
„Potential und Grenzen der Phosphorrückgewinnung für Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination in Niedersachsen“

Studie

Januar 2016

Leibniz Universität Hannover

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (ISAH)

Welfengarten 1

30167 Hannover

Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	i
Tabellen	iv
Abkürzungsverzeichnis.....	v
1 Veranlassung & Zielstellung	1
2 Verfahren zur Elimination und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser in Niedersachsen (Überblick)	4
2.1 Phosphor-Eliminationsverfahren und phosphorhaltige Stoffströme in kommunalen Kläranlagen.....	4
2.1.1 Chemische Phosphorelimination	5
2.1.2 Vermehrte Biologische Phosphorelimination (Bio-P)	6
2.1.3 Vergleich von chemischer und biologischer P-Elimination	7
2.2 Phosphorfrachten und -eliminationsverfahren auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen	8
2.3 Stand und Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase für Anlagen mit Bio-P	12
2.3.1 Rechtliche Rahmenbedingungen.....	12
2.3.2 Verfahrensüberblick	13
2.4 Verfahrensumsetzungen in Niedersachsen	19
2.5 Klärschlamm Entsorgung in Niedersachsen	21
3 Auswertung der großtechnischen Pilotumsetzung der CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim.....	25
3.1 Die Kläranlage Hildesheim	25
3.2 Das FIX-Phos Verfahren	34
3.3 Großtechnischer Einsatz der CSH-Dosierung auf der KA Hildesheim	39
3.3.1 Eingesetztes Material und Versuche zur Korngröße.....	40
3.3.2 Einbindung des Verfahrens (in die Gesamtkläranlage) und Ort der Dosierung.....	42
3.3.3 Dosiermengen und –häufigkeit von CSH.....	43
3.3.4 Betriebserfahrungen im Probebetrieb	46
3.3.5 Kostenfaktoren der CSH-Dosierung	49
3.4 Zusammenfassende Bewertung der CSH-Dosierung	53
3.5 Verfahrensweiterentwicklung / Optimierung	58

4	Bewertung der Übertragbarkeit und des Phosphor- Rückgewinnungspotentials der CSH-Dosierung für kommunale Kläranlagen mit Bio-P in Niedersachsen	63
4.1	Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen mit Bio-P in Niedersachsen	63
4.1.1	Verfahrensvarianten	63
4.1.2	Verfahrenstechnische Einbindung	65
4.2	Einfluss durch und auf die Klärschlammverwertungspfade	67
4.3	Rückgewinnungsquoten	71
4.4	Fazit und Empfehlung geeigneter Umsetzungsszenarien	72
5	Zusammenfassung	75
6	Literatur	79
7	Anlagen	82

Abbildungen

Abbildung 1:	Verfahrenstechnische Einbindung der chemischen und biologischen P-Elimination aus dem Abwasser	4
Abbildung 2:	Phosphorbilanz ohne gezielte Maßnahmen zur P-Elimination [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011].....	5
Abbildung 3:	Phosphorbilanz mit gezielten Maßnahmen zur P-Elimination (chemisch und/oder biologisch) [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]	5
Abbildung 4:	Biologische Phosphorelimination durch den Wechsel von aeroben und anaeroben Bedingungen (nach Bischofsberger, 2005).	6
Abbildung 5:	Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen ab 2.000 EW in Niedersachsen [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]	9
Abbildung 6:	Entwicklung der Phosphorelimination in Niedersachsen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2013]	10
Abbildung 7:	Anteil der P-Eliminationsverfahren auf niedersächsischen Kläranlagen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]	11
Abbildung 8:	Einfache Darstellung des P-Kreislaufes und der Möglichkeiten, den Phosphor wiederzuverwerten bzw. rückzugewinnen [modifiziert nach Kabbe, 2014]	14
Abbildung 9:	Die P-Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen Phase setzen i.d.R. im Schlammwasser (Punkt (2)) an [DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013]	16
Abbildung 10:	Verfahrensschema des Gifhorner-Verfahrens, welches zur Entfernung bzw. Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus dem gefaulten Klärschlamm zum Einsatz kommt [Planungsgemeinschaft PFI Hannover et al., 2012].....	20
Abbildung 11:	Darstellung möglicher Ausgangsmaterialien, der notwendigen Prozessparameter sowie der generierten Endprodukte mithilfe der hydrothermalen Carbonisierung [Universität Oldenburg, 2014]	21
Abbildung 12:	Prozentuale Verteilung der in Niedersachsen anfallenden Klärschlammmenge in Abhängigkeit der Kläranlagen Größenklasse [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]	23

Abbildung 13:	Anteil des wiederverwerteten (grün) bzw. nicht genutzten (rot) , Phosphors als P_2O_5 entsprechend des jeweiligen Klärschlammverwertungsweges [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014].....	24
Abbildung 14:	Maßnahmen zur Reduzierung der P-Rückbelastung und unerwünschter Ablagerungen auf der Kläranlage Hildesheim	26
Abbildung 15:	Phosphorfraktionierung und –bindungsformen im Längsschnitt der Abwasserreinigung am Beispiel der Kläranlage Hildesheim [verändert nach Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]	28
Abbildung 16:	P-Bilanzierung der KA Hildesheim unter Angabe der (prozentualen) Frachten [verändert nach Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]	28
Abbildung 17:	Konzept zur Integration einer gezielten MAP-Fällung im Vorfeld der Faulung [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]	31
Abbildung 18:	Fließschema der halbtechnischen Versuchsanlage auf der KA Hildesheim zur P-Rücklösung und anschließenden MAP-Fällung [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011].....	32
Abbildung 19:	Charakterisierung der eingesetzten Schlammströme (Rücklaufschlamm und Flotatschlamm) über den P-Gehalt [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011].....	33
Abbildung 20:	Verlauf der P-Konzentration und relativen Rücklösung im Rücklösebecken von Straße 2 [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011].....	33
Abbildung 21:	Schematische Darstellung des FIX-Phos Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Klärschlamm während der anaeroben Schlammstabilisierung [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]	35
Abbildung 22:	Erste kontinuierliche Versuchsreihe, mit unterschiedlicher Zugabe von CSH zum ÜSS hinsichtlich Korngröße (1,5 mm und 3 mm) und Konzentration [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]	36
Abbildung 23:	Zweite kontinuierliche Versuchsreihe zur Ermittlung des Einflusses von CSH-Körnergröße und –konzentration, Verweilzeit und Bio-P ÜSS mit/ohne Primärschlammzumischung [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011].....	37

Abbildung 24:	Aufnahme der auf der Kläranlage Hildesheim verwendeten CSH-Partikel, mit dem Produktnamen PORYLIT® 0 – 0,7 mm.....	41
Abbildung 25:	Darstellung der Einbindung des FIX-Phos Verfahrens auf der Kläranlage Hildesheim [Voss et al., 2015].....	42
Abbildung 26:	Die CSH-Partikel werden als sogenannte Bigbags (\cong 700 kg CSH/Sack) mithilfe einer Schneckenpumpe in den Schlamm eingemischt.....	43
Abbildung 27:	Verlauf der P_{ges} -Konzentration der filtrierten Probe am Ablauf der Faulung.....	44
Abbildung 28:	Abhängigkeit der P_{ges} -Konzentration am Ablauf der Faulung von der entsprechenden Dosiermenge an PORYLIT®	45
Abbildung 29:	Unerwünschte Ablagerungen von MAP in Rohrleitungen und Aggregaten auf der Kläranlage Hildesheim	48
Abbildung 30:	Darstellung gängiger Desintegrationsverfahren zur Behandlung von Klärschlamm [ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6, 2003].....	59
Abbildung 31:	Verfahrensprinzip des P-Roc Verfahrens zur Rückgewinnung des im Abwasser enthaltenen Phosphors als Calciumphosphat [Ehbrecht et al., 2012]	61
Abbildung 32:	Möglichkeiten für eine (optimierte) Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen im Kontext einer landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung.....	64
Abbildung 33:	Möglichkeiten für eine (optimierte) Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen durch anaerobe Vorbehandlung des reinen ÜSS, Zugabe von versäuertem PS-Überstand und vorgelagerte Abtrennung der Calciumphosphate	65
Abbildung 34:	Einfluss der CSH-Dosierung im Hinblick auf die möglichen Verwertungspfade. Grüner Kasten (+): positive Auswirkung, roter Kasten (-): negative Auswirkungen	68
Abbildung 35:	Bedingungen und Maßnahmen, die für eine Implementierung der CSH-Dosierung im Kontext einer Phosphorrückgewinnung berücksichtigt werden müssen	74

Tabellen

Tabelle 1:	Anzahl und Gesamtkapazität kommunaler Kläranlagen in Niedersachsen [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]	9
Tabelle 2:	Reduzierung der P-Fracht (P_{ges}) in niedersächsischen Kläranlagen nach Einzugsgebiet [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]	11
Tabelle 3:	P-Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen Phase, sortiert nach Verfahrensart	15
Tabelle 4:	Darstellung verschiedener Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus der flüssigen bzw. wässrigen Phase. Blau: Verfahrensname/-entwickler; Rot: Umsetzung/Einbindung; Grün: P-Rückgewinnung	18
Tabelle 5:	Mengen an Klärschlamm und an P_2O_5 für das Jahr 2012 in Niedersachsen [Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 2014]	22
Tabelle 6:	Überblick der Verwertungswege und -mengen des Klärschlammes in Niedersachsen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]	23
Tabelle 7:	Anwendungsbereiche und -grenzen der MAP-Fällung [Spering und Beier, 2007]	31
Tabelle 8:	Zusammensetzung des CSH-Produktes im Hinblick auf Nährstoff- und Schwermetallgehalt [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]	38
Tabelle 9:	P-Bilanz der Gesamtkläranlage Hildesheim und Berechnung der durch CSH-Zugabe eliminierten Menge an Phosphor für den Zeitraum 2012 und 2013	46
Tabelle 10:	Betriebskosten der CSH-Dosierung in 2013 auf der Kläranlage Hildesheim [Angaben SEHi, Hr. Schmitz]	51
Tabelle 11:	Investitions- und Kapitalkosten (Nettoangaben) für das FIX-Phos Verfahren aus dem Projekt PhoBe [Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 2011]	52
Tabelle 12:	Betriebskosten (Nettoangaben) für das FIX-Phos Verfahren aus dem Projekt PhoBe [Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 2011]	52
Tabelle 13:	Bewertung des großtechnischen Versuchs zur CSH-Dosierung auf der KA Hildesheim hinsichtlich verschiedener Bewertungskriterien	56

Abkürzungsverzeichnis

AbwV	Abwasserverordnung
Al	Aluminium
Bio-P	Biologische Phosphatelimination
BMEL	Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
C	Kohlenstoff
Ca / CaP	Calcium / Calciumphosphat
Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	(Hydroxyl-)Apatit
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSH	Calciumsilikathydrat
DüMV	Düngemittelverordnung
DüV	Düngeverordnung
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen
EW	Einwohnerwert(e)
Fe / FePO ₄ / FeCl ₃	Eisen / Eisenphosphat / Eisenchlorid
FIBC	engl.: <i>flexible intermediate bulk container</i>
Gew.-%	Gewichtsprozent
GK	Größenklasse
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
HRT	engl.: <i>hydraulic retention time</i>
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
KA	Kläranlage
K _L	Löslichkeitsprodukt
Mg / MAP	Magnesium / Magnesiumammoniumphosphat
MgCl ₂ / CaCl ₂	Magnesium- / Calciumchlorid
MgO	Magnesiumoxid
N / N _{ges}	Stickstoff / Gesamtstickstoffkonzentration
NaOH	Natriumhydroxid, Natronlauge
NED	Nacheindicker
O ₂	Sauerstoff
P / P _{ges}	Phosphor / Gesamtphosphorkonzentration
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
PAO	engl.: <i>polyphosphate-accumulating organism's</i>
PS	Primärschlamm
SEHi	Stadtentwässerung Hildesheim
SiO ₂	Siliziumdioxid
UBA	Umweltbundesamt
UMK	Umweltministerkonferenz
ÜSS	Überschussschlamm

1 Veranlassung & Zielstellung

Die Thematik „Phosphorrückgewinnung aus Rest- und Abfallstoffen“ war und ist Gegenstand politischer Vorgaben und Maßnahmen, sowohl auf europäischer Ebene als auch auf Bundesebene. Als ein besonders geeigneter Stoffstrom für eine Rückgewinnung von Phosphor kann das Abwasser (und die damit einhergehenden Teilströme) angesehen werden, da in diesem eine signifikante Phosphorfracht enthalten ist. Diese in der Mehrzahl als (gelöste) Phosphate vorliegende Fracht muss im Rahmen der Abwasserreinigung in die feste Phase (sog. Klärschlamm) überführt werden. Dies kann entweder durch eine Inkorporation in die Biomasse (Bio-P) erfolgen und/oder durch chemische Ausfällung als Metallphosphate (in der Regel Eisen oder Aluminium). Kalkfällungen kommen aus betrieblichen Gründen bisher in der Regel nicht zum Einsatz. Erfolgt keine landwirtschaftliche Verwertung der Schlämme, ist die im Rahmen der Abwasserreinigung im Schlamm gebundene P-Fracht dem (Phosphor-) Kreislauf entrissen.

Ein zukünftiges Ziel für Niedersachsen bezüglich der Verwendung und Verwertung von Phosphor wird es sein, den Kreislauf auch bei einem möglichen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung weiterhin weitestgehend zu schließen und geeignete Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors zu identifizieren und praxisorientierte (Rückgewinnungs-) Konzepte zu entwickeln. Die Studie ist in diesem Kontext als unterstützende Daten- und Verfahrenszusammenstellung einzuordnen mit folgenden detaillierten Arbeitsinhalten (auf Basis des Angebots vom ISAH 14.04.2014 und abgeschlossenen Vergabevertrages im Mai 2014):

Pos. 1: Überblick zu Phosphorelimination und -rückgewinnung in Niedersachsen

- Zusammenstellung von Anlagen mit biologischer Phosphorelimination und Anlagen mit Phosphor-Fällung (**Kap. 2.1, Kap. 2.2**) und Überblick über den aktuellen Stand der Phosphorrückgewinnung in Niedersachsen (**Kap. 2.4**)
- Vergleich von Fällung und Bio-P hinsichtlich Schlammmenge, Entsorgungskosten, Betriebsstabilität (**Kap. 2.1, Kap.2.5**)
- Zusammenstellung von relevanten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase in Form von Steckbriefen (stichwortartig: Name des Verfahrens, Methode, Wirkungsgrad, Besonderheiten, Gruppierung ähnlicher Verfahren zu Verfahrensgruppen) (**Kap. 2.3**)

Pos. 2: Auswertung der Ergebnisse des großtechnischen Versuchs zur CSH-Dosierung

- Beschreibung des FIX-Phos-Verfahrens und Zusammenfassung der Ergebnisse der IWAR-Laborversuche (**Kap. 3.2**)
- Auswertung der in der Vergangenheit durchgeführten Versuche (2011-2014) auf der Kläranlage Hildesheim: (**Kap. 3.3**)
 - o Beschreibung des eingesetzten Materials (Schadstoffe, Nährstoffe)

- Beschreibung der Einbindung des Verfahrens in die Gesamtkläranlage (Dosiermengen, Dosierhäufigkeit, Ort der Dosierung)
- Zusammenstellung der Erfahrungen des Probetriebs hinsichtlich Einfluss auf andere Aggregate, Auswirkungen auf den Anlagenbetrieb, Möglichkeiten zur Abtrennung, notwendige Randbedingungen und Optimierungspotenziale
- Ermittlung von spezifischen Dosiermengen (bezogen auf eliminierte Phosphorfracht) sowie Wirkungsgraden zur Phosphorelimination und -rückgewinnung
- Zusammenstellung von Kostenfaktoren (Materialkosten, Betriebskosten, Investitionen)
- Bewertung der CSH-Dosierung hinsichtlich Wirkungsgrad, Aufwand, Chemikalieneinsatz **(Kap. 3.4)**
- Entwicklung eines optimierten Verfahrenskonzeptes bzgl. Anlagengestaltung und Prozessablauf der CSH-Dosierung unter Berücksichtigung verschiedener Pfade zur P-Rückgewinnung (landwirtschaftliche Klärschlammnutzung, Abtrennung des angereicherten Materials aus dem Schlamm mit spezifischer Verwertung) **(Kap. 3.5)**

Pos. 3: Bewertung der Übertragbarkeit und des Rückgewinnungspotentials der CSH-Dosierung für kommunale Kläranlagen in Niedersachsen

- Zusammenstellung erforderlicher verfahrenstechnischer Anpassungen zur Umstellung kommunaler Kläranlagen von P-Fällung auf biologische P-Elimination als Voraussetzung für den Einsatz von CSH in der Faulung **(Kap. 4.1)**
- Beschreibung verfahrenstechnischer Möglichkeiten zur Integration einer Phosphorrückgewinnung mittels CSH-Dosierung auf anderen kommunalen Kläranlagen mit biologischer P-Elimination unter Berücksichtigung noch offener technischer und konzeptioneller Fragen (tabellarische Darstellung als Entscheidungshilfe) **(Kap. 4.2)**
- Vergleich des P-Rückgewinnungspotenzials mit den anderen unter Pos. 1 genannten relevanten Verfahren unter Berücksichtigung sich verändernder rechtlicher Rahmenbedingungen (unter Berücksichtigung von KA-Größenklassen, potentiellen Verfahren und wirtschaftlichen Aspekten zur Separierung des beladenen CSH vom Schlamm, Pflanzenverfügbarkeit und Produktqualität, möglichen Verwertungspfaden etc.), insbesondere für die Gesamtverfahrenskonzepte „biologische P-Elimination“ und „P-Fällung“ **(Kap. 4.2)**

Kapitel 2 „Überblick zu Phosphorelimination und -rückgewinnung in Niedersachsen“ gibt zunächst einen Überblick über den Einsatz der biologischen P-Elimination (Bio-P) und chemischer P-Fällung, um den aktuellen Stand der Phosphorelimination bzw. -rückgewinnung in Niedersachsen darzustellen. Ferner wird ein Vergleich der Phosphatelimination über eine P-Fällung resp. biologisch aktivierte Phosphorelimination (Bio-P) hinsichtlich Schlammmenge, Entsorgungskosten und Betriebsstabilität vorgenommen. Im letzten Schritt erfolgt ein Über-

blick über P-Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen/wässrigen Phase. Hierbei werden insbesondere Informationen zur Methodik, Wirkungsgrad und Besonderheiten des jeweiligen Verfahrens zusammengestellt mit einem besonderen Schwerpunkt auf der bereits in Niedersachsen vorhandenen Expertise (Seaborne-Verfahren, Hydrothermale Carbonisierung).

In Kapitel 3 wird das auf der Kläranlage Hildesheim angewandte „CSH- bzw. FIX-Phos-Verfahren“ vorgestellt. In diesem Abschnitt werden sowohl die (Labor-)Ergebnisse des IWAR (TU Darmstadt) als auch die Ergebnisse der großtechnischen Anlage auf der KA Hildesheim erläutert. Insbesondere die verfahrenstechnischen Aspekte (eingesetztes Material, Dosiermengen, Kostenfaktoren, usw.) bilden hierbei den Schwerpunkt der Beschreibung. Auf Grundlage dieser Daten erfolgt abschließend eine bewertende Einschätzung der großtechnischen Versuchsphase zur CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim.

Im abschließenden Kapitel 4 erfolgt auf Grundlage der in Kapitel 2 dargestellten Sachverhalte eine kurze Analyse hinsichtlich des Optimierungspotentials der CSH-Dosierung sowie eine beispielhafte Konzeptentwicklung zur möglichen Implementierung des Verfahrens auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen. Hierbei werden in Abhängigkeit der zukünftigen Schlammverwertungspfade verschiedene Konzepte und Maßnahmen bewertend verglichen und geeignete Umsetzungsvarianten für Niedersachsen erläutert und diskutiert.

.

.

2 Verfahren zur Elimination und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser in Niedersachsen (Überblick)

2.1 Phosphor-Eliminationsverfahren und phosphorhaltige Stoffströme in kommunalen Kläranlagen

Sowohl die chemische als auch die biologische Phosphorelimination haben das Ziel, den Phosphor aus dem Abwasser gezielt zu entfernen. Die P-Elimination bei der Abwasserreinigung beruht grundsätzlich auf der Überführung gelöster Phosphate in eine ungelöste Form. Bei der chemischen P-Elimination erfolgt die Bindung durch Fällungsprozesse als Metallphosphat (Bildung von anorganischem Fällschlamm), während bei der biologischen P-Elimination der Phosphor durch Mikroorganismen aufgenommen und mit dem Klärschlamm aus dem Abwasser entfernt wird, wobei durch eine gezielte Betriebsweise die Einlagerung als Speicherstoff gesteigert wird.

Möglichkeiten der Einbindung der beiden unterschiedlichen Eliminationstechniken in die Verfahrenskette einer kommunalen Kläranlage sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die Phosphate können entweder nur mit einer Eliminationsart entfernt werden oder durch Kombination beider Verfahrensarten.

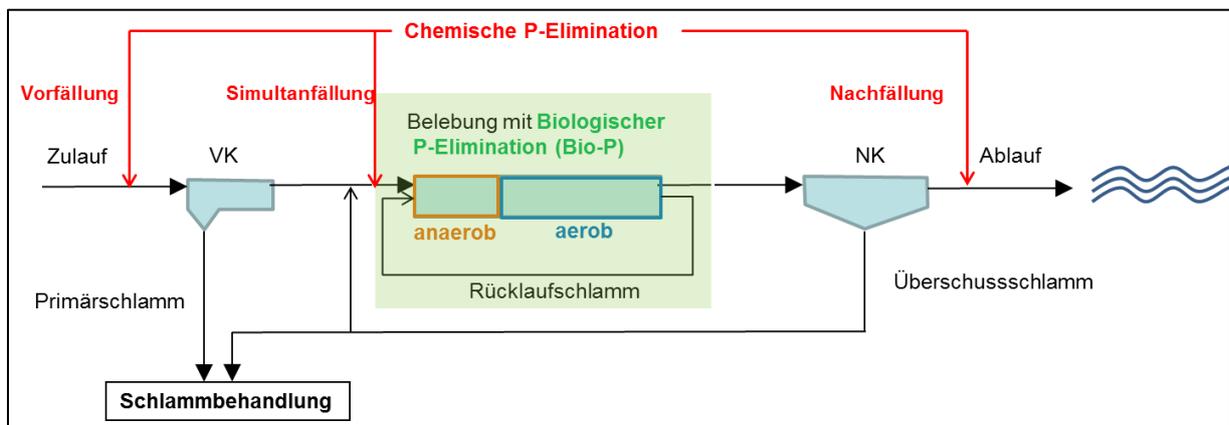


Abbildung 1: Verfahrenstechnische Einbindung der chemischen und biologischen P-Elimination aus dem Abwasser

Die beispielhafte Bilanzierung der Phosphorfracht auf einer kommunalen Kläranlage zeigt, dass bereits ohne gezielte Maßnahmen zur Entfernung etwa 40 % – 55 % des Phosphors im belebten Schlamm gebunden werden (s. Abbildung 2). Die Einbindung erfolgt dabei durch den Aufbau organischer Substanzen beim Zellwachstum und ist damit insbesondere abhängig von der Verfügbarkeit organischer Kohlenstoffquellen aus dem Abwasser. Durch die gezielte Elimination des Phosphors mittels chemischer und/oder biologischer P-Bindung erfolgt entsprechend der einzuhaltenden Ablaufwerte eine weitere Bindung des gelösten Phosphats im Schlamm, sodass die Überschussschlämme einer Kläranlage etwa 90 % des Zulaufphosphors enthalten (s. Abbildung 3).

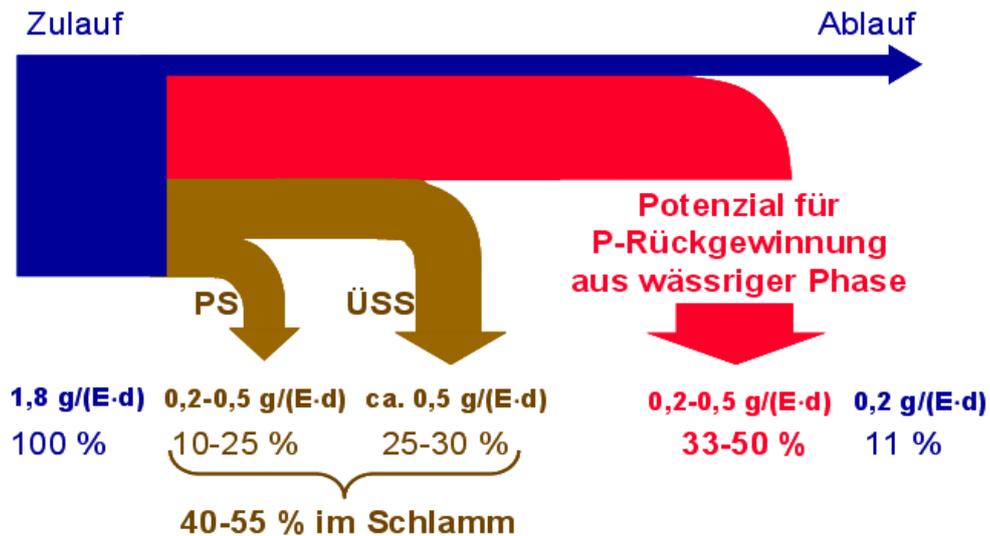


Abbildung 2: Phosphorbilanz ohne gezielte Maßnahmen zur P-Elimination [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

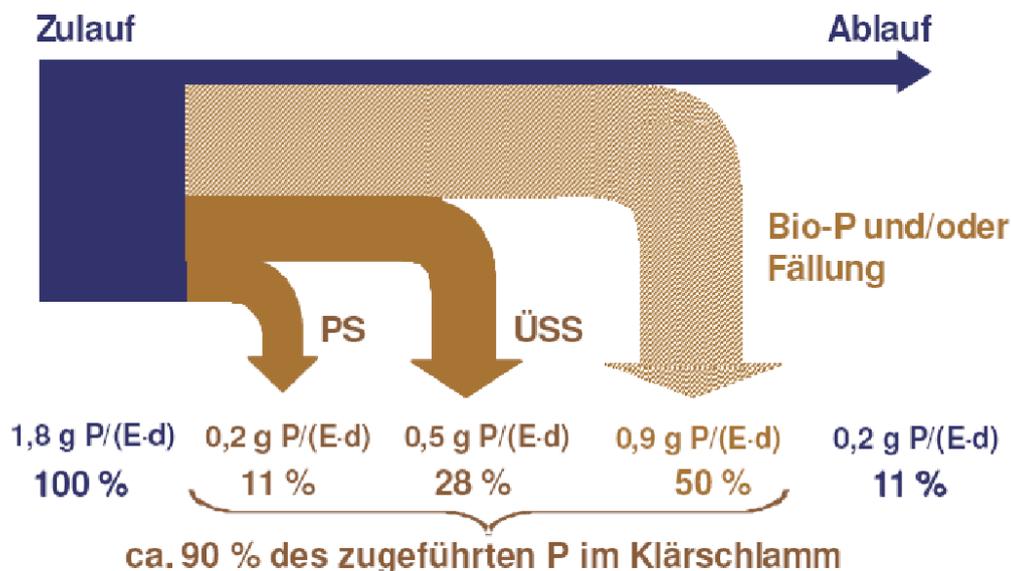
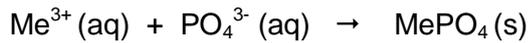


Abbildung 3: Phosphorbilanz mit gezielten Maßnahmen zur P-Elimination (chemisch und/oder biologisch) [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

2.1.1 Chemische Phosphorelimination

Die chemische Phosphorelimination zeichnet sich dadurch aus, dass der gelöste Phosphor (liegt als Orthophosphat, PO_4^{3-} vor) durch Zugabe eines geeigneten Fällmittels in eine feste, wasserunlösliche Form umgewandelt wird. Gängige Fällmittel sind in der Regel Metallsalze (z.B. Aluminium- oder Eisenchloride), deren wirksame Kationen (positiv geladene Ionen) mit den negativ geladenen Phosphat-Ionen in einer Fällungsreaktion einen Feststoff bilden. Die entsprechende Fällungsreaktion kann allgemein mit nachfolgender Reaktionsgleichung wiedergegeben werden [DWA-A 202, 2011]:



Abhängig davon, an welcher Stelle die Dosierung des Fällmittels erfolgt, können verschiedene Arten der P-Elimination identifiziert werden: Vorfällung, Simultanfällung und Nachfällung (vgl. Abbildung 1). Bei der Vorfällung wird das Fällmittel bereits vor der Vorklärung zugegeben. Die gefällten Phosphate werden anschließend mit dem Primärschlamm ausgetragen. Wird das Fällmittel in das Belebungsbecken dosiert, wird dies als Simultanfällung bezeichnet. Die Phosphate werden in den Überschussschlamm eingebunden und dadurch aus dem Abwasser entfernt. Eine Kombination von Vor- und Simultanfällung ist ebenfalls möglich; dieser Prozess wird auch Zweipunktfällung genannt. Erfolgt die Dosierung der Fällungsmittel im Anschluss an die Nachklärung in einer separaten Stufe, wird dies auch Nachfällung genannt. Ausführlichere Informationen dbzgl. sind in der Literatur zu finden [Bever, 2002].

2.1.2 Vermehrte Biologische Phosphorelimination (Bio-P)

Durch den Einsatz der verstärkten biologischen Phosphorelimination kann eine Entfernung von Phosphor über die Einbindung beim Zellaufbau hinaus erreicht werden. Dabei wird durch eine *vermehrte Phosphataufnahme (luxury uptake)* von speziellen Mikroorganismen in der Belebungsstufe das Phosphat in Form zellinterner Speicherstoffe eingelagert und über den kontinuierlichen Austrag der Biomasse im Überschussschlamm (ÜSS) aus dem Abwasser entfernt.

Die in konventionellen Belebungsanlagen nur in geringer Anzahl vorhandenen polyphosphatspeichernden Bakterien (PAO: Polyphosphat-akkumulierende Organismen; z.B. *Acinetobacter*) lassen sich anreichern, wenn der belebte Schlamm abwechselnd aeroben und anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird. Eine Netto-Phosphorelimination ergibt sich dadurch, dass in der aeroben Phase mehr Phosphat von den Zellen aufgenommen wird, als innerhalb der anaeroben Stufe rückgelöst wird (s. Abbildung 4).

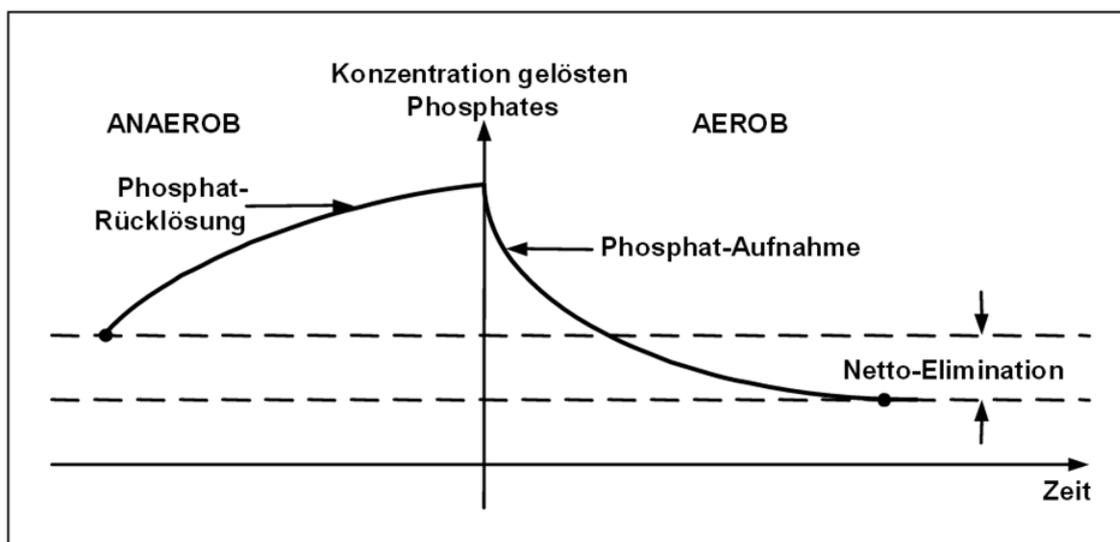


Abbildung 4: Biologische Phosphorelimination durch den Wechsel von aeroben und anaeroben Bedingungen (nach Bischofsberger, 2005).

Unter anaeroben Bedingungen nehmen die polyphosphatspeichernden Bakterien dabei leicht abbaubares Substrat, insbesondere kurzkettige organische Säuren, auf und synthetisieren daraus Zell-Speicherstoffe, z.B. Poly- β -hydroxybuttersäure (PHB). Die notwendige Energie zur Umsetzung von organischen Säuren in PHB gewinnen die Bakterien durch den Abbau des Polyphosphatspeichers. Mit dem Abbau geht eine Ausschleusung von Phosphaten aus den Zellen in das umgebende Medium einher, sodass diese Phosphate rückgelöst werden.

In der aeroben Zone der Belebung nutzen die Organismen nun den aufgebauten Zell-Speicher als Energiequelle. Die aus dem Abbau frei werdende Energie kann gleichzeitig für die Aufnahme der Phosphate aus der wässrigen Umgebung genutzt werden, sodass der Polyphosphat-Speicher (*luxury uptake*) wieder aufgebaut wird [Mudrack, 2009].

2.1.3 Vergleich von chemischer und biologischer P-Elimination

Ein Vergleich der beiden Varianten zur P-Elimination lässt sich anhand verschiedener Aspekte durchführen. Im Vergleich zur chemischen Fällung mit sauren bzw. alkalischen Salzen stellt die Bio-P eine umweltfreundlichere und kostengünstige Alternative dar. Während bei der Bio-P keine Fällmittelzugabe erfolgen muss, ist dies bei einer chemischen P-Fällung natürlich systemimmanent und führt damit neben den Lebenszykluskosten der Herstellung auch zu einer Aufsalzung des Abwassers. Dies wird durch die Zugabe der Fällmittel und einer damit einhergehenden Freisetzung der Anionen verursacht.

Das Prinzip der Bio-P beruht darauf, Bakterien mit erhöhter Phosphat-Speicherkapazität über einen Selektionsmechanismus im Schlammkreislauf anzureichern. Diese Bakterien leisten gleichzeitig einen Beitrag zur Kohlenstoff- und Stickstoffelimination. Da im Gegensatz zur Bio-P bei der Fällung nicht die erhöhte Speicherkapazität der vorhandenen Biomasse ausgenutzt wird, fällt bei Fällungsverfahren zusätzlicher anorganischer Schlamm (sog. Fällungsschlamm) an, der Kosten und Aufwand bei der Behandlung und Entsorgung verursacht. Bei der Fällung mit Eisensalzen kann von einem Richtwert von etwa 2,5 g zusätzlicher Trockensubstanz je dosiertes Gramm Fe ausgegangen werden. Bei Aluminiumsalzen sind dies ca. 4 g zusätzliche Trockensubstanz pro Gramm Al. Zu beachten ist ebenfalls, dass neben der Phosphatfällung auch konkurrierende Fällungsreaktionen (z.B. Hydroxid- oder Carbonatbildung) auftreten (können), die zu einem erhöhten Schlammanfall führen. Die Zunahme der Überschussschlammproduktion durch Zugabe eines Eisenfällmittels ist beispielhaft in Formel 1 dargestellt. Der spezifische Feststoffzuwachs kann in der Regel mit ca. 10 – 20 g/E-d angenommen werden [ATV-DVWK A131, 2000]:

$$\ddot{U}S_p = 2,5 \left[\frac{kg TS}{kg Fe} \right] \cdot 2,7 \left[\frac{kg Fe}{kg P} \right] = 6,8 \left[\frac{kg TS}{kg P} \right] = 6,8 \cdot \frac{P_{ges., zu fällen}}{BSB_{5, zu laufen}} \left[\frac{kg TS}{kg BSB_5} \right] \quad (1)$$

Da es sich bei der Bio-P um einen biologischen Prozess (Einlagerung von Speicherstoffen) handelt, ist er im Vergleich zur Fällung nicht direkt regelbar, kann aber vollständig in den Betrieb der Belebungsstufe integriert werden. Für eine funktionierende Bio-P sind insbesondere der gezielte Wechsel von strikt anaeroben und aeroben Bedingungen sowie eine gute Substratversorgung mit leicht abbaubarer C-Quelle Basis der Verfahrensetablierung. Als

zusätzlicher Schutz vor einer Grenzwertüberschreitung sind in der Regel alle Anlagen mit Bio-P mit einer zusätzlichen nachgeschalteten („Polizei-“)Fällung ausgerüstet. In Bezug auf die zu entsorgenden Schlammengen ist bei der biologischen P-Elimination kein zusätzlicher Schlammfall anzusetzen, allerdings sind Rücklösungsprozesse des Phosphats in der Faulung sowie eine Verschlechterung der Entwässerbarkeit (um 1 - 3 %) aufgrund eines erhöhten Wasserbindungspotentials zu beachten. Für die Implementierung der für die biologischen P-Elimination benötigten anaeroben Zonen können, zur Reduzierung der Investitionen, unproblematisch noch vorhandene ggf. unbenutzte Vorklärbecken Verwendung finden oder es kann ein Bereich des vorhandenen Belebungsbeckens (bei Unterlast oder in den Sommermonaten) genutzt werden.

Die Betriebsstabilität einer chemischen P-Elimination ist im Vergleich zur biologischen P-Elimination deutlich einfacher zu gewährleisten, da der Prozess weit weniger stark von äußeren Einflüssen abhängig ist. Eine Umstellung bzw. ein Umbau von Anlagen auf eine chemische P-Fällung ist aufgrund der einfachen Implementierung mit vergleichsweise geringen Investkosten verbunden. Die Zugabe von Fällmitteln kann außerdem zu einer Verbesserung der Schlammstruktur und damit der Entwässerbarkeit führen. Hierbei wirken die Eisensalze schlammbeschwerend (Senkung des ISV), während Aluminiumsalze häufig eine positive Auswirkung auf die Bildung fädiger Mikroorganismen haben (Reduktion der Fädigkeit). Oftmals geht auch eine Verbesserung der Faulgasentschwefelung mit der Dosierung einher. Generell ist der organische Anteil des gefällten Schlamms relativ gering. Die Zugabe von Metallsalzen ist gleichzeitig gekoppelt mit einem Austausch von Anionen (PO_4^{3-} wird entfernt, Cl^- und/oder SO_4^{2-} gelangen ins Abwasser). Dies führt in der Regel zu einer Erhöhung des Salzgehaltes (zusätzliche Kationen) und unter Umständen bei der Verwertung (z.B. landwirtschaftliche Ausbringung) zu Problemen durch eine erhöhte Metallsalzkonzentration. Eine gezielte, frachtabhängige Dosierung ist zur Vermeidung von Überdosierungen zu empfehlen [Troeger, 2000].

Eine generelle Empfehlung für den Einsatz der verschiedenen P-Eliminationsverfahren gibt es nicht. In der Regel orientiert sich die Verfahrensauswahl an dem Gesamtreinigungskonzept und nicht zuletzt auch an der Verwertungswegs des Klärschlamms (höhere P-Verfügbarkeit der Bio-P-Schlämme bei landwirtschaftlicher Nutzung).

