91. CEEP.
- [5] Piekema, P und Giesen A. 1999. Phosphate Recovery by the crystallisation process: Experience and Developments. DHV Water BV.
- [6] Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.: www.ostara.com
- [7] NuReSys. www.nuresys.org
- [8] Moerman, W. 2014. NuReSys Kristallisation von MAP. Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger. 28/29 Januar 2014, Berlin.
- [9] PHOSPAQ™ <http://de.paques.nl/pageid=199/PHOSPAQ%E2%84%A2.html>
- [10] Lebek, M. Lohmar, S. 2013. Nährstoffrückgewinnung in der Lebensmittelverarbeitung - das REPHOS-Verfahren. Remondis Aqua. Präsentation im Rahmen Informationsveranstaltung „Phosphorrückgewinnung – Aktueller Stand von Technologien- Einsatzmöglichkeiten und Kosten“
- [11] Ekobalans. <http://www.ekobalans.se/en/tjanster/reningsverk.html>
- [12] Dockhorn, T. 2007: Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. Zeitschrift Müll und Abfall 08/07: 380–386.
- [13] Nawa, Y. 2009. P-recovery in Japan - the PHOSNIX Process. BALTIC 21 - Phosphorus Recycling and Good Agricultural Management Practice. Berlin.
- [14] CSIR – Council for Scientific and Industrial Research: www.csir.co.za/
- [15] Kabbe, C. 2013. Quantity, Quality and Market aspects of potential P recycling routes in Europe. Wageningen, 06.02.2013.
- [16] Levlin E. Und Hultman, B. 2003. Phosphorus Recovery in Phosphate rich Side-Streams in Wastewater Treatment Plants. Royal Institute of Technology, Sweden.
- [17] Heinzmann B und Lengemann A. Vom Betriebsproblem zum marktfähigen Produkt – Phosphorrückgewinnung in der Kläranlage Wassmannsdorf. 31. Berliner Wasserwerkstatt.
- [18] Hoffmann, E. und Leicht, M. 2014. Ionenaustauscher und Elektrodialyse zur P-Rückgewinnung aus Abwässern PHOSIEDI-Verfahren. Präsentation in Rahmen Workshop Abwasser- Phosphor-Dünger in Berlin am 28. und 29 Januar 2014.
- [19] Schuhmann et al. 2014. P-Rückgewinnung durch Kristallisation an Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen. KTI. Präsentation in Rahmen Workshop Abwasser- Phosphor-Dünger in Berlin am 28. und 29 Januar 2014.

- [20] Petzet, S. and Cornel P. 2012: Prevention of Struvite Scaling in Digesters combined with Phosphorus Removal and Recovery – The FIX-Phos Process. Water Environment Research 84(3) 220-226
- [21] Petruzzelli, D. et al. 2003: A new phosphate-selective sorbent for the Rem Nut® process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant. Water Science & Technology Vol 48 No 1: pp 179–184 © IWA Publishing 2003
- [22] Hellmann, S. et al. 2011. Verbundprojekt RECYPHOS. Recycling von Phosphor – Beitrag zur Nachhaltigkeit in der dezentralen Abwasserbehandlung. Gewässerschutz – Abwasser – Wasser.
- [23] Stössel E. 2013. Budenheim. Budenheim Carbonic Acid Process - An environment friendly process for recovering phosphates from sewage sludge. Braunschweig, 06.11.2013
- [24] Adam, C und Simon F-G. 2010. Phosphorrückgewinnung im Bereich der kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. Sitzung des Fachausschusses Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung. Fichtenau-Neustädtlein, 7/8.10.2010.
- [25] Xie, M., Nghiem, L. D., Price, W. E. & Elimelech, M. (2014). Toward resource recovery from wastewater: phosphorus extraction from digested sludge using hybrid forward osmosis - membrane distillation process. Environmental Science & Technology Letters, 1 (2),191-195.
- [26] Drenkova-Tuhtan A, Mandel K, Paulus A, Meyer C, Hutter F, Gellermann C, SEXTL G, Franzreb M, Steinmetz H. Phosphate recovery from wastewater using engineered superparamagnetic particles modified with layered double hydroxide ion exchangers. Water Res. 2013 Oct 1;47(15):5670-7. doi: 10.1016/j.watres.2013.06.039. Epub 2013 Jul 1.
- [27] Hermanussen, O. Et al. 2012. Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn – Abschlussbericht
- [28] Blöcher C. et al. 2009. Bayer Technology Services GmbH und RWTH Aachen. Gemeinsamer Abschlussbericht des Verbundvorhabens PHOXNAN.
- [29] Ansorg, J. 2013. Möglichkeiten der Phosphor-Rückgewinnung in der Hauptkläranlage Wien.
- [30] Morf, L. und Koch, M. 2009. Baudirektion Kanton Zürich. Synthesebericht für interessierte Fachpersonen. Zürcher Klärschlamm Entsorgung unter besonderer Berücksichtigung der Ressourcenaspekte.
- [31] Pinnekamp et al. 2007. Studie „Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung“
- [32] Scheidig, K. et al. 2013. P-Recycling-Dünger aus der Schmelzvergasung von Klärschlamm und Klärschlammmasche. Korrespondenz Abwasser Nr. 10 2013. 845 – 850.
- [33] TerraNova Ultra. <http://www.terranova-energy.com/ueberuns.php>

- [34] Laufende Forschungsvorhaben D. Montag RWTH Aachen:
www.isa.rwth-aachen.de/mitarbeiter/montag-david
- [35] Kläusli, T und Meyer, M. 2014. Sitzung zur Vorstellung des P-Rückgewinnungsverfahrens in Kombination mit der Trocknung von Klärschlamm im HTC-Prozess von AVA-CO2. Zürich, 01.09.2014.
- [36] Mocker, M. et al. 2005: Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Aschen der Klärschlamm-Mono- und Co-Verbrennung. Paper für das 17. Kasseler Abfallforum, 5.–7.4.2005.
- [37] Römer, W. Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. Korrespondenz Abwasser Nr. 3 2013. 202 – 215.
- [38] Amt für Umwelt Kantons Solothurn, 2007. Wasserbaukonzept, Aufbruch zu neuen Ufern. 12/2007.
- [39] Steinmetz H. und Meyer C.. 2014. Universität Stuttgart. Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung, BAM Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger, 2014.
- [40] Steinmetz, Preyl und Mayer. Universität Stuttgart. Grosstechnische In-situ-Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. Internationales Symposium Re-Water Braunschweig am 21./22.11.2011.
- [41] Petzet, S. und Cornel, P. (2009): Phosphorus removal and recovery from sewage sludge as calcium phosphate by addition of calcium silicate hydrate compounds (CSH). In: Ashley, K., Mavinic, D. und Koch, F. International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, May 10-13, 2009, Vancouver, Canada. S. 301-316, IWA-Publishing, London, New York, ISBN 1843392321.
- [42] SIEVERS, M.; BORMANN, H.; EWERT, W. (2005): Klärschlammhydrolyse (CAMBI) mit anschließender Stickstoffstrippung und basischer Phosphorextraktion. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt.
- [43] Waida C. und Gäth S. 2011. Bewertung verschiedener Behandlungsverfahren von Abwasser und Klärschlamm zur Herstellung von phosphorhaltigen Sekundärrohstoff-Düngern. Gewässerschutz – Abwasser – Wasser.
- [44] Seiler 2014. Vergleich von Verfahren zur Phosphatgewinnung aus Abwasser und Klärschlämmen – Technik und Kosten. Energie aus Abfall Band 11. S. 731-747.
- [45] Stark, K. et al. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. Chemosphere, 2006, Vol.62(5), pp.827-832
- [46] Stendahl K. und Jäferström S. Recycling of sludge with the Aqua Reci process. Water Sci Technol. 2004;49(10):233-40.