2.2 Phosphorfrachten und -eliminationsverfahren auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen

In Niedersachsen sind landesweit etwa 7,9 Mio. Einwohnern (94,4 % der Bevölkerung) an das öffentliche Kanalisations- und Abwasserbehandlungssystem angeschlossen. Von den verbleibenden rund 450.000 Einwohnern wird das Abwasser über Kleinkläranlagen (Einwohnerwert von 4 – 50) bzw. abflusslose Gruben entsorgt. In Niedersachsen existieren etwa 150.000 Kleinkläranlagen und insgesamt 446 kommunale Kläranlagen. Unter den kommunalen Kläranlagen befinden sich alle Kläranlagen ab einer Reinigungskapazität von 2.000 Einwohnerwerten (EW). Die Gesamtkapazität der aufgeführten Kläranlagen entspricht etwa 15 Mio. Einwohnerwerten (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Anzahl und Gesamtkapazität kommunaler Kläranlagen in Niedersachsen [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]

Größenklasse (GK)	Ausbaugröße (EW)	Anzahl der Kläranlagen	Gesamtkapazität in Tsd. EW
GK 2	> 2.000	48	167.130
GK 3	> 5.000	98	740.518
GK 4	> 10.000	274	7.740.290
GK 5	> 100.000	26	6.337.500
Summe		446	14.985.438

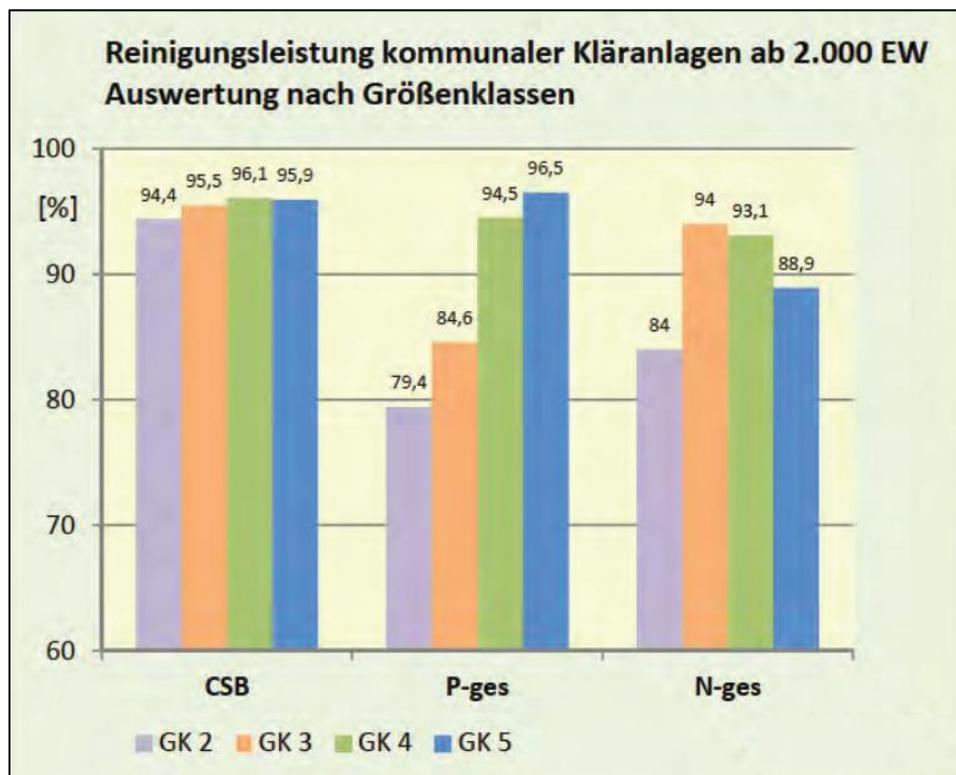


Abbildung 5: Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen ab 2.000 EW in Niedersachsen [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]

Insgesamt werden in Niedersachsen rund 611 Mio. m³ Abwasser behandelt. Etwa 78,8 % des Abwassers werden dabei durch Haushalte und Kleingewerbe abgegeben, 21,2 % entfallen auf industrielles oder gewerbliches Schmutzwasser. Der größte Teil des zu behandelnden Schmutzwassers wird in Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 (> 10.000 EW) aufbereitet. Kläranlagen dieser Größenklassen repräsentieren knapp 14 Mio. der Einwohnerwerte Niedersachsens und sind aus diesem Grund für die Abwasserbehandlung von zentraler Bedeutung [Statistisches Bundesamt, 2010].

Grenzwerte für Phosphor-Ablaufwerte sind im Anhang 1 der Abwasserverordnung (AbwV) geregelt und betreffen nach heutigem Stand die Größenklasse 4 ($P_{\text{ges}} < 2 \text{ mg/L}$) und Größenklasse 5 ($P_{\text{ges}} < 1 \text{ mg/L}$), insgesamt also 300 Kläranlagen in Niedersachsen. Allerdings zeigt sich, dass auch in Kläranlagen unter 10.000 EW (Größenklasse 2 und 3) eine signifikante Menge des Phosphorgehaltes reduziert wird (s. Abbildung 5).

Die Zunahme der Phosphorelimination aus dem Abwasser ist für den Zeitraum 1991 bis 2011 grafisch in Abbildung 6 dargestellt. Im Verlauf der letzten zwei Jahrzehnte konnte in Niedersachsen demnach eine deutliche Reduzierung des Phosphorgehaltes im Abwasser erreicht werden. Die P-Elimination stieg dabei von 85% (1991) auf knapp 95 % an (2011). Werden alle Kläranlagen in Niedersachsen mit einer Ausbaugröße von mehr als 2.000 EW (Größenklasse 2 bis 5) betrachtet, so ergibt sich eine Reinigungsleistung von 94,6 % bezogen auf die Phosphorfracht (P_{ges}) im Kläranlagenzulauf.

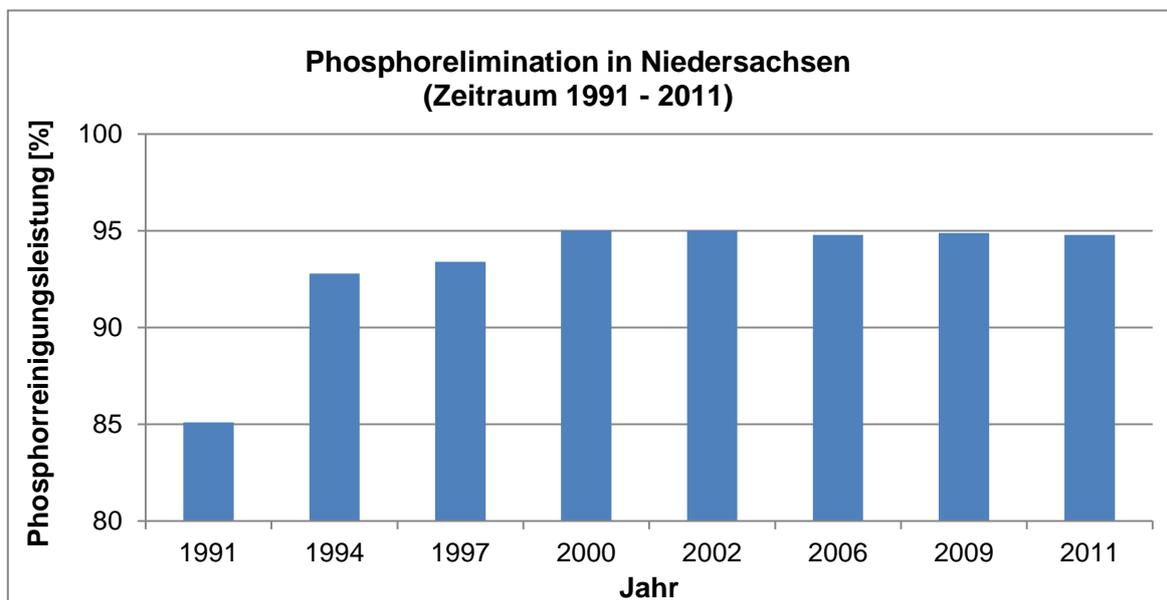


Abbildung 6: Entwicklung der Phosphorelimination in Niedersachsen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2013]

Eine Übersicht bezüglich der Phosphorelimination in Niedersachsen wird durch die Einteilung der niedersächsischen Landesfläche in vier Flussgebietseinheiten (Einzugsgebiete) erhalten. Werden die in Tabelle 2 angegebenen P-Frachten, die im Rahmen der Abwasserreinigung in den Schlamm verlagert werden, summiert, ergibt sich eine durchschnittliche Tagesfracht von etwa 18,5 t P/d. Auf ein gesamtes Jahr gerechnet ergibt sich über diese Bilanzierung somit ein Phosphorpotential in Niedersachsen von ca. 6.750 t P/a ($\cong 15.460 \text{ t P}_2\text{O}_5/\text{a}$), was etwa 20% über der in Kap. 2.4 über die Klärschlamm-mengen abgeschätzten jährlichen Phosphorfrachten von 12.500 t $\text{P}_2\text{O}_5/\text{a}$ liegt.

Eine detaillierte Auflistung der einzelnen kommunalen Kläranlagen (ab 2.000 EW) mit Informationen zur Ausbaugröße, Belastung, Frachten und Reinigungsleistung ist im Lagebericht des Umweltministeriums [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015] zu finden.

Tabelle 2: Reduzierung der P-Fracht (P_{ges}) in niedersächsischen Kläranlagen nach Einzugsgebiet [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2015]

Einzugsgebiet	Zulaufrecht [t/d]	Ablaufrecht [t/d]	Abbaugrad [%]
Elbe	1,91	0,09	94,9
Ems	3,76	0,17	95,6
Rhein (Vechte)	0,175	0,02	91,3
Weser	12,46	0,72	94,2
Nordsee	0,34	0,03	92,2

Eine detaillierte Auswertung bzgl. des P-Eliminationsverfahrens für Niedersachsen ist in Abbildung 7 dargestellt und erfolgt auf Grundlage von Daten der DWA-Nachbarschaften, die im Zuge der Arbeitsgruppensitzungen im fachlichen Diskurs zur zukünftigen Verwertung zur Klärschlammverwertung in Niedersachsen im Jahr 2014 zusammengetragen wurden.

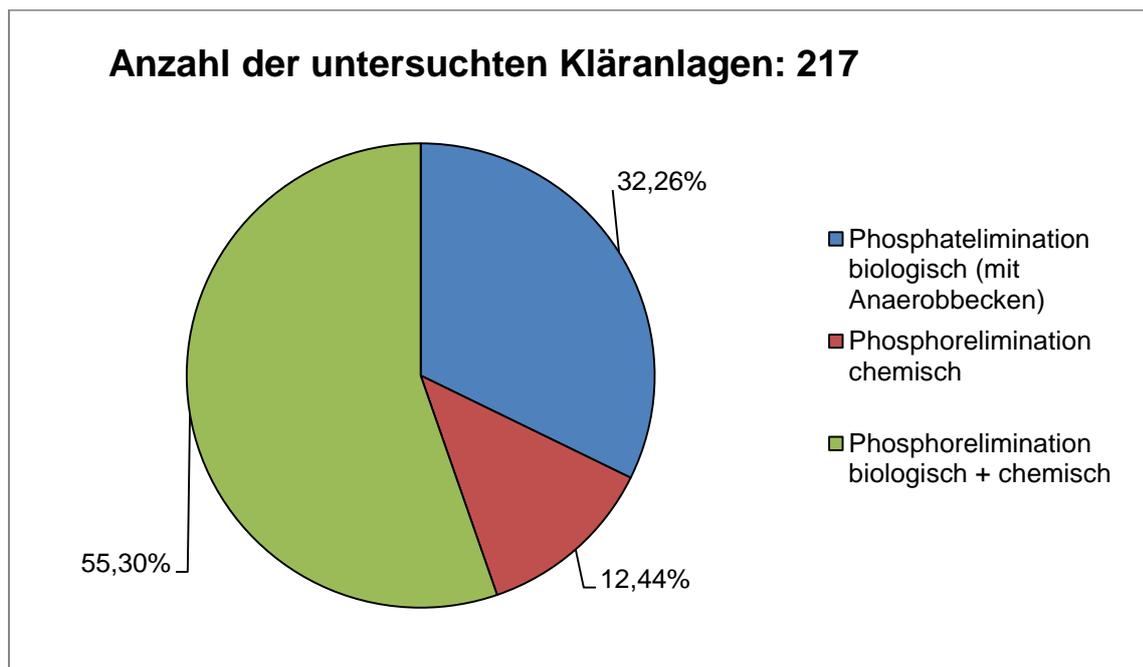


Abbildung 7: Anteil der P-Eliminationsverfahren auf niedersächsischen Kläranlagen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]

Insgesamt wurden 217 Kläranlagen in Niedersachsen betrachtet, wobei der Anteil von Kläranlagen der Größenklasse 4 und 5 in der Untersuchungsgruppe relativ hoch ist (168 von 217 Kläranlagen, entspricht einem Anteil $\sim 78\%$). Es ist zu erkennen, dass mit 88% der größte Teil der betrachteten Kläranlagen in Niedersachsen die biologische P-Elimination anwendet, häufig in Kombination mit einer chemischen Fällung (Vor-, Nach- und/oder Simultanfällung).

Nur auf einem geringen Anteil der Kläranlagen (< 12,5 %) kommt ausschließlich eine chemische Phosphorelimination zum Einsatz.

Werden ausschließlich die Kläranlagen der Größenklasse 4 und 5 in Betracht gezogen (insgesamt 168 Anlagen), so sinkt der Anteil der Anlagen, welche lediglich eine chemische P-Elimination durchführen, auf unter 10,7 %, während im gleichen Maße der Anteil der Anlagen mit biologischer und chemischer Phosphorentfernung zunimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die chemische Fällung auf diesen Anlagen im Wesentlichen eine „Polizeifunktion“ hat, d. h. die Fällung kommt lediglich zur Einhaltung der Ablaufwerte in besonderen Belastungszeiten zur Anwendung. Die starke Verbreitung der biologischen Phosphorelimination auf niedersächsischen Kläranlagen ist im bundesdeutschen Vergleich eine Besonderheit. So nutzen beispielsweise nur ca. 30 % der kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen, die eine gezielte Phosphorelimination betreiben, die Verfahren der biologischen Phosphorelimination (Pinnekamp, 2007). Damit bieten die kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen eine hervorragende Ausgangslage für eine „kurzfristige“ Integration der P-Rückgewinnung aus der flüssigen Phase mit Fällungs-/Kristallisationsverfahren.

2.3 Stand und Verfahren der Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase für Anlagen mit Bio-P

Seit einigen Jahren rückt die Thematik „Phosphorrückgewinnung aus Rest- und Abfallstoffen“ verstärkt in den Vordergrund und es stehen diesbezüglich neue politische Vorgaben im Raum. Insbesondere im Abwasser und damit in allen Teilströmen auf Kläranlagen findet sich eine signifikante Phosphorfracht. Im Rahmen der Abwasserreinigung wird der im Abwasser gelöst vorliegende Phosphor (P) in Biomasse (Bio-P) oder in Metallschlämmen (Fällung) festgelegt und damit der Wasserphase entzogen. Allein mit dem in kommunalem Klärschlamm enthaltenen Phosphor ließe sich ca. 40 % des Phosphorbedarfs für die landwirtschaftliche Düngung decken. Aus Ermangelung technisch ausgereifter und wirtschaftlich lohnender Konzepte zur Rückgewinnung dieser Phosphorreserven bleiben diese Potentiale soweit keine landwirtschaftliche Verwertung möglich ist jedoch bisher weitgehend ungenutzt. Um die Entwicklung marktreifer Verfahren voranzutreiben, wurden daher im Rahmen der abgeschlossenen BMBF/BMU Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor" (PROPHOS, 2007 – 2009) Potenziale und konkrete Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammaschen umfassend untersucht.

2.3.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

Als Rahmenbedingungen für eine P-Rückgewinnung können sowohl fachliche, als auch rechtliche Rahmenbedingungen ausgemacht werden. So müssen insbesondere von rechtlicher Seite aus einige Aspekte berücksichtigt werden, welche die zukünftige landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm zu Düngezwecken begrenzen oder vollkommen einschränken werden. So gelten seit 01.01.2015 die neuen Schadstoffgrenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV), wodurch ein Teil des Klärschlammes aufgrund zu hoher Schadstoffgehalte nicht mehr landwirtschaftlich ausgebracht werden darf. Darüber hinaus sieht die

Novellierung der Düngeverordnung (DüV), deren Inkrafttreten für das 2. Quartal 2016 geplant ist, eine Begrenzung der P-Düngung für Böden vor, die bereits ausreichend mit Phosphor versorgt sind. Dies betrifft in Niedersachsen zahlreiche Regionen, in denen vor allem ein hohes Aufkommen an Tierhaltung (Raum Vechta, Cloppenburg, etc.) vorzufinden ist. Auch das Aufbringungsverbot für nicht-abbaubare synthetische Polymere, welche häufig zur Verbesserung der Entwässerbarkeit von Klärschlamm eingesetzt werden, wird ein weitreichende Auswirkungen auf die bodenbezogenen Klärschlammverwertung haben. Der Übergangszeitraum laut DüMV wird – vorbehaltlich zukünftiger Anpassungen durch den Gesetzgeber – mit dem 31.12.2016 enden. Durch diese Einschränkungen bzw. Begrenzungen würde der aktuell vorhandene Phosphorkreislauf unterbrochen werden, sodass eine anderweitige P-Rückgewinnung aus diesem Schlämmen erforderlich werden würde, um den Phosphor nachhaltig nutzbar zu machen.

Diese gesetzlichen Einschränkungen stehen analog zu der im Koalitionsvertrag (18. Legislaturperiode, S.84) der Bundesregierung schriftlichen Vereinbarung: „Wir werden die Klärschlammausbringung zu Düngezwecken beenden und Phosphor und andere Nährstoffe zurückgewinnen.“ Darüber hinaus wurde auf der 83. UMK-Sitzung am 24.10.2014 der Vorschlag zu einer „signifikanten Verkürzung des Übergangszeitraumes der bodenbezogenen Klärschlammverwertung“ vorgeschlagen [Untersteller, 2014]. Der aktuelle Referentenentwurf des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BUMB) zur „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung“ sieht in Anlehnung an die Phosphorrecyclingsverordnung (AbfPhosV, Bearbeitung durch das Umweltbundesamt [UBA]) eine bindende P-Rückgewinnung für alle Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 ab 2025 vor. Eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung wird für diese Größenklassen dann nicht mehr zulässig sein [Montag, 2015].

2.3.2 Verfahrensüberblick

Die drei Optionen einer stofflichen P-Verwertung im Rahmen der Abwasserreinigung sind in Abbildung 8 innerhalb eines vereinfachten P-Kreislaufes dargestellt:

- a) Landwirtschaftliche Verwertung
- b) Rückgewinnung aus der wässrigen Phase
- c) Rückgewinnung aus der festen Phase (Klärschlamm + Klärschlammasche)

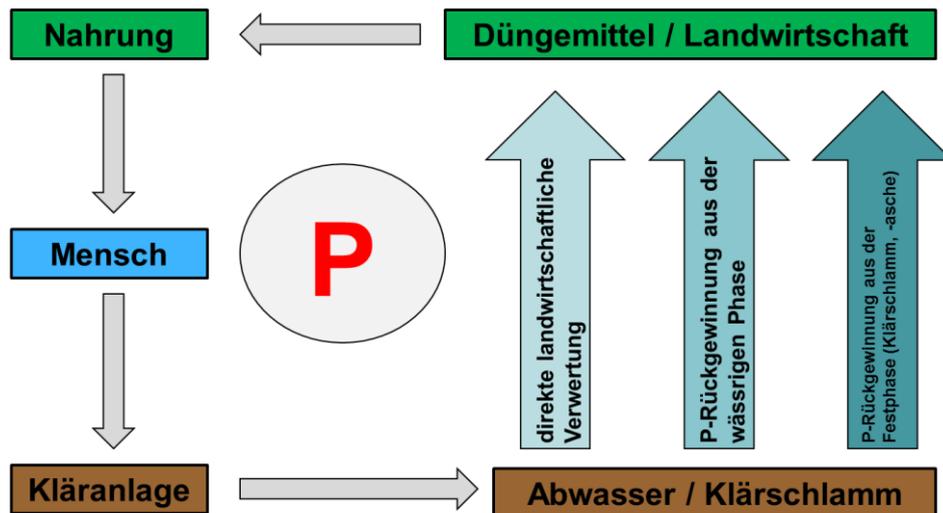


Abbildung 8: Einfache Darstellung des P-Kreislaufes und der Möglichkeiten, den Phosphor wiederzuverwerten bzw. rückzugewinnen [modifiziert nach Kabbe, 2014]

Nachfolgend werden im Hinblick auf ihre kurzfristige Umsetzbarkeit ausschließlich die Verfahren zur Ausschleusung und Rückgewinnung des Phosphors aus der wässrigen Phase betrachtet. Das in Kapitel 3 näher beschriebene FIX-Phos Verfahren (Bindung des Phosphors über eine CSH-Dosierung in die Faulung) ist ebenfalls dieser Verfahrensgruppe zuzuordnen.

Technische Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus der wässrigen Phase sind in großer Anzahl vorhanden, wobei sich die Verfahren hauptsächlich bzgl. Umsetzungsmaßstab, Verfahrensgestaltung und Rückgewinnungsprodukt unterscheiden lassen. Ein Überblick der vorhandenen Verfahren ist in Tabelle 3 dargestellt.

In der Regel erfolgt zunächst eine Überführung des gelösten Phosphats durch Auslösen einer Fällungsreaktion. Dies kann durch Chemikalienzugabe oder pH-Wert-Verschiebung erreicht werden. Zur Verbesserung der Abtrennungsfähigkeit der in die Festphase überführten Phosphate ist verfahrensabhängig oft eine Kristallisationsphase (z.B. Crystalactor®) angeschlossen oder die Chemikalien werden in einer abtrennbaren Form zugegeben (z.B. P-Roc oder Kurita-Festbettreaktor).

Tabelle 3: P-Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen Phase, sortiert nach Verfahrensart

Ausgangsstoff	Art des Rückgewinnungsverfahrens	Name des Verfahrens
Abwasser, Prozesswasser, wässrige Phase	Kristallisation / Fällung	P-Roc (ProPhos)
		DHV-Crystalactor®
		Ostara Pearl® / Wasstrip™
		Unitika Phosnix®
		Ebara
		Kurita Festbettreaktor
		Nishihara
		NuReBas ("nutrient recovery with bag filtration system")
		NuReSys ("nutrient recovery systems")
		Treviso-Verfahren
		CSIR Wirbelschichtreaktor
		REPHOS®
		Sydney Water Board Reactor
		PRISA-Verfahren ("Phosphorus Recovery by ISA")
		Phostrip
	Ionenaustausch	REM NUT®
		PHOSIEDI
	Kombination-/Sonderverfahren	Magnetseparator Verfahren
		RECYPHOS

Die Einbindung der verschiedenen Verfahren erfolgt in der Regel in die Schlammwasser-schiene (2) der Kläranlage (s. Abbildung 9).

Das Schlammwasser bietet den großen Vorteil, dass im Vergleich zum Ablauf (Punkt (1)) eine deutlich höhere P-Konzentration vorliegt und das Phosphat damit effizienter gefällt werden kann. Hinzu kommt, dass ein deutlich niedriger Volumenstrom behandelt werden muss (Ablauf: ca. 200 L/E·d; Schlammwasser: 1-10 L/E·d) und der Phosphor ebenfalls in gelöster Form vorliegt [DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013]. Als Voraussetzung für eine Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser kann die biologische P-Elimination angesehen werden. Die in der Biomasse gespeicherten Phosphate werden unter anaeroben Bedingungen (z.B. Faulung) freigesetzt und stehen somit als gelöste Phosphate für eine Fällung im Vergleich zu chemisch gefällten Al- oder Fe-Phosphaten leicht zur Verfügung.

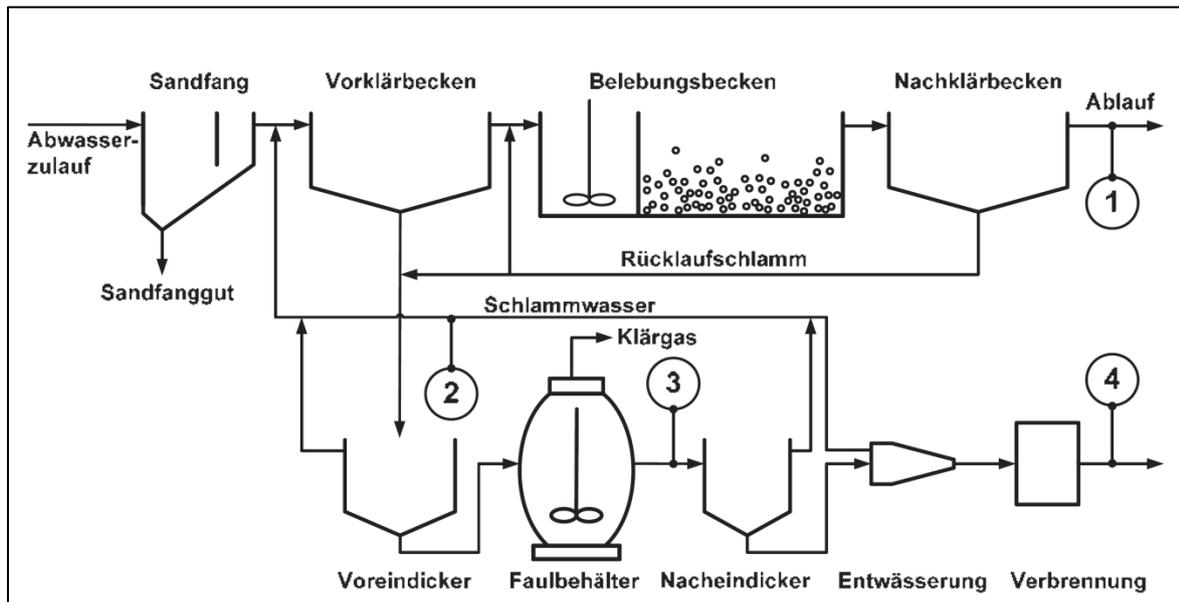


Abbildung 9: Die P-Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen Phase setzen i.d.R. im Schlammwasser (Punkt (2)) an [DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1, 2013]

In den meisten Verfahren wird durch die Zugabe einer Magnesium- oder Calciumquelle (Mg-Salze, z.B. Magnesiumchlorid $[MgCl_2]$, Ca-Salze, z.B. Calciumchlorid $[CaCl_2]$) in einem bestimmten (stöchiometrischen) Verhältnis die Kristallisation der Phosphate stimuliert. Die dabei entstehenden P-Produkte lassen sich als feinkörnige Pellets von dem abgereicherten Strom abtrennen, welcher in die Kläranlage rückgeführt wird.

Im Gegensatz zu P-Rückgewinnungsverfahren aus der Festphase/Aschen sind zahlreiche Kristallisations-Verfahren aus der flüssigen Phase bereits großtechnisch in Betrieb. Dies trifft insbesondere auf die sogenannten MAP-Verfahren (MAP: Magnesiumammoniumphosphat $[NH_4MgPO_4 \cdot 6 H_2O]$) zu. Beispiele hierfür sind die Verfahren Ostara Pearl® (Edmonton, Kanada) oder Unitika Phosnix® (Osaka, Japan). Neben der Kristallisation mit MAP existiert auch eine großtechnische Rückgewinnung der Phosphate als Calciumphosphat (CaP). Als Beispiel sei an dieser Stelle der DHV-Crystalactor® (Geestmerambacht, Niederlande) erwähnt [Desmidt et al., 2014]. Rückgewinnungsverfahren, welche auf dem Prinzip des Ionenaustausches beruhen (REM NUT®, Phosiedi), sind im Vergleich zu den Kristallisationsverfahren bislang nicht großtechnisch umgesetzt und werden bisher nur im halbtechnischen Maßstab bzw. als Pilotanlage betrieben. Gleiches gilt für die Kombinationsverfahren, welche bisher lediglich im Labor- (Magnetseparator) oder Pilotmaßstab (RECYPHOS) eingesetzt werden. Aus diesem Grund werden vor allem die Rückgewinnungsverfahren zur Fällung bzw. Kristallisation des Phosphors im Weiteren vergleichend betrachtet.

Ein detaillierter Überblick zu den einzelnen Verfahren ist in Tabelle 4 dargestellt, wobei die wesentlichen Leistungsmerkmale des jeweiligen Verfahrens (Umsetzungsstand, Einbindung in Kläranlage, Phosphorprodukt, Düngewirksamkeit) zusammengefasst sind. Auf die Angabe einer Phosphorrückgewinnungsquote wird verzichtet, da die Datengrundlage zu den Verfahren stark voneinander abweichen und damit keinen belastbaren Vergleich erlauben. Grundsätzlich sind für die Rückgewinnungsquote des Phosphors weniger die einzelnen Verfahren

selbst relevant (die Leistungsfähigkeit der Verfahren liegt aufgrund der vergleichbaren Verfahrensprinzipien in einem ähnlichen Bereich). Vielmehr ist der Ansatzpunkt auf der Kläranlage bzw. der behandelte Stoffstrom von zentraler Bedeutung, da dieser das zu Grunde liegende Phosphorpotential vorgibt (s.o.). Ergänzende und weitergehende Informationen zu den Verfahren finden sich in der Literatur im Projekt P-REX: „Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency“ [Kabbe, 2014]. Im Rahmen des Projektes wurden die verschiedenen Verfahren im Hinblick auf zukünftige Verfahrensentscheidungen vergleichend gegenübergestellt und geben damit wichtige Hinweise zur Bewertung. Dabei ist aber unbedingt zu beachten, dass die Verfahrenszusammenstellungen aufgrund der aktuell in diesem Sektor intensiv stattfindenden Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten nur eine sehr befristete Gültigkeit besitzen.

Unter Einbeziehung der beispielhaften P-Bilanz (s. Abbildung 2 und 3) ergeben sich für die verschiedenen Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus der flüssigen Phase folgende Rückgewinnungspotentiale für die möglichen Einsatzstellen (Nummerierung nach Abbildung 9):

- a) **Ablauf (1):**
Voraussetzung: keine Vorfällung des Phosphors → max. 60 %
- b) **Nebenstrom (nicht bezeichnet, z.B. Rücklaufschlamm):**
Rücklösung des „luxury uptake“ → max. 50 %
- c) **Nebenstrom (2 oder 3):**
Rücklösung des „luxury uptake“ + Hydrolyse org. Substanz
(50% Wirkungsgrad in Faulung) → max. 70 %

Tabelle 4: Darstellung verschiedener Verfahren zur Rückgewinnung des Phosphors aus der flüssigen bzw. wässrigen Phase.
Blau: Verfahrensname/-entwickler; **Rot:** Umsetzung/Einbindung; **Grün:** P-Rückgewinnung

Name des Verfahrens	Staat / Bundesland	Umsetzungsmaßstab			Stoffstrom / Ansatzpunkt (vgl. Abbildung 9)	P-haltige(s) Endprodukt(e)	Düngewirksamkeit (in Literatur bestätigt)
		Großtechnik	Pilotanlage	Labor			
P-Roc (ProPhos)	Deutschland (Baden-Württemberg)		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	ursprüngl. MAP; mit CSH: CaP	ja
DHV-Crystalactor®	Niederlande	x			Ablauf (1) + Schlammwasser (2) Haupt- u. Nebenstrom	CaP	ja
Ostara Pearl® / Wasstrip™	Kanada	x			Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP(Struvit)-Pellets: Crystal Green®	ja
Unitika Phosnix®	Japan	x			Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
Ebara	Japan		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
Kurita Festbettreaktor	Japan		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	Hydroxylapatit	nein*
Nishihara	Japan		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
NuReBas ("nutrient recovery with bag filtration system")	Deutschland (Nordrhein-Westfalen)			x	keine Einbindung	MAP/Struvit	ja
NuReSys ("nutrient recovery systems")	Belgien	x			Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP/Struvit	ja
Treviso-Verfahren	Italien		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP und/oder Hydroxylapatit (HAP)	ausschließlich als P-Dünger
Struvia™	Frankreich		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
CSIR Wirbelschichtreaktor	Südafrika			x	Schlammwasser (2) Nebenstrom	HAP	nein*
REPHOS®	Deutschland	x			Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
Sydney Water Board Reactor	Australien		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	CaP	nein*
PRISA-Verfahren ("Phosphorus Recovery by ISA")	Deutschland (Nordrhein-Westfalen)		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
Phostrip	Deutschland (Sachsen)	x			Rücklauf-/Überschussschlamm Nebenstrom	-	nein*
REM NUT®	Italien		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	MAP	ja
PHOSIEDI	Deutschland (Baden-Württemberg)		x		Schlammwasser (2) Nebenstrom	H ₃ PO ₄	Produktion aus H ₃ PO ₄ möglich
Magnetseparator Verfahren	Deutschland (Baden-Württemberg)			x	keine Einbindung	-	nein*
RECYPHOS	Deutschland (Sachsen)		x		dezentral, Abwasser aus Kleinkläranlagen	CaP	nein*

* nicht betrachtet/überprüft

Bezüglich der Anordnung der Kristallisationsverfahren werden aufgrund der für die Fällung günstigen, höheren P-Konzentrationen die meisten Verfahren zur Rückgewinnung aus der flüssigen Phase in der Schlammwasserschleife einer Kläranlage implementiert. Gleichzeitig ergibt sich eine erhöhte Freisetzung der Phosphate (und damit Verfügbarkeit zur Phosphat-rückgewinnung) durch die Hydrolyse innerhalb der Faulstufe. Für die Bio-P ist unter den Bedingungen der Faulung davon auszugehen, dass 100 % des in den Zellen gespeicherten Polyphosphats wieder in Lösung geht und durch die Desintegration der Zellsubstanz auch ein Teil des organisch gebundenen Phosphors wieder freigesetzt wird. Eine Faulung sowie eine Bio-P Anlage sind daher Voraussetzung für einen optimalen Einsatz der Fällungsverfahren. Alternativ könnten für kleine Kläranlagen, die keine gezielte P-Elimination durchführen, Flockungsfiler am Ablauf der Kläranlage angebracht werden. Hierdurch könnte zum einen ein erhöhter Schutz des Gewässers, zum anderen eine vereinfachte Abtrennung erreicht werden.

Die in der Literatur angegebenen Rückgewinnungsquoten der großtechnischen Umsetzungen liegen mit 25 – 40 % deutlich unter den theoretischen Möglichkeiten. Dies liegt einerseits darin begründet, dass die Umlagerung des Polyphosphates unspezifisch und unkontrolliert erfolgt, da die vorhandenen Metallionen im Reaktor zu unspezifischen Fällungsvorgängen führen und somit ein Teil des Phosphats direkt wieder mineralisch gebunden wird. Zusätzlich erfolgt in der Regel keine vollständige Abtrennung/Ausschleusung der Phosphate, so dass ein Großteil des Phosphors im Schlamm verbleibt [Kabbe, 2014]. Im Hinblick auf den Vergleich mit Rückgewinnungsverfahren aus der Asche ist zu beachten, dass die Rückgewinnungsquoten dieser Verfahren eher den theoretischen Rückgewinnungsquoten entsprechen, da sie auf Laborversuchen basieren und bisher keine großtechnischen Anwendungen vorliegen.

2.4 Verfahrensumsetzungen in Niedersachsen

In Niedersachsen sind technische Verfahren zur Phosphorrückgewinnung nur in geringer Anzahl umgesetzt oder erst im Pilotmaßstab in der Erprobung. Nachfolgend werden diese Verfahren detaillierter beschrieben.

Seaborne-/Gifhorner-Verfahren

Das Seaborne-Verfahren wurde auf der Kläranlage Gifhorn großtechnisch erprobt, wobei die Rückgewinnung aus der Festphase (Klärschlamm) erfolgt. Aufgrund technischer und wirtschaftlicher Anpassungen bzw. Optimierungen ist das Verfahren als Abwandlung heute als „Gifhorner-Verfahren“ bekannt. In dem Verfahren (s. Abbildung 10) wird zunächst eine Ansäuerung des ausgefaulten und eingedickten Klärschlammes (mittels Schwefelsäure, H_2SO_4) vorgenommen, wodurch die Phosphate in Lösung gebracht werden. Die Zugabe von Natriumsulfid (Na_2S) und Natronlauge ($NaOH$) führen zu einem pH-Wert Anstieg und einer Ausfällung von Eisensulfiden, die anschließend durch eine Fest-Flüssig-Trennung gemeinsam mit organischen Feststoffen separiert werden können. In die verbleibende Flüssigphase werden anschließend Magnesiumhydroxid [$Mg(OH)_2$] und Natriumhydroxid ($NaOH$) dosiert. Der dadurch ausgelöste, weitere pH-Anstieg führt zu einer Ausfällung der Phosphate als MAP bzw. CaP, welche mithilfe einer Zentrifuge abgetrennt werden können. Neben der P-

Rückgewinnung wird in einem letzten Prozessschritt noch eine Entfernung des Ammoniums aus dem Abwasser vorgenommen, indem neben einer erneuten Anhebung des pH-Wertes eine Luftstrippung erfolgt. Das Ammoniakgas wird anschließend durch Schwefelsäure geführt, wodurch der Stickstoff als Di-Ammoniumsulfat abgeschieden werden kann.

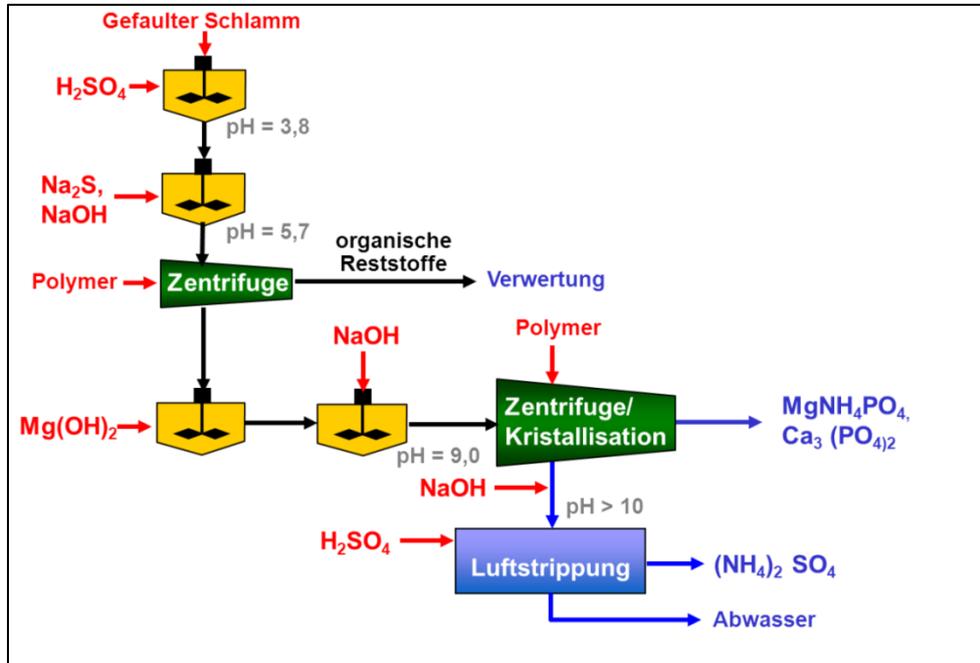


Abbildung 10: Verfahrensschema des Gifhorer-Verfahrens, welches zur Entfernung bzw. Rückgewinnung von Phosphor und Stickstoff aus dem gefaulten Klärschlamm zum Einsatz kommt [Planungsgemeinschaft PFI Hannover et al., 2012]

Betriebsergebnisse und Rückgewinnungsraten können dem Abschlussbericht der Versuchsphase: „Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn“ [PFI/ISAH/ISWW, 2012] entnommen werden. Aktuell wird die MAP-Fällung nicht betrieben.

Hydrothermale Carbonisierung

Das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung (kurz: HTC), wird derzeit in Kooperation von fünf niedersächsischen Hochschulen mit Partnern aus der Wirtschaft entwickelt. Aktuell wird in dem Innovationsverbund „HTC in Niedersachsen“ an der Überführung des Verfahrens in den Pilotmaßstab geforscht.

Die hydrothermale Carbonisierung ist ein thermochemisches Verfahren, in welchem aus dem Ausgangsmaterial (i.d.R. Biomasse) die sogenannte Biokohle erzeugt wird. Die dafür notwendigen Prozessparameter, Ausgangsmaterialien und erzeugten Reaktionsprodukte sind in Abbildung 11 dargestellt. Die hydrothermale Carbonisierung erfolgt unter Verwendung geeigneter Ausgangsstoffe (z.B. Klärschlamm) bei Temperaturen von etwa 200 °C und einem Druck von ca. 20 bar im wässrigen Milieu. Die im Laufe der exothermen Reaktion erzeugten Produkte sind neben der Biokohle auch kohlenstoffhaltiges Prozesswasser und Energie in Form von Wärme [Uni Oldenburg, 2014]. Inwieweit eine Phosphorrückgewinnung aus der vom Verfahren hergestellten (Bio-)Kohle möglich ist, muss sich in der Praxis allerdings erst

noch zeigen. Ergebnisse aus anderen (Bundes-)Ländern zeigen, dass eine P-Rückgewinnung durchaus realisierbar ist. Als Beispiel sei an dieser Stelle auf das Verfahren „cleanphos“ der Firma AVA-CO2 Schweiz AG hingewiesen [AVA Cleanphos, 2015].

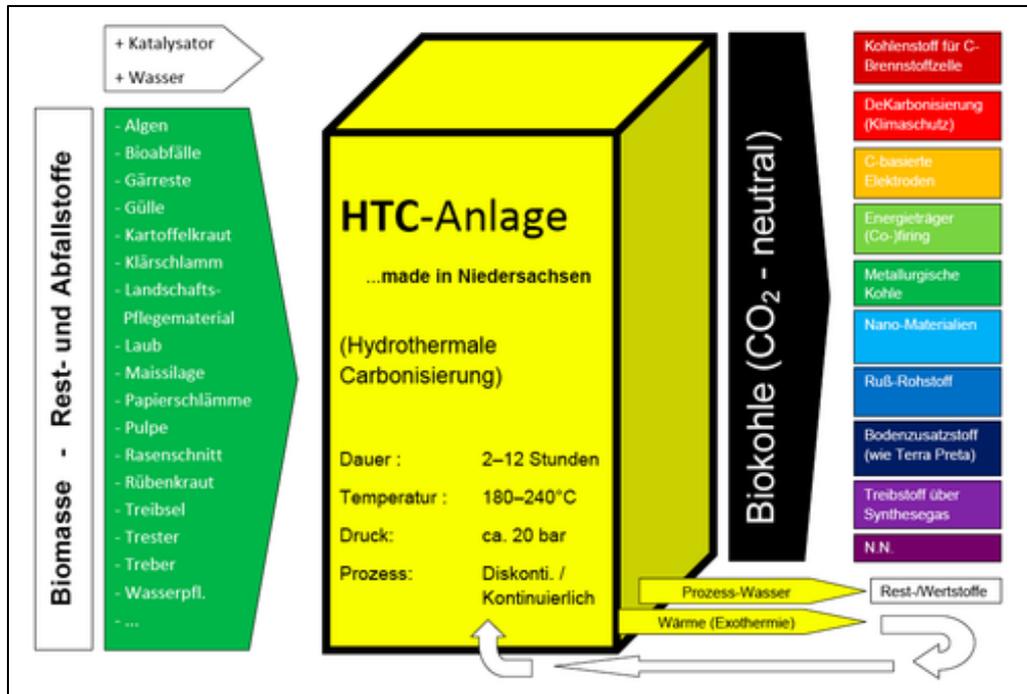


Abbildung 11: Darstellung möglicher Ausgangsmaterialien, der notwendigen Prozessparameter sowie der generierten Endprodukte mithilfe der hydrothermalen Carbonisierung [Universität Oldenburg, 2014]

FIX-Phos Verfahren

Vom IWAR (TU Darmstadt) wurde im Rahmen der BMBF-Initiative das FIX-Phos-Verfahren entwickelt. In diesem Verfahren wird CSH (Calciumsilikathydrat, ein Nebenprodukt der Zementindustrie) in den Faulbehälter dosiert. Das sich dort in Lösung befindliche Phosphat reagiert mit dem Kalzium an den CSH-Partikeln (Phosphatfixierung) und soll dann durch Abtrennung von der Schlammphase aus dem System geführt werden. Parallel zur Phosphorfixierung erfolgt verfahrensbedingt eine Reduzierung der Phosphatkonzentration in der Faulung, wodurch die Gefahr von ungewollten Ausfällungen in nachfolgenden Aggregaten der Schlammwässerung reduziert werden. Im Rahmen des BMBF-Vorhabens wurde dieses Verfahren durch das IWAR im labortechnischen Maßstab entwickelt und untersucht [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]. Eine großtechnische Erprobung des Verfahrens erfolgt seit 2012 auf der Kläranlage Hildesheim. Auf die Ergebnisse wird detailliert in Kapitel 3 eingegangen. Für die verfahrenstechnische Umsetzung ist neben der Auswahl der optimalen CSH-Partikelgröße im Hinblick auf die Phosphorrückgewinnung insbesondere die Abtrennung der Calciumphosphate aus der Schlammmatrix noch ungelöst.

2.5 Klärschlamm Entsorgung in Niedersachsen

In Niedersachsen fielen im Kalenderjahr 2012 etwa 186.940 t TM Klärschlamm an (s. Tabelle 5). Im Jahr 2014 lag die Menge in einem ähnlichem Bereich (189.852 t TM/a). In der Zahl

sind sowohl die Abgaben und Annahmen von Klärschlamm aus anderen Bundesländern und/oder Staaten enthalten, die für Niedersachsen etwa gleich groß ausfallen [Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 2014].

Tabelle 5: Mengen an Klärschlamm und an P_2O_5 für das Jahr 2012 in Niedersachsen [Landwirtschaftskammer Niedersachsen, 2014]

Größen-klasse	Ausbaugröße (EW)	Anzahl	KS-Anfall* t TM/a	Menge P_2O_5 ** t P_2O_5 /a
1	< 1.000	22	170	11
2	1.000 bis 5.000	50	1.630	109
3	> 5.000 bis 10.000	96	9.525	638
4	> 10.000 bis 100.000	244	96.453	6.462
5	> 100.000	25	70.345	4.713
	Industrie-Kläranlagen	20	8.698	583
	Sonstiges (Sammelbecken)		120	8
	Summe	457	186.940	12.525

Auf Grundlage von Messungen kann für den niedersächsischen Klärschlamm ein durchschnittlicher Phosphorgehalt (P_2O_5) von 6,7 % ausgemacht werden¹. Der niedersächsische Klärschlamm weist unter Ansatz des mittleren P_2O_5 -Gehaltes von 6,7 % damit ein P-Potential von ungefähr 12.525 t P_2O_5 /a auf (was etwa 20% unter der in Kap. 2.2 über die Reinigungsleistung abgeschätzten jährlichen Phosphorfracht von 15.460 t P_2O_5 /a liegt). Im Vergleich dazu beträgt das P-Potential aus dem Klärschlamm für ganz Deutschland etwa 50.000 t P_2O_5 /a [UBA, 2013]. Niedersachsen macht damit einen Anteil von fast 25 % aus, was vor allem an dem vergleichsweise hohem P-Gehalt des niedersächsischen Klärschlammes im Vergleich zum Bundesdurchschnitt liegt.

Wird die Klärschlammmenge in Abhängigkeit der verschiedenen Größenklassen (vgl. Tabelle 5) dargestellt, zeigt sich, dass der größte Teil des Klärschlammes auf Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 entsteht. Auf Kläranlagen dieser Größenklasse entfallen ca. 90 % des gesamten Klärschlammes in Niedersachsen (s. Abbildung 12). Wird der in dieser Klärschlammmenge enthaltene Phosphor in Betracht gezogen, ergibt sich ein Wert von ~ 11.175 t P_2O_5 /a an Düngepotential für Acker- und Nutzflächen in Niedersachsen.

Der auf den Kläranlagen entstehende Klärschlamm wird in Niedersachsen zum überwiegenden Teil landwirtschaftlich (Anteil 2012: ca. 66 %, Anteil 2014: ca. 58 %) verwertet (s. Tabelle 6). Darüber hinaus findet eine stoffliche, bodenbezogene Verwertung des Klärschlammes, u.a. durch Vererdung, Verregnung oder Zwischenlagerung, statt (Anteil 2012/2014: ca. 13). Die thermische Entsorgung des Klärschlammes durch Mitverbrennung betrifft etwa 12 % des Klärschlammes (2012) bzw. 19 % (2014) [LWK, Niedersachsen].

¹ In der Regel wird der Phosphorgehalt des Klärschlammes als P_2O_5 , Phosphorpentoxid, angegeben. Dies liegt darin begründet, dass phosphathaltige Düngemittel auf diese Summenformel umgerechnet werden und auf diese Weise eine Vergleichbarkeit verschiedener Dünger ermöglicht wird.

Tabelle 6: Überblick der Verwertungswege und –mengen des Klärschlammes in Niedersachsen [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]

Entsorgungspfad	Niedersachsen	
	2012 [t TM/a]	2014 [t TM/a]
Thermische Behandlung	23.589	35.980
Landwirtschaftliche Verwertung	123.783	111.061
Anderweitige Entsorgung (sonstige stoffliche Verwertung)	39.568	42.810
Klärschlammmenge, gesamt	186.940	189.852

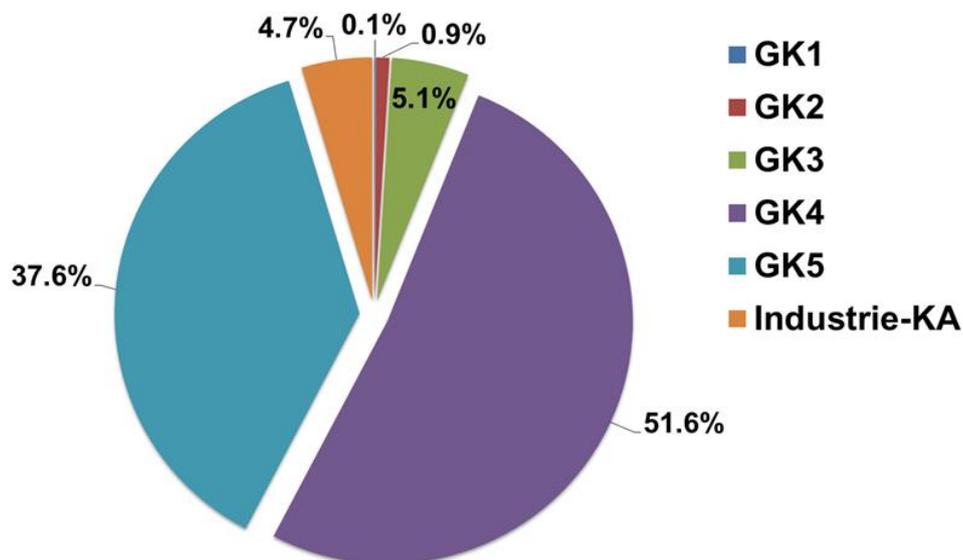


Abbildung 12: Prozentuale Verteilung der in Niedersachsen anfallenden Klärschlammmenge in Abhängigkeit der Kläranlagen Größenklasse [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]

Durch eine stoffliche, bodenbezogene Verwertung des Klärschlammes (landwirtschaftlich, landschaftsbaulich, etc.) wird der im Klärschlamm enthaltene Phosphor den entsprechenden Aufbringungsflächen (Ackerflächen, Grünland, usw.) zur Verfügung gestellt. In diesem Fall fungiert der Klärschlamm als phosphathaltiges Düngemittel, sodass im Sinne einer Kreislaufwirtschaft der Phosphor damit bereits wiederverwertet wird. Im Gegensatz dazu geht der Phosphor durch eine Mitverbrennung des Klärschlammes unwiderruflich verloren, da die Rückholung des Phosphors aufgrund der extrem geringen Konzentration in der (Mitverbrennungs-)Asche ökologisch und ökonomisch nicht sinnvoll ist. In Niedersachsen wurden in 2012 somit etwa 10.945 t P_2O_5 wiederverwertet während ca. 1.580 t P_2O_5 nicht genutzt werden (s. Abbildung 13).

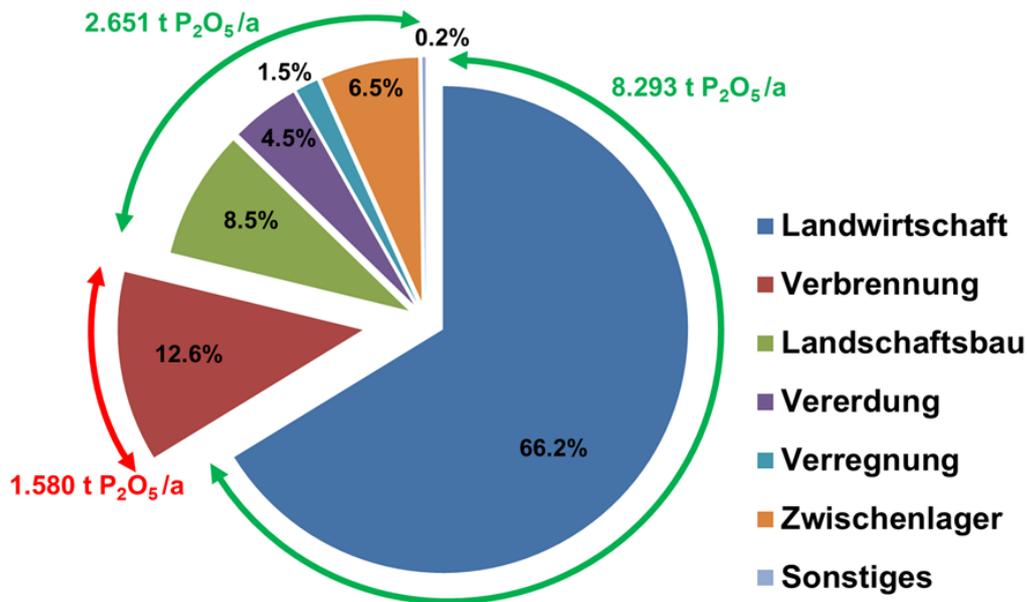


Abbildung 13: Anteil des wiederverwerteten (grün) bzw. nicht genutzten (rot) Phosphors als P_2O_5 entsprechend des jeweiligen Klärschlammverwertungsweges [Daten: Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]

Entsorgungskosten

Aktuell machen die Entsorgungskosten des Klärschlammes nur einen geringen Anteil der Gesamtkosten aus, welche durch die Abwasserbehandlung/-entsorgung auf kommunalen Kläranlagen anfallen [UBA, 2013].

Wesentliche Einflussgröße bei der Kostenbetrachtung ist der Entwässerungsgrad des zu entsorgenden Schlammes. Aufgrund der Tatsache, dass die Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 den größten Anteil der Klärschlammmenge verursachen und damit das überwiegende P-Potential ausmachen, kann für die weitere Betrachtung von einer weitgehenden Entwässerung des Schlammes ausgegangen werden, da etwa 80 % der Kläranlagen dieser Größenklasse eine stationäre Entwässerung besitzen. Die durchschnittlichen Kosten der Schlammbehandlung werden mit etwa 175 €/t TM angegeben², wobei die Kosten einer mobilen Entwässerung von ~ 260 €/t TM hierbei nicht berücksichtigt sind [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014]. Die Entsorgungskosten von landwirtschaftlich verwerteten (Trocken-)Schlamm betragen in Niedersachsen etwa 147 €/t TM. Mit diesem Ansatz ergeben sich für die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes somit Kosten von ca. 320 €/t TM bzw. 5,5 €/kg P_2O_5 (\cong 2,4 €/kg P).

Gelingt es nicht, den Ausstieg der landwirtschaftlichen Entsorgung und Rückgewinnungskosten durch die Verkaufserlöse zu kompensieren, ist durch einen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen KS-Verwertung und anschließend durch ein ggf. umgesetztes Rückgewinnungsgebot mit einem deutlichen Anstieg der Gebühren zu rechnen.

² Die Zahlen für die Entwässerung und Entsorgung entstammen einer Teilnehmerumfrage im Rahmen des fachlichen Diskurses zur zukünftigen Verwertung des Klärschlammes in Niedersachsen, welcher im Umweltministerium Niedersachsen stattfand [Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2014].

3 Auswertung der großtechnischen Pilotumsetzung der CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim

3.1 Die Kläranlage Hildesheim

Die erste Kläranlage in Hildesheim wurde 1915 gebaut und bestand im Wesentlichen aus Kremer- Klärzelle, einem Sandfang, Schlamm-trockenbeeten sowie Tropfkörpern zur biologischen Reinigung. Die Erweiterung der Kläranlage, die zu dem heutigen Ausbaustand geführt hat, begann 1982 mit der Erneuerung der mechanischen Reinigungsstufen. Dazu gehören das Einlaufpumpwerk, die Rechenanlage, der Sandfang sowie die Vorklärbecken. In den darauffolgenden Jahren wurde die biologische Anlage mit weitgehender Stickstoff- und Phosphatelimination (Bio-P nach dem ISAH-Verfahren) ausgebaut und 1998 in Betrieb genommen.

Anlagenüberblick

Im Hinblick auf die Betriebssicherheit ist die Biologie vierstraßig ausgelegt. Mit einer Ausbaugröße von 240.000 EW reinigt sie kommunales, gewerbliches und industrielles Abwasser. Der Abwasserzufluss beträgt bei Trockenwetter $Q = 1.300 \text{ m}^3/\text{h}$; bei Regenwetterzufluss kann die Abwassermenge bis zu $5.000 \text{ m}^3/\text{h}$ ansteigen. Das gereinigte Abwasser wird in den Vorfluter Innerste geleitet.

Anlagenkonzept

Zunächst wird das Abwasser in einem Schneckenpumpwerk circa 7,20 m in die Rechenrinne gehoben. Ein Feinrechen (6 mm) für den Trockenwetterfall und ein Grobrechen (20 mm) für den Regenwetterfall reinigen das Abwasser vor. Die mit Hilfe der Rechen aus dem Abwasser entfernten Grobstoffe werden kompostiert. Danach folgen zwei belüftete Langsandfänge und zwei rechteckige Vorklärbecken mit Schildräumer. Die Sandfanganlage dient zum Abscheiden von Sand, der in den nachfolgenden Behandlungsstufen störend wirkt. Die beiden Vorklärbecken dienen zur Entschlammung des Abwassers und werden aktuell als Grobentschlammung mit einer Aufenthaltszeit $< 1 \text{ h}$ betrieben. Ein Teil des vorgeklärten Abwassers wird zum Tagesausgleich im Ausgleichs- und Kalamitätenbecken zwischengespeichert. Die biologische Stufe, in der gelöste organische und anorganische Bestandteile entfernt werden, besteht aus vier parallel beaufschlagten Behandlungsstraßen, ausgeführt als Schleifenbecken, mit einem Gesamtvolumen von 35.200 m^3 . Der für den Abbau der Stoffe benötigte Sauerstoff wird mit Oberflächenbelüftern eingetragen. Die Rotoren ermöglichen die gerichtete Strömung durch die Becken. Zusätzlich zur simultanen Nitrifikation und Denitrifikation erfolgt eine biologische Phosphorentfernung induziert durch die Anordnung eines Rücklaufschlamm-denitrifikations- und anaeroben Rücklösebeckens. Die Nachklärung besteht aus vier mit Schildräumen ausgerüsteten, horizontal durchflossenen Nachklärbecken mit 20.400 m^3 Nutzvolumen. Das geklärte Abwasser wird einem Schönungsteich zugeleitet und fließt von dort in den Vorfluter Innerste.

Phosphorelimination

Die biologische Phosphorelimination wird auf der Kläranlage Hildesheim nach dem ISAH-Verfahren durchgeführt. Hierbei wird der Rücklaufschlamm in einem separaten anoxischen

Becken denitrifiziert, um eine mögliche Beeinträchtigung der Phosphatrücklösung durch zurückgeführtes Nitrat sicher ausschließen zu können. Jeweils ein Teilstrom aus dem Anaerobbecken wird zur Erhöhung des Substratangebots den anoxischen Becken zugeführt. Das leicht abbaubare Substrat des Abwasserzulaufes steht somit den phosphatspeichernden Bakterien optimal zur Verfügung, der Wachstumsvorteil und damit die Anreicherung von phosphatspeichernden Bakterien werden unterstützt. Reicht die biologische Phosphorelimination nicht aus, wird in den Ablauf der Belebung mit Eisensalz chemisch gefällt.

Schlammbehandlung

Der in der Vorklärung anfallende Primärschlamm wird in drei Voreindickern statisch eingedickt und versäuert - das hier anfallende Versäuerungswasser wird hauptsächlich zur Stützung der biologischen Phosphorelimination direkt in den Zulauf geleitet, während der eingedickte Schlamm in die Faulung gepumpt wird. Der Überschussschlamm der Biologie wird zur Vermeidung von ungewollten Phosphat-Rücklösungen mechanisch eingedickt (zu ca. 60% über eine Druckentspannungsflotation und zu ca. 40% mit einer Siebtrommel) und ebenfalls der Faulung zugeführt. Der mesophile Faulprozess findet in einem ca. 4.000 m³ Faulbehälter statt. Die Faulzeit beträgt durchschnittlich mehr als 20 Tage. Das Faulgas wird in einem Niederdruck- und drei Hochdruck-Gasspeichern gesammelt und anschließend in mehreren Blockheizkraftwerken verwertet. Der anfallende Faulschlamm wird mittels zwei Hochleistungs-Zentrifugen maschinell entwässert und danach mit Branntkalk verfestigt. Der anfallende Klärschlamm wird und kann auch zukünftig nach den Grenzwerten der Düngemittelverordnung landwirtschaftlich verwertet werden.

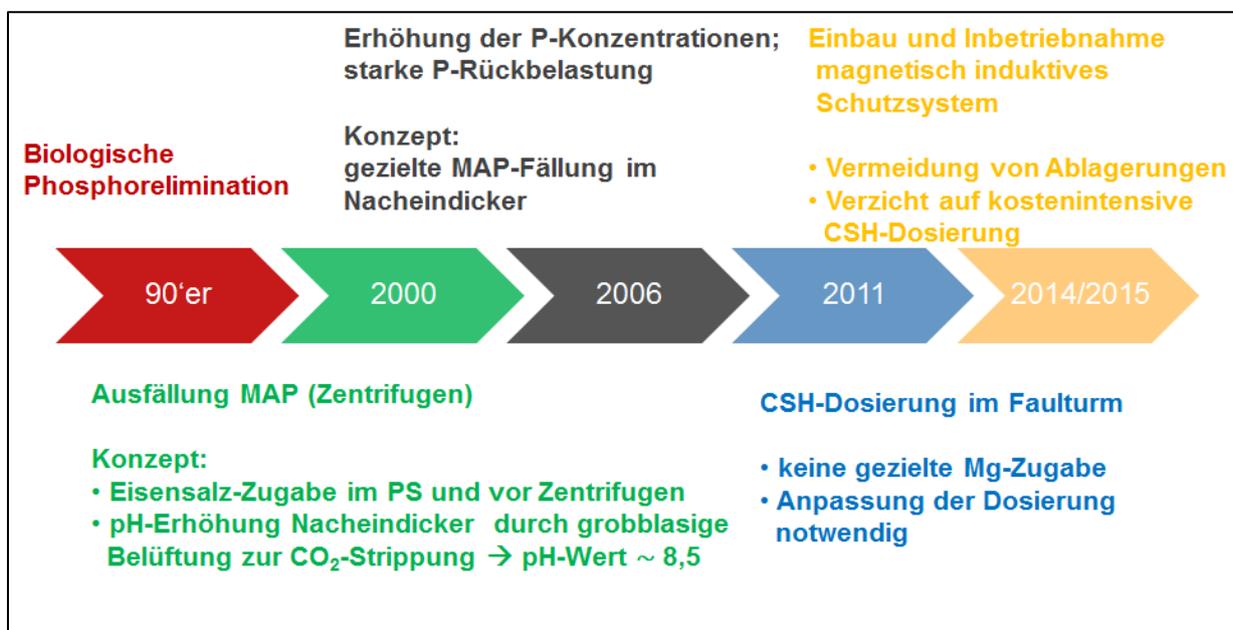


Abbildung 14: Maßnahmen zur Reduzierung der P-Rückbelastung und unerwünschter Ablagerungen auf der Kläranlage Hildesheim

Phosphor(-bilanz) auf der KA Hildesheim

Bereits seit den 90er Jahren werden auf der Kläranlage Hildesheim aktiv Maßnahmen und Konzepte zur Elimination bzw. Rückgewinnung des Phosphors entwickelt und umgesetzt (s. Abbildung 14). Mit Einführung der biologischen Phosphorelimination stand im damaligen Anforderungsrahmen in erster Linie die Sicherstellung und Gewährleistung einer kostengünstigen und hinreichenden Phosphorelimination im Zuge der Abwasserreinigung im Vordergrund. Gleichzeitig bot die biologische P-Elimination aufgrund der landwirtschaftlichen KS-Verwertung die Möglichkeit, die Ressource Phosphor mit einer gegenüber der Eisenfällung verbesserten P-Verfügbarkeit in den Nährstoffkreislauf rückzuführen. In den darauf folgenden Jahren wurden mit der auch gesellschaftlich und politisch zunehmenden Anforderung, die P-Ressource aus dem Abwasser optimal zu „schöpfen“, die Konzepte der Phosphorelimination ergänzt und verschiedene Untersuchungen zur optimalen Einbindung einer P-Rückführung bei guter Rückführungsqualität durchgeführt.

Am Anfang aller Überlegungen steht zunächst eine genaue Kenntnis über die P-Bilanzen bzw. die Aufnahme der jeweiligen P-Fractionen an den relevanten Betriebspunkten. Hierzu wurden über Jahre die Phosphorbilanzen der Kläranlage Hildesheim aufgenommen. Die Ergebnisse der P-Fraktionierung an den relevanten Betriebspunkten (Angabe als Konzentration im Hinblick auf den Einsatz einer Fällung) sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Messstellen sind dabei auf die wässrige Phase fokussiert, da dies der geeignete Implementierungspunkt für eine Ausschleusung des Phosphors darstellt. Die Phosphorfraktionierung, die einen detaillierten Rückschluss auf die Bindungsformen des Phosphors während der Abwasserreinigung erlaubt, kann wie folgt zusammengefasst werden:

- Im Zufluss liegt der Phosphor weitgehend als Orthophosphat (PO_4^{3-} -Ion) und nur zu einem kleinen Anteil an die Feststoffe, also physiologisch gebunden vor (11 mg/L)
- Innerhalb der biologischen Stufe (mit Bio-P) findet eine Aufnahme des Orthophosphats unter aeroben Bedingungen statt. Die Aufnahme ist zum einen gekoppelt mit dem Zellaufbau bzw. der Biomasseproduktion ($P_{\text{physiologisch}}$) und erfolgt zum anderen aufgrund der zusätzlichen Inkorporation und Speicherung als Polyphosphate ($P_{\text{luxury uptake}}$). Ein geringer Teil wird ebenfalls als mineralischer Phosphor (z.B. als Mg-, Ca- oder Fe-Phosphat) innerhalb der Zelle eingelagert. Unter anaeroben Bedingungen werden die Polyphosphate ($P_{\text{luxury uptake}}$) freigesetzt und damit rückgelöst (ca. 50 mg/l).
- In der (anaeroben) Schlammfäulung findet eine Freisetzung des in den Zellen gespeicherten Phosphors statt ($P_{\text{physiologisch}} + P_{\text{luxury uptake}}$), welches als freigesetztes Orthophosphat chemisch mittel Gegenkationen (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , usw.) ausfallen kann und damit erneut nun mineralisch gebunden vorliegt. Während davon auszugehen ist, dass der gesamte Luxury Uptake in der Fäulung rückgelöst wird, werden nur etwa 50 % des physiologisch gebundenen Anteils (linear zur hydrolysierten Organik) freigesetzt (in Summe etwa 700 mg/l von insgesamt 1.000 mg/l P_{ges}).
- Die verbliebende, gelöste Phosphat-Fraktion wird mit der Rückführung des Schlammwassers der Kläranlage erneut zugeführt.

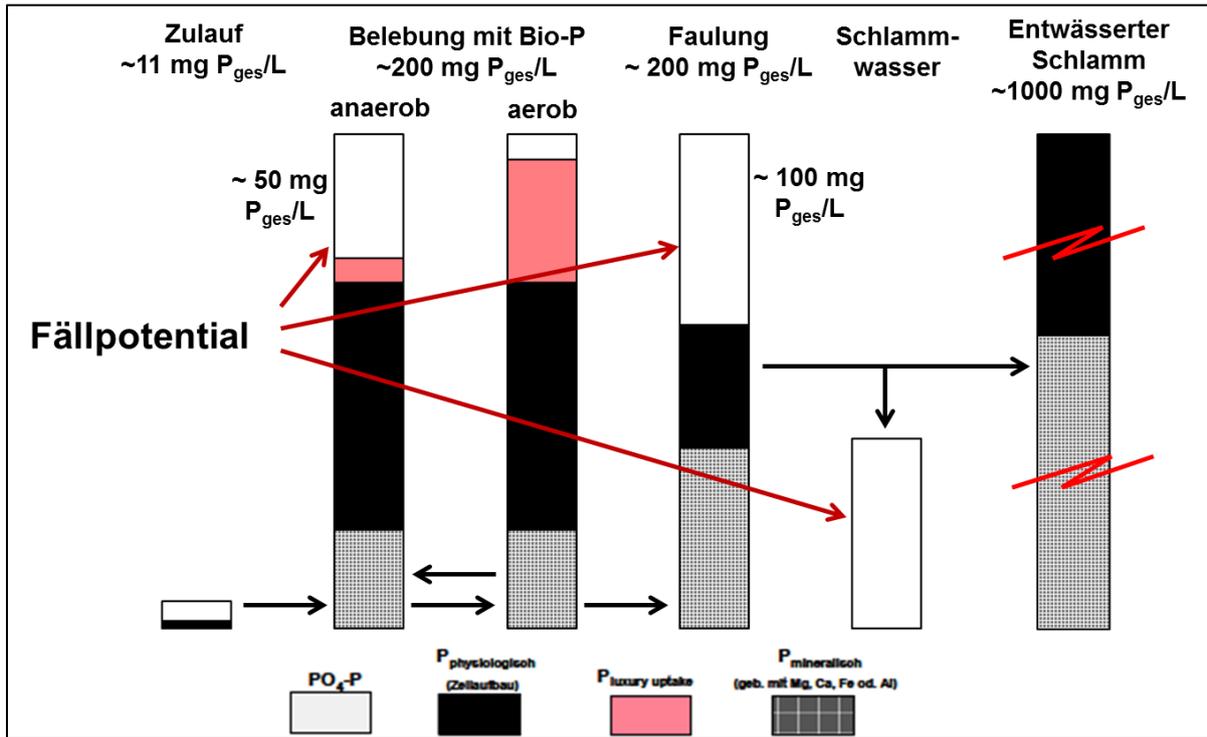


Abbildung 15: Phosphorfraktionierung und -bindungsformen im Längsschnitt der Abwasserreinigung am Beispiel der Kläranlage Hildesheim [verändert nach Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

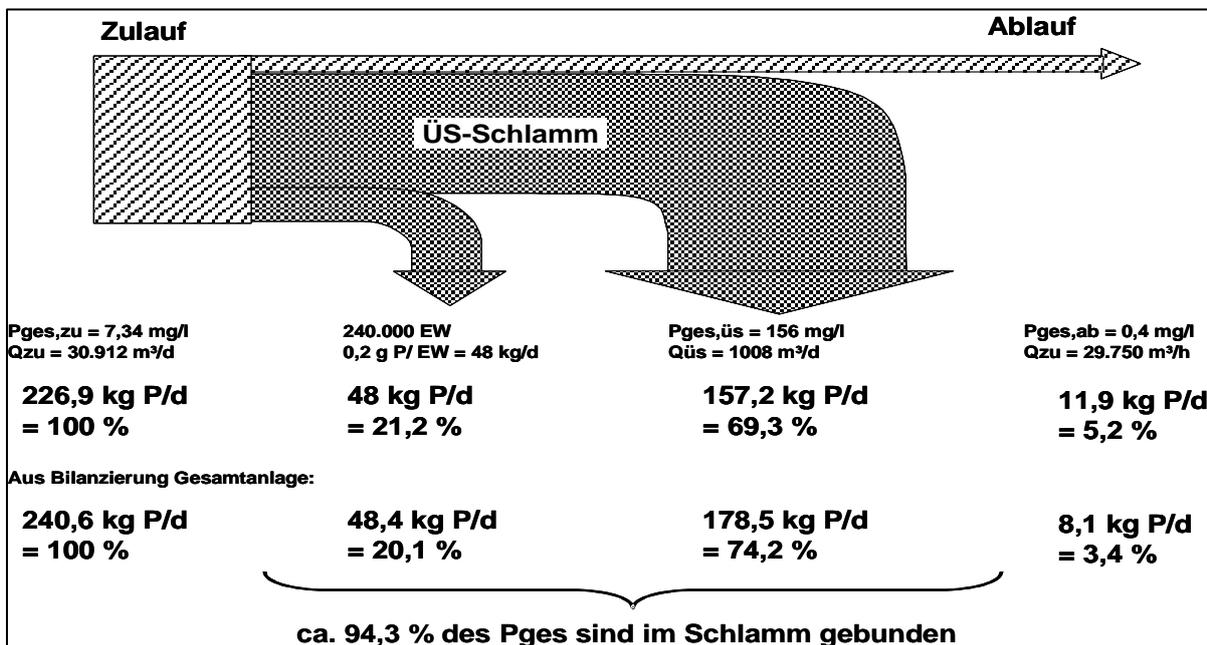


Abbildung 16: P-Bilanzierung der KA Hildesheim unter Angabe der (prozentualen) Frachten [verändert nach Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

Abbildung 16 zeigt die Hildesheimer Phosphorbilanz für den Zeitraum Juli – Oktober 2004. Es ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß der Großteil der anfallenden P-Fracht auf der Kläranlage Hildesheim in den Schlamm eingebunden wird (mehr als 90 % bezogen auf die

Zulauftracht). Die wesentliche P-Fracht wird dabei über den Belebtschlamm innerhalb der biologischen Stufe gebunden. Durch die Rücklösung dieser gebundenen Phosphate in der Faulung erfolgt zum einen eine parallele Freisetzung von Magnesium- und Kalium-Ionen, da dies die Bindungspartner für die Phosphate im Bakterienspeicher sind, zum anderen aber auch eine weitgehende Umlagerung der Phosphate in mineralische Bindungsformen entsprechend des Fällungspotentials der Faulung. Die resultierenden Gelöst-Phosphatkonzentrationen lagen in den Jahren bis 2000 deutlich unter 100 mg/l.

Seit 2000 wird auf der KA Hildesheim eine Zunahme von MAP-Ausfällungen (MAP: Magnesiumammoniumphosphat $[\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$) in den der Faulung nachgelagerten Rohren und Aggregaten beobachtet. Besonders stark waren hiervon die Zentrifugen betroffen. Aus bisher unbekanntem Grund³ hatte sich in diesen Jahren das Fällungspotential der Faulung deutlich verringert, die PO_4 -Konzentrationen im Schlammwasser zeigten erhöhte Werte von etwa 100 – 150 mg/L, wodurch sich zusätzlich zu den Betriebsproblemen mit den Ausfällungen eine erhebliche Rückbelastung für die Gesamtkläranlage ergab.

Dieses Problem konnte aktiv unterbunden werden, indem die bisher ungezielt stattfindende „Nachfällung“ in eine gezielte Fällung im Nacheindicker überführt wurde. Hierzu wurde der Nacheindicker um eine grobblasige Belüftung ergänzt, die mit Beschickung für einen kurzen Zeittakt zu einem gezielten Ausstrippen des CO_2 führt. Der pH-Wert steigt dabei deutlich an und der Fällungsprozess erfolgt, bis eine der Komponenten limitierend wird. Mit Einführung dieses Verfahrens konnten die nachgeschalteten Aggregate betriebsstabil geschützt werden und auf eine (kostenintensive) Eisensalz-Zugabe im Zulauf der Zentrifugen konnte im Weiteren verzichtet werden. Gleichzeitig verbesserte sich die Entwässerungsleistung der Zentrifugen um etwa 3%.

Konzepte und Vorversuche zur P-Rückgewinnung

Die häufig erwähnte „Grundproblematik“ der Biologischen P-Elimination, die zu einer erhöhten Rücklösung der Phosphate in der Faulung und damit zu einem signifikanten Fällungspotential führt, kann bei genauer Betrachtung auch als Chance angesehen werden. Eine aktive, gezielte Rücklösung und anschließende Fällung der Phosphate bietet die Möglichkeit einer einfachen Phosphorrückgewinnung. Dies wurde auf der Kläranlage Hildesheim erkannt und eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, die sich unter zwei Schwerpunkten zusammenfassen lassen:

- Optimierungen Bio-P: Erhöhung des Einlagerungs- und damit des Rücklösungspotentials, Bewertung interner Substrate zur Unterstützung
- Optimierung Fällung: Hier insbesondere die Bewertung verschiedener Einsatzorte und Mittel im Hinblick auf Wirkungsgrad und Qualität des Fällungsproduktes

Die Ergebnisse werden nachfolgend zusammengefasst.

³ Eine Vermutung ist, dass durch die kontinuierliche Sanierung des Kanalnetzes immer weiter Fremdwasser aus dem Zulauf der Kläranlage ferngehalten wird, das in früheren Zeiten in hohem Maße Härtebildner der Kläranlage zugeführt hat (Quell- und Grundwasser).

Versuche zur Phosphorrücklösung

Prinzipiell ist die P-Rücklösung von folgenden Faktoren abhängig:

- *Substratqualität und -konzentration:*
Die P-Rücklösung steigt in Anwesenheit von leicht abbaubarem Substrat. Besonders kurzkettige, organische Säuren (Essigsäure/Acetat, Propionsäure, usw.) sind als C-Quelle geeignet [Kunst, 1991]
- *pH-Wert:*
Der optimale Bereich zur Phosphatrücklösung liegt zwischen pH 6,5 bis pH 7,5 [Nolting, 1989]
- *Temperatur:*
Die P-Rücklösung steigt mit steigender Temperatur. Bis etwa 40 °C wird dabei der interne Polyphosphatspeicher freigesetzt. Bei höheren Temperaturen findet eine weitere Freisetzung von Phosphaten aufgrund der Zerstörung der Zellstruktur statt [Jardin, 1995]

Auf Basis dieser Sachverhalte wurden in Kooperation mit dem ISAH (Leibniz Universität Hannover) Laborversuche zur Rücklösung durchgeführt, wobei die Versuche sowohl mit dem Rücklaufschlamm als auch dem Flotatschlamm der Kläranlage Hildesheim vorgenommen wurden. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- eine P-Rücklösung findet bei Substratzugabe sehr schnell statt (Rücklöseraten: 5 – 25 mg P/gTS·h)
- die Versäuerung von Primärschlamm eignet sich, um organische Säuren zur Rücklösung zur Verfügung zu stellen. Im Vergleich zur direkten Dosierung von Essigsäure ist die Rücklösung jedoch etwas verringert
- die erreichten P-Konzentrationen liegen in Abhängigkeit des Eindickgrades um die 40 – 50 mg/L beim Rücklaufschlamm und um 400 mg/L beim Flotatschlamm
- eine P-Rückgewinnung aus dem Flotatschlamm ist grundsätzlich möglich

Neben den Rücklöseversuchen wurden ebenfalls Untersuchungen zur Möglichkeit einer **MAP-Fällung** (aus der wässrigen Phase) durchgeführt. Die (optimalen) Fällungsbedingungen, die eine Ausfällung der Phosphate als MAP ermöglichen, sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Ausgehend von den Untersuchungen zur Rücklösung und zur MAP-Fällung wurde ein Phosphatausschleusungskonzept für die Kläranlage Hildesheim entwickelt und halbtechnisch erprobt, um die unerwünschten MAP-Ablagerungen nicht nur zu vermeiden, sondern deren Potential als P-Rückgewinnungsprodukt im Kontext einer landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung zu nutzen:

Der eingedickte Überschussschlamm wird dabei vor der Faulung in ein anaerobes Reaktionsbecken geführt, indem die Rücklösung der Phosphate stattfinden kann. In einem zweiten Reaktionsbecken erfolgt anschließend die Fällung der gelösten Phosphate als MAP. Idee ist, die in der Faulung rückgelöste P-Fracht dadurch im Vorfeld bereits so stark zu reduzieren,

dass keine ungewollten (MAP-)Ablagerungen in der Faulung und den nachgelagerten Anlagenteilen mehr auftreten können. Da auf der Kläranlage Hildesheim eine PS-Versäuerung betrieben wird, werden zur Unterstützung der Phosphatrücklösung die freigesetzten, organischen Säuren aus der Primärschlammversäuerung in der Untersuchung parallel zu Essigsäureeinsatz erprobt. Das für die MAP-Fällung notwendige Ammonium erfolgt durch Zugabe von Zentratwasser. Eine Konzeptskizze ist Abbildung 17 zu entnehmen (vgl. auch Kap. 4. Konzept 2)

Tabelle 7: Anwendungsbereiche und –grenzen der MAP-Fällung [Spring und Beier, 2007]

Parameter	Bereich	Bemerkungen
pH	8,0 – 9,5	sollte aus Wirtschaftlichkeitsgründen so klein wie möglich gehalten werden; bei hohen Calciumkonzentrationen < 9, um Konkurrenzreaktionen zu vermeiden
Molverhältnis Mg : P N : P	1,3-1,5 : 1,0 > 1,0 : 1,0	Magnesium sollte überstöchiometrisch dosiert werden, um den Phosphatgehalt möglichst weit zu reduzieren; auch ein Überschuss an Ammonium, (im Schlammwasser vorhanden), führt zu steigenden Phosphoreliminationsraten
C ₀ (Ca)	< 500 mg/L	sonst kann es zu Ausfällungen von Calciumphosphaten führen; ab pH-Werten > 9 verringern diese den Wirkungsgrad der MAP-Fällung deutlich
TS-Gehalt	möglichst feststofffrei	neben einer Verringerung des Wirkungsgrades führen Feststoffe zur Verunreinigung der Kristalle
Rührgeschwindigkeit	ausreichende Durchmischung sollte gewährleistet sein	mehr als für ausreichende Durchmischung nicht sinnvoll, da Einfluss auf die Reaktionszeit geringer ist als der des pH-Wertes
Impfkristalle	nicht notwendig	führen nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Phosphoreliminationsrate bzw. Reduzierung der Reaktionszeit

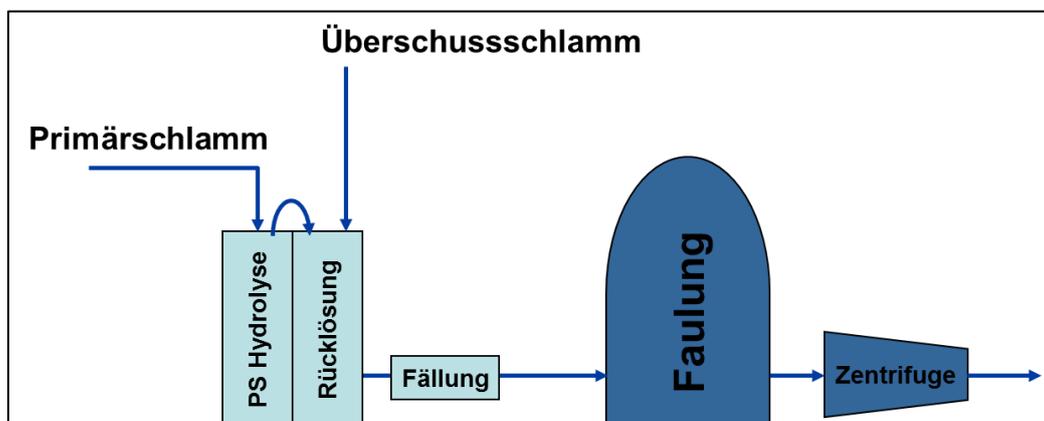


Abbildung 17: Konzept zur Integration einer gezielten MAP-Fällung im Vorfeld der Faulung [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

Ergebnisse halb- und großtechnischer Versuche

Im BMBF-Verbundprojekt ProPhos (Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlamm-behandlung) wurden durch das ISAH Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase durch Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase auf der Kläranlage Hildesheim durchgeführt. Zur Untersuchung der optimalen Verfahrensanordnung einer P-Rücklösung mit anschließender MAP-Fällung wurde dazu auf der KA Hildesheim eine Versuchsanlage aufgebaut und über sechs Monate betrieben. Ziel der Untersuchungen war es, unter möglichst realistischen Betriebsbedingungen eine P-Rücklösung und anschließende MAP-Fällung durchzuführen und zu optimieren. Hierfür wurden als Medien der Rücklaufschlamm und der Flotatschlamm gewählt. Abbildung 18 kann das Fließschema der halbtechnischen Anlage entnommen werden.