- [47] Karlsson I. 2001: Full scale plant recovering iron phosphate from sewage at Helsingborg, Sweden. Kemira Kemi AB, Helsingborg, Sweden. Link: www.kemira.com.
- [48] Petruzzelli D. et al. 2003: A new phosphate-selective sorbent for the Rem Nut® process. Laboratory investigation and field experience at a medium size wastewater treatment plant. Water Science & Technology Vol 48 No 1: pp 179–184 © IWA Publishing 2003.
- [49] World bank commodity prices. 2014. <http://www.indexmundi.com>
- [50] Meyer C. 2014. Universität Stuttgart. Stuttgarter Verfahren. Vortrag vor Mitglieder Trägerschaft vom 26.11.2014 in Bern.
- [51] Steinmetz H. und Meyer C.. 2014. Universität Stuttgart. Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung, BAM Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger, 2014
- [52] Steinmetz, H., Preyl V. und Mayer C.. 2014. Universität Stuttgart. Grosstechnische In-situ-Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. Internationales Symposium Re-Water Braunschweig am 21./22.11.2011.
- [53] AZV Raum Offenburg. 2011. Modellvorhaben grosstechnische Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen als Magnesium Ammonium Phosphat (MAP).
- [54] iat - Ingenieurberatung GMBH und Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft (ISWA) Universität Stuttgart. 2014. Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm – Machbarkeitsstudie.
- [55] Egle, L., Rechberger, H. und Zessner, N.. 2014. Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser. Technische Universität Wien.
- [56] Stössel E. 2014. Budenheim KG. Budenheim Verfahren. Vortrag vor Mitglieder Trägerschaft vom 26.11.2014 in Bern.
- [57] Römer, W. Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. Korrespondenz Abwasser Nr. 3 2013. 202 – 215.
- [58] Stössel E. 2013. Budenheim. Budenheim Carbonic Acid Process - An environment friendly process for recovering phosphates from sewage sludge. Braunschweig, 06.11.2013
- [59] Schnee, R., Wissemborski, R. Stössel, E.. 2013. The Budenheim Carbonic Acid Process – An environment friendly process for recovering phosphates from sewage sludge.
- [60] Stössel, E. 2014. Persönliche Auskunft vom 06.08.2014. Chemische Fabrik Budenheim KG.
- [61] Stössel, E. 2014. Persönliche Auskunft vom 15.10.2014. Chemische Fabrik Budenheim KG.
- [62] Kläusli, T. 2014. AVA-CO2. AVA-Cleanphos. Vortrag vor Mitglieder Trägerschaft vom 26.11.2014 in Bern.

- [63] Kläusli, T und Meyer, M. 2014. Sitzung zur Vorstellung des P-Rückgewinnungsverfahrens in Kombination mit der Trocknung von Klärschlamm im HTC-Prozess von AVA-CO2. Zürich, 01.09.2014.
- [64] Krebs R. Baier U. Deller, A Escala, M. Floris, J. Gerner, G. Hartmann, F. Hölzl, B. Kohler, C. Kühni, M. Stucki, M. Wanner, R. 2013. Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor. Schlussbericht. UTF 387.21.11. IDM 2006.2423.222
- [65] Kläusli, T. 2014. AVA Cleanphos – wirtschaftliche Phosphor-Rückgewinnung mit Hydrothormaler Karbonisierung. I-net Cleantech Technology Event. Basel, 11.09.2014.
- [66] Wikipedia. 2014. "Superphosphate". Zugriff am 02.10.2014.
- [67] AVA-CO2. 2014. Medienmitteilung vom 22.11.2012. HTC-1: Weltweit erste Industrieanlage zur hydrothermalen Carbonisierung nimmt Probetrieb auf

Anhang A

Bewertungsmatrix

Anhang B

Verfahrensschema Stuttgarter Verfahren

Anhang C

Prozessschema Budenheim Carbonic Acid Process

Anhang D

Verfahrensschema HTC-Verfahren von AVA-CO₂