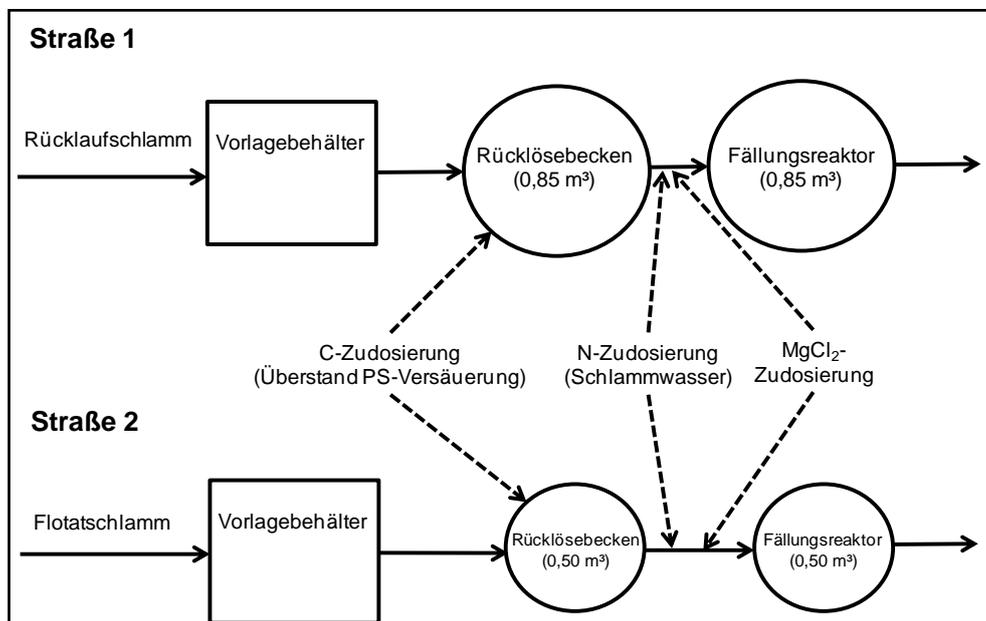


Abbildung 18: Fließschema der halbtechnischen Versuchsanlage auf der KA Hildesheim zur P-Rücklösung und anschließenden MAP-Fällung [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

Zunächst wurde eine Charakterisierung der beiden Schlammströme (Rücklauf- und Flotatschlamm) hinsichtlich der P-Gehalte vorgenommen. Die Messung der P_{ges} -Konzentration wurde dabei zusätzlich auf die organische Trockensubstanz (oTS) bezogen, um eine Aussage bzgl. der in der Biomasse eingelagerten Phosphormenge treffen zu können. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Analyse der beiden Schlämme zeigt für beide Ströme eine eingelagerte P-Menge von ca. 4,5 mg P/mg oTS, wobei die Menge für den Zellaufbau auf Grundlage zahlreicher Untersuchungen auf etwa 3 % abgeschätzt werden kann. Der zusätzlich eingespeicherte Phosphor (*luxury uptake*) beträgt somit etwa während der Untersuchungsphase 1,5 % des oTS. Die bei der Rücklösung maximal erreichbaren P-Konzentrationen sind dabei neben dem P-Gehalt generell vom TS-Gehalt des zu behandelnden Schlammes abhängig, je höher die Eindickung umso höher die erreichbare

Phosphatkonzentration in der wässrigen Phase. Aus diesem Grund wurden in der Untersuchung die Rücklauf- und Flotatschlämme als Medien ausgewählt.

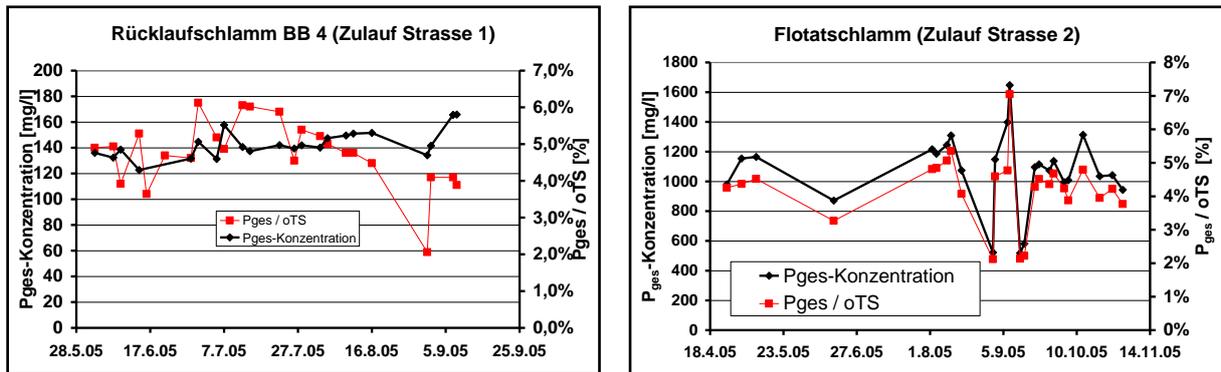


Abbildung 19: Charakterisierung der eingesetzten Schlammströme (Rücklaufschlamm und Flotatschlamm) über den P-Gehalt [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

Innerhalb der halbtechnischen Versuchsanlage konnten die in Laborversuchen ermittelten Ergebnisse bestätigt werden (s.o.). Die PO_4 -P-Konzentrationen im Rücklaufschlamm lagen im Bereich von 30 mg/L, die PO_4 -P-Konzentrationen im Flotatschlamm zwischen 120 mg/L und 380 mg/L, sodass sich vor allem letzterer Stoffstrom für eine Ausschleusung durch Fällung eignet. Die Werte der P-Rücklösung für den Flotatschlamm (Straße 2) kann Abbildung 20 entnommen werden. Die maximale Rücklösung beträgt demnach etwa 80 % der Zulauf-fracht. Die scheinbar niedrigeren Rücklöseraten ab August ergeben sich durch eine bereits im Rücklösereaktor ausgelöste Fällungsreaktion aufgrund einer leichten pH-Wert-Erhöhung.

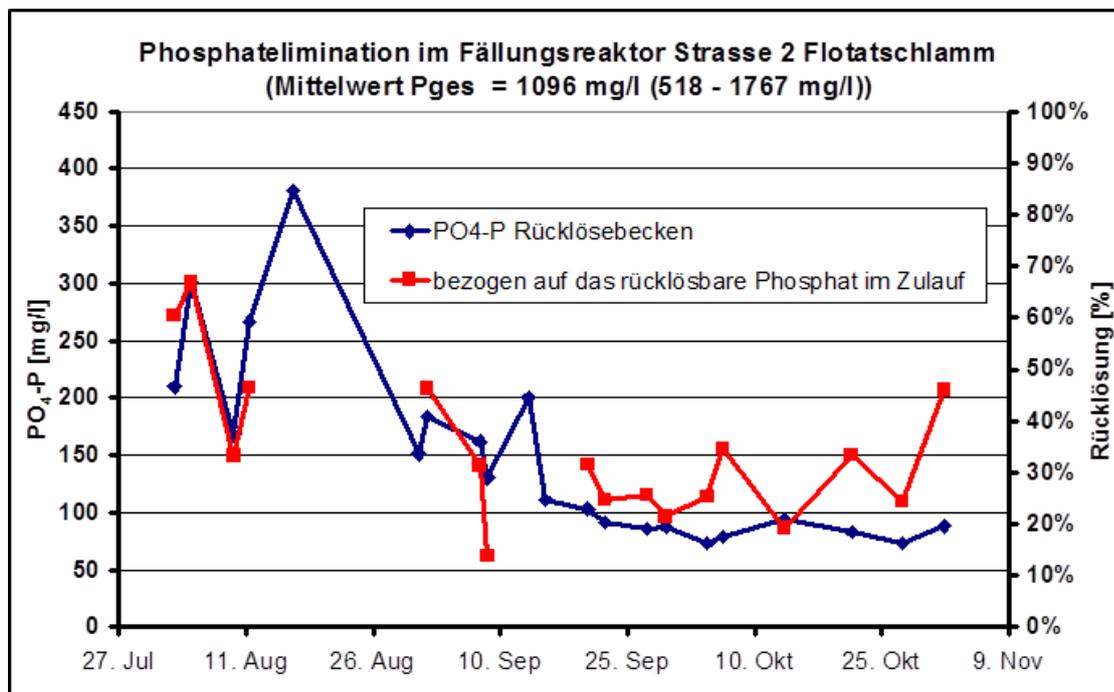


Abbildung 20: Verlauf der P-Konzentration und relativen Rücklösung im Rücklösebecken von Straße 2 [Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover, 2011]

Als wesentliche Ergebnisse der halbtechnischen Versuche können folgende Punkte zusammengefasst werden:

- Für den Betrieb ist eine gute Durchmischung des eingedickten Überschussschlammes unabdingbar (zu starkes Rühren führte in der Halbtechnik allerdings zu erhöhtem O_2 -Eintrag und damit sinkender P-Rücklösung).
- Eine Nutzung von versäuertem Primärschlamm als C-Quelle ist prinzipiell möglich, unterlag allerdings zum Zeitpunkt der Versuche schwankenden Konzentrationen an generiertem Substrat – hier kann der Betrieb der Vorversäuerung weiter optimiert werden.
- Die P-Konzentrationen im Rücklösebecken sollten für eine wirtschaftliche Ausfällung > 200 mg/L liegen; eine P-Konzentration von unter 80 mg/L kann als unterer Grenzwert für den wirtschaftlichen Einsatz einer MAP-Fällung angesetzt werden.
- Das Volumen des Fällungsreaktors kann kleiner als das des Rücklösebeckens gewählt werden.
- Die Aufenthalts-/Verweilzeit im Fällungsreaktor muss > 1 h sein, um eine hinreichende Ausfällung von MAP zu erreichen (erreichter Wirkungsgrad $\eta = 80 - 90$ %). Hier kann durch eine gezielte Rückführung von Kristallisationskeimen weiter optimiert werden.
- Während der Versuchsdauer konnten keine MAP-Ablagerungen in nachgeschalteten Modulen festgestellt werden. Es kam zu einer vollständigen Einbindung in die Schlammmatrix (was aufgrund der landwirtschaftlichen Verwertung des Schlammes auch das erklärte Ziel war). Dies zeigt aber auch das Problem der wirtschaftlichen Abtrennung der Kristalle aus der Schlammmatrix, sofern eine Ausschleusung angestrebt ist.
- Der Einsatz eines Hydrozyklons ist prinzipiell möglich, die Abtrennungsschärfe ist aber stark abhängig von den im Schlamm enthaltenen Störstoffen und dem Kristallisationskonzept.

Durch den Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlagen konnte gezeigt werden, dass Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor am effektivsten im Bereich der Schlammbehandlung einzusetzen sind. Hier ist zum einen ein negativer Einfluss auf den Prozess der Bio-P auszuschließen und zum anderen ist das Rückgewinnungspotenzial hier besonders hoch, da mindestens 90 % der Zulaufcharge an Phosphor konzentriert im Schlamm vorliegen (vgl. Phosphorbilanz, Abbildung 16). Bei dem Betrieb einer halbtechnischen Versuchsanlage, in der Phosphor aus dem eingedickten Überschussschlamm der Bio-P-Anlage in Hildesheim rückgelöst wurde, konnte ein konzentrierter Teilstrom mit einer PO_4 -P-Konzentration von bis zu 380 mg/L erreicht werden, der optimale Voraussetzungen für eine P-Fällung in Form von MAP liefert.

3.2 Das FIX-Phos Verfahren

Auf Kläranlagen mit einer biologischen Phosphorelimination werden die gelösten Phosphate in die Biomasse korporiert. Während der (Klär-)Schlammstabilisierung werden im Zuge des Abbaus der Biomasse die gebundenen Phosphate freigesetzt bzw. rückgelöst. Diese Rück-

lösung kann genutzt werden, um den Phosphor innerhalb der Schlammfäulung zu refixieren, in eine feste Form zu überführen, abzutrennen und dadurch rückzugewinnen. Das Prinzip dieser Form der Phosphorrückgewinnung wird u.a. beim FIX-Phos Verfahren verwendet und wurde an der Technischen Universität Darmstadt am Institut IWAR im Rahmen des Projektes ProPhos unter diesem Namen für den Einsatz von CSH als Bindungspartner entwickelt [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]. Um eine Rückgewinnung der freigesetzten Phosphate innerhalb der Faulstufe sicherzustellen, wird beim FIX-Phos-Verfahren in den Rohschlamm (Überschussschlamm ± Primärschlamm) Calciumsilikathydrat (kurz: CSH) dosiert (s. Abbildung 21). Das verwendete CSH fällt als Nebenprodukt in der Baustoffindustrie an und wird unter dem Produktnamen PORYLIT® als Porenbeton vertrieben. In wässriger Umgebung setzt das Material Calcium-Ionen (Ca^{2+}) frei und es kann ein pH-Anstieg beobachtet werden. Die (rück-)gelösten Phosphate können dadurch auf der Oberfläche des porösen Materials Calciumphosphate (kurz: CaP) bilden und werden damit der wässrigen Phase entzogen und auf den CSH-Partikeln fixiert. Die mit Phosphor beladenen Partikel können im Anschluss an die Fäulung vom P-abgereicherten Schlamm abgetrennt und in der Landwirtschaft als (P-)Düngemittel weiterverwendet werden.

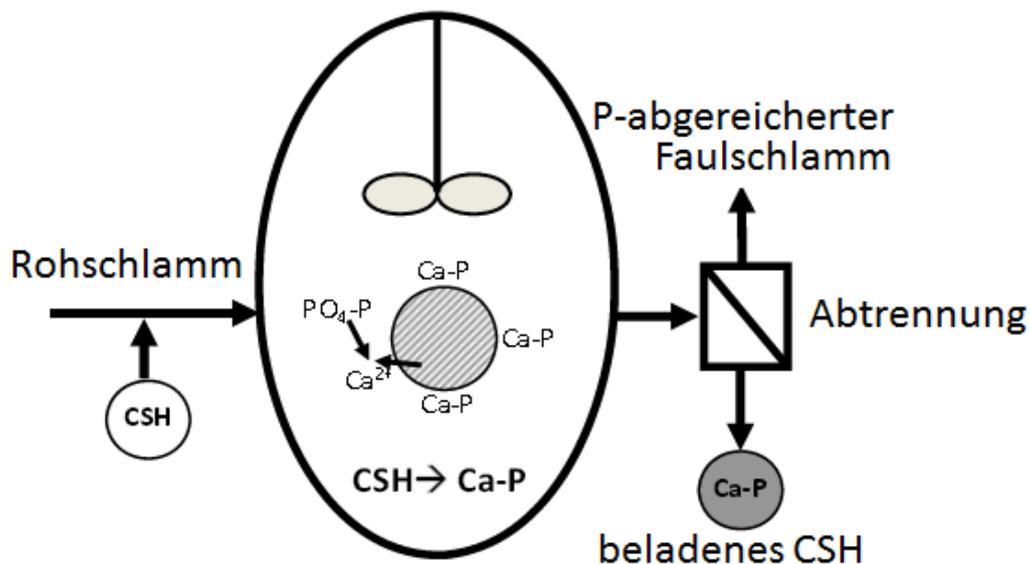


Abbildung 21: Schematische Darstellung des FIX-Phos Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus dem Klärschlamm während der anaeroben Schlammstabilisierung [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]

Um die Funktionalität des FIX-Phos Verfahrens zu gewährleisten, wurden im Vorfeld der großtechnischen Versuchsphase auf der Kläranlage Hildesheim Laborversuche am IWAR (TU Darmstadt) durchgeführt. Wobei der verwendete Überschussschlamm aus einer Anlage ohne gezielte Bio-P herrührte. Die folgenden Inhalte sind zusammenfassend dem entsprechenden Bericht entnommen [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]:

- In Laborversuchen konnte im Hinblick auf Anlagerungsverhalten und Beladungspotential gezeigt werden, dass auch innerhalb der Klärschlammmatrix eine Adsorption von Phosphaten auf den CSH-Partikeln stattfindet und sich CSH somit als geeignetes Material zur Abtrennung und Rückgewinnung von Phosphor auch bei hohen TS-

Gehalten eignet. Die Messungen ergaben, dass etwa 10 % der P_{ges} -Konzentration auf dem CSH gebunden war und von der Schlammmatrix separiert und damit rückgewonnen werden konnte.

- Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass die P-Elimination größer als die in der wässrigen Phase ursprünglich gelöste P-Konzentration (ca. 150 mg/L) war. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass die Zugabe von CSH vermutlich zu einer Remobilisierung bereits gebundener bzw. fixierter Phosphate führt.

Im Anschluss an die Laborversuche wurden kontinuierliche Faulversuche unter Zugabe von CSH bei Verwendung von eisenhaltigem Überschussschlamm mit Bio-P- Anteil durchgeführt. Das Versuchsschema ist in Abbildung 22 dargestellt.

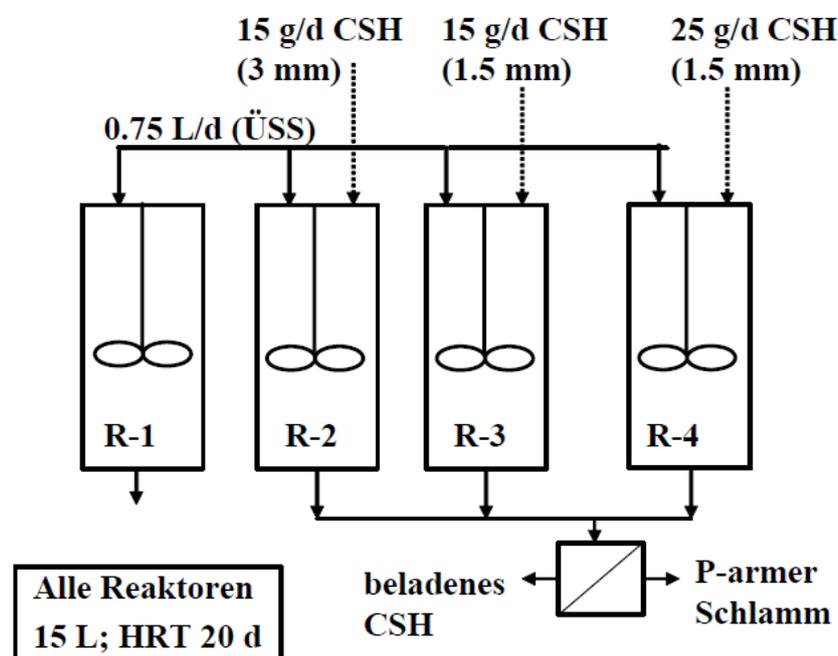


Abbildung 22: Erste kontinuierliche Versuchsreihe, mit unterschiedlicher Zugabe von CSH zum ÜSS hinsichtlich Korngröße (1,5 mm und 3 mm) und Konzentration [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zeigten, dass auch unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen einer Faulung eine P-Kristallisation trotz hoher Feststoffkonzentrationen möglich ist. Es konnten P-Beladungen auf den CSH-Partikeln mit mehr als 4 Gew.-% erreicht werden. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass CSH-Partikel mit geringer Korngröße (1,5 mm) eine höhere P-Entnahme und Beladung aufzeigten, als das CSH mit höherer Korngröße (3 mm). Diese Korngröße (3 mm) neigte zusätzlich zur Sedimentation im Reaktor. Eine Abtrennung des P-beladenen Materials konnte mithilfe von Sieben für beide Korngrößen erfolgreich durchgeführt werden. Das in diesen Versuchen ermittelte Rückgewinnungspotential lag bei dem verwendeten ÜSS allerdings lediglich bei etwa 10 – 15 %. Diese geringe Quote lässt sich wahrscheinlich durch auftretende Konkurrenzfällungen (Fe- und Al-Zugabe) erklären sowie durch die nur teilweise gelungene Abtrennung der CSH-Partikel aus der Schlammphase und die nicht gezielte Beladungszeit in der Versuchsfaulung. Hieraus lässt sich ableiten,

dass Klärschlämme mit chemisch gefällten P-Verbindungen (Fe- oder Al-Fällmittel) keine geeignete Voraussetzung zur P-Rückgewinnung bieten. Eine Beeinträchtigung des Faulungsprozesses durch die CSH-Dosierung konnte während des gesamten Versuchszeitraumes nicht ermittelt werden.

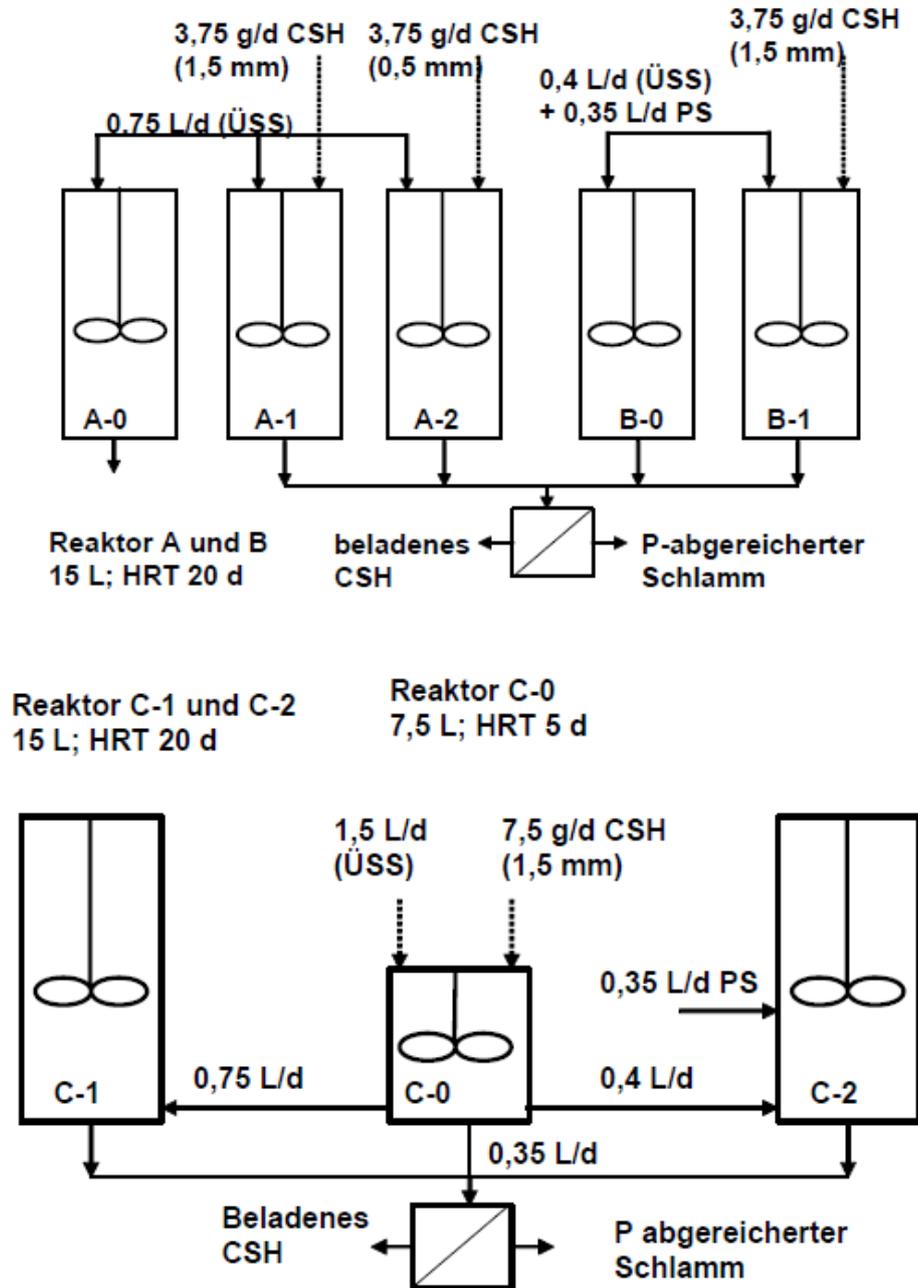


Abbildung 23: Zweite kontinuierliche Versuchsreihe zur Ermittlung des Einflusses von CSH-Körnergröße und -konzentration, Verweilzeit und Bio-P ÜSS mit/ohne Primärschlammzumischung [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]

In der anschließenden zweiten Versuchsreihe wurden die gleichen kontinuierlichen Faulversuche durchgeführt. In diesem Fall wurde das CSH jedoch reinem Bio-P-Überschussschlamm zugegeben (vgl. Versuchsschema, Abbildung 23). Sowohl bei Verwendung von

Bio-P ÜSS, als auch beim Einsatz von Mischschlamm (ÜSS + PS), konnten hohe P-Entnahmen und Beladungen der CSH-Partikel erreicht werden, wobei bei reinem ÜSS die Beladung bzw. Rückgewinnungsquote am höchsten war. So konnten etwa 30 – 40 % der Gesamtkonzentration von Phosphor (P_{ges}) auf dem CSH gebunden werden. Die Beladung erreichte dabei Werte von ungefähr 8 – 10 Gew.-%. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von reinem ÜSS konnte durch eine leichtere Abtrennung der beladenen CSH-Partikel beobachtet werden, da Überschussschlamm im Gegensatz zum Primärschlamm keine bzw. weniger grobe Störstoffe enthält. Die in den Versuchen erzielten Rückführungsquoten liegen aber weiterhin deutlich unter den theoretisch möglichen – Ursache hierfür ist wiederum, dass die Bilanzierung allein über die an den abgetrennten CSH-Partikeln gebundene Phosphatfracht erfolgt – nicht berücksichtigt werden die Phosphate die durch eine unzureichende Abtrennung im Schlamm verbleiben sowie die z.B. durch parallele MAP-Fällung fixierten Phosphate. Längere Kontakt- bzw. Aufenthaltszeiten von CSH im System (~ 25 Tage) führten darüber hinaus zu leicht höheren P-Beladungen und -entnahmen. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine erhöhte P-Freisetzung aus dem Schlamm zurückführen. Prinzipiell reichen jedoch auch kurze Aufenthaltszeiten von weniger als 5 Tagen aus, um eine ausreichende P-Entnahme und Beladung zu erzielen (schnelle Rücklösung von Polyphosphaten aus der Biomasse). Im Hinblick auf eine gezielte Ausschleusung zeigte sich, dass CSH-Partikel mit einer Korngröße von 1,5 mm besser zur P-Rückgewinnung geeignet waren als kleinere Partikel (0,5 mm). Neben einer besseren P-Beladung der 1,5 mm großen CSH-Partikel ggf. durch längere Aufenthaltszeiten ist vor allem die Abtrennung der kleineren Partikel mittels Absieben nicht möglich.

In einem letztem Versuchsschritt wurde das abgetrennte Produkt (mit P beladenes CSH: CaP) im Hinblick auf die Düngewirksamkeit in Pflanzenversuchen analysiert. Die Ergebnisse der Zusammensetzung des Produktes sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Zusammensetzung des CSH-Produktes im Hinblick auf Nährstoff- und Schwermetallgehalt [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011]

CSH Produkt	P [g/kg]	Ca [g/kg]	Mg [g/kg]	Fe [g/kg]	Mn [g/kg]	K [g/kg]	Al [g/kg]	Na [g/kg]
	83,32	123,9	12,22	2,481	1,685	0,976	0,778	0,559
Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Zn [mg/kg]	U [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Tl [mg/kg]	As [mg/kg]
5,027	2,934	2,290	2,123	1,662	0,206	0,043	< BG	< BG

Auffällig ist der hohe Calcium- und Phosphor-Anteil des hergestellten Produktes. Die Schwermetallgehalte sind dagegen sehr gering (Blei [Pb], Chrom [Cr], Uran [U], Cadmium [Cd]) oder liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Thallium [Tl], Arsen [As]). Eine röntgendiffraktrometrische Analyse zeigte darüber hinaus, dass der Phosphor im Wesentlichen als Hydroxylapatit ($Ca_5[OH(PO_4)_3]$) auf dem Material gebunden vorliegt, das Produkt könnte dementsprechend auch als Ausgangsstoff für die Düng- oder P-Industrie eingesetzt werden. Eine direkte (stoffliche) Verwertung als kalkhaltiger P-Dünger wäre ebenfalls möglich. Detail-

liertere Ergebnisse bzgl. einer ökologischen Untersuchung des Produktes wurden im Rahmen des Projektes „Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland“ [Pinnekamp et al., 2011] durchgeführt und sind dort zu finden.

Als Hauptgrund für die niedrige Belastung des CSH-Produktes mit Schwermetallen ist anzuführen, dass durch die Einbindung der Phosphate mithilfe der biologischen Phosphorelimination nur diese Phosphate unter anaeroben Bedingungen (wie sie bspw. in der Faulung vorzufinden sind) rückgelöst werden. Schwermetalle, die überwiegend in anorganischen Verbindungen vorliegen, gehen dagegen nicht wieder in Lösung. Ggf. gelöst vorliegende Schwermetalle reagieren aufgrund ihrer positiven Ladung nicht mit den ebenfalls positiv geladenen Calcium-Ionen des CSH (im Gegensatz zu den Phosphat-Anionen).

3.3 Großtechnischer Einsatz der CSH-Dosierung auf der KA Hildesheim

Grundsätzlich findet auf allen Anlagen mit biologischer P-Elimination in der Faulung zunächst eine vollständige Rücklösung des „luxury uptakes“ sowie anteilig zur Hydrolyse des Schlammes eine Freisetzung von physiologisch gebundenem Phosphor statt. Diese in der Faulung gelöst vorliegenden Phosphate werden sofort wieder durch die vorhandenen, frei verfügbaren Ionen (Fe, K, Al, Ca,...) mineralisch gebunden. Inwieweit eine mineralische Fixierung stattfinden kann, hängt zum einen von der sich einstellenden P-Konzentration ab (diese ist wiederum abhängig vom „luxury uptake“), zum anderen aber von der in der Faulung vorhandenen Konzentration der Antagonisten (sog. Gegenionen). Beeinflusst wird die Konzentration dieser durch z.B. die Höhe der Fe-Dosierung (zur H₂S-Bindung), Härte des Wassers, aber auch durch den pH-Bereich der Faulung.

Auf der Kläranlage Hildesheim können seit Jahren erhöhte Phosphatkonzentrationen in der Faulung bzw. den nachgeschalteten Aggregaten festgestellt werden. Dies liegt u.a. darin begründet, dass das Fällungspotential der Faulung in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen ist. Im Vergleich zur Kläranlage Hannover Gümmerwald, welche ebenfalls mit biologischer P-Elimination betrieben wird, weist die Kläranlage Hildesheim im Zulauf ein sehr geringes Kohlenstoff/Phosphor-Verhältnis auf. Dadurch kommt es auf der Kläranlage Hildesheim zusätzlich zu einer relativ erhöhten Phosphoreinlagerung in die Biomasse als Luxury Uptake und damit zu einer erhöhten P-Konzentration (> 200 mg/L) in der Faulung durch Rücklösung. Sowohl im Faulbehälter, als auch in den nachgeschalteten Modulen kam es daher in der Vergangenheit immer wieder zu erheblichen Betriebsproblemen durch Ausfällungen von schwerlöslichen Salzen:

- MAP: Magnesiumammoniumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Vivianit/Blaueisen: ($\text{Fe}_3^{2+}[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).
- (Hydroxyl-)Apatit: [$\text{Ca}_5(\text{OH}(\text{PO}_4)_3$)]

Zusätzlich ergibt sich, wenn es nicht gelingt das rückgelöste Phosphat wieder zu binden, eine nicht unwesentliche P-Rückbelastung durch Rückführung des Schlammwassers in den Hauptstrom der Kläranlage und damit ein weiteres Aufschaukeln des P-Gehaltes im Schlamm.

Mit Auftreten der erhöhten P-Konzentration in der Faulung wurde in den vergangenen Jahren

durch die intensive Zusammenarbeit mit dem ISAH verschiedene Gegenmaßnahmen getroffen, um sowohl die Ausfällungen zu verhindern, als auch die Rückbelastung und damit die Ablaufqualität der Kläranlage sicherzustellen. Ein Überblick der zeitlich gekoppelten Strategien zur Vermeidung von Ausfällungen bzw. betrieblichen Problemen ist in Abbildung 14 und in Kapitel 3.1 mit Darstellung der Betriebsergebnisse beschrieben.

Seit 2011 wird auf der Kläranlage Hildesheim in Anlehnung an das FIX-Phos Verfahren CSH in die Faulung dosiert. Nach einer kurzzeitigen Versuchs- und Optimierungsphase in 2011 wird das Verfahren seit Juli 2012 kontinuierlich betrieben. Wesentlicher Unterschied zum FIX-Phos-Verfahren ist, dass bei der umgesetzten Verfahrensstrategie nicht die Anreicherung einer möglichst hohen P-Konzentration auf den CSH-Partikeln im Optimierungsfokus steht, sondern die Phosphatkonzentrationsreduzierung bei gleichzeitig gesichertem CSH-Austrag mit der Schlammphase. Eine Abtrennung der P-beladenen CSH-Partikel zur Herstellung eines Düngers ist auf der KA Hildesheim nicht notwendig, da der Schlamm wie beschrieben, bisher landwirtschaftlich verwertet wird. Durch die CSH-Dosierung findet die Verwertung des Schlammes damit in einer gut pflanzenverfügbaren Form statt.

3.3.1 Eingesetztes Material und Versuche zur Korngröße

Die eingesetzten CSH-Partikel werden von dem Unternehmen SILIKALZIT Marketing GmbH mit Sitz in München bezogen. Die Herstellung der Granulate wird dabei von der Xella Baustoff GmbH übernommen, bei der die Produktion aus den vom Porenbeton anfallenden sekundären Rohstoffen erfolgt. Die wesentlichen Komponenten der CSH-Partikel sind dabei Sand, Kalk und Wasser. Der Fertigungsprozess läuft unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen ab, wobei eine Temperatur von 180 °C – 190°C notwendig ist. Das hergestellte Material wird unter dem Namen PORYLIT® vertrieben [SILIKALZIT, 2014].

Die detaillierten Eigenschaften von PORYLIT® können dem Produktdatenblatt entnommen werden (s. Anlage 1). Das Material, welches eine relative Restfeuchte von etwa 20 – 35 Gew.-% H₂O enthält, besteht im Wesentlichen aus Calciumsilikathydraten des Minerals Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{O}_{16}[\text{OH}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Neben dieser Grundsubstanz sind ebenfalls Sand in Form von Siliziumdioxid (SiO₂) und Gips bzw. Anhydrit enthalten. Der Hersteller verspricht darüber hinaus, dass PORYLIT® asbestfrei ist. Eine stoffliche Verwertung des P-beladenen PORYLIT® (bspw. in der Landwirtschaft als Düngemittel) unterliegt der Gesetzgebung und darf nur erfolgen, wenn die rechtlichen Kriterien der Düngemittelverordnung (DüMV) eingehalten werden. Das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) gibt diesbezüglich zur Auskunft, dass insbesondere die Konzentration von Schalölrückständen in dem Porenbeton relevant ist. Liegt die Konzentration dieser unterhalb von 100 mg/kg, kann aus Sicht des BMEL das PORYLIT® als ökotoxikologisch unbedenklich eingestuft werden. Das Material darf demnach als Kalkdünger eingesetzt werden (s. Anlage 2).

Im Betrieb auf der Kläranlage Hildesheim wurde zunächst das Produkt PORYLIT® 0 – 1 mm verwendet. Laut Produktdatenblatt besitzen die entsprechenden CSH-Partikel eine Korngröße von 0 – 2 mm. Bei Einsatz dieser Produktvariante traten allerdings Ablagerungen in den Rohrleitungen auf, sodass eine Untersuchung bzgl. des Sedimentationsverhaltens in Abhän-

gigkeit der Korngröße seitens der Firma SILIKALZIT Marketing GmbH (Frau Dr. Kornmeyer) durchgeführt wurde. Die detaillierten Messungen sind im Besuchsbericht von 2011 „Porylit 0 -1 mm zur Phosphatentfernung – Versuch in Zusammenarbeit mit TU Darmstadt“ zu finden (s. Anlage 3). In der oben genannten Untersuchung konnte festgestellt werden, dass sowohl eine zu kleine als auch zu große Korngröße die Ablagerung der CSH-Partikel fördert:

- Eine kleine Korngröße (0 mm – 0,5 mm) bildet in der Regel zwar weniger Ablagerungen (an der im Versuch verwendeten Trichterwand), allerdings ist die Dosierung häufig mit einer „Klumpenbildung“ des feinen Materials verbunden. Diese „Klumpen“ setzen sich dann wiederum vermehrt ab mit dem Risiko der Verkrustung.
- PORYLIT® mit größerer Korngröße (1 mm – 1,7 mm) tendiert dagegen zu Ausfällungen (an der Trichterwand).

Aufgrund der Ergebnisse wird seit Ende 2011 das Produkt PORYLIT® 0 – 0,7 mm verwendet. Die Korngröße dieser Variante wird laut dem Hersteller mit > 1 mm zu max. 1 Gew.-% und > 0,75 mm zu max. 15 Gew.-% angegeben. Eine Aufnahme des CSH-Substrates zeigt, dass dieses als fein pulverförmiges Material, vorliegt (s. Abbildung 24)



Abbildung 24: Aufnahme der auf der Kläranlage Hildesheim verwendeten CSH-Partikel, mit dem Produktnamen PORYLIT® 0 – 0,7 mm

Zur Sicherstellung, dass kein CSH in der Faulung zurückbleibt und zur Bestimmung der notwendigen Dosiermengen, wurde durch das IWAR begleitend zur Erstdosierung eine Calciumbilanz erstellt, da eine direkte Messung der CS

H-Konzentration in der Faulung nicht möglich ist. Die detaillierten Ergebnisse und Methoden können dem Zwischenbericht „Zugabe von Calciumsilikathydrat (CSH) zur Phosphorbindung in die Faulbehälter auf dem Klärwerk Hildesheim“ entnommen werden (s. Anlage 4). Zu-

sammenfassend lässt sich feststellen, dass bei dieser Korngröße kein Absetzen der CSH-Partikel in den Faultürmen auftrat.

3.3.2 Einbindung des Verfahrens (in die Gesamtkläranlage) und Ort der Dosierung

Die Kläranlage Hildesheim ist aktuell weltweit das einzige Klärwerk, welches das Verfahren großtechnisch in die Abwasserreinigung einbindet. Die Zugabe des Materials (PORYLIT® 0 – 0,7 mm) erfolgt nicht direkt in den Faulbehälter, da ansonsten keine vollständige Vermischung des Materials in den Schlamm stattfindet, sondern die CSH-Partikel werden in der externen Umwälzung des Faulbehälters zugegeben (s. Abbildung 25), um dort eine gezielte Vermischung in die Schlammmatrix vorzunehmen. Die eingemischten CSH-Partikel werden im Anschluss dem Faulbehälter zugeführt. Durch die Gewährleistung einer guten Vermischung von CSH-Partikeln und Schlamm wird die Gefahr der Ablagerung von CSH-„Klumpen“ weiter reduziert. Außerdem ist die Dosierung in die Umwälzung gegenüber der direkten Dosierung in den Faulbehälter deutlich weniger aufwändig. Während der gesamten Betriebszeit wurde die Eisendosierung zur Schwefelbindung in der üblichen Größenordnung weitergeführt.

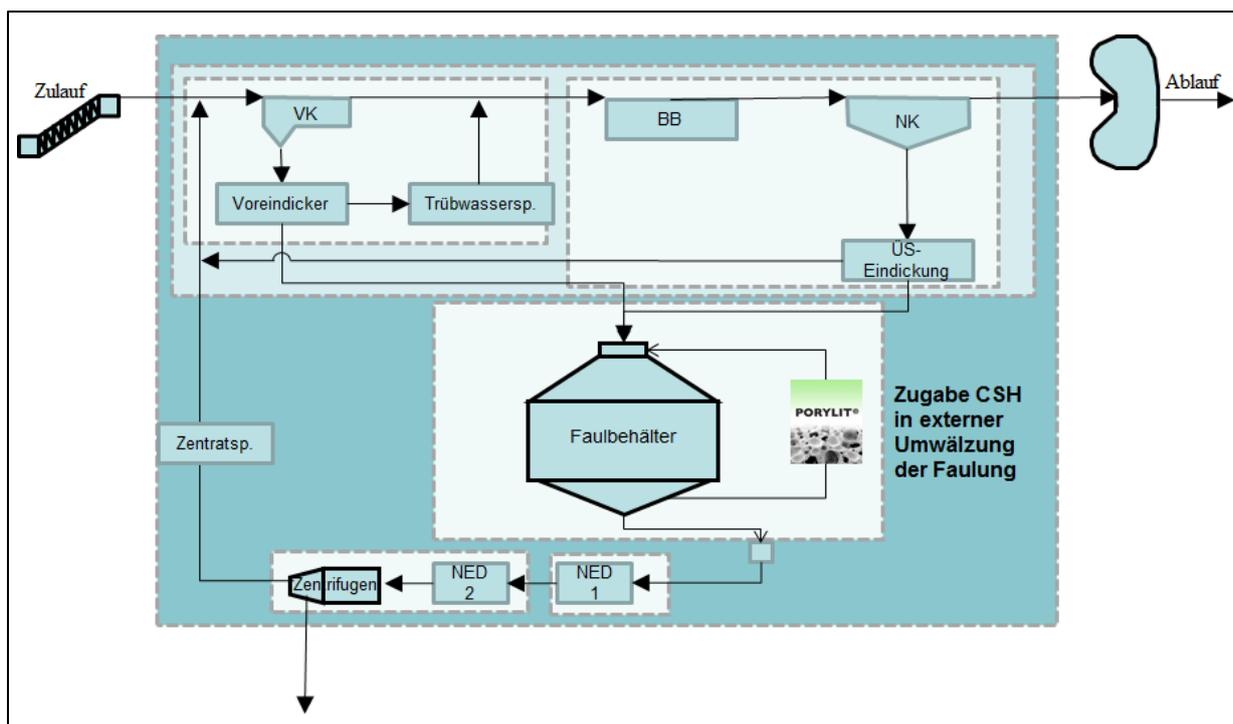


Abbildung 25: Darstellung der Einbindung des FIX-Phos Verfahrens auf der Kläranlage Hildesheim [Voss et al., 2015]

Die Dosierung des CSH wird auf der Kläranlage Hildesheim aufgrund des Versuchscharakters bisher manuell betrieben. Eine feste, automatisierte Dosiervorrichtung ist derzeit nicht vorhanden.

Die Anlieferung der CSH-Partikel erfolgt in ISO-Containern („Überseecontainern“) mit einem Fassungsvermögen von etwa 35 sogenannten „Bigbags“ (kurz: FIBC, engl. *Flexible Intermediate Bulk Container*) pro Container. Jeder Sack enthält ca. 700 kg CSH. Für die Zugabe des

CSH werden die Säcke mit einem Stapler zur Dosiervorrichtung transportiert. Die Dosierung erfolgt im Anschluss mithilfe einer Schneckenpumpe. Pro Dosiervorgang wird ein kompletter Sack ($\cong 700$ kg CSH) in den Schlamm eingemischt. Dazu wird zunächst ein Teil des in der Faulung vorhandenen Schlammes in die externe Umwälzung ausgeschleust. Anschließend wird das CSH in einem Dosierbecken in den Schlamm eingemischt (s. Abbildung 26). Der CSH-angereicherte Schlamm wird danach wieder in den Faulbehälter zurückbefördert.



Abbildung 26: Die CSH-Partikel werden als sogenannte Bigbags ($\cong 700$ kg CSH/Sack) mithilfe einer Schneckenpumpe in den Schlamm eingemischt

3.3.3 Dosiermengen und –häufigkeit von CSH

Bedingt durch die Tatsache, dass die CSH-Partikel innerhalb der Faulung nicht rezirkuliert und damit kontinuierlich ausgeschleust werden, ist eine dauerhafte Zugabe der CSH-Granulate notwendig. Die theoretisch berechneten Konzentrationen, die zu einer signifikanten P-Reduzierung führen, wurden zu $> 2,5$ g CSH/L ermittelt. Die Dosierung des CSH erfolgt in Abhängigkeit der P_{ges} -Konzentration in der filtrierten Probe aus dem Ablauf des Faulbehälters. Wird von einer täglichen Schlammmenge auf der Kläranlage Hildesheim von 300 m^3 ausgegangen ($\cong 2100 \text{ m}^3/\text{Woche}$) bei einer gleichzeitigen Dosierung von ca. 5.600 kg CSH/Woche, entspricht dies einer theoretischen CSH-Konzentration im Faulturm von ca. $2,67$ g/L und erfüllt damit die empfohlenen Bedingungen.

Den Einfluss der CSH-Dosierung auf die P-Konzentration am Ablauf der Faulung zeigt Abbildung 27: Zu Beginn des Jahres 2012 (Januar bis Juli) lagen die P-Konzentrationen am Ablauf der Faulung etwa zwischen 250 mg/L und 350 mg/L, sodass sich eine starke P-Rückbelastung für die KA Hildesheim ergab. Die Dosierung von CSH im Juli führte jedoch schnell zu einem Absinken der gemessenen P-Konzentrationen am Ablauf des Faulturmes auf ca. 100 mg/L. Eine konstant niedrige P-Ablaufkonzentration konnte über den Zeitraum allerdings nicht erreicht werden. Insbesondere in den kälteren Monaten (Oktober bis Januar) konnte ein signifikanter Anstieg der P-Konzentration auf > 150 mg/L festgestellt werden.

Die Gründe für Anstieg und Schwankung der P-Konzentration am Ablauf des Faulbehälters trotz kontinuierlicher CSH-Dosierung sind vielfältig:

- U.a. konnte gezeigt werden, dass die P-Fracht im Zulauf der Kläranlage bzw. im Zulauf der Belebung relevante Schwankungen aufweist. Der Anstieg der P-Konzentration Ende 2012 ist durch eine erhöhte P-Fracht bei gleichbleibender CSH-Dosierung zu erklären (s. Abbildung 28). Die Wirkung der zudosierten Menge an CSH trat zeitlich verzögert auf.
- Darüber hinaus wurde für den Zeitraum ein geringes BSB_5/P -Verhältnis in der Belebung festgestellt, wodurch der Anteil des „luxury uptakes“ steigt mit entsprechend erhöhtem P-Rücklösepotential in der Faulung.
- Auch eine verstärkte P-Belastung (der biologischen Stufe) aufgrund des Winterbetriebes kann als Erklärung dienen. Dieser Effekt konnte bereits in den vergangenen Jahren auf der Kläranlage Hildesheim beobachtet werden.
- Das Absinken der P-Konzentration im Juni 2013 lässt sich aufgrund der zusätzlichen chemischen Fällung des Phosphors in der Belebung zurückführen, wodurch der nicht-lösliche Anteil in der Faulung reduziert wird.

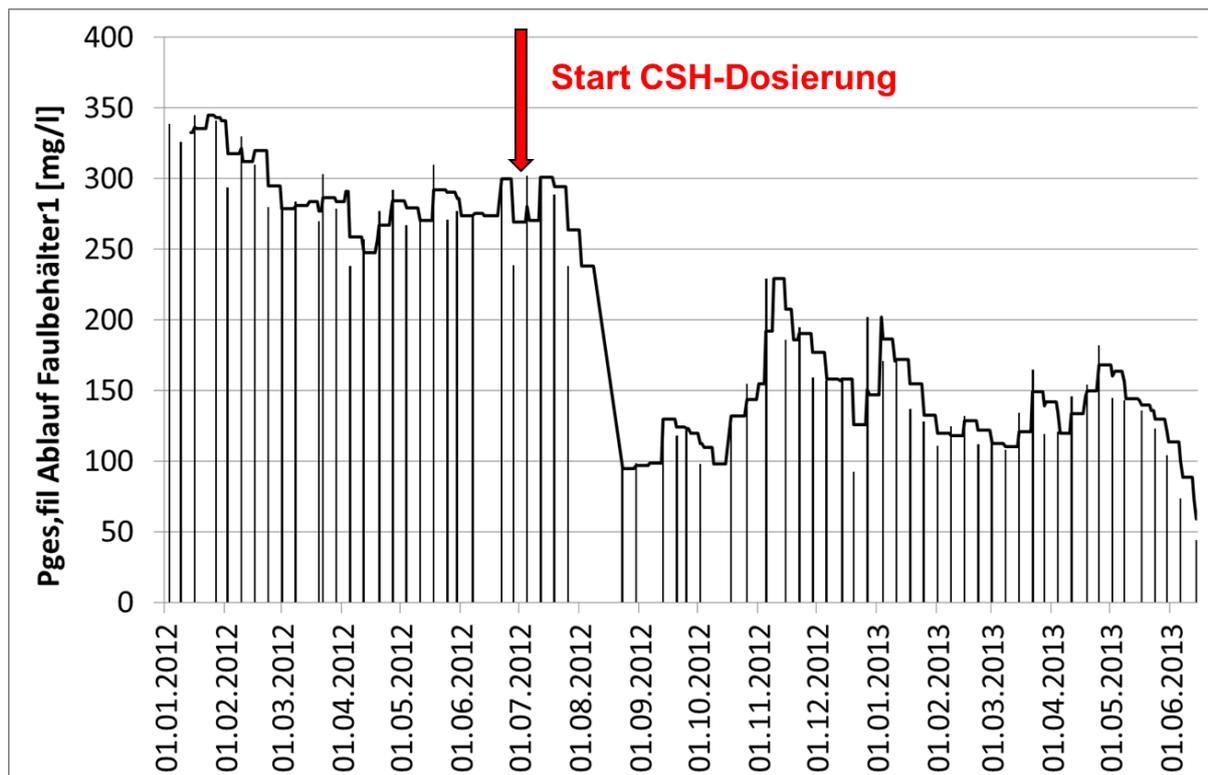


Abbildung 27: Verlauf der P_{ges} -Konzentration der filtrierten Probe am Ablauf der Faulung

In Abbildung 28 ist zu erkennen, dass bei gleichbleibend hoher CSH-Dosierung die Phosphatkonzentrationen deutlich sinken, sodass ab Oktober 2014 die Menge an CSH aufgrund konstant niedriger P-Ablaufwerte verringert wurde (zu Beginn des Jahres 2014 lag die Dosiermenge noch bei etwa 7.000 kg CSH/Woche). Zurzeit beträgt nach Aussage der Kläranlage Hildesheim die aktuelle Dosiermenge an CSH etwa acht Säcke PORYLIT® pro Woche,

was einer Menge von 5.600 kg CSH entspricht. Die Ablaufwerte der Faulung liegen konstant unterhalb von 100 mg P_{ges} /L (April 2013). Die Dosierung wurde daher auf einen regelmäßigen Wochen-Rhythmus eingestellt: Montag + Dienstag: jeweils 2 Bigbags, Mittwoch + Donnerstag: jeweils 1 Bigbag, Freitag: 1 Bigbag.

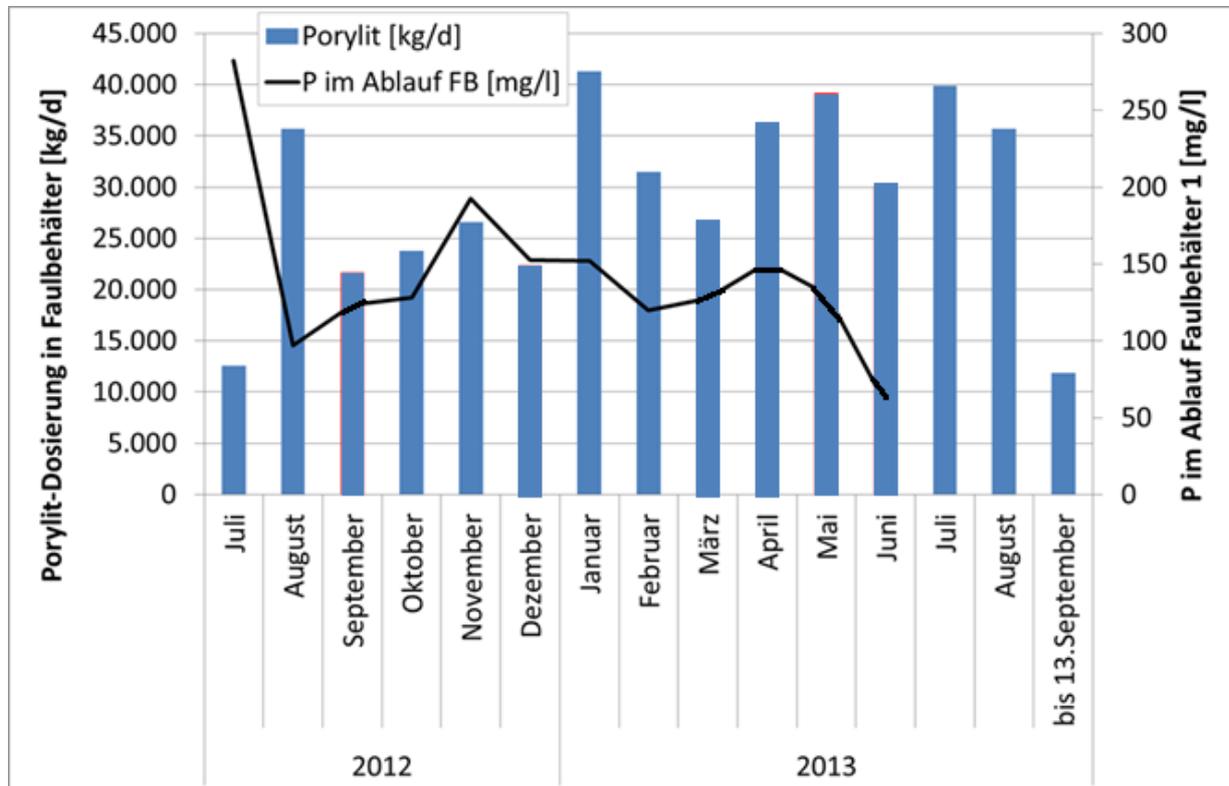


Abbildung 28: Abhängigkeit der P_{ges} -Konzentration am Ablauf der Faulung von der entsprechenden Dosiermenge an PORYLIT®

Nachfolgend erfolgt für den Zeitraum 2012/2013 sowie für die aktuelle Dosierung (5.600 kg CSH/Woche) eine relative Einordnung bzgl. der gebundenen P-Frachten. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass durch die Nicht-Rückführung des CSH keine optimale Beladung erfolgen kann und dass eine evtl. parallel stattfindende Eisenfällung (Fe-Dosierung in den PS zur Schwefelbindung) aufgrund fehlender Daten rechnerisch nicht berücksichtigt werden konnte. Tabelle 9 zeigt eine detaillierte P-Bilanz der Gesamtkläranlage anhand derer die nichtlösliche Fracht in der Faulung abgeschätzt wurde.

Aus den Messungen der P-Ablaufkonzentration bzw. -Fracht ließ sich somit ein theoretischer Wert angeben, der den Anteil des Phosphors beschreibt, welcher an das CSH gebunden ist. Für den Zeitraum 09/2012 bis 06/2013 schwankt der Wert zwischen 66 % und 73 %. Wird der relative Anteil auf die absolute Dosiermenge von CSH bezogen, resultieren Werte zwischen 6,3 kg CSH/kg $P_{refixiert}$ und 8,9 kg CSH/kg $P_{refixiert}$. Der für den Zeitraum Mai – Juni errechnete Wert von 17,4 kg CSH/kg $P_{refixiert}$ ist nicht belastbar (zu hoch), da in diesem Zeitraum eine erhebliche Menge an Eisenchlorid ($FeCl_3$) als Fällmittel in der Belebung zugegeben wurde, sodass der gelöste Anteil an Phosphor im Zulauf des Faulbehälters vergleichsweise gering ausfiel bzw. rechnerisch nicht korrekt abzuschätzen war.

Tabelle 9: P-Bilanz der Gesamtkläranlage Hildesheim und Berechnung der durch CSH-Zugabe eliminierten Menge an Phosphor für den Zeitraum 2012 und 2013

P-Bilanz Gesamtanlage		2012			2013	
		Ges. Jahr	September	Dezember	20.März-10.Mai	11.Mai-11.Juni
Pges Zulauf Belebung	kg/d	238	204	268	271	261
Pges Rückbelastung (Zentr+Trü)	kg/d	32	27	54	43	k.D.
Pges Ab NK	kg/d	14	9	42	17	39
Pges ÜSS (nicht eingedickt)	kg/d	242	204	255	241	150
Pges ÜSS Eindickung Filtrat	kg/d	211	177	203	199	112
Pges ÜSS Eindickung Zentrat	kg/d	30	27	52	42	38
Bilanzrest	kg/d %	14 6%	19 9%	- 0%	16 6%	- -77%
Fällmittel BB	L/d	96	46	318	158	932
gefällte P-Fracht	kg/d	16	8	53	26	154
Pges,lösbar zu FB	mg/l	628	453	624	689	399
	kg/d	175	152	175	180	99
Pges Ablauf FB1	mg/l	238	123	153	147	109
	kg/d	74	41	60	48	33
gebundenes P an CSH	kg/d %	k.D.	111 73%	115 66%	132 73%	65 66%
CSH-Dosierung in FB	kg kgCSH/kgP _{eli}		21.700 6,5	22.400 6,3	60.900 8,9	36.400 17,4

Eine Überprüfung der Bilanzrechnung durch Bestimmung der CSH-Beladung konnte nicht durchgeführt werden, da sich die Partikel nicht gezielt aus der Schlammatrix abtrennen ließen. Die Aufstellung der Bilanz wurde vor allem vor dem Hintergrund durchgeführt, dass eine optimale bzw. angepasste Dosiermenge von CSH in Abhängigkeit der gemessenen P-Konzentrationen gefunden werden sollte.

3.3.4 Betriebserfahrungen im Probetrieb

Die folgenden Ausführungen basieren unter anderem auf einem (Verfahrens-)Interview mit Herrn Bernhard Schmitz, welcher als Betriebsleiter der KA Hildesheim für die SEHi tätig ist. Das Interview wurde am 18.09.2014 von Frau Dipl.-Ing. Emma Haun und Herrn M.Sc. Christian Lorek durchgeführt. Eine stichpunktartige Zusammenfassung des Interviews ist unter Anlage 5 zu finden.

Einbindung und P-Elimination bzw. -rückgewinnung

Die Implementierung des FIX-Phos Verfahrens auf der Kläranlage Hildesheim kann unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet werden. Der Einsatz des Verfahrens benötigt als zwingende Voraussetzung eine Biologische P-Elimination in der Belebungsstufe (vgl. Abschnitt „Laborergebnisse“), da das Verfahren ansonsten nur zu deutlich reduzierten Wirkungsgraden führt. Mit Beginn der Dosierung konnte festgestellt werden, dass die Dosierung der CSH-Partikel in die externe Umwälzung des Faulbehälters zu einer P-Entfernung innerhalb der Faulung führt. Allerdings zeigte sich auch, dass die Elimination des Phosphors stark von Schwankungen der P-Zulaufmengen und dem Anteil an chemisch gefällten Phosphaten abhängig ist. Darüber hinaus spielt das Rücklösepotential der in der Biomasse gespeicherten (Poly-)Phosphate eine zentrale Rolle in Bezug auf die Effektivität des Verfahrens, was wiederum abhängig ist vom BSB/P-Verhältnis im Zulauf. Maßnahmen zur Steigerung der Rücklöserate von Phosphor innerhalb der Faulung (durch z.B. verschiedene Desintegrationsmethoden) sind unter der Voraussetzung, dass die (rück-)gelösten Phosphate in ausreichendem Maßstab mittels CSH eliminiert werden, als Vorteil anzusehen.

Das FIX-Phos Verfahren wurde bisher stets im Hinblick auf eine (mögliche) P-Rückgewinnung betrachtet. Auf der Kläranlage Hildesheim ist im Gegensatz hierzu keine gezielte Abtrennung der (P-beladenen) CSH-Granulate vorgesehen. Dies lässt sich einerseits dadurch erklären, dass die Abtrennung des CSH-Produktes eine Installation eines zusätzlichen Aggregates benötigt, welches dauerhaft in die Schlammbehandlung implementiert werden müsste. Andererseits wäre eine Abtrennung der CSH-Partikel aufgrund der geringen Korngröße (0,5 mm – 1,0 mm) nur schwer möglich. Hinzu kommt, dass die Notwendigkeit einer Abtrennung aufgrund der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes (und damit auch der Wiederverwertung der CSH-Partikel bzw. des Phosphors) nicht gegeben ist. Zu beachten ist ebenfalls, dass die CSH-Zugabe auf der Kläranlage Hildesheim in eine gemeinsame Faulung von Überschuss- und Primärschlamm erfolgte. Eine Abtrennung des CaP-Produktes wäre aufgrund der Störstoffe im Primärschlamm weiter erschwert.

Dosierung

Die Dosierung des PORYLIT® führt laut Angabe der Kläranlage Hildesheim zu einer leichten Erhöhung der Schlammmenge. Zeiträume mit einer hohen Dosiermenge an CSH zeigten dementsprechend eine erhöhte Menge an Schlamm. Positiv wirkt sich aus, dass die Entwässerbarkeit des CSH-haltigen Schlammes durch die Phosphatbindung weiter verbessert wurde. Im laufenden Betrieb erwies sich die Dosierstelle bzw. -vorrichtung zur CSH-Zugabe als unvorteilhaft, da die manuelle Zugabe der CSH-Bigbags einen gesteigerten Personalaufwand mit sich bringt. Zudem trat an der Dosierstelle eine hohe Staubbelastung auf. Laut Sicherheitsdatenblatt (s. Anlage 6) kann dieser für die oberen Atemwege reizend wirken. Hinzu kommt, dass die Zugabe von CSH über die externe Umwälzung einen beträchtlichen Betriebsaufwand mit sich bringt. So muss der Faulschlamm zunächst aus dem Faulturm ausgeschleust werden, damit im Anschluss die CSH-Anreicherung durch Einmischen mithilfe einer Schneckenpumpe erfolgen kann. Aufgrund der abrasiven Wirkung des CSH, ist ein hoher Verschleiß bei der Dosierpumpe festzustellen, sodass diese häufig ausgewechselt werden muss. Sollte die CSH-Dosierung zukünftig als Standard installiert werden, wäre die An- und Einmischstation ähnlich zu einer Kalkdosierstation aufzubauen, weitgehend automatisiert und mit angepassten Aggregaten ausgestattet, sodass die geschilderten Erfahrungen vor allem auf den „mobilen“, „kurzzeitigen“ Einsatz zu beziehen sind.

Neben der Installation der Dosiervorrichtung muss zur Aufrechterhaltung der kontinuierlichen CSH-Dosierung auch Personal für die Bewerksstellung von Anlieferung, Lagerung und Zugabe, sowie Kontrolle des Materials, berücksichtigt werden. Auf eine zusätzliche Installation und Inbetriebnahme eines Aggregates zur Abtrennung der P-beladenen CSH-Partikel wurde während der großtechnischen Versuchsphase aus oben genannten Gründen verzichtet.

Einfluss auf andere Aggregate und den Faulbetrieb

Während der Versuchsphase konnte festgestellt werden, dass die Dosierung von CSH-Granulaten keine Einschränkung bzgl. der Funktionalität der Faulstufe nach sich zieht. Derzeit wird auf der Kläranlage Hildesheim eine geringe Menge an Eisen (in Form von Eisenchlorid, FeCl_3) in den Primärschlamm dosiert, um die Bildung von (toxischem) Schwefelwasserstoff (H_2S) in der Faulung zu unterbinden und damit die Konzentration im Biogas zu verringern. Zusätzlich dazu findet eine Entschwefelung des Faulgases mithilfe von Aktivkohle

statt. Eine (negative) Beeinflussung des Faulgases aufgrund der CSH-Zugabe konnte nicht beobachtet werden. Außerdem konnte eine Erhöhung der Calciumionenkonzentration im Faulturm durch die CSH-Dosierung gemessen werden. Negative Auswirkungen auf die Faulstufe traten dadurch allerdings nicht auf.

Reduzierung von MAP-Ablagerung

Auch auf der Kläranlage Hildesheim konnten seit Jahren in den der Faulung nachgelagerten Aggregaten und Leitungen MAP-Ablagerungen beobachtet werden (s. Abbildung 29).



Abbildung 29: Unerwünschte Ablagerungen von MAP in Rohrleitungen und Aggregaten auf der Kläranlage Hildesheim

Die chemischen Hintergründe dieser Ausfällungen lassen sich anhand des Löslichkeitsproduktes von MAP erklären. Ausfällungen von MAP treten insbesondere bei einem erhöhten pH-Wert und bei Anwesenheit hoher Konzentrationen von Ammonium- und Phosphat-Ionen auf. Diese Bedingungen sind in der Faulung der Kläranlage Hildesheim aufgrund der hohen P-Freisetzung besonders stark ausgeprägt. Die Auswirkungen von MAP-Inkrustationen sind vielfältig: u.a. verminderte Funktionalität der Aggregate, gefährdete Ablaufqualität oder auch Strömungsengpässe in Rohrleitungen.

Die Zugabe von CSH in der Faulung bewirkt eine Freisetzung von Calcium-Ionen. Diese Ionen agieren innerhalb der Faulung und den nachgeschalteten Modulen als sogenannte „Störkationen“, weil sie mit den Magnesium-Ionen um die Phosphat-Ionen konkurrieren. Eine hohe Zufuhr an Ca^{2+} -Ionen mittels CSH-Zugabe führt folglich dazu, dass die Konzentration an frei verfügbaren PO_4^{3-} -Ionen, welche mit Ammonium und Magnesium reagieren können, drastisch reduziert wird. Inkrustationen durch MAP können somit z.T. verhindert werden. Die Erfahrungen auf der Kläranlage Hildesheim konnten der Theorie entsprechend bestätigen, dass die CSH-Dosierung zu einer signifikanten Vermeidung von unerwünschten MAP-Ablagerungen führte. Während der großtechnischen Versuchsphase wurden in den der Faulung nachgeschalteten Leitungen keine Ausfällungen festgestellt, lediglich auf den Zentrifugen konnten auch während der CSH-Zugabe Ablagerungen beobachtet werden. Eine genaue Analyse, ob es sich hierbei um MAP-Ablagerungen oder durch CSH-induzierte Ablagerungen (bspw. Calciumphosphate) handelt, erfolgte nicht.

Die während des Probetriebs identifizierten Nachteile des CSH-Verfahrens lassen sich stichpunktartig wie folgt zusammenfassen:

- **großer betrieblicher Aufwand:**
 - fehlende feste Dosiervorrichtung (aufgrund des Probebetriebs)
 - Risiko für das Bedienpersonal durch Staubbelastung während der Dosierung
 - Verschleiß der Schneckenpumpe
 - Zuführung des CSH-angereicherten Schlammes in druckbelastetes System
 - Anlieferung und Lagerung des CSH-Substrates (insbesondere im Winter)

- **hohe Betriebskosten:**
 - Dosiermengen: im günstigsten Fall ca. 260 t/a
→ Kosten pro Jahr: ca. 80.000 €
 - Preisentwicklung des CSH-Substrates (nur ein Lieferant vorhanden)
 - Personal/Betrieb: 12 h / Woche
 - Zunahme der Schlammmenge
 - Verschleiß der Zentrifugen

3.3.5 Kostenfaktoren der CSH-Dosierung

In diesem Kapitel werden die Kosten für den CSH-Probetrieb auf der Kläranlage Hildesheim dargestellt. Enthalten sind neben den Materialkosten (PORYLIT®) auch Kosten für Installationen und Personal, die auf der Kläranlage Hildesheim im Zeitraum 2012 – 2013 angefallen sind. Zusätzlich werden die Daten der zu erwartenden Kosten für eine großtechnische Umsetzung des FIX-Phos Verfahrens angegeben, welche eine zusätzliche Abtrennung der Calciumphosphate vorsieht (entnommen aus dem Verbundprojekt: „Phosphorrecycling – Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland“ [Pinnekamp et al., 2011]).

Kosten des Probetriebes auf der Kläranlage Hildesheim

Aufgrund des Versuchsbetriebes zur CSH-Dosierung und der damit einhergehenden hohen Anzahl an manuellen Abläufen/Abwicklungen sowie dem stichprobenartigen Charakter der Einstellungs- und Dosierwechsel, der einmaligen Messungen und Untersuchungen erlauben die im Folgenden dargestellten Zahlen und Aspekte keine direkten Kostenvergleich mit anderen großtechnischen Anwendung. Gleichwohl ist es möglich hieraus die kostenrelevanten Bereiche zu identifizieren und ihre Größenordnung abzuschätzen.

Die Gesamtkosten des Probetriebes zur CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim werden in erster Linie durch die Betriebskosten dominiert. Die beiden Hauptposten sind dabei die Material- und Personalkosten. Die Materialkosten für das PORYLIT® setzen sich aus den Bearbeitungskosten (Ware muss verwogen und verpackt werden) und den eigentlichen Kosten für das CSH zusammen (s. Anlage 7). Für das Material ist (Stand: 07/2014) 127,50 €/t PORYLIT® Netto zu veranschlagen, zusätzliche sind noch einmal 102,50€/t PORYLIT® Netto als „Bearbeitungsgebühr“ hinzuzuziehen (ca. 45 %), sodass sich (Material-)Gesamtkosten von 230,00 € Netto bzw. 273,70 € Brutto ergeben. Wird von der aktuellen Dosiermenge (März 2015) von 5,6 t CSH/Woche ausgegangen ergeben sich somit Materialkosten (inkl. Anlieferung) von ca. 79.900 €/a Brutto bzw. 64.730 €/a Netto. Eine Prognose bzgl. der Preis-

entwicklung des Produktes kann nach aktuellem Stand nicht erfolgen – nachteilig für den Kunden wirkt sich die Alleinstellung (Angebot bisher nur über SILIKALZIT Marketing GmbH) aus.

Neben den Materialkosten kann von einem Personalbedarf in Höhe von etwa 12 h/Woche ausgegangen werden (\cong 1/3 Personenwoche). Die Kosten durch zusätzliche Laboruntersuchungen werden hierbei nicht angesetzt, da ein Großteil der Untersuchungen (u.a. pH-Wert, Ammonium- und Phosphatmessung, Glühverlust, usw.) auch ohne das eingesetzte CSH-Verfahren als Routineuntersuchungen (innerhalb der Faulung) auf der Kläranlage durchgeführt werden. Daten bzgl. eines zusätzlichen finanziellen Aufwandes durch spezifische Untersuchungen, die im Kontext der CSH-Dosierung aufgetreten sind (z.B. Mikroskopie, Analyse des CSH-Produktes, etc.) werden nicht weiter berücksichtigt.

Die Installationskosten stammen aus dem Kalenderjahr 2012 und beinhalten aufgrund der provisorischen Gestaltung der Dosierstation ausschließlich die Personalkosten für den Aufbau der Anlage. Es wurden je 312 h (4 Wochen a 2 Personen) aus dem Bereich Technik sowie 312 h aus dem Bereich Organisation/Verwaltung angesetzt. Die Installationskosten ergeben sich somit mit einem Stundensatz von 45 €/h zu etwa 30.000 € ohne Material. Da es sich um eine Probeinstallation handelt, lässt sich der Invest aufgrund fehlender Nutzungsdauern nicht auf Jahreskosten umrechnen. Für eine fest installierte Anlage wäre mit etwa 10 a Nutzungsdauer zu rechnen und entsprechend höherem Materialeinsatz.

Die Kosten des Probetriebs zur CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim sind in Tabelle 10 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 10: Betriebskosten der CSH-Dosierung in 2013 auf der Kläranlage Hildesheim [Angaben SEHi, Hr. Schmitz]

Posten	Kalenderjahr	Details	Kosten
Betriebs- und Materialkosten	2013	<ul style="list-style-type: none"> • Miete „Versuchszelt“ • Kalkschnecke • Heizlüfter (Winterbetrieb) • Miete Big-Bag-Station • Pumpen (Ersatzteile) • E-Technik (u.a. Beleuchtung) • CSH-Substrat (PORYLIT®) • Lagercontainer • Zuwegung 	83.363,54 €/a
Personalkosten	2013	Maschinist (eine Person a 12 h/Woche)	28.080 €/a
Gesamtkosten	2013	Personal- u. Betriebskosten	111.443,54 €

Kosteneinschätzung einer großtechnischen Implementierung der CSH-Dosierung

Unter Zuhilfenahme von Daten aus dem Projekt PhoBe wird nachfolgend eine Kosteneinschätzung auf Basis der „LAWA-Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen“ durchgeführt⁴. Die Investitionen basieren auf Literaturangaben, Preisanfragen und Berufserfahrung. Die entsprechenden Chemikalienkosten beruhen auf Richtpreisangeboten bei Chemikalienherstellern und –händlern. Weitere Grundlagen (finanzmathematische Vorgaben, Bilanzgrenzen, usw.), die der Kosteneinschätzung zu Grunde liegen, können im Detail dem entsprechenden Abschlussbericht entnommen werden [Pinnekamp et al., 2011].

Die in dem Projekt veranschlagten Investitionen und Kapitalkosten sind in Tabelle 11 dargestellt. Variante 1 geht dabei von einer gemeinsamen Faulung von ÜSS und PS aus (entspricht also den Bedingungen auf der KA Hildesheim). Hierbei fließen die Investitionen für den Bau eines CSH-Lagers, eine Förder- und Dosiereinrichtung, ein Bogensieb zur Abtrennung der Partikel und eines Speichers für beladene CSH-Partikel in die Kostenberechnung ein. Variante 2 geht von einer getrennten Faulung von ÜSS und PS aus, sodass zusätzliche Investitionen für einen weiteren Reaktionsreaktor in der Kostenbetrachtung hinzukommen.

⁴ Bei der Betrachtung wird nur die Ergänzungsinstallation betrachtet. Die Bio-P + Faulung, sowie alle Schlammindickungs- und Entwässerungsaggregate, die vorhanden sind, werden nicht eingerechnet. Bei den Betriebskosten wurden neben den CSH-Kosten Anteile für Personal für die Dosierung, Verbrauch der Pumpe, Wartung und Reparaturen angesetzt

Tabelle 11: Investitions- und Kapitalkosten (Nettoangaben) für das FIX-Phos Verfahren aus dem Projekt PhoBe [Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 2011]

	Investitionskosten		Kapitalkosten	
	Variante 1 ÜSS + PS	Variante 2 reiner ÜSS	Variante 1 ÜSS + PS	Variante 2 reiner ÜSS
	[€]	[€]	[€/a]	[€/a]
Σ Bautechnik	40.000	1.090.000	2.000	55.600
Σ Maschinentechnik	24.500	45.500	2.100	3.800
Σ Elektrotechnik	6.100	273.900	700	32.100
Σ Kosten	70.600	1.409.400	4.800	91.500

Die Betriebskosten wurden im vorliegenden Kostenvergleich nur für Variante 1 (gemeinsame Faulung von ÜSS und PS) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Betriebskosten (Nettoangaben) für das FIX-Phos Verfahren aus dem Projekt PhoBe [Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, 2011]

Bezeichnung	Spezifikation	Menge	Einheit	[€/Einheit]	[€/a]
Betriebsmittel	CSH	274	T	100	27.375
Energiebedarf	Elektrische Energie	16.000	kWh	0,15	2.400
Personalkosten	10 % Personalstelle	0,17	PJ	50.000	8.600
Instandhaltung anteilig vom Invest	Bauchtechnik	1	%		400
	Maschinentechnik	4	%		980
	Elektrotechnik	2	%		123
Σ Betriebskosten					~ 39.000

Die einwohnerspezifischen Kosten betragen für die großtechnische Umsetzung des FIX-Phos Verfahrens 0,5 €/(E·a), die produktspezifischen Kosten 2,0 €/kgP. Diese Kosten gelten jedoch nur, wenn eine gemeinsame Faulung von Überschuss- und Primärschlamm vorgenommen wird (Variante 1). Für Variante 2 (getrennte Behandlung von ÜSS und PS) steigen die einwohnerspezifischen Kosten auf ca. 1,5 €/(E·a) und die produktspezifischen Kosten auf 7,0 €/kgP. Achtung: Bei der Berechnung der Betriebskosten wurden im Projekt PhoBe 100 € pro Tonne CSH angesetzt – die tatsächlichen Kosten für das PORYLIT® liegen aber deutlich höher (230,00 € pro Tonne CSH, Angebot für die KA Hildesheim) Dieser deutliche Unterschied sollte im Folgenden bei Betrachtung der im Projekt angegebenen einwohner- bzw. produktspezifischen Kosten beachtet werden.

Nicht enthalten in der Kostenanalyse sind die unspezifischen Einsparungen, die sich z.B. aus einer verbesserten Entwässerbarkeit des Schlammes und Reduzierung der Kosten, die im Zusammenhang mit der Problematik der MAP-Ablagerungen auftreten können (Austausch von Rohrleitungen, Aggregaten, etc.). Erlöse durch eine direkte Verwendung bzw. Vermarktung des P-Rückgewinnungsproduktes sind ebenfalls nicht berücksichtigt.

Sollte in Zukunft die landwirtschaftliche Verwertung nicht mehr möglich bzw. eingeschränkt werden, ist eine Ausschleusung der CSH-Partikel notwendig. Für die Integration eines Moduls zur Abtrennung in die Faulung gibt es allerdings weder eine verfahrenstechnisch zufriedenstellende Lösung noch belastbare Kostendaten. Die Investitionen und Betriebskosten wären bei Implementierung entsprechend zu addieren.

3.4 Zusammenfassende Bewertung der CSH-Dosierung

Phosphorrückgewinnung

Die Rückgewinnungsquote des FIX-Phos Verfahrens variiert insbesondere im Hinblick auf eine Behandlung von reinem Überschussschlamm (höhere Rückgewinnungsquote) und einer Mischung von Primär- und Überschussschlamm (niedrigere Quote), da die Rückgewinnung allein abhängig vom rückgelösten Phosphatanteil ist. Da während der Faulung nur ein Teil des organisch gebundenen Phosphors wieder freigesetzt wird, ist das Rückgewinnungspotenzial aus den Stoffströmen Klärschlamm/Schlammwasser im Vergleich zur Klärschlammäsche geringer. Jedoch ermöglicht die Kombination „biologische P-Elimination + Faulung + FIX-Phos-Verfahren“ eine Rückgewinnung des Phosphors ohne hohen Energie- und Chemikalieneinsatz für die Rücklösung, welche als Nebeneffekt der Faulung erfolgt. Der deutlich niedrigere spez. Chemikalien- und Energieeinsatz pro $\text{kg/P}_{\text{rückgewonnen}}$ ist als signifikanter Vorteil bei den der Verbrennung vorgelagerten Verfahren zu werten.

Da keine Abtrennung der P-haltigen CSH-Partikel während des Probetriebes vorgenommen wurde, ist eine Angabe einer eindeutigen P-Rückgewinnungsquote nicht möglich. Allerdings konnte durch Aufstellung einer P-Bilanz für die Kläranlage Hildesheim festgestellt werden, dass zwischen 66 % und 73 % der im Zufluss zur Faulung enthaltenen Phosphate an den Partikeln adsorbieren bzw. gebunden werden (vgl. Tabelle 9) und damit deutlich über der im Projekt ProPhos abgeschätzten Rückgewinnungsquoten von 30 – 40 %, bezogen auf den Kläranlagenzulauf, liegen. Da die P-haltigen CSH-Partikel innerhalb der Schlammmatrix verbleiben, wird der Phosphor bei einer direkten (landwirtschaftlichen) Verwertung des Klärschlammes somit vollständig wiederverwertet.

Da keine Analyse des CSH-Produktes während der großtechnischen Umsetzung auf der Kläranlage Hildesheim stattfand, konnte der Einfluss der Korngröße der verwendeten CSH-Pellets auf die mögliche P-Beladung nur in Laborversuchen untersucht werden (P-Beladungen von etwa 8 – 10 Gew.-%, siehe Kapitel 3.2). Inwieweit die Ergebnisse dieser Analyse den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen und die Bedingungen im Faulturm widerspiegeln, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Zur Gewährleistung einer effizienten P-Rückgewinnung auch bei nicht landwirtschaftlicher Verwertung ist eine (großtechnische) Untersuchung bzgl. der optimalen Korngröße allerdings unumgänglich, um einen zu-

friedenstellenden Kompromiss zwischen P-Elimination und –beladung einerseits und der Möglichkeit einer effektiven Abtrennung des Produktes von der Schlammmatrix andererseits, zu ermöglichen.

CSH-Dosierung

Nach einer längerfristigen Phase der Inbetriebnahme mit schwankenden, hohen Dosiermengen, konnte die CSH-Zugabe mit Beginn des Jahres 2014 auf etwa 5.600 kg CSH/Woche eingependelt werden. Auf Basis dieser Daten eine Berechnung der spezifischen Dosiermengen vorzunehmen ist aufgrund der großen Schwankungen und schwer regelbaren Einflüsse auf die den Bindungsprozess maßgeblich beeinflussende reale P-Rücklösung nicht möglich. Zur Abschätzung der spezifischen Dosiermenge in kg CSH/kg $P_{\text{refixiert}}$ (s. Tabelle 9).

) wurde daher der gesamte, innerhalb der Faulung eliminierte Phosphor, der CSH-Dosierung zugeordnet (P-Elimination ca. 66 % -73 %). Die ermittelten Werte lagen zwischen 6 kg CSH/kg $P_{\text{refixiert}}$ und 9 kg CSH/kg $P_{\text{refixiert}}$. Im Hinblick auf den Einfluss paralleler Fällungsprodukte wären die Ionenstärke anderer Fällmittel aufzunehmen und das Auftreten weiterer Phosphatfällungsprodukte im Schlamm zu analysieren, um den ermittelten Wirkungsgrad der CSH-Dosierung nicht zu über- oder unterschätzen.

Die provisorische Zugabe der CSH-Partikel in die externe Umwälzung des Faulbehälters auf der Kläranlage Hildesheim war darüber hinaus mit einigen technischen Hindernissen verbunden: Zum einem fehlte eine automatisierte Dosiervorrichtung. Diese würde sowohl den Personalaufwand als auch die Komplexität der Dosierung verringern. Zum anderen könnte die Gefahr der Staubbelastung der CSH-Partikel fast vollständig eingedämmt werden. Die akkurate Vermischung der CSH-Partikel mit dem ausgeschleustem Schlamm war zusätzlich mit einem großen Verschleiß der Maschinenteknik (Schneckenpumpe) verbunden, sodass ein regelmäßiger Austausch notwendig war.

CSH-Substrat und –Produkt

Ein zentrales Element, welches die Besonderheit des FIX-Phos Verfahrens ausmacht, ist das verwendete Material bzw. Substrat. Calciumsilikathydrat wird in der Regel als Katzenstreu eingesetzt bzw. fungiert als Bindemittel (in bspw. Zement) in der Baustoffindustrie [www.silikalzit.com]. Die Anwendung von CSH zur adsorptiven Phosphorelimination, wie es auf der Kläranlage Hildesheim stattfindet, ist weltweit einmalig. Damit geht jedoch eine große Abhängigkeit vom Zulieferer des CSH-Substrates einher. Auf dem (derzeitigen) Markt existiert lediglich ein Anbieter bzw. Hersteller (SILIKALZIT Marketing GmbH), welcher das CSH in geeigneter Form als PORYLIT® vertreibt. Insbesondere der Kostenfaktor dieses Betriebsmittels muss bei einer Bewertung berücksichtigt werden. Der Anteil des CSH-Substrates an den gesamten Betriebskosten der CSH-Dosierung (während des Probetriebes auf der KA Hildesheim, s.o.) beträgt zwischen 70 % – 85 und ist somit wie bei allen Fällungsverfahren der treibende Kostenfaktor für das Gesamtverfahren (unter Vernachlässigung der einmaligen Investitionen).

Eine bodenbezogene Verwertung von PORYLIT® (bspw. in der Landwirtschaft als Düngemittel) ist rechtlich an die Kriterien der Düngemittelverordnung (DüMV) gebunden. Laut dem Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) liegt die Konzentration der im Porenbeton enthaltenen Schalölrückständen unterhalb von 100 mg/kg. Das PORYLIT® kann daher als ökotoxikologisch unbedenklich eingestuft werden, sodass eine Ausbringung im Kontext einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung möglich ist.

Die Laborergebnisse des IWAR (TU Darmstadt) lassen die Vermutung zu, dass es sich bei dem gefällten Produkt im Wesentlichen um Calciumphosphate (insbesondere Hydroxylapatit [HAP]) handelt. Eine ökologische Untersuchung des PORYLIT® in den Laborversuchen konnte zusätzlich zeigen, dass keine nennenswerten, grenzwertüberschreitenden (Schwer-) Metallkonzentrationen vorliegen. Die Düngewirksamkeit von Calciumphosphaten konnte bereits in vielfachen Studien bestätigt werden, liegt in der Regel allerdings unterhalb der Düngewirkung von MAP [Römer, 2013]. Eine prinzipielle Eignung als Alternative zum konventionellen Mineraldünger und/oder organischem Dünger ist somit gegeben. Weitergehende, langjährige (Pflanzen-)Versuche sind für eine fundierte wissenschaftliche Einschätzung diesbezüglich allerdings unumgänglich.

Betriebssicherheit und Einfluss auf Gesamtkläranlage

Der Einfluss des CSH-Verfahrens kann besonders gewinnbringend im Hinblick auf den Aspekt der Betriebsstabilität gesehen werden. Neben der Reduzierung der P-Konzentrationen innerhalb der Faulung können hier vor allem die dadurch reduzierte P-Rückbelastung und die Verhinderung von MAP-Inkrustationen aufgeführt werden. Infolge der CSH-Dosierung konnte auch auf der KA Hildesheim eine verminderte Ablagerung von MAP-Ablagerungen in der Schlammbehandlungsschiene ausgemacht werden. Somit konnte nicht nur die Funktionalität der Schlammbehandlung (Nacheindickung, Entwässerung, etc.) gewährleistet werden, sondern es konnten insbesondere finanzielle Nachteile (durch Austausch von Aggregaten/Rohrleitungen) umgangen werden.

Die CSH-Dosierung verursacht, wenn keine Abtrennung erfolgt eine leicht erhöhte Schlammmenge, welche zusätzlich behandelt und entsorgt werden muss. Die Schlammmenge nimmt dabei entsprechend der dosierten Masse an CSH-Substrat zu (~ 0,077 t CSH/t ÜSS+PS). Die dadurch steigenden Kosten (aufgrund der Schlammmentsorgung) können allerdings dadurch aufgehoben werden, dass der CSH-haltige Schlamm eine verbesserte Entwässerbarkeit aufweist. Generell hat die CSH-Dosierung keinen negativen Einfluss auf die Faulstufe selbst.

Eine prinzipielle Einschätzung der CSH-Dosierung ist in Tabelle 13 dargestellt und fasst die oben beschriebenen Aspekte noch einmal zusammen. Die Bewertung bezieht sich dabei auf die Versuchsphase auf der Kläranlage Hildesheim und soll damit u.a. eine Einschätzung erlauben, in welchen Bereichen das Verfahren noch Optimierungspotential besitzt. Die Bewertung erfolgt dabei stets im Hinblick auf den Normalbetrieb, d.h. ohne CSH-Dosierung.

Tabelle 13: Bewertung des großtechnischen Versuchs zur CSH-Dosierung auf der KA Hildesheim hinsichtlich verschiedener Bewertungskriterien

Bewertungskriterium		„Benotung“ des CSH-Verfahrens ■ = positiv ● = neutral ◆ = negativ – = k.A. möglich	Anmerkung
Leistungsfähigkeit, technologische Aspekte	Komplexität	■ / ●	bei landwirtschaftlicher Ausbringung sehr gering; andernfalls: zusätzliche Aggregate notwendig (Dosierung, ggf. Abtrennung CSH)
	Entwicklungsstand	●	Laborversuche IWAR; großtechnisch nur auf KA Hi erprobt
	Betriebsstabilität	■	Verminderte MAP-Ablagerungen; verringerte P-Rückbelastung
	Energieverbrauch	■	lediglich Dosierung / Einmischen von CSH in Schlamm notwendig
	Implementierung	●	benötigt Bio-P und (anaerobe) Faulung
	P-Rückgewinnungsquote	●	max. 40 % der Zulaufkraft (in Laborversuchen) ≠ 67 % in der Großtechnik
Dosierung	Vorrichtung	◆	nicht automatisiert, Staubbelastung während manueller Dosierung
	Wartungsaufwand	●	regelmäßiger Austausch der Maschinenteknik notwendig
	Personalbedarf ⁵	◆	manuelle CSH-Zugabe
CSH-Substrat	einzusetzende Mengen	● / –	hoher CSH-Verbrauch, exakte Angabe der spezif. Dosiermengen nicht möglich
	Lagerung	●	großflächige Lagerung in Überseecontainern notwendig
	Reinheit / Zusammensetzung	■	PORYLIT® ist rein, keine ökotoxikologischen Gefahren

⁵ Die Bewertung des Personalbedarfs ist hier für die mobile Dosierstation des Probetriebs angegeben (◆) und daher nicht mit einer großtechnischen, automatisierten Dosiervorrichtung vergleichbar (●)

Bewertungskriterium		„Benotung“ des CSH-Verfahrens ■ = positiv ● = neutral ◆ = negativ – = k.A. möglich	Anmerkung
	Marktzugang	◆	nur ein Lieferant, Monopolstellung (Preisfrage!)
CSH-Produkt	P-Gehalt	– / ■	k.A., da keine Abtrennung und Analyse (Laborversuche: ausreichender P-Gehalt zur Düngung [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011])
	Schadstoffe / Schwermetalle	– / ■	k.A., da keine Abtrennung und Analyse (Laborversuche: geringer Schadstoff- bzw. Schwermetallgehalt [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011])
	Düngewirksamkeit	– / ■	k.A., da keine Abtrennung und Analyse (Laborversuche: Produkt kann als Düngemittel verwendet werden [Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, 2011])
Schlammbehandlung und –qualität	Verwertung des Schlammes in der Landwirtschaft	■	ist möglich; vermutlich positive Beeinflussung aufgrund CSH-Produkt
	Verwertung des Schlammes zur (Mono-)Verbrennung	■ / ●	ist geeignet, da eisenarme Schlämme
	Effekte auf Schlammbehandlung	■	Neg. erhöhter Schlammanfall (~ 0,077 t CSH/t ÜSS+PS) pos.: verbesserte Entwässerbarkeit(+ 3 %) geringe Ausfällung
	anfallende Abfallstoffe	■	keine neuen / zusätzlichen Abfallströme
Investitionen		■	abhängig von verfahrenstechnischer Lösung und vorhandener Anlagentechnik; Zusatzinvestition gering
Betriebskosten	Betriebsmittel	◆	CSH-Preise
	Energie	■	s. Energieverbrauch
	Personal	●	ca. 12 h / Woche

Bewertungskriterium		„Benotung“ des CSH-Verfahrens ■ = positiv ● = neutral ◆ = negativ – = k.A. möglich	Anmerkung
	Wartung / Instandhaltung	●	regelmäßiger Austausch Schneckenpumpe erforderlich
Einsparungen und Erlöse	Produktverkauf	–	keine Abtrennung auf KA Hi theoretische Möglichkeit gegeben (Markt vorhanden?!)
	Schlammmenge	●	zusätzlicher Schlammfall durch verbesserte Entwässerung überkompensiert
	„Rückbelastung“	■	Bio-P entlastet; weniger Fällmittel erforderlich; zum Schutz nachgeschaltete
Produktspezifische Kosten [€ / kgP]		– / ●	im Vergleich zu anderen Verfahren recht gering (Bereich: ~ 2,5 – 7,5 €/kgP); [Pinnekamp et al., 2011] Betriebsmittelkosten beeinflussen stark

3.5 Verfahrensweiterentwicklung / Optimierung

Entscheidend für den Wirkungsgrad aller Fällungen ist die sich in Lösung befindliche $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fracht und Konzentration. Zur Optimierung eines Fällungsverfahrens sind entsprechend Betriebspunkte zu identifizieren, die bei geringstem Aufwand die größte „Gelöst-Konzentration“ an Phosphat erwarten lassen. Bei dem vorgestellten Verfahren stellt dabei die biologische P-Elimination eine entscheidende Schnittstelle zwischen der Elimination des Phosphors aus dem Abwasser einerseits und der Rückgewinnung des Phosphors andererseits dar. So soll der Anteil der von den PAOs aufgenommen Phosphate möglichst hoch sein, gleichzeitig soll dieser Anteil möglichst maximal innerhalb der anaeroben Faulstufe rückgelöst und so einer Rückgewinnung mittels CSH-Zugabe zur Verfügung gestellt werden, wobei Konkurrenzfällungen zu vermeiden sind (siehe auch Kapitel 3.1; Abhängigkeit der Rücklösung von Phosphaten von Substratkonzentration, pH-Wert und Temperatur).

Erhöhung der Phosphatkonzentration

Neben der Rücklösung der Phosphate im Kontext der biologischen P-Elimination kann eine erhöhte Freisetzung der Phosphate innerhalb der Faulung aber auch durch gezielt weitergehenden Aufschluss des Schlammes erreicht werden. Auf diese Weise wird neben dem „luxury uptake“ eine weitergehende Freisetzung des physiologisch (gebundenen) Phosphors induziert. Folgende Desintegrationsverfahren von Klärschlamm wurden bisher zur Erhöhung des P-Rückgewinnungspotentials eingesetzt (siehe Abbildung 30).

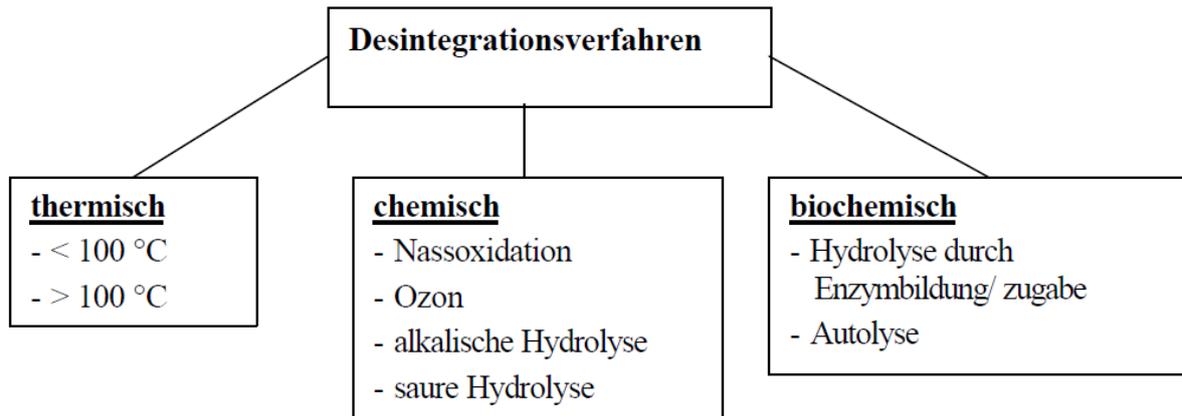


Abbildung 30: Darstellung gängiger Desintegrationsverfahren zur Behandlung von Klärschlamm [ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6, 2003]

Allen Verfahren (thermisch, chemisch und biochemisch) ist gemein, dass die Desintegration in der Regel auf einer Hydrolyse- und/oder Oxidationsreaktionen beruht.

Eine Hydrolyse ist die (chemische) Spaltung langkettiger, organischer Moleküle in deren Einzelbausteine (sogenannte Monomere) durch Reaktion bzw. Anlagerung von Wasser. Die Hydrolyse kann durch eine Druck- und/oder Temperaturerhöhung ausgelöst werden. Solche Verfahren werden als thermische Desintegrationsverfahren bezeichnet. Thermische Verfahren können aufgrund der verwendeten Reaktionstemperatur grob klassifiziert werden (< 100°C, > 100 °C). Erfolgt eine Zugabe chemischer Reagenzien (Säuren oder Laugen), wird die Hydrolyse durch Wirkung der entsprechenden Chemikalien ausgelöst. Häufig eingesetzte Verbindungen sind anorganische Säuren (z.B. HCl, H₂SO₄) oder Basen (z.B. NaOH, Ammoniak), aber auch Alkohole oder organische Säuren. Durch Zugabe von Enzymen kann die Hydrolyse auf biochemischem Wege erfolgen. Werden die Enzyme durch die im System enthaltenen Mikroorganismen produziert, wird von einer Autolyse gesprochen. Hydrolytisch wirksame Enzyme sind bspw. Zellulasen, Proteasen oder Carbohydrasen.

Im Gegensatz zur Hydrolyse werden bei der Oxidationsreaktion Elektronen durch Atome bzw. Moleküle abgegeben. Durch das Einwirken solcher Oxidationsmittel können sowohl langkettige Moleküle gespalten werden als auch die Zellstruktur zerstört werden. Die Wirkung der eingesetzten Oxidationsmittel kann durch radikalbildende Substanzen oder durch Anregung (z.B. UV-Strahlung) verstärkt werden. Auch ist ein direkter Einsatz von starken Oxidationsmitteln möglich (Ozon [O₃], H₂O₂). Eine Oxidation im wässrigen Milieu bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck wird auch als Nassoxidation bezeichnet.

Eine Kombination oben genannter, verschiedener Desintegrationsverfahren ist ebenfalls möglich, um eine verbesserte bzw. effizientere Behandlung des Schlamms zu erreichen.

Eine detailliertere Beschreibung der einzelnen Desintegrationsverfahren im Hinblick auf Anwendungsgebiete, sowie ein wirtschaftlicher und betrieblicher Vergleich sind in den Arbeits-

berichten 1 bis 4 der ATV-DVWK Arbeitsgruppe AK 1.6 „Klärschlammdeintegration“ zu finden.

Produktausschleusung

Das in modifizierter Form auf der Kläranlage Hildesheim großtechnisch angewandte FIX-Phos Verfahren konnte grundsätzlich aufzeigen, dass die Zugabe von CSH-Substrat zu einer Steigerung der Betriebssicherheit führen kann (Vermeidung MAP-Inkrustationen, verminderte P-Rückbelastung). Für eine gezielte P-Rückgewinnung ohne landwirtschaftliche Verwertung ist eine Abtrennung der beladenen CSH-Granulate (als sogenanntes CaP) zu gewährleisten. Bislang wurde kein großtechnisch umsetzbares Verfahren zur Trennung des CaP-Produktes von der Schlammatrix entwickelt oder erprobt. Erfahrungen mit der Abtrennung anderer Fällungsprodukte aus der Schlammatrix (s.u.) geben nachfolgend Hinweise über mögliche Erweiterungen.

Die Abtrennung von Calciumphosphaten im Rahmen einer P-Rückgewinnung aus der wässrigen Phase wird nur in wenigen Fällen durchgeführt und ist bisher kaum erforscht. Im Falle des großtechnisch verwendeten Crystalactor® (DHV Water BV) werden Calciumsalze (CaCl_2) eingesetzt, die in wässriger Phase in die entsprechenden Ionen zerfallen. Durch die zylindrische Bauweise (Wirbelschichtreaktor) und der zusätzlichen Zugabe von kleinen Impfkristallen (Sand- oder Mineralmaterialien) bilden sich durch Reaktion von Calcium- und Phosphat-Ionen innerhalb des Reaktors Kristalle aus. Die in diesem kontrollierten Kristallisationsprozess produzierten Partikel wachsen kontinuierlich an, bis diese einen Durchmesser von etwa 1 mm aufweisen. Die in dieser Größenordnung gewachsenen Pellets setzen sich automatisch am Boden des Reaktors ab und können in regelmäßigen Abständen abgezogen werden, wobei neues Impfmateriale hinzugegeben wird. Die Abtrennung der gebildeten CaP-Kristalle erfolgt hier also durch Zunahme des Kristalldurchmessers und des dadurch einsetzenden Sedimentationsprozesses [Giesen, 2009].

Innerhalb des im Pilotmaßstab getesteten P-Roc (*Phosphorus Recovery from waste and process water by Crystallisation of Calcium Phosphate*) Verfahrens werden ebenfalls Calciumphosphate als P-Rückgewinnungsprodukt produziert. Im Unterschied zum Crystalactor® findet hier die Rückgewinnung durch Zugabe von CSH statt, wobei die Zugabe in einem diskontinuierlich betriebenen Kristallisationsreaktor durchgeführt (s. Abbildung 31). Die Abtrennung der Calciumphosphate kann entweder im Kristallisationsreaktor selbst oder in einem zusätzlichen, optionalen Absetzbecken bewerkstelligt werden. Die Abtrennung erfolgt hier aufgrund der Sedimentation der gebildeten CaP-Kristalle. Je nach verwendetem CSH-Substrat (Durchmesser, Zusammensetzung, etc.) variiert die Zeit, die zum Absetzen und zur Abtrennung des Rückgewinnungsproduktes benötigt wird [Ehbrecht et al., 2012].

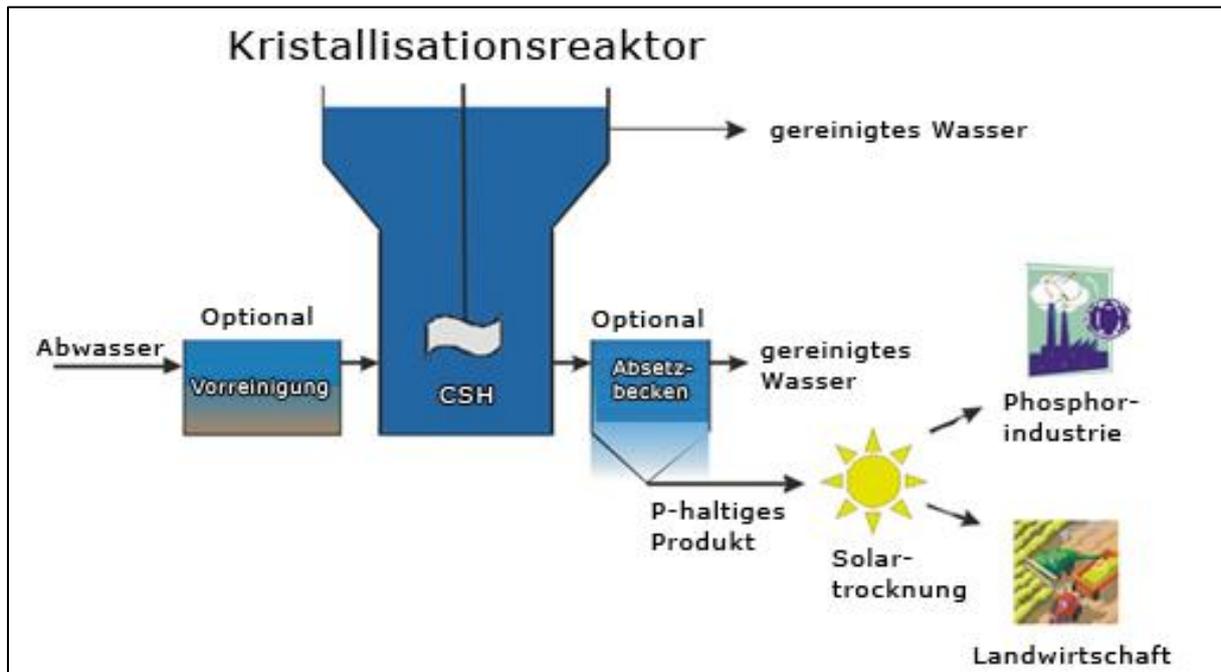


Abbildung 31: Verfahrensprinzip des P-Roc Verfahrens zur Rückgewinnung des im Abwasser enthaltenen Phosphors als Calciumphosphat [Ehbrecht et al., 2012]

Im Vergleich zu den beiden vorgestellten Verfahren ist für die CSH-Dosierung auf der KA-Hildesheim zu berücksichtigen, dass hier keine P-Rückgewinnung aus der flüssigen Phase stattfindet, sondern die CSH-Zugabe in die Faulung erfolgt. Das System bzw. Medium unterscheidet sich in der Zusammensetzung und Eigenschaft damit signifikant von der behandelten Phase in den oben genannten Verfahren, sodass eine direkte Übertragung schwierig ist. Inwieweit eine Abtrennung der gebildeten Calciumphosphate aus der Schlammphase mittels Sedimentation möglich ist, müssen großtechnische Versuche zeigen (auch im Hinblick auf Zeit, Reinheit und Zusammensetzung des abgetrennten Produktes, weitere Aufreinigungsschritte/-maßnahmen, etc.).

Großtechnische Erfahrungen in der Abtrennung von kristallinen Verbindungen sind vor allem für die MAP-Verfahren (vgl. Kap. 2.3) bekannt. Die meisten dieser Verfahren nehmen allerdings auch hier eine Fällung/Kristallisation und anschließende Abtrennung der Phosphate in der flüssigen Phase vor. Im AirPrex-Verfahren (u.a. auf der KA Berlin-Waßmannsdorf betrieben) der Berliner Wasserbetriebe (BWB) findet eine Kristallisation und Abtrennung von MAP dagegen auch aus dem Faulschlamm statt, sodass hier vergleichbare Verhältnisse wie auf der Kläranlage Hildesheim vorliegen. Der Durchmesser der MAP-Kristalle beträgt in der Regel etwa 1 mm, sodass hier von einem ähnlichen Durchmesser wie von CaP ausgegangen werden kann. Die Abtrennung der MAP-Kristalle aus dem Faulschlamm wird mithilfe folgender Systeme bzw. Techniken erreicht:

- großtechnische Siebe (z.B. Trommelsiebe, Aufstromklassierer, Bogensiebe, Schneckenpresse, etc.)
- Hydrozyklone
- Zentrifugen (Schub-, Siebschnecken-, Taumelzentrifugen, usw.)

Detaillierte Beschreibungen der verschiedenen Aggregate zur Abtrennung der MAP-Kristalle sind in der Literatur zu finden [Stumpf, 2007].

Für die dargestellten (technischen) Möglichkeiten ist vor allem die Korngröße der CSH-Partikel von entscheidender Bedeutung. Eine Untersuchung bzgl. der notwendigen Korngröße des verwendeten CSH-Substrates ist im Kontext einer Abtrennung dahingehend zwingend notwendig. Die Laborversuche im IWAR (Kap. 3.2) hatten bereits aufgezeigt, dass sich eine Korngröße von etwa 1,5 mm für eine P-Rückgewinnung (durch Beladung der Granulate) eignet. Versuche zur Korngröße auf der Kläranlage Hildesheim zeigten dagegen, dass ein zu großer Korndurchmesser zur Ablagerungen in den Rohrleitungen führt. Vor einem weiteren großtechnischen Einsatz wären daher weitere Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss der Korngröße auf Ablagerung, Abtrennung und P-Beladung zu empfehlen, um einen zufriedenstellenden Kompromiss zwischen P-Rückgewinnung (Beladung und Abtrennung der Partikel) und Sicherstellung des betrieblichen Ablaufes (Vermeidung von Ablagerungen der Partikel) zu finden.

4 Bewertung der Übertragbarkeit und des Phosphor-Rückgewinnungspotentials der CSH-Dosierung für kommunale Kläranlagen mit Bio-P in Niedersachsen

Wie im vorausgegangenen Kapitel dargestellt, konnte die CSH-Dosierung während des Probebetriebes auf der Kläranlage Hildesheim aus betrieblicher Sicht erfolgreich getestet werden. Als P-Rückgewinnungsverfahren ist es jedoch für Anlagen ohne landwirtschaftliche Klärschlammverwertung aufgrund der nicht vorhandenen Abtrennung der Calciumphosphate nur eingeschränkt nutzbar. Für die Bewertung der Übertragbarkeit und des Phosphor-Rückgewinnungspotenzials werden daher für zwei verfahrenstechnische Varianten der CSH-Dosierung die folgenden Aspekte betrachtet:

- Verfahrenstechnische und betriebliche Einbindung
- P-Rückgewinnungsquoten
- Einfluss durch und auf die Klärschlammverwertungspfade

Für den Einsatz des CSH-Verfahrens auf weiteren Kläranlagen in Niedersachsen ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass eine direkte Einbindung des Verfahrens lediglich für Kläranlagen mit einer biologischen P-Elimination möglich ist (Fall 1). Diese Voraussetzung trifft in Niedersachsen allerdings auf die überwiegende Anzahl der Kläranlagen der Größenklasse vier und fünf zu (Kap. 2.5). Auf Kläranlagen ohne Bio-P ist eine Implementierung des FIX-Phos Verfahrens bzw. einer CSH-Dosierung dagegen nur zielführend, wenn bereits eine anaerobe Faulung vorhanden ist; dann kann die Integration einer biologischen P-Elimination mit ergänzender CSH-Dosierung ein zielführendes Konzept für die kurzfristige Erhöhung der P-Rückgewinnung sein.

Für die langfristige Orientierung der größeren Anlagen kann die biologische Phosphorelimination mit ergänzender Kristallisation/Fällung auf dem Weg des Ausstiegs aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung eine Zwischenlösung darstellen, indem mittelfristig durch eine weitgehende P-Entfrachtung des Schlammes eine Mitverbrennung als Zwischenlösung ermöglicht wird und langfristig ggf. dadurch, dass die nicht-metallische Bindung des Phosphors in der Asche Verwertungsvorteile bei der Verwertung der Mono-Verbrennungsaschen gibt.

4.1 Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen mit Bio-P in Niedersachsen

4.1.1 Verfahrensvarianten

Für die Integration der CSH-Dosierung zwecks einer Rückgewinnung des Phosphors auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen stehen grundsätzlich folgende (Verfahrens-) Varianten zur Verfügung. Diese lassen sich im Wesentlichen anhand des Zugabeortes und der weiteren Verwertung der Schlämme bzw. der erzeugten Produkten unterscheiden.

1. „Hildesheimer Konzept“

Das „Hildesheimer Konzept“ (s. Abbildung 32) entspricht der verfahrenstechnischen Integration der CSH-Dosierung, wie sie auf der Kläranlage Hildesheim erfolgt ist. In Gegensatz zum FIX-Phos Verfahren findet in dieser Variante keine Abtrennung eines Rückgewinnungsproduktes (CSH_{bel}) statt. Die gebildeten Calciumphosphate verbleiben in der Schlammphase und sind damit direkt an die weitergehende Klärschlammverwertung bzw. -entsorgung gekoppelt. Das Konzept kann prinzipiell auf allen Kläranlagen implementiert werden, auf denen ein Faulbehälter zur Verfügung steht. Lediglich eine Dosierstelle/-vorrichtung für die Zugabe des CSH-Substrates wäre zusätzlich erforderlich. Eine (vollständige) Wiederverwertung der im Schlamm enthaltenen Calciumphosphate ist allerdings nur im Falle einer landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung möglich.

Inwieweit getrockneter Klärschlamm ggf. direkt als Rohstoff für die Düngemittelindustrie Verwendung finden kann bzw. die Calciumphosphat-Aschen eine bessere Einsetzbarkeit bei der Aufbereitung haben ist nicht betrachtet wurden.

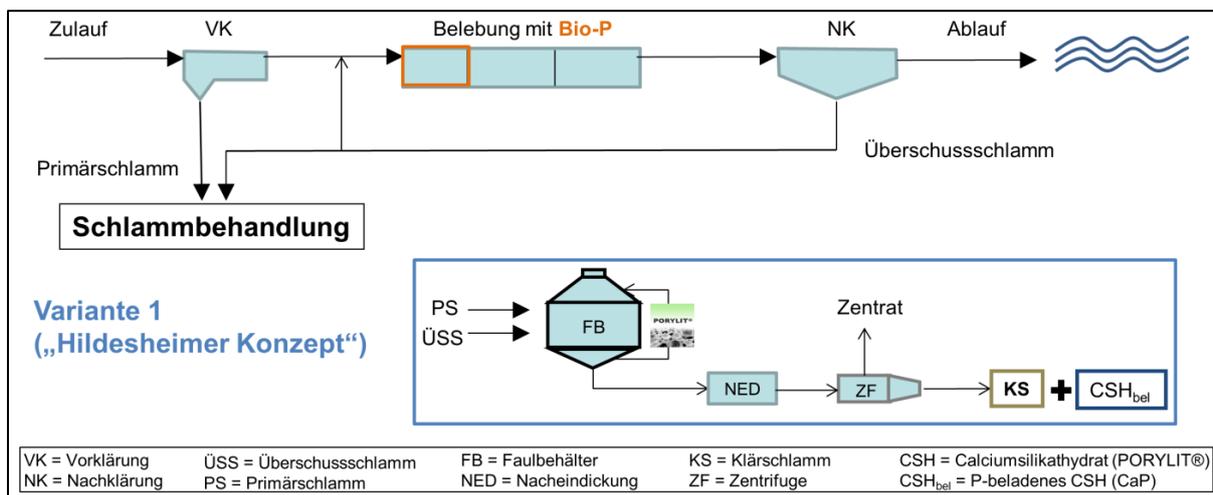


Abbildung 32: Möglichkeiten für eine (optimierte) Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen im Kontext einer landwirtschaftlichen Klärschlammausbringung

Eine Variation des „Hildesheimer Konzeptes“ kann sich durch den Neubau eines weiteren Faulbehälters ergeben, wodurch die getrennte Faulung von Primär- und Überschussschlamm ermöglicht wird. Neben einem verbesserten Ausfaulgrad (erhöhter Biogasertrag) konnten in den Laborversuchen am IWAR (s. Kap. 3.2) vor allem höhere P-Beladungen der CSH-Partikel festgestellt werden. Darüber hinaus ist eine Abtrennung der beladenen CSH-Granulate aus dem Überschussschlamm im Vergleich zur Separation aus einer Mischung der beiden Schlammströme erleichtert. Als eigenständiges Konzept wird diese Variante jedoch nicht weiter aufgeführt, da der Neubau eines zweiten Faulbehälters im Kontext einer P-Rückgewinnung keine (realistische) Option darstellt.

2. gezielte Rücklösung aus ÜSS (Bsp. Hildesheim mit PS-Versäuerung)

In Abwandlung zum „Hildesheimer Konzept“ findet in dieser Variante eine Verlagerung der CSH-Zugabe vor die Faulung statt. Die notwendige Rücklösung der Phosphate wird hierbei durch eine kurzzeitige anaerobe Phase bei gleichzeitiger Zugabe des Überstandes aus der Primärschlammversäuerung vor der Faulung induziert (s. Abbildung 33, vgl. halbertechnische Versuche ISAH). Die Zugabe und Abtrennung der CSH-Partikel würde in dieser Variante innerhalb der Vorbehandlungsstufe erfolgen. Hierdurch besteht die Möglichkeit die Partikelgröße frei zu wählen, um so die Abtrennung der beladenen CSH-Partikel zu erleichtern bzw. überhaupt erst zu ermöglichen. Gleichzeitig erfolgt keine Vermischung mit dem Primärschlamm, sondern lediglich mit der flüssigen Versäuerungsphase, was sich ebenfalls günstig auf die Abtrennbarkeit auswirkt. Anschließend würde der P-entfrachtete Schlamm gemeinsam mit dem PS im Faulbehälter behandelt. Da während der kurzen Zeit der Rücklösung keine Hydrolyse des Schlammes stattfindet, wird der physiologisch gebundene Phosphor erst in der Faulung freigesetzt und steht der CSH-Bindung damit nicht zur Verfügung sondern verbleibt weiterhin nach Umlagerung im Schlamm oder wird falls das Fällungspotential der Faulung nicht ausreicht der Kläranlage über das Schlammwasser wieder zugeführt.

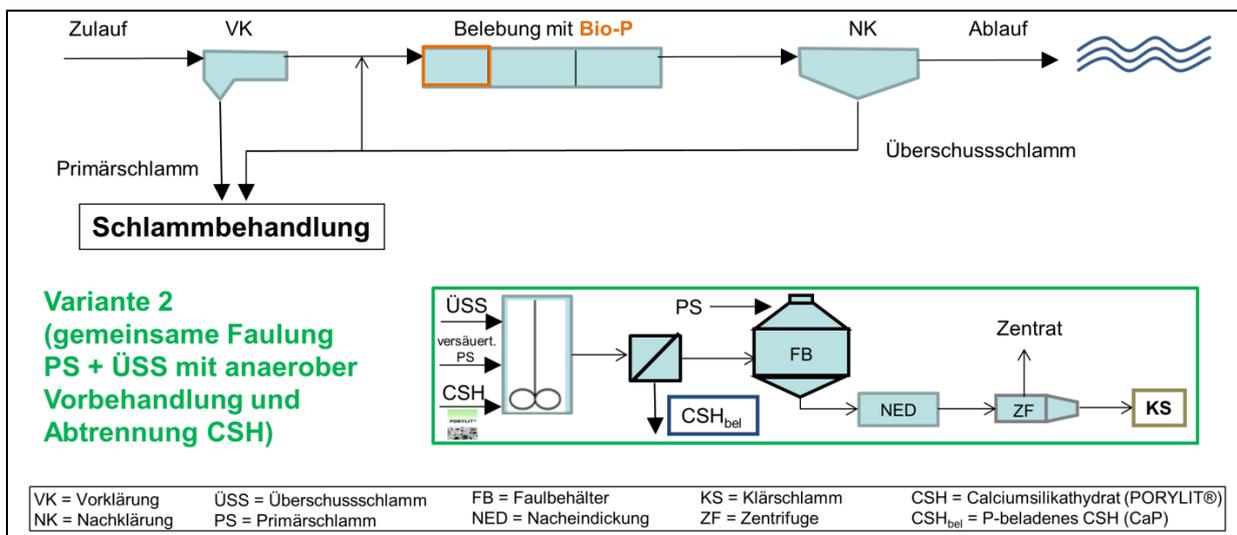


Abbildung 33: Möglichkeiten für eine (optimierte) Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen durch anaerobe Vorbehandlung des reinen ÜSS, Zugabe von versäuertem PS-Überstand und vorgelagerte Abtrennung der Calciumphosphate

4.1.2 Verfahrenstechnische Einbindung

Für eine Übertragbarkeit der Konzepte zur Implementierung der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen sind vor allem die Komplexität und Anforderungen der entsprechenden Varianten maßgebend. Der Aufwand für eine Integration nimmt dabei in der Reihenfolge Variante 1 („Hildesheimer Konzept“) < Variante 2 (vorgelagerte Ausschleusung) < Variante 3 (nachgelagerte Ausschleusung – hier nicht weiter betrachtet, da eine Abtrennung der CSH-Partikel durch Beimischung des Primärschlammes (enthält zahlreiche par-

tikuläre Störstoff) erschwert wird und keine groß- oder halbtechnischen Betriebsdaten vorliegen).

Die beiden Verfahrensvarianten sind in Niedersachsen vorzugsweise auf Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 umzusetzen, da diese in der Regel mit einer Faulung und zu 90 % mit einer Bio-P ausgestattet sind, welches für die CSH-Dosierung unabdingbar ist. Somit wären in Niedersachsen etwa 59 % aller Kläranlagen potentielle Kandidaten (GK 4 + 5), was einer Schlammmenge von etwa 166.800 t TM/a und einem P-Potential von ca. 11.000 t P_2O_5 entspricht (vgl. Kap. 2.5). Auf diese Gruppe von Kläranlagen könnte das erste Konzept, also die direkte Integration der CSH-Dosierung in die Faulung, übertragen werden. Eine potenzielle Forschungsfrage für diese Gruppe würde sich vor allem im Hinblick auf die Bindungsvarianten in der Faulung und der daraus resultierenden P-Pflanzenverfügbarkeit ergeben. Hier müssen in der Regel insbesondere die lokalen Randbedingungen (Zuflusseigenschaften/-zusammensetzung, Fällungspotential der Faulung, etc.) genauer untersucht werden, um für jeden Einzelfall eine sinnvolle Einschätzung treffen zu können, ob eine Integration des Verfahrens als lohnenswertes Ziel angesehen werden kann. Grundsätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Zugabe von CSH zur Bildung von gut pflanzenverfügbaren Calciumphosphaten führt, wobei unkontrollierte Nebenfällungen zu anderen P-Verbindungen führen können.

Für die technische Umsetzung der zweiten Variante (vorgelagerte Ausschleusung, s. Abbildung 33) müssen zwei Verfahrensschritte zusätzlich berücksichtigt werden: Zum einen muss zusätzliches Reaktorvolumen („CSH-Reaktor“) für die anaerobe Vorbehandlung des reinen ÜSS mit CSH geschaffen werden, zum anderen ein Modul zur Abtrennung der P-beladenen CSH-Partikel (s. Kap. 3.5). Ebenfalls ist die Zuführung von versäuertem PS-Überstand notwendig, da andernfalls keine Rücklösung der Phosphate erfolgen kann. Neben der Frage der erforderlichen Investitionen bzw. Kosten für die Vorbehandlung und Abtrennung, stehen vor allem verfahrenstechnische Fragen in Raum. Die grundsätzliche Machbarkeit im Hinblick auf die Rücklösung wurde zwar in den halbtechnischen Versuchen auf der KA Hildesheim nachgewiesen bzgl. der Bemessung des „CSH-Reaktors“, Aufenthaltszeit, Dosierung und Einfluss auf die weitere Schlammbehandlung bedarf es aber noch weiterer Untersuchungen, um diese wissenschaftlichen Daten mit technischen Empfehlungen zu untermauern.

Bei Kläranlagen aller Größenklassen, die bisher mit chemischer P-Fällung betrieben werden, ergibt sich zusätzlich die Notwendigkeit der Verfahrensumstellung auf die biologische P-Elimination. Nachfolgend werden einige Punkte zusammengefasst, die als Randbedingungen für die Anwendung einer biologischen Phosphorelimination notwendig sind bzw. welche es zu beachten gilt. Allgemein gilt, dass eine Integration einer biologischen P-Elimination als einfach umsetzbar eingeschätzt werden kann, da die verfahrenstechnischen Anpassungen keine große Umstellung erfordern. Für die Integration können folgende Punkte als Orientierung dienen [Bever, 2002]:

- Anaerobe Stufe / anaerobes Becken zur PAO-Anreicherung
- N_{ges}/BSB_5 -Verhältnis: 0,01 – 0,03
- hoher Gehalt an leicht abbaubaren, organischen Säuren (< 50 mg/L)

- geringer Fremdwasseranteil
- keine oder wenig effektive Vorklärung
- geringe Rückbelastung aus Schlammbehandlung und Nachklärung
- kleiner Schlamminde

Möglichkeiten bzw. Maßnahmen zur gezielten Verbesserung der P-Eliminationsleistung sind ebenfalls beschrieben:

- Versäuerung Rohabwasser / Primärschlamm
- Kaskadenbauweise / Pfropfen-Strömung
- strikte (bauliche) Trennung der anaeroben Zone
- Erhöhung der anaeroben Aufenthaltszeit
- geringer Anteil von gelöstem Sauerstoff (O_2) und Nitrat (NO_3^-)

Unter Beachtung dieser Aspekte ist eine Integration einer biologischen P-Elimination auf allen kommunalen Kläranlagen theoretisch denkbar. Allerdings werden dazu in der Regel bauliche Veränderungen (zusätzliches Beckenvolumen für anaerobe Zone, Leitungen für Schlamm- und Abwasserzirkulation, ggf. zusätzliche Versäuerung) mit entsprechenden Investitionskosten und Platzbedarf sowie verfahrenstechnischer Einbindung in die jeweilige Kläranlage notwendig. Potentiale ergeben sich dagegen vor allem hinsichtlich alter bzw. nicht genutzter Becken. So könnten bspw. alte Vorklärbecken durch bauliche Veränderung zur Integration einer Bio-P Verwendung finden. In der Praxis spielen außerdem eine Vielzahl von unkontrollierbaren Faktoren (z.B. Schwankungen des Volumenstroms, der Temperatur und der Zusammensetzung des Abwassers) eine übergeordnete Rolle, die häufig eine zusätzliche chemische Fällung erfordern. Darüber hinaus sollte berücksichtigt werden, dass eine Bio-P zwar zu einer reduzierten Schlammmenge (im Vergleich zur chemischen P-Fällung) und besserer Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors innerhalb des Schlamms führt, gleichzeitig allerdings die Entwässerbarkeit des Schlamms verschlechtert wird (durch Ausbildung von wasserbindenden, extrazellulären polymeren Substanzen, kurz: EPS). Damit ist ggf. auch eine Anpassung des Entwässerungsverfahrens notwendig.

4.2 Einfluss durch und auf die Klärschlammverwertungspfade

Die Bewertung bzgl. der P-Rückgewinnung für das CSH-Verfahren und seine Varianten kann nicht alleine aus verfahrenstechnischer Sicht bzw. Produktsicht erfolgen, sondern muss insbesondere die rechtlichen Rahmenbedingungen und praktischen Aspekte der möglichen Verwertungspfade für Klärschlamm berücksichtigen. In Abbildung 34 ist der Einfluss der CSH-Dosierung im Hinblick auf die möglichen Verwertungspfade des CSH-haltigen Schlamms grafisch dargestellt. Diese sollen im Folgenden detaillierter ausgeführt werden. Eine eindeutige Zuordnung von positiven und negativen Auswirkungen ist aber nur in begrenztem Umfang möglich.

Landwirtschaftliche Verwertung:

Für die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm ist grundsätzlich die sich verändernde Gesetzeslage zu berücksichtigen, aus der sich für die zukünftige landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm massive Einschränkungen ergeben werden (strengere Schadstoffgrenzwerte gemäß DüMV, Begrenzung der P-Düngung gemäß DüV, Aufbringungsverbot für synthetische Polymere ab 01.01.2017, usw.). Eine direkte Nutzung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphor, wie bisher in Hildesheim praktiziert, wird daher in Zukunft für Niedersachsen und auch deutschlandweit nicht (flächendeckend) möglich sein, womit auch das Phosphorrückgewinnungspotenzial über diesen Verwertungspfad als vernachlässigbar eingestuft werden muss.

Aus rein technischer Sicht stellt sich die Einbindung der CSH-Dosierung im Rahmen einer landwirtschaftlichen Ausbringung des Klärschlammes allerdings besonders effizient dar. Diese Einschätzung ergibt sich aus der Tatsache, dass der durch CSH-Dosierung in die Schlammmatrix eingebundene Phosphor bei Ausbringung des Schlammes auf Nutzflächen vollständig wiederverwertet wird (Anmerkung: Dies gilt ebenfalls für anderweitige P-Fällungsprodukte, sowie dem in der Organik enthaltenen Phosphor). Da Calciumphosphate ein pflanzenverfügbares P-Rückgewinnungsprodukt darstellen, kann in diesem Fall von einer Verbesserung der Schlammqualität ausgegangen werden.

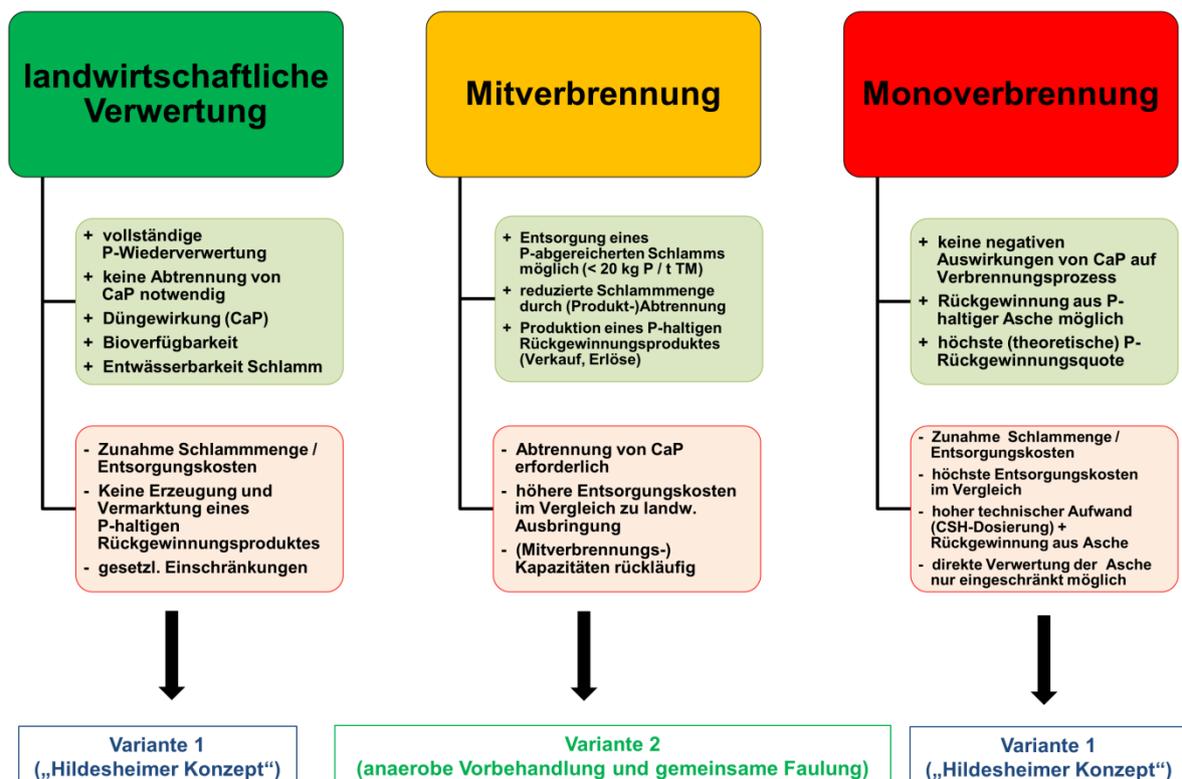


Abbildung 34: Einfluss der CSH-Dosierung im Hinblick auf die möglichen Verwertungspfade. Grüner Kasten (+): positive Auswirkung, roter Kasten (-): negative Auswirkungen

Weil die Dosierung direkt in die Schlammatrix erfolgt, muss in diesem Kontext keine Abtrennung von CaP vorgenommen werden (Variante 1: „Hildesheimer Konzept“). Dies spart sowohl Kosten für Bau/Integration eines Abtrennungsmo­dules als auch verfahrenstechnische Anpassungen die sich daraus ergeben würden. Durch die Dosierung von CSH kann darüber hinaus eine verbesserte Entwässerbarkeit des Schlamm­ erreicht werden. Daraus lassen sich geringere Kosten für die Entwässerung erzielen.

Als nachteilig einzuschätzen gilt die Zunahme der Schlamm­menge, die sich aufgrund der zusätzlichen Zugabe von CSH ergibt. Eine erhöhte Schlamm­menge ist prinzipiell mit einer Erhöhung der Entsorgungskosten gleichzusetzen. Im Zuge einer P-Rückgewinnung muss zudem beachtet werden, dass bei landwirtschaftlicher Ausbringung (und damit keiner vorherigen Abtrennung von CaP) kein vermarktungsfähiges (P-Rückgewinnungs-)Produkt erzeugt wird. Etwaige Erlöse aus einem Verkauf des Produktes entfallen somit.

Mitverbrennung:

Durch die zukünftige Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertung, wird die Bedeutung der Verbrennung von Klärschlamm unvermeidlich zunehmen. Eine Mitverbrennung des Klärschlamm­ (Kohle- und Steinkohlekraftwerke, Zementwerke, Müllverbrennungsanlagen, etc.) ist auch bei Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen realisierbar.

Eine Entsorgung des Klärschlamm­ unterliegt generell der Gesetzgebung (17. Bundes­Immissionsschutzverordnung [BImSchV], Kreislaufwirtschaftsgesetz [KrWG]). So ist eine Mitverbrennung von Klärschlamm nur zulässig, wenn der Phosphorgehalt unterhalb von 20 kgP/t TM liegt. Mithilfe der CSH-Dosierung könnte eine P-Entfrachtung des Klärschlamm­ vorgenommen werden, sodass eine Mitverbrennung möglich wäre. Dazu wäre eine vorherige Abtrennung der CSH-beladenen Partikel unerlässlich, um die Phosphate aus der Schlamm­phase zu entfernen (Variante 2: vorgelagerte Ausschleusung).

Durch die Abtrennung der Calciumphosphate könnte im Gegensatz zur landwirtschaftlichen Verwertung ein Rückgewinnungsprodukt generiert werden. Inwieweit sich ein Markt für das entsprechende Produkt ergeben würde (CaP als Düngemittel, Einsatz als Ausgangsstoff in der P-Industrie, usw.) kann nach heutigem Stand nicht vorausgesagt werden. Der Verkaufserlös des vergleichbarem Rückgewinnungsproduktes MAP (genauer: $\text{MAP} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) lag im Jahr 2012 bei etwa 65 € [Dockhorn, 2012] bzw. 55 €/t MAP (aktueller Verkaufserlös Kläranlage Mönchengladbach-Neuwerk). Nach aktuellem Stand ist eine wirtschaftliche P-Rückgewinnung (mittels CSH-Dosierung) bislang nicht realisierbar (dieser Sachverhalt gilt allerdings auch für alle anderen P-Rückgewinnungsverfahren). Darüber hinaus muss für eine Mitverbrennung beachtet werden, dass die Entsorgungskosten für den Klärschlamm durch Verbrennung im Allgemeinen deutlich höher liegen als im Vergleich zur landwirtschaftlichen Entsorgung [UBA, 2013]. Durch die vorherige Abtrennung der CSH-Partikel könnte allerdings die Schlamm­menge reduziert werden, was sich wiederum senkend auf die Entsorgungskosten auswirken würde. Zu beachten sind ebenfalls Emissionen (insbesondere Quecksilber), die einer Rauchgasreinigung zugeführt werden müssten.

Für Niedersachsen spielen die rückläufigen Mitverbrennungskapazitäten eine wesentliche Rolle. Die Einschränkung dieser Kapazitäten muss bei einer Implementierung der CSH-Dosierung mit dem Ziel der P-Entfrachtung berücksichtigt werden. Eine Implementierung und Rückgewinnung von Phosphor durch CSH-Granulate ergibt folglich nur Sinn, wenn die nachfolgende Entsorgungssicherheit für die Kläranlagen gewährleistet werden kann. Für Niedersachsen ist dbzgl. vor allem mit einer Einschränkung hinsichtlich der Entsorgungskapazitäten durch Mitverbrennung des Klärschlammes in Kohle- und Steinkohlekraftwerken (z.B. Buschhaus, Wilhelmshaven, etc.) zu rechnen [Langenohl, 2015]. Mittelfristig kann die Entfrachtung der Schlämme vor einer Mitverbrennung aber eine Lösung darstellen, um Engpässe in der Monoverbrennung abzupuffern.

Monoverbrennung:

Eine Monoverbrennung von Klärschlamm bietet die grundsätzliche Möglichkeit, die Phosphate in der Klärschlammmasche aufzukonzentrieren. Anschließend kann eine Rückgewinnung des Phosphors aus der Asche durch verschiedene Methoden bzw. Verfahrenstechniken vorgenommen werden (vgl. P-Rückgewinnung aus KSA, [Kabbe, 2014]). Für eine Monoverbrennung wird an dieser Stelle per se die Annahme getroffen, dass keine vorherige Abtrennung von CaP vorgenommen wird und die CSH-beladenen Partikel im Schlamm verbleiben und der Monoverbrennung zugeführt werden (Variante 1 oder Variante 2 ohne Abtrennungseinheit). Andernfalls wäre eine Monoverbrennung im Hinblick auf eine P-Rückgewinnung nicht sinnvoll (eine P-arme Klärschlammmasche ist für eine P-Rückgewinnung weder in ökologischer noch wirtschaftlicher Hinsicht geeignet). Der Einfluss der CSH-Dosierung auf die Monoverbrennung kann dahingehend unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet werden:

- Für die (Mono-)Verbrennung eines CSH-haltigen Klärschlammes sind bisher keine wissenschaftlichen Untersuchungen durchgeführt worden. Der Einfluss von Calciumphosphaten auf den Verbrennungsprozess kann aus diesem Grund nur bedingt eingeschätzt werden. Da es sich bei CaP um eine mineralische Verbindung handelt, ist prinzipiell von einer Verringerung der Verbrennungsenthalpie auszugehen. Gleichzeitig konnte aber aufgezeigt werden, dass die Zugabe von CSH zu einer verbesserten Entwässerbarkeit des Schlammes führt. Dies würde wiederum den Heizwert des behandelten Klärschlammes steigern, sodass insgesamt gesehen kein negativer Einfluss von CaP auf die (Mono-)Verbrennung zu erwarten ist.
- Durch die Zugabe von CSH werden die Phosphate im Schlamm gebunden. Dies führt im Zuge einer Monoverbrennung zu einer erhöhten P-Konzentration in der Asche. Für die Rückgewinnung des Phosphors aus der Klärschlammmasche sind allerdings die Nutzung weiterer Verfahrenstechnik bzw. Chemikalien notwendig (P-Rückgewinnungsverfahren aus KSA). Eine direkte Nutzung der Klärschlammmasche als Düngemittel ist aufgrund der gesteigerten Schwermetallkonzentration in der Regel nicht möglich [Krüger, 2014]. Zudem ist die Bioverfügbarkeit des Phosphors in der Klärschlammmasche sehr gering, da die Verbrennung dazu führt, dass die Phosphate chemisch stark gebunden werden. An die-

ser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine biologische P-Elimination in Verbindung mit der CSH-Dosierung zu einer Verringerung der benötigten Metallsalzzugabe innerhalb der Schlammbehandlung führt (Eisen- und/oder Aluminiumfällmittel). Die mit CSH-behandelten Schlämme werden aus diesem Grund eine deutlich reduzierte Konzentration an Eisen bzw. Aluminium aufweisen mit entsprechend verbesserten Verbrennungs- und Weiterverarbeitungseigenschaften, was für die Mit- und Monoverbrennung als positiver Einfluss gewertet werden kann.

Allgemein kann im Zuge einer Monoverbrennung von Klärschlamm im Vergleich mit den anderen Verwertungswegen „Landwirtschaft“ und „Mitverbrennung“ von den höchsten Entsorgungskosten ausgegangen werden, welche sich proportional zur dosierten CSH-Menge und der damit steigenden Schlammmenge verhalten.

4.3 Rückgewinnungsquoten

Das theoretische Rückgewinnungspotential des FIX-Phos Verfahrens (Kap 3.2) liegt bei etwa 70% bezogen auf den Zulauf der Kläranlage und damit im Vergleich mit etablierten Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase (vgl. Kap. 2.3) im oberen Bereich. Die Angabe einer Rückgewinnungsquote für den großtechnischen Einsatz ist dagegen bislang nicht möglich. Diese kann nur ermittelt werden, wenn eine Abtrennung der Phosphor-beladenen CSH-Granulate erfolgt, sodass ein direkter Bezug zwischen Zuflusskonzentration ($P_{\text{ges, zu Kläranlage}}$) und P-Entfernung durch Dosierung von PORYLIT® ($P_{\text{ges, Beladung CSH}}$) hergestellt werden kann.

In den labor- und halbtechnischen Versuchen des IWAR wurden gegenüber dem theoretischen Potential deutlich niedrigere Rückgewinnungsquote von 30 – 40 % bestimmt. Ursache hierfür ist, dass die Rückgewinnungsquote allein auf Basis der Partikelbeladung bestimmt wurde und damit kleinere im Versuch nicht abgetrennte CaP-Partikel nicht mit berücksichtigt wurden. Aus der Bilanzierung der P-Frachten und Abschätzung der verschiedenen Bindungsformen wurden für die großtechnische Erprobung Bindungsquoten von 60% - 70% berechnet (bezogen auf den Zulauf Faulung).

Bei direkter landwirtschaftlicher Verwertung (vgl. Probetrieb auf der KA Hildesheim: Variante 1) liegt die Rückgewinnungsquote unter Annahme, dass auch der physiologisch gebundene Anteil und der Anteil aus dem Primärschlamm langfristig pflanzenverfügbar ist, bei 90% bezogen auf den KA Zulauf. Für die Verfahrensvariante 2 (vorgelagerte Ausschleusung) wird hingegen nur der Phosphor als Produkt zurückgewonnen, welcher durch Fällung bzw. Adsorption an die CSH-Partikel gebunden, gezielt abgetrennt und von der Schlammphase separiert wird. Die Quote ist damit auf 50% (Anteil „luxury uptake“) begrenzt, wenn nicht zusätzliche Desintegrationsverfahren (wie z.B Ultraschall, s. Kap. 3.5) bereits vor der Faulung auch einen Teil des physiologisch gebundenen Phosphors verfügbar machen. Der in anderen Fällungsprodukten bzw. der Organik gebundene Phosphor verbleibt in der Schlammmatrix, sodass dessen Verwertung von der weiteren Behandlung des Klärschlammes abhängig ist.

4.4 Fazit und Empfehlung geeigneter Umsetzungsszenarien

Anhand der aktuellen Gesetzeslage (s. Kap. 2.3.1) ist von einem deutlichen Rückgang der landwirtschaftlichen KS-Verwertung in den nächsten Jahren auszugehen, allerdings bestehen hinsichtlich der gesetzlichen Rahmenbedingungen und der praktischen Umsetzung (z.B. Schaffung von Verbrennungskapazitäten) noch zahlreiche Unsicherheiten. Für die aktuelle Übergangsphase ist daher die Feststellung von wesentlicher Bedeutung, dass der Einsatz der Bio-P alle Verwertungspfade für den erzeugten Klärschlamm und eine Vielzahl von Rückgewinnungsoptionen für Phosphor ermöglicht.

Die Bio-P hat (im Vergleich zur chemischen P-Elimination) den großen Vorteil, dass der Phosphor in pflanzenverfügbare Verbindungen (org. Substanzen bzw. Polyphosphate) eingebunden wird. Unter Nutzung natürlicher Fixierungs- und Rücklöseprozesse kann der Phosphor damit direkt nutzbar gemacht werden, ohne dass eine weitere, energie- und chemikalienaufwändige Aufbereitung notwendig ist. Durch den Verzicht auf chemische Fällungsmittel können bei der Abwasserreinigung Kosten eingespart werden und darüber hinaus führt die Aufnahme des Phosphors in den Belebtschlamm zu keinem zusätzlich zu entsorgenden (mineralischen) Fällschlamm. Die Ausnutzung dieser natürlichen, biologischen Prozesse stellt somit eine umweltfreundliche, nachhaltige Möglichkeit der Phosphorelimination und -rückgewinnung dar.

In Kombination der Bio-P mit einem geeigneten Fällungsverfahren, wie dem dargestellten FIX-Phos-Verfahren (CSH-Dosierung), kann der in der Faulung rückgelöste Phosphor mithilfe einfacher Verfahrenstechnik gezielt refixiert werden. Gleichzeitig kann damit Fragen der Rückbelastung, MAP-Inkrustationen und der verschlechterten Entwässerbarkeit begegnet werden. Abhängig von den jeweils möglichen Klärschlamm-Verwertungspfaden stellen sich folgende Konzepte für Phosphorelimination und -rückgewinnung als empfehlenswert dar:

- Für kleine Kläranlagen der GK 1-3 ist die landwirtschaftliche Verwertung, unter Berücksichtigung der Vorgaben der DüV, DüMV und AbfKlärV, weiterhin möglich. Auf diesen Anlagen, die typischerweise nicht mit einer Faulung ausgestattet sind, kann der Phosphor durch die Bio-P direkt in pflanzenverfügbarer Form in den Klärschlamm eingebunden und als Dünger genutzt werden, ohne dass eine zusätzliche Fixierung durch Fällung (z.B. CSH-Dosierung) notwendig ist (keine Rücklösung in der Schlammbehandlung).
- Eine direkte Umsetzung des „Hildesheimer Konzeptes“ (s. Kap. 4.1.1) ist nur für solche Kläranlagen sinnvoll, die bereits über eine Faulung verfügen, da die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung angesichts der gesetzlichen Einschränkungen in vielen Fällen (insbesondere GK 4-5) nur eine kurz- bis mittelfristige Möglichkeit zur P-Rückgewinnung darstellt (Szenarien 1 und 2). Die Einbindung des CSH-Verfahrens in Verbindung mit einer Neukonzipierung des verfahrenstechnischen Konzeptes und umfangreichen baulichen Maßnahmen (z. B. Neubau Faulung) ist dann zu empfehlen, wenn eine gesicherte und wirtschaftlich tragbare Möglichkeit zur Mit- oder Monoverbrennung besteht bzw. qualitätsgesicherter Schlamm ggf. weiterhin landwirtschaftlich verwertet werden kann (Szenarien 3 und 4).

Für diese Szenarien sind nachfolgend unter (a) die Potenziale der P-Rückgewinnung und unter (b) die betrieblichen Anforderungen bzw. Auswirkungen als Entscheidungshilfe für Betreiber noch einmal zusammenfassend dargestellt:

1. Bio-P und Faulung vorhanden + landwirtschaftliche Verwertung
 - a) sofort mögliche, weitgehende Nutzung des aus dem Abwasser entfernten Phosphors (90 %) bei überwiegend hoher kurzfristiger Pflanzenverfügbarkeit
 - b) Reduzierung von „Betriebsstörungen“ durch ungewollte P-Ausfällung und schlechte Entwässerbarkeit, (Einführung) Qualitätssicherungsmaßnahmen
2. Umstellung bisheriger P-Fällung auf Bio-P und Faulung vorhanden + landwirtschaftliche Verwertung
 - a) Umlagerung der Phosphate in besser pflanzenverfügbaren Phosphor
 - b) zusätzliches Beckenvolumen für Bio-P, Einsparung Fällmittel, Reduzierung Aufsalzung, Erhöhung des Schlammalters, (Einführung) Qualitätssicherungsmaßnahmen
3. Neukonzipierung als langfristiges Betriebskonzept (Bio-P + Faulung) + Monoverbrennung
 - a) Calciumbindung in den Aschen, ggf. direkte Nutzung als „Rohphosphat“
 - b) verfahrenstechnische Neukonzeption mit Bio-P, Faulung sowie ggf. ÜSS-Vorbehandlung, CSH-Abtrennung und PS-Versäuerung; Schaffung von Verbrennungskapazitäten erforderlich, Verfahren zur Aufbereitung von Aschen noch offen, anlagenseitig Frage der Entwässerung/Trocknung und Lagerung der Asche zu klären
4. Neukonzipierung als langfristiges Betriebskonzept (Bio-P + Faulung) + Mitverbrennung
 - a) Umlagerung der Phosphate in besser pflanzenverfügbaren Phosphor
 - b) verfahrenstechnische Neukonzeption mit Bio-P, Faulung sowie ggf. ÜSS-Vorbehandlung, CSH-Abtrennung und PS-Versäuerung; Einführung Qualitätssicherungsmaßnahmen

Die Voraussetzungen sowie weitere Bedingungen bzw. Maßnahmen, die eine Integration der CSH-Dosierung auf kommunalen Kläranlagen in Niedersachsen ermöglichen, sind zusammenfassend in Abbildung 35 dargestellt.

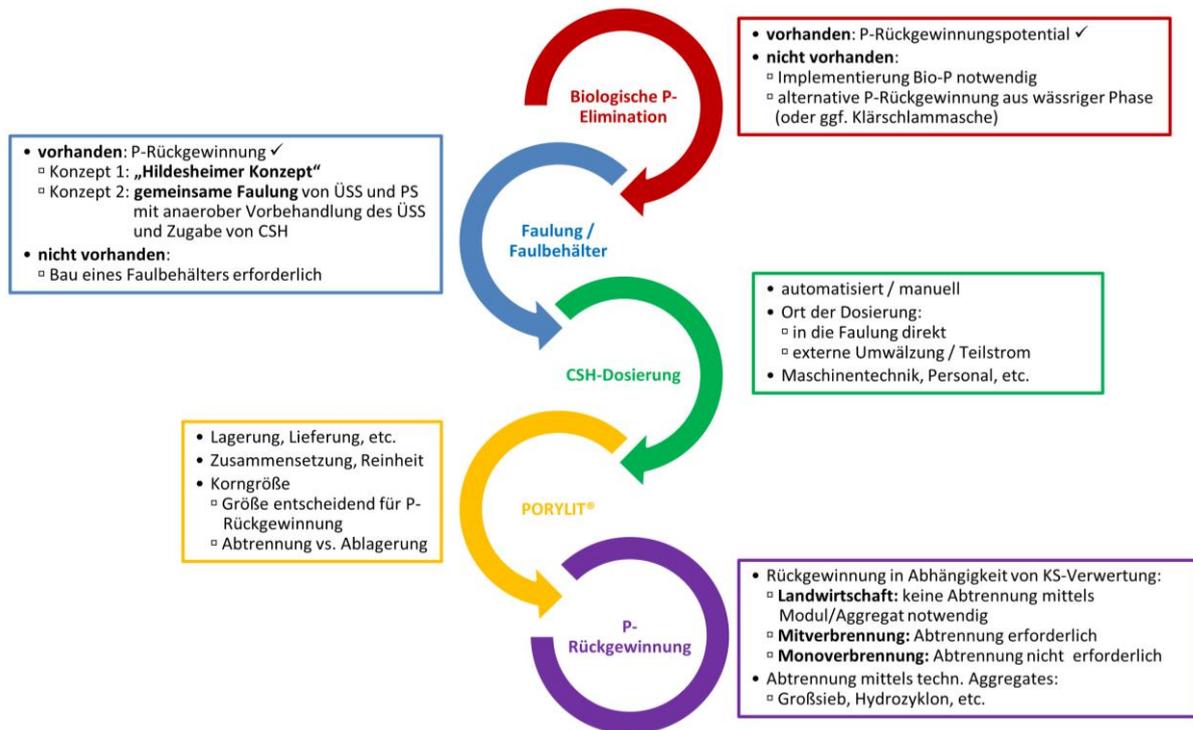


Abbildung 35: Bedingungen und Maßnahmen, die für eine Implementierung der CSH-Dosierung im Kontext einer Phosphorrückgewinnung berücksichtigt werden müssen

Fazit:

In Niedersachsen ist die Bio-P eine weit verbreitete, etablierte und i.d.R. gut funktionierende Eliminationstechnik. Die Bio-P kann für alle Kläranlagengrößenklassen sinnvoll sein, da sie eine ressourcenschonende und kostengünstige P-Entfernung und -rückgewinnung ermöglicht. Durch Kombination mit CSH, anderen calciumhaltigen Produkten oder auch Magnesium und Ammonium kann theoretisch eine Rückgewinnung des Phosphors für alle Verwertungspfade des Klärschlamm dargestellt werden; für die Entfrachtung vor der Mitverbrennung ist allerdings eine Weiterentwicklung des Verfahrens hinsichtlich der Abtrennung des CSH-Produktes erforderlich, wenn in der Schlammphase gefällt wird. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Der durch die biologische P-Elimination mögliche Verzicht auf die Zugabe von Metallsalzen (wie sie im Zuge der chemischen P-Elimination erfolgt) hat wirtschaftliche Vorteile und vermeidet eine Aufsalzung der Gewässer, unabhängig davon, welcher Verwertungsweg für den Klärschlamm angestrebt wird.

5 Zusammenfassung

Die Verwendung und Verwertung der Ressource Phosphor (P) wird auch für das Bundesland Niedersachsen in Zukunft ein wichtiger Bestandteil einer nachhaltigen Kreislaufbewirtschaftung sein. Vor dem Hintergrund politischer Änderungen in Bezug auf die derzeitige Klärschlammverwertung werden Konzepte und Maßnahmen notwendig, die einen nachhaltigen Umgang mit der Ressource Phosphor sicherstellen. In Niedersachsen erfolgt die Elimination des Phosphors aus dem Abwasser zu einem großen Anteil durch den Einsatz der vermehrten biologischen Phosphorelimination (Bio-P). Diese Ausgangslage stellt einen großen Vorteil im Hinblick auf die Umsetzung von Rückgewinnungskonzepten aus der wässrigen Phase dar, da diese im Gegensatz zu Verfahren zur Rückgewinnung aus der Klärschlammasche direkt auf der Kläranlage realisiert werden können. Innerhalb dieser Studie wurde die Phosphorrückgewinnung aus der wässrigen Phase am Beispiel des großtechnischen Probebetriebes der CSH-Dosierung auf der Kläranlage Hildesheim im Detail untersucht, in den Kontext anderer verfügbarer Rückgewinnungsverfahren gestellt und bewertet.

In Niedersachsen sind für die Umsetzung der Phosphorrückgewinnung aus der wässrigen Phase insbesondere die Kläranlagen der Größenklassen 4 und 5 relevant, auf denen der Großteil (ca. 90 %) des insgesamt in den Klärschlamm eingebundenen Phosphors anfällt. Ein grundsätzlicher Vergleich der chemischen und biologischen Verfahren zur P-Elimination konnte darüber hinaus aufzeigen, dass die Wahl des Abwasserreinigungsverfahrens einen direkten Einfluss auf die Einsatzmöglichkeiten und den maximal erreichbaren Wirkungsgrad der Rückgewinnungsverfahren aus der wässrigen Phase hat. Diese Verfahren basieren in der Regel auf Fällungs- und Adsorptionsprozessen, beispielsweise durch die Zugabe von Magnesium oder Calcium sowie pH-Wert-Verschiebung. Es zeigt sich, dass die biologische P-Elimination eine Grundvoraussetzung für die effiziente Umsetzung dieser Art der P-Rückgewinnung ist, da die Rücklösung des „luxury uptakes“ zwingende Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad der Refixierung der Phosphate ist. Kann die Rücklösung in den Bereich der Schlammbehandlung verlagert werden ergeben sich durch die Aufkonzentrierung der Schlammfraktion und – im Falle der Faulung – die zusätzlich in Lösung gehenden physiologisch gebundenen Phosphoranteile des hydrolysierten Schlammes weitere Optimierungspotentiale, aufgezeigt über die Bindungspotentiale der CSH-Partikel während des Großversuchs in Hildesheim. Gleiches gilt entsprechend für den Einsatz einer gezielten Fällung als Magnesiumammoniumphosphat (MAP) oder Calciumphosphat (CaP). Etwa 88 % der Kläranlagen in Niedersachsen betreiben bereits eine biologische P-Elimination, sodass für den Einsatz von Rückgewinnungsverfahren aus der flüssigen Phase und damit für eine kurzfristige Umsetzung günstige Voraussetzungen bestehen.

Auf der Kläranlage Hildesheim wurde der Einsatz der gezielten MAP-Fällung sowie der CSH-Dosierung in die Faulung im halb- und großtechnischen Betrieb umgesetzt und erprobt. Kapitel 3 des Berichts enthält einen Überblick über die konkrete Umsetzung dieser Verfahren zur Phosphorrückgewinnung bei Bio-P sowie die Auswertung der Messdaten und Betriebserfahrungen. Es zeigte sich, dass neben der CSH-Dosierung auch eine P-Rückgewinnung als MAP aus der flüssigen Phase verfahrenstechnisch leicht eingebunden werden kann. Eine

Fällung als MAP aus der flüssigen Phase kann dabei der Faulung vorgelagert oder nachgelagert (im Nacheindicker) erfolgen. Der erreichbare Wirkungsgrad der Fällung (bis 90 %) ist dabei abhängig von den eingestellten Randbedingungen, insbesondere vom pH-Wert und Stoffkonzentrationen (ähnliche Wirkungsgrade sind auch für die Fällung mit Calcium anzusetzen; die jedoch nicht großtechnisch erprobt wurde).

Als Sonderverfahren wird im Rahmen der Studie die großtechnische Erprobung des angepassten FIX-Phos-Verfahrens beschrieben. Das eingesetzte Material (PORYLIT®) wird dabei in die externe Umwälzung der Faulung dosiert; eine Abtrennung des P-Produktes (CaP) ist aufgrund der derzeit stattfindenden landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes auf der KA Hildesheim für eine Rückgewinnung des Phosphors nicht notwendig. Der durch kontinuierliche CSH-Dosierung gebundene Anteil der in der Faulung gelösten Phosphate betrug dabei etwa 70 %, das entspricht einer Refixierung von ca. 43 % bezogen auf den Zulauf. Die hierfür benötigte spezifische Dosiermenge lag zwischen 6 – 9 kg CSH/kg $P_{\text{refixiert}}$. Zusätzlich zur P-Refixierung konnte während des Probetriebs festgestellt werden, dass die CSH-Zugabe zu einer erhöhten Betriebsstabilität der Schlammbehandlung führt: Neben einer verbesserten Entwässerbarkeit (3–5 %-Punkte) konnten vor allem Ablagerungen bzw. Inkrustationen in den der Faulung nachgeschalteten Rohrleitungen und technischen Aggregate vermieden werden. Ein Blick auf die Kosten (Kapitel 3.3.5) lässt erkennen, dass das Betriebsmittel CSH bzw. PORYLIT® mit 70 – 85 % den Hauptanteil der Kosten ausmacht. Eine allgemeine Bewertung des Probetriebs auf der Kläranlage Hildesheim hinsichtlich verschiedener Kriterien (Technologie, Dosierung, CSH-Substrat-/Produkt, Schlammbehandlung, etc.) ist in Tabelle 13 zusammengefasst. Zu beachten ist aber unbedingt, dass die Erhebung im Rahmen der Erprobungsphase erfolgte und insbesondere im Hinblick auf den Personaleinsatz aufgrund der mobilen Dosierungsstation, die keine Automatisierung enthielt, nicht den Bedingungen im Standardbetrieb entspricht. Hier ist durch die Einrichtung einer stationären Anlage zur CSH-Dosierung ein ähnlicher Aufwand zu erwarten wie für eine Kalkdosierung.

Im Hinblick auf die Frage, ob die CSH-Dosierung als Option für die Phosphorrückgewinnung auf andere kommunale Kläranlagen in Niedersachsen übertragen werden kann, zeigt die Analyse, dass aufgrund der in Niedersachsen verbreiteten Bio-P nicht nur im Hinblick auf die verschiedenen Klärschlammverwertungspfade, sondern auch im Hinblick auf eine mögliche P-Rückgewinnung ein Umsetzungspotential bestätigt werden kann. Wesentliche Voraussetzung dafür ist (vor dem Hintergrund, dass die Integration einer CSH-Dosierung bei gleichzeitig landwirtschaftlicher Verwertung einen kurzfristig umsetzbaren Schritt darstellt), dass Klärschlamm weiterhin landwirtschaftlich verwertet werden darf, da die Abtrennung der Calcium- bzw. MAP-Kristalle aus der Schlammphase bisher verfahrenstechnisch nicht zufriedenstellend gelöst ist. Durch die Verknüpfung der landwirtschaftlichen Verwertung mit der optimierten Calcium- bzw. MAP-Fällung im Anschluss an die biologische P-Elimination wird es ermöglicht, den Phosphor in pflanzenverfügbare Form direkt zu nahezu 100% dem Stoffkreislauf zur Verfügung zu stellen.

Aufgrund der bisher ungeklärten Abtrennung der Calciumphosphate aus dem Faulschlamm wurde im Rahmen der Studie eine weitere Verfahrensvariante (vorgeschaltete Fällung aus dem Überschussschlamm) vorgestellt und bewertet. Je nach C/P-Verhältnis werden etwa 50% des im Zulauf vorhandenen Phosphors über den *luxury uptake* gebunden. Dies stellt ohne einen weiteren Schlammaufschluss die Obergrenze der Abreicherung dar (ca. 0,9 g von 1,6 g = 56%). Zwar konnte in Vorversuchen (s. Kap. 3.1) eine solche vorgelagerte Teilstrombehandlung bereits erfolgreich in Verbindung mit einer gezielten MAP-Fällung zur P-Rückgewinnung auf der KA Hildesheim in der Halbtechnik getestet werden, die verfahrenstechnische Umsetzung sowie eine Optimierung der Abreicherungsraten sind in Verbindung mit einer großtechnischen Pilot-Umsetzung aber noch detaillierter zu untersuchen.

Für die Integration der CSH-Dosierung (als Beispiel einer Fixierung aus der wässrigen Phase) auf Kläranlagen mit Bio-P und Faulung in Kombination mit einer landwirtschaftlichen KS-Verwertung lässt sich damit festhalten, dass zusätzlich zur P-Rückgewinnung (diese wird bereits durch die landwirtschaftliche Verwertung des Schlamm gewährleistet bei der entsprechenden Bindungsform) eine Reduzierung von Betriebsstörungen in der Schlammbehandlung und eine Verbesserung der Entwässerbarkeit erzielt werden kann. Für Kläranlagen, die bisher keine Bio-P betreiben, kann durch Implementierung einer biologischen Phosphorelimination in Verbindung mit einer CSH-Zugabe eine Überführung des Phosphors in eine pflanzenverfügbare Form erzielt werden. Eine Integration der CSH-Dosierung im Falle einer Verbrennung des Klärschlamm kann mittelfristig ebenfalls eine sinnvolle Option darstellen, um eine vorherige Ausschleusung und damit eine Mitverbrennung zu gewährleisten solange Engpässe bei der Monoverbrennung bestehen (die Nennung der Mitverbrennung als Option erfolgt hier im Hinblick auf die zeitliche Perspektive der Verbrennungskapazitäten in Niedersachsen; sie impliziert keine positive Bewertung der Mitverbrennung gegenüber der Monoverbrennung im Hinblick auf Gesamtemissionen). Die CSH-Dosierung als Beispiel eines Fällungsverfahrens aus der wässrigen Phase im Zusammenspiel mit der biologischen P-Elimination ist damit als relevanter Baustein innerhalb neuer Umsetzungsstrategien bzgl. der Klärschlamm Entsorgung und Phosphorrückgewinnung für das Bundesland Niedersachsen zu betrachten.

Zeitlich parallel zur Erstellung der Studie fand in Niedersachsen der „Klärschlammdialog-Prozess“⁶ statt, sodass Teile der in Kapitel 2 zusammengestellten niedersachsenbezogenen Auswertungen Eingang in die Arbeitsgruppen finden konnten und damit bereits den beteiligten Fachleuten bekannt gemacht wurden. Des Weiteren wurden die in Kapitel 3 beschriebenen Ergebnisse der „Hildesheimer Untersuchungen“ im Rahmen der im Juni 2015 stattfindenden DWA-Klärschlammstage der Fachöffentlichkeit vorgestellt und diskutiert. In Ergänzung wurden die Ergebnisse der Studie im Rahmen des Wasserwirtschaftlichen Kolloquiums des ISAH im Januar 2016 präsentiert. Die Studie wird als Informationsmaterial zu den Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung im Zusammenhang mit der verstärkten Biologischen Phosphorelimination dem in 2016 startenden Projekt „Norddeutsches Netzwerk Klärschlamm“ der DWA Nord zur Verfügung gestellt.

Hannover, 15.01.2016

Dr.-Ing. M. Beier

Dr.-Ing. Y. Schneider

C. Lorek, M.Sc

⁶ Fachlicher Diskurs zur zukünftigen Entsorgung von Klärschlamm in Niedersachsen (Juli 2014 – Juni 2015). Arbeitsgruppen: 1. Stoffströme, 2. Technische Verfahren und P-Rückgewinnung, 3. Szenarienentwicklung

6 Literatur

ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 (2003). Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlamm-Desintegration. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 3.1.6 „Klärschlamm-Desintegration“.

ATV-DVWK (2000). Arbeitsblatt ATV-DVWK A131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. GFA, Hennef.

AVA CO₂ Schweiz AG (2015). AVA CLEANPHOS Prozess. <http://www.ava-co2.com/web/pages/de/loesungen/ava-cleanphos.php>. Abgerufen am 11.04.2015.

Bever, J., Stein, A., Teichmann, H. (2002). Weitergehende Abwasserreinigung. 4. Auflage, Deutscher Industrieverlag, Oldenburg.

Bioserve GmbH, Klärwerk.Info (2006): Bio-P auf dem Rückzug. <http://www.klaerwerk.info/Allgemeine-Meldungen-und-Berichte/Bio-P-auf-dem-Rueckzug-56960>. Abgerufen am 15.10.2014.

Bischofsberger, W. (2005). Lexikon der Abwassertechnik, 7.Auflage, Vulkan-Verlag, Essen

Desmidt, E., Ghyselbrecht, K. Zhang, Y., Pinoy, L., Van der Bruggen, B., Verstraete, W., Raebaey, K., Meesschaert, B. (2015): Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45 (4)

Dockhorn, T. (2012). Phosphor-Recycling in Deutschland: Forschung, Technologie & ökonomische Aspekte. Vortrag beim Round Table Phosphor-Recycling, Wien, 17.10.2012.

DWA (2011). Arbeitsblatt DWA-A 202: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. DWA, Hennef.

DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1 (2013). Zweiter Arbeitsbericht – Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall 10, S. 837-844.

Ehbrecht, A., Fuderer, T., Schönauer, S. und Schuhmann, R. (2012). Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser mittels Kristallisation. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 59(3), S. 455-464.

Giesen, A., Erwee, H., Wilson, R., BOTHA, M. und Fourie, S. (2009). Experience with Crystallization as sustainable, zero-waste technology for treatment of wastewater. International Mine Water Conference. Pretoria, South Africa, 19.-23.10.2009.

Günthert, W. (2009). Kommunale Kläranlagen. Bemessung, Erweiterung, Optimierung, Betrieb und Kosten. 3. Auflage, expert Verlag, Renningen.

Heinzmann, B. und Lengemann, A. (2012): Vom Betriebsproblem zum marktfähigen Produkt – Phosphorrückgewinnung in der Kläranlage Waßmannsdorf. Vortrag bei der 31. Berliner Wasserwerkstatt: Klärschlamm und Verwertung, Berlin, 23.07.2012.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover (2011). Verbundprojekt ProPhos : Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung ; Teilstudie A, Teilprojekt 1 (TP A1) ; Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase - Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung ; Schlussbericht; Hannover

Jardin, N. (1995). Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. Schriftenreihe WAR, Band 87, Darmstadt

Kabbe, C. (2014). Phosphorrückgewinnung und –recycling aus dem Abwasserpfad: Projekt P-REX. <http://www.p-rex.eu/> . Abgerufen am 12.06.2014.

Krüger, O. und Adam, C. (2014). Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungssaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. Umweltbundesamt, Dessau.

Kunst, S. (1991). Untersuchungen zur biologischen Phosphorelimination im Hinblick auf ihre abwassertechnische Nutzung. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 77

Landwirtschaftskammer Niedersachsen (2014): Klärschlammbericht Niedersachsen 2014.

Langenohl, T. (2015). Auswirkungen der sich verändernden Rahmenbedingungen auf die Entsorgungssicherheit für Klärschlamm. KA – Korrespondenz Abwasser, Abfall Heft Nr.3. März 2015. S.249-256.

Montag, D., Everding, W., Malms, S., Pinnekamp, J., Arnold, U., Trimborn, M., Goldbach, H., Reinhardt, J., Fehrenbach, H., Klett, W. und Lammers, T. (2015): Phosphorstrategie für Deutschland. Vorschläge aus wissenschaftlicher Sicht. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 62(11). S. 993-999.

Mudrack, K. und Kunst, S. (2009). Biologie der Abwasserreinigung. 5. Auflage 2003, Nachdruck 2009. Spektrum Akademischer Verlag, Hannover.

Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz (2015): Die Beseitigung kommunaler Abwässer in Niedersachsen, Lagebericht 2015. Hannover.

Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz (2014): Ergebnisse der Arbeitsgruppensitzungen zur zukünftigen Verwertung des Klärschlammes in Niedersachsen. Hannover.

Nolting, B. (1989): Simultane Stickstoff- und Phosphorelimination in einstufigen Belebungsanlagen – Einflussparameter, Randbedingungen, Wechselwirkungen. Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum. Ruhr-Universität Bochum. Band 16.

PFI Planungsgemeinschaft Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik Hannover und Institut für Siedlungswasserwirtschaft Braunschweig (2012). Abschlussbericht – Wissenschaftliche Begleitung der großtechnischen Anwendung der Seaborne-Technologie auf der Kläranlage Gifhorn.

Römer, W. (2013). Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 60(3). S.202-215.

SILIKALZIT Marketing GmbH (2014). PORYLIT CSH-Granulat (Tobermorit). <http://www.silikalzit.com/de/umweltschutz/porylit>. Abgerufen am 25.04.2014.

Spring, V. und, Beier, M. (2007). Einsatz der gezielten MAP-Fällung auf der Kläranlage Hildesheim zur Vermeidung unerwünschter Ausfällungen nach der der Faulung. Projektbericht (unveröffentlicht), Hannover.

Statistisches Bundesamt (2012). Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserentsorgung nach Ländern. Anschlussgrad und Wasserabgabe. Wiesbaden. https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/Wasserabgabe_2013.html. Abgerufen am 01.07.2014.

Stumpf, D. (2007). Phosphorrecycling durch MAP-Fällung im kommunalen Faulschlamm. Umweltbundesamt, Berlin.

Technische Hochschule Aachen, Institut für Siedlungswasserwirtschaft (2011). Verbundvorhaben "Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzeptes für Deutschland" (Pho-Be): gemeinsamer Schlussbericht der Teilvorhaben. Aachen.

Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR (2011): BMBF-Verbundprojekt: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung (ProPhos) : Abschlussbericht im Rahmen der BMBF-Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor", Darmstadt

Troeger, K. (2001). Verbesserung der vermehrten biologischen Phosphatelimination durch Zugabe von Dolomitmalkhydrat. Studienarbeit am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Diplomica Verlag GmbH

Universität Oldenburg (2014). Niedersachsen macht Kohle – Innovationsverbund zur Hydrothermalen Carbonisierung (HTC). <http://www.uni-oldenburg.de/htc/>. Aufgerufen am 01.07.2014.

Untersteller, F. (2014). Ergebnisprotokoll 83. Umweltministerkonferenz, Heidelberg, 14.10.2014.

Voss, E., Schmitz, B., Beier, M., Lorek, C., Zwafink, R. und Haun, E. (2015). P-Rückgewinnung auf der Kläranlage Hildesheim. Vortrag. 9. Klärschlammstage, 15-17.6 2015. Potsdam.

Wiechmann, B. Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I. und Roskosch, A. (2013). Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt, Bonn.

7 Anlagen

Anlage 1:

Produktdatenblatt PORYLIT® 0 – 0,7 mm



PORYLIT® 0 – 0,7 mm

Alleinvertrieb	SILIKALZIT Marketing GmbH, Donnersbergerstraße 4, D-80634 München	
Produktbeschreibung	<p>PORYLIT 0 – 0,7 mm ist ein kugelporiges mineralisches Feingranulat auf der Basis von Calciumsilikathydrat (Tobermorit (Hauptbestandteil)).</p> <p>PORYLIT 0 – 0,7 mm wird ressourcenschonend zu 100% aus veredelten Produktionsresten hergestellt.</p>	
Herstellungsart	hydrothermal - Reaktionstemperatur 180 -190°C	
Schmelzpunkt	≥ 1200°C	
Schüttdichte	~ 700 - 780 kg/m ³	
relative Restfeuchte	~ 20 - 35 M-% H ₂ O	
Korngröße	> 1 mm	max. 1 M-%
	> 0,75 mm	max. 15 M-%
Lieferform	Big-bags - bulk	
Zusammensetzung	<p>(bezogen auf getrocknete Substanz)</p> <p>Calciumsilikathydrate, v.a. Tobermorit (CaO)₅ · (SiO₂)₅ · (H₂O)₅ 60 – 80 M-% (CAS-Nr. 1319-31-9; EC-Nr. --)</p> <p>Gebundener Sand, als Stützkomponente 20 - 30 M-% Davon Quarz, Siliciumdioxid 15 – 30 M-% (CAS-Nr. 014808-60-7; EC-Nr. 238-878-4)</p> <p>Gips, Anhydrit 3 - 8 M-% (CAS-Nr. 7778-18-9 ; EC-Nr. 231-900-3)</p>	
Gesundheitsaspekte	<p>PORYLIT ist garantiert asbestfrei.</p> <p>PORYLIT 0 – 0,7 mm enthält produktspezifisch einen hohen Feinanteil, daher auf Staubschutz achten.</p>	
Entsorgung nach Gebrauch	<p>Für Entsorgungsmaßnahmen sind die einschlägigen Bestimmungen und gesetzlichen Vorschriften für den an PORYLIT gebundenen Stoff zu beachten.</p> <p>Unbenutztes PORYLIT kann auf Deponieklasse I entsorgt werden.</p>	
Produktvarianten gegenwärtiger Stand	<p>Die gegenwärtigen Erkenntnisse werden durch laufende Forschungen und die Entwicklung von Spezialprodukten mit anwendungsspezifischen Eigenschaften ständig erweitert.</p> <p>Sollten Sie spezielle Anforderungen an PORYLIT haben - Sprechen Sie mit uns!</p> <p>Wir werden uns bemühen, Ihre Wünsche zu erfüllen.</p>	

Anlage 2:

Mitteilung des BMEL zur Nutzung von Porenbeton als Kalkdünger (2010)



Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz

Geschäftsführung des Wissenschaftlichen Beirats für Düngungsfragen beim
Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
c/o KTBL Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

Xella Technologie- und
Forschungsgesellschaft mbH
Herrn Dr. Oliver Krefz
Gregor von Brück Ring 9A
14822 Brück

**Wissenschaftlicher Beirat für Düngungsfragen
beim Bundesministerium für Ernährung, Land-
wirtschaft und Verbraucherschutz
Geschäftsführung**

HAUSANSCHRIFT c/o KTBL, Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

TEL +49 (0) 6151 / 7001-148

FAX +49 (0) 6151 / 7001-123

E-MAIL u.schultheiss@ktbl.de

INTERNET www.bmelv.de

AZ

DATUM 15.12.2010

Ihr Schreiben vom 01.06.2010

Sehr geehrter Herr Krefz,

Sie hatten in Ihrem o.g. Schreiben um Mitteilung zum Stand des Zulassungsverfahrens für Porenbeton als Düngemittel gebeten.

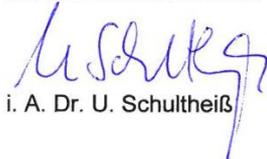
Wir möchten Ihnen mitteilen, dass der Wissenschaftliche Beirat beschlossen hat, dass bei Konzentrationen von <100 mg/kg ermittelten Schalölrückständen in Porenbeton dieser aus ökotoxikologischer und toxikologischer Sicht als unbedenklich bewertet werden kann.

Der Wissenschaftliche Beirat stimmt angesichts dieses Ergebnisses der Aufnahme als Kalkdünger aus der Herstellung von Porenbeton zu (Anlage 2, Tabelle 6.4 der DüMV), Das BMELV beabsichtigt auf Fachebene, dem zu folgen. Als Schalöle sollen nur hoch raffinierte Grundöle nach 8.1.1 und 8.1.2 Düngemittelverordnung verwendet werden dürfen.

Die betreffenden Produkte können erst nach Inkrafttreten der entsprechenden Änderungsverordnung der Düngemittelverordnung in den Verkehr gebracht werden.

Für Rückfragen stehen wir gerne zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen



i. A. Dr. U. Schultheiß

Anlage 3: **Absetzversuche (2011): „Porylit 0 -1 mm zur Phosphatentfernung – Versuch in Zusammenarbeit mit TU Darmstadt“**

**SILIKALZIT**

Marketing GmbH

München, 06.12.2011

Dr. Ingrid Kornmayer

Besuchsbericht

Termin: 16.11.2011, Kläranlage Hildesheim**Teilnehmer:** Herr Schmitz, Kläranlage Hildesheim
Dr. I. Kornmayer, Silikalzit Marketing GmbH**Themen: Porylit 0 – 1 mm zur Phosphatentfernung - Versuch in Zusammenarbeit mit TU Darmstadt:** Das Sedimentationsverhalten des Porylit 0 – 1 mm soll in Abhängigkeit der Korngröße ermittelt werden.

Nach meinem Eintreffen in der Kläranlage Hildesheim zeigte mir Herr Schmitz zunächst Proben des abgelagerten Materials. Dazu haben wir Teile der Probe auf einem Tuch ausgebreitet und betrachtet. Zwischen den klar erkennbaren CSH-Körnern finden sich dabei auch beige Körner mit geschlossener Oberfläche, die teilweise eine Riffelung, wahrscheinlich durch Anbackung auf einer entsprechenden Oberfläche zeigen. Es ist optisch nicht erkennbar, ob diese Körner CSH-Material enthalten. Das sollte bei uns überprüft werden. Desweiteren finden sich schwarze Partikel, die wohl aus dem Klärschlamm stammen.

Zu meiner Vermutung, dass es sich hier vielleicht um Verbackungen mit Phosphaten handeln könnte, zeigt mir Herr Schmitz Bilder von CSH- Körnern und Struvit unter dem Mikroskop. Dabei erscheinen die CSH-Körner im Durchlicht schwarz und sind klar von ebenfalls vorhandenen durchsichtigen Struvit-Kristallen zu trennen. Verwachsungen oder Auffälligkeiten sind in diesen Bildern nicht zu erkennen.

Herr Schmitz zeigt mir im Anschluß die Dosierung des Porylit 0-1 mm, die mit einer Art Staubsauger in einen separaten Mischbehälter erfolgt, der in einem Zelt vor der Anlage untergebracht ist. Von dort wird das gemischte Material zurück in den normalen Umwälzstrom gepumpt. Das zur Förderung verwendete Gerät verstopft inzwischen leicht und setzt sich zu. Ich halte es für möglich, dass hier die abnehmenden Außentemperaturen eine Rolle spielen. Wir diskutieren kurz Möglichkeiten die Big-Bags frostfrei zu lagern, um so einem möglichen Einfrieren des Porylit im Winter vorzubeugen. Für weitere Erörterungen hierzu verweise ich auf den Besuch von Herrn Scarbath und Herrn Belzer speziell zu diesem Förderthema.

Durchgeführte Versuche:

Je 2,5 g einer Porylitfraktion werden in einer PE-Flasche zu 1000 g Schlamm aus der Zirkulation gegeben, durch schütteln vermischt und in einen Imhofftrichter gegossen. Bei den Ansätzen mit den Fraktionen 0,5 – 1 mm und 1 – 1,7 mm sind CSH-Körner an der Trichterwandung erkennbar. Bei der 0,5- 1 mm Fraktion wenige, bei der 1-1,7 mm Fraktion mehr. Nach ca. 45 min Standzeit zeigen alle Trichter drei optisch unterscheidbare Schichten, eine kleine dunkle unten, dann eine wässrige, fast klare Schicht, gefolgt von einer dunklen Schicht oben. Die Proben wurden dekantiert und der verbliebene Rückstand mehrfach mit Wasser ausgewaschen und abschließend möglichst vollständig in Probenbehälter überführt. Dabei war beim Ansatz mit 2,5 g 0 -0,5 mm die Menge so gering, dass Herr Schmitz die wenigen Körner lediglich zur Betrachtung am Mikroskop präparierte. Hierbei handelt es sich um Körner der gröberen Fraktionen, die mit dem Schlamm in den Ansatz gelangt sind.

- 2 -

	Porylit 0 – 0,5 mm	Porylit 0,5 – 1 mm	Porylit 1 – 1,7 mm
Mischverhältnis	2,5 g mit 1000 g	2,5 g mit 1000 g	2,5 g mit 1000 g
Skalierung dunkle Phase unten nach ca. 45 min	1,2 ml	1,2 ml	3 ml
Skalierung wässrige Phase nach ca. 45 min	40 ml	30 ml	20 ml
Optischer Eindruck vom dekantierten Material	Sehr wenige Körner, nicht isolierbar	Wenige isolierte Körner, in Größe nahe 1 mm	Erkenn- und isolierbare Kornmenge

Ein weiterer Ansatz wird mit 2,5 g des gerade in der Dosierung befindlichen Porylit angesetzt. Nach ca. 30 min Standzeit ist die mittlere Schicht noch deutlich dunkel gefärbt. Nach ca. 1,5 Stunden hat der untere dunkle Bereich eine Skalierung von 20 ml, der jetzt helle wässrige Bereich von > 100 ml. Die aus diesem Ansatz dekantierte Menge ist größer als die Menge aus dem Ansatz mit Porylit 1-1,7 mm und erscheint etwas feinkörniger.

Um etwas mehr Material für Untersuchungen gewinnen zu können, habe ich anschließend analoge Ansätze mit je 10 g der Porylitfraktionen angesetzt. Dabei war auffällig, dass sich die 0-0,5 mm Absiebung verklumpte und aus der Vormischung nicht annähernd vollständig zu überführen war. Daher habe ich für den gezeigten Ansatz 1000 g Schlamm in den Imhofftrichter gefüllt und während der Befüllung mit den 10 g 0-0,5 mm-Absiebung vermischt. Auch hier bildeten sich deutlich sichtbare Klumpen, die ein verstärktes Absinken dieser Fraktion bewirkten. Die beiden anderen Ansätze habe ich normal vorgemischt und dann in den Imhofftrichter überführt. Nach ca. 30 min Standzeit wurden die Ansätze mit Porylit 0-0,5 mm und 0,5 – 1 mm ebenfalls dekantiert und gewaschen.

	Porylit 0 – 0,5 mm	Porylit 0,5 – 1 mm	Porylit 1 – 1,7 mm
Mischverhältnis	10 g mit 1000 g	10 g mit 1000 g	10 g mit 1000 g
Optischer Eindruck nach Überführung	Dtl. Erkennbare Klumpen von zusammen umhülltem Material an der Wandung	Wenige Körner an der Wandung	Dtl. rieselnde Körner an der Wandung
Optischer Eindruck vom dekantierten Material	Recht hohe Menge des sehr feinen Materials	Menge entspricht Erwartung nach Vorversuch	Menge entspricht Erwartung nach Vorversuch

Als Ergebnis lässt sich feststellen, dass sich von der Fraktion 0,5 – 1 mm nur sehr wenig Material absetzt, während es von der Körnung 1 – 1,7 mm ein deutlicher Anteil ist. Bei der Körnung 0-0,5 mm sind bei schlechter Dosierung ebenfalls Absetzungen durch eine Klumpenbildung des Materials im Schlamm möglich. Beim Versuchsansatz mit den im Betrieb verwendeten Dosiermengen waren solche Zusammenhaftungen nicht zu beobachten. Aufgrund der Versuchsabläufe ist zu vermuten, dass solche „Verklumpungen“ nur bei dieser sehr feinen Fraktion und der „löffelweisen“ Zugabe auftreten, also bei einer guten Dosierung und im Verbund mit den normalerweise vorhandenen größeren Anteilen nicht auftreten. Allerdings sollte diese Beobachtung bei Veränderungen am Kornband und bei Überlegungen zur Dosiertechnik mit beachtet werden.

- 3 -

Zur Dokumentation hat Herr Schmitz Fotos der Ansätze gemacht:

Das folgende Bild zeigt von links nach rechts die Ansätze mit neu geliefertem Porylit, dann die Absiebungen 0-0,5 mm, 0,5 – 1 mm und 1-1,7mm. Standzeit zum Fotozeitpunkt ca. 30 min für Porylit und ca. 45 min für die Absiebungen.



Das folgende Bild zeigt die Ansätze mit jeweils 10 g der Absiebungen in 1000 g Schlamm, von links nach rechts wieder 0-0,5 mm, 0,5-1 mm und 1-1,7 mm.

- 4 -



Diese Versuche im Imhofftrichter betrachten das Verhalten ohne Rührbewegung. Dies ist quasi das andere Ende der Skala zum dauerhaft umgewälzten Material der Zirkulation, in das das Porylit eindosiert wird. Hier verhält sich das Material bislang eher unauffällig. Lediglich in einem kurzen, flachen Rohrabschnitt, der nur sehr langsam durchströmt wird, hat sich Material abgesetzt, nach Augenschein auch das überwiegend Material ab ca. 0,8 – 1 mm. Die Verhältnisse in den Faultürmen sind irgendwo dazwischen anzusiedeln.

Laborergebnisse:

Siebungen der kleinen bis sehr kleinen Proben gestalten sich bei den vorhandenen Analysensieben aufgrund deren Größe sehr schwierig. So liegt die Probenmenge der getrockneten Probe 0,5 – 1 mm bei 0,4 g, so dass eine Menge von 0,1 g, die bereits durch Waagenungenauigkeiten und Anhaftungen an Pinsel oder Sieb verursacht sein kann, bereits einen Anteil von 25% ausmacht. Damit kann keine Sieblinie für diese Kleinmengen ermittelt werden.

Für das Rohrrückstandsmaterial wurde folgende Sieblinie bestimmt:

Material	1,0 mm	0 - 0,71 mm	0 - 0,5 mm	0 - 0,25 mm	0 - 0,125 mm	<0,125 mm
Röhrchen 1	100,0%	90,0%	70,6%	49,8%	21,4%	9,5%

Diese Ergebnisse widersprechen dem optischen Eindruck vom vorhandenen Material, so dass dieses Ergebnis anhand der Siebung einer größeren Menge des noch vorhandenen Ablagerungsmaterials überprüft wird.

Die Untersuchungen an den kompakten, beigen Partikeln sind derzeit noch nicht abgeschlossen.

Anlage 4:

Zwischenbericht (2011): „Zugabe von Calciumsilikathydrat (CSH) zur Phosphorbindung in die Faulbehälter auf dem Klärwerk Hildesheim“

Zugabe von Calciumsilikathydrat (CSH) zur Phosphorbindung in die Faulbehälter auf dem Klärwerk Hildesheim

- Zwischenergebnisse -

Institut IWAR – Abwassertechnik

Dipl.-Ing. Sebastian Petzet

Dezember 2011



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

1. Verbleib de CSH im Faulturm

Um die CSH-Konzentration in der Faulung zu erfassen wurden in regelmäßigen Abständen Proben des Faulschlamm (FS) aus den großtechnischen Faultürmen 1 (FT 1) und 2/3 (FT 2/3) der Kläranlage Hildesheim sowie aus der gleichzeitig dort betriebenen Laborfaulung entnommen und auf die Gesamtzusammensetzung hin analysiert. Durch die Zugabe von CSH mit einem Ca-Gehalt von etwa 17 Gew.% (bezogen auf den Trockenrückstand) kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg des Ca-Gehaltes im Faulschlamm.

Aus der Differenz des Ca-Gehaltes des Faulschlammes im Laborreaktor und in den großtechnischen Faultürmen lässt sich die CSH-Konzentration näherungsweise berechnen und so feststellen, ob die gemessenen Ca-Gehalte mit den theoretisch zu erwartenden Ca-Gehalten übereinstimmen. Die theoretisch zu erwartenden CSH-Konzentrationen werden über die täglich zugeführte Menge an Rohschlamm sowie die dosierte CSH-Menge errechnet. Die aus der gemessenen Ca-Konzentration abgeleitete CSH-Konzentration zeigt, ob das CSH gleichmäßig im Faulturm verteilt ist oder ob es zum Absetzen kommt. In diesem Falle wäre die gemessene Ca-Konzentration im Faulschlamm niedriger als die rechnerisch zu erwartenden Ca-Konzentration.

Abbildung 1-1 zeigt wie die Ca-Gehalte des Faulschlammes in den Faultürmen FT 1 und FT 2/3 nach Beginn der CSH-Dosierung im Vergleich zum Laborreaktor ansteigen. Der letzte Messwert zeigt ein deutliches Absinken der Ca-Gehalte in FT 1 und FT 2/3 nach der vorläufigen Einstellung der CSH-Dosierung.

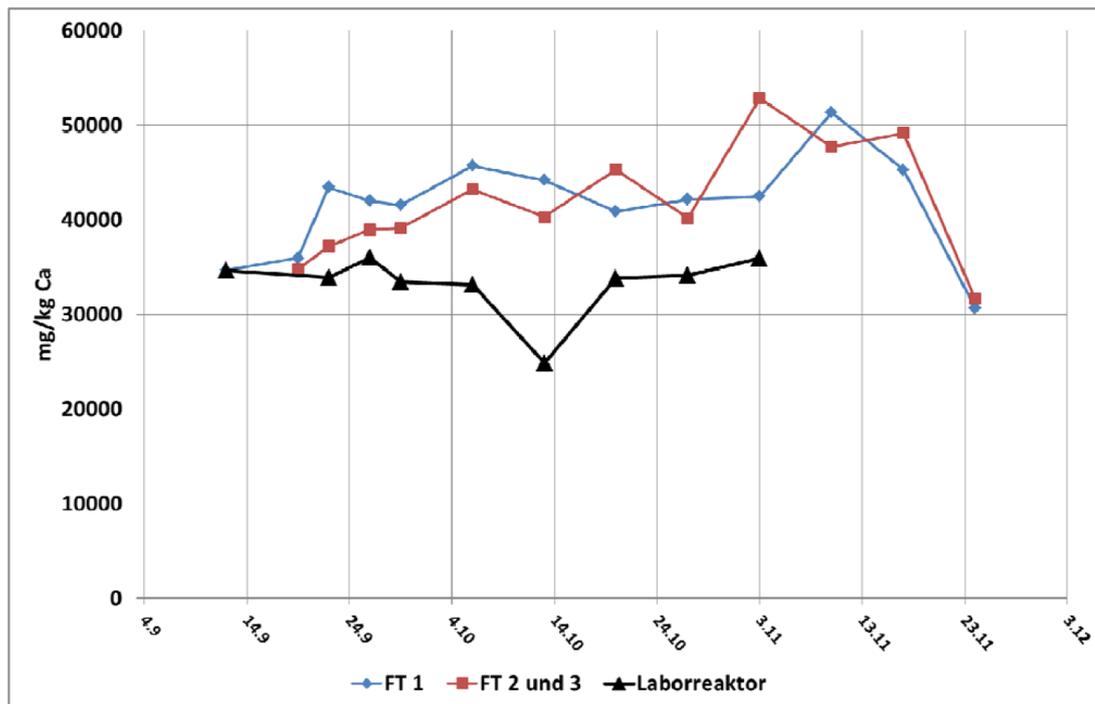


Abbildung 1-1: Ergebnisse der Faulschlamm Aufschlüsse aus der Großtechnischen Faulung (FT 1 und FT 2) sowie aus dem Laborreaktor.

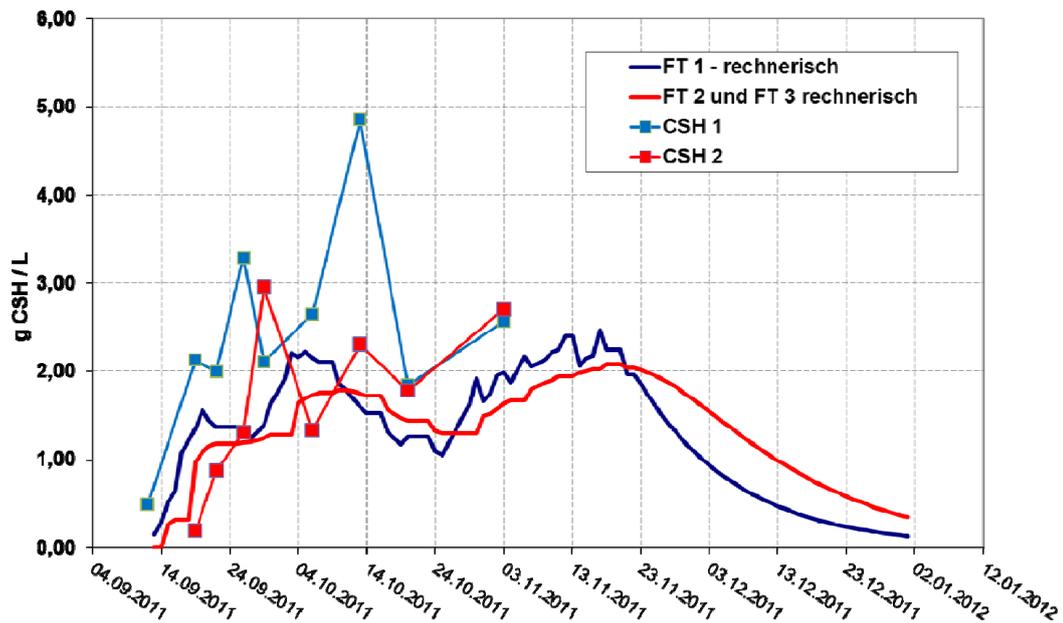


Abbildung 1-2: CSH Konzentration basieren auf Mischungsrechnungen sowie basieren auf den gemessenen Ca-Gehalten im FS

Abbildung 1-2 zeigt den Vergleich zwischen der theoretisch zu erwartenden CSH-Konzentrationen sowie die auf Basis der gemessenen Ca-Konzentrationsdifferenz zwischen Laborreaktor und großtechnischen Faultürmen ermittelten CSH-Konzentrationen.

Die auf den Ca-Gehalten basierende CSH-Konzentrationen liegen fast immer (außer bei drei Werten von FT 2/3) über den rechnerisch zu erwartenden Werten. Würde sich das CSH im Faulturm absetzen, müsste die gemessenen Ca-Konzentrationen (und damit die darauf basierende errechnete CSH-Konzentrationen) niedriger liegen als die theoretischen, da sich ein Teil des CSH absetzt und somit nicht im Faulschlamm suspendiert vorliegt.

Somit gibt es seitens der Ca-Bilanz zunächst keine Anhaltspunkte dafür, dass sich CSH in größerem Umfang in den Faultürmen absetzt.

2. P-Konzentration im Zentrat

In Vorversuchen wurde ermittelt, dass eine Konzentration von 2,5 g/L CSH erforderlich ist um eine deutliche Reduktion der P-Konzentration von etwa 80 mg/L im Schlammwasser zu erreichen. Die Mischungsrechnungen zeigen, dass diese Konzentration im bisherigen Versuchsverlauf allenfalls punktuell erreicht worden ist (Abbildung 1-2). Abbildung 1-2 zeigt auch, dass die CSH-Konzentration nur in relativ kurzen Zeiträumen in FT 1 überhaupt über 2 g/L lag.

Diese Bereiche sind in Abbildung 2-1 mit einem blauen durchsichtigen Kasten markiert. Der Vergleich zwischen den im Laborreaktor und den in den großtechnischen Faultürmen (FT 1 und FT 2/3) gemessenen $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen zeigt, dass für die Zeiträume hoher CSH-Konzentrationen ($> 2 \text{ g/L}$) nur zwei Messwerte vorliegen. Diese Messwerte zeigen eine gegenüber dem Laborreaktor reduzierte $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration im FT 1 (Punkt 1 und Punkt 4 in Abbildung 2-1). Am Punkt 1 im ersten Kästen (Zeitraum 02.10 – 10.10.2011) beträgt die Reduktion 60 mg/L und am Punkt 4 im zweiten breiteren Kästchen (Zeitraum 04.11 – 20.11) 59 mg/L.

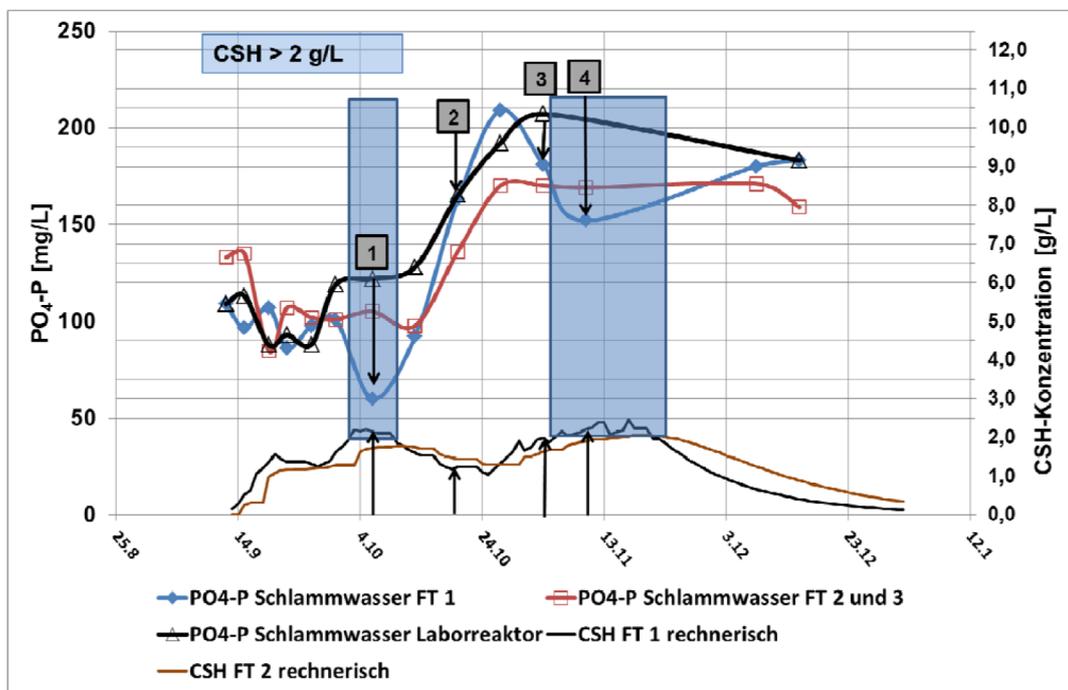


Abbildung 2-1: Gemessene $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen im Laborreaktor und den großtechnischen Faultürmen FT1 und FT 2/3 versus der rechnerischen CSH-Konzentration

Am 20.10.2011 (Punkt 2) hat die $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration im FT 1 wieder den gleichen Wert wie im Laborreaktor (160 mg/L), die CSH-Konzentration ist zu diesem Zeitpunkt wieder auf 1,44 g/L abgesunken. Nachdem die CSH-Konzentration wieder auf 2 g/L ansteigt (Punkt 3) sinkt auch die $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration in FT 1 (180 mg/L) wieder unter die Konzentrationen im Laborreaktor (210 mg/L) ab. Am Punkt 4, bei einer CSH-Konzentration von 2,2 g/L, fällt sie auf 151 mg/L. Für den Laborreaktor liegen in diesem Zeitraum keine Messwerte vor, man darf aber annehmen, dass sie weiter im Bereich von 210 mg/L gelegen hätten.

3. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Ca-Bilanz deuten derzeit nicht auf ein Absetzen von CSH in den Faultürmen hin. Weiterhin zeigen die Messungen, dass CSH-Konzentrationen von > 2 g/L zu einer Reduktion der $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentrationen im Schlammwasser führen und somit die Ergebnisse aus den Laborversuchen bestätigen, obgleich hier noch zu wenige Messpunkte vorliegen. Es sollte versucht werden die CSH Zielkonzentration von $> 2,5$ g/L im Faulturm zu erreichen und über mehrere Wochen zu halten, um so die Wirksamkeit durch mehrere $\text{PO}_4\text{-P}$ Vergleichsmessungen zwischen Laborreaktor und Großtechnik zu belegen.

Anlage 5:
**Interview zur großtechnischen CSH-Versuchsphase
auf der Kläranlage Hildesheim**

Kurzprotokoll

**Verfahrensinterview – P-Rückgewinnung auf
der Kläranlage Hildesheim**

**mit Herrn Bernhard Schmitz
(Stadtentwässerung Hildesheim)**

Bearbeitet von

Christian Lorek, M.Sc.

Dipl. Ing. Emma Haun

18. September 2014

Einleitung & Veranlassung

Im Rahmen des Diskurses zur zukünftigen Klärschlammverwertung in Niedersachsen und dem sich dabei gleichzeitig ergebenden Gebot zur Phosphor-Rückgewinnung sollen und müssen Alternativen, Szenarien und mögliche Umsetzungsschritte aufgezeigt, analysiert und bewertet werden.

In Anbetracht der Tatsache, dass es in Niedersachsen bislang nur wenige Referenzen und Konzepte bzgl. einer Rückgewinnung des Phosphors aus dem kommunalen Abwasser bzw. dem Klärschlamm gibt, sind die Erfahrungswerte hinsichtlich des P-Rückgewinnungsverfahrens auf der Kläranlage Hildesheim mittels CSH-Dosierung (Calciumsilikathydrat) notwendig und sinnvoll. Die Erfahrungen bzgl. des Verfahrens sollen aus diesem Grund mit in die Diskussionsveranstaltung einbezogen werden. Zur Beschreibung des Verfahrens, auch hinsichtlich betrieblicher Parameter, stellt sich der Betriebsleiter der Verfahrenstechnik, Herr Bernhard Schmitz, zur Verfügung.

Protokoll des Verfahrensinterviews; sortiert nach Themenfeldern

Kläranlage „Allgemein“

- Die KA Hildesheim ist weltweit die einzige, welche die Bio-P-Elimination mit der CSH-Dosierung koppelt
- Die Fällung des Phosphors erfolgt im Faulturm mittels Porylit (Anlage 1)
- ÜS-Eindickung mittels Druck-entspannungs-flotation und Siebtrommel
- Eingedickter Schlamm nach Zentrifugieren: TS-Gehalt von ca. 25 %
- Problem: Verbot von Flockungshilfsmitteln (Polyacrylate)
→ keine „Weiterentwicklung“ auf dem Sektor vorhanden/initiiert

P-Konzentrationen Kläranlage

- Vermutung: Schwankung der P-Konzentration im Ablauf Faulbehälter vor allem abhängig von Einleitern → industrieller Einfluss
- Neue Satzung seit 1.1 → maximale Einleitung von 50 mg P/L
- Problem: Einleitung von Phosphonaten → analytisch nicht messbar und nur schwer abbaubar
- Überproportional hohe Menge an Phosphor im Zulauf (im Vergleich zum Kohlenstoff)
- Ca. 80 – 90 % des Phosphors gelangt in die Belebung und wird nicht im Primärschlamm gebunden
- Rückbelastung von P: ca. 20 %
- P-Konzentration (gelöst) nach Faulung: ca. 100 mg/L
- P-Konzentration (gelöst) nach Zentrifuge (und Belüftung): ca. 50 mg/L („Fällgrenze“)
- 50 mg/L werden rückgeführt in die Kläranlage (Fracht ist vernachlässigbar)
- Aktuelles Bauvorhaben: Kanalunterhaltung
- Seit 2009 ausgegliedert

Aspekte zur Bio-P

- 2006 Rücklösungsversuche Phosphor → Rückgewinnung von P aus der wässrigen Phase mit anschließender Fällung
- Ziel: P-Gehalt Reduktion im Faulturm
- Rückgewinnungsquoten lagen damals zwischen 60-80%
- Der P wird indirekt aus dem Überschussschlamm entnommen
- chemische Fällung wird aktuell nicht vorgenommen
- Ablauf Vorklärung: Nachweis, dass P mithilfe von Bio-P gebunden wird
- Eisen- bzw. Aluminiumfällung ungünstig, da nur schlecht landwirtschaftlich verwertbar aufgrund der niedrigen Pflanzenverfügbarkeit

Lageplan/KA-Schema/Messungen und Messstellen

- Herr Schmitz berichtet kurz über die Abwasserreinigung auf der KA Hildesheim
- Aktualisierung des Lageplans
- Ein neues Prozessleitsystem ist in Planung
- P_{ges} Zulauf: tägliche Messung (Standardmessung); das Zentrat ist in Messung enthalten; zusätzlich Kohlenstoff- und Stickstoffmessungen
- Nach VK: AFS in filtrierter Probe, TOC, TNB, P_{ges} + in filtrierter Probe (1x wöchentlich Säurekapazität, BSB)
- Online Messung ortho-P, Ammonium, Nitrat in Belebung (für Schaltung Belüftung)
- TR (Trockenrückstand), Schlammindex in Belebung alle 2 Tage
- Ablauf NK: alle 2 Tage-Messung;
- Daten zur Schlammanalytik (Anlage) → Erdalkalimetalle?
- P-Bilanzen werden nicht ausgewertet/sind nicht vorhanden
- P_{ges} -, TNb-, TOC-Messung nach/im ~~Zentratspeicher~~ Zentrifugen, beide Zentrifugen werden getrennt gemessen
- Messung von filtrierter Probe: P_{ges} aus Faulturm, Nacheindicker und Zentratspeicher

CSH-Substrat

- Untersuchung und Entwicklung des eingesetzten CSH-Substrates (Porylit): Frau Kornmeyer
- ursprüngliche Korngröße: 0 – 1mm angedacht → Ablagerungen in Leitungen (sand-ähnlich)
- Versuche Kornmeyer: 0 – 0,7 mm besser geeignet
- Preisentwicklung (nach patentrechtlicher Klärung mit der Uni Darmstadt): von 90 €/t auf aktuell 130 €/t
- Jährliche Kosten: ca. 50.000€
- nur ein Lieferant vorhanden (Silikalzit → Absatzmarkt: Betonindustrie)
- Anlieferung und Lagerung in Überseecontainern a 35 Sack
- CSH ist unlöslich → Silikatgerüst bleibt während der Prozesse bestehen, auch wenn sich Inhaltsstoffe umbauen

CSH-Dosierung/-mengen in Hildesheim

- Dosierung abhängig von P_{ges} -Konzentration in filtrierter Probe aus Faulturm, Nach-eindicker und Zentratspeicher
- CSH-Konzentration im Faulturm wird nicht gemessen
- Aktueller Stand: Zugabe von 8 Säcken Porylit pro Woche
- Mo + Di: je 2 Säcke, Mit + Do: je 1 Sack, Fr: 2 Säcke
- 700 kg Porylit pro Sack (1000 kg wünschenswert, aber nicht händelbar)
- Konzentration im Faulturm, Vorgabe: 2,5 g CSH/kg Schlamm
- Filtriertes P_{ges} soll unterhalb von 100 mg/L liegen (im Faulturm)
- Tägliche Schlammmenge: ca. 300 m³; pro Woche: ca. 2100 m³
- Zugabe von 5600 kg Porylit → Konzentration von etwa 2,67 g CSH/L
- Ab Oktober: nur noch 7 Säcke pro Woche, da P_{ges} -Konzentration seit drei Wochen unterhalb von 100 mg/L
- Anfang 2014: 10 Säcke pro Woche dosiert
- Hauptgrund für CSH-Dosierung: „Standbein“ Betriebssicherheit → Verhinderung von MAP-Ablagerungen (Leitungen und Rohre)
- Generell: Betriebsstabilität dazugewonnen
- Allerdings: Anlage eher im „Technikumsmaßstab“ → Optimierung weiter erforderlich (siehe Dosierstelle/-vorrichtung)

CSH-Dosierstelle

- keine „feste“ Dosiervorrichtung
- Aktuelle Dosierung mit Säcken: aufgrund des „Risikos“ keine dauerhafte Lösung
- Säcke werden/müssen mit einem Stapler dosiert werden
- Zugabe erfolgt über externe Umwälzung (mit Heizregister?!)
- Hohe Staubbelastung → Automatisierung der Dosierung wünschenswert, um Mitarbeiter zu „schützen“
- Zugabe über externe Umwälzung „problematisch“ → Schlamm muss zunächst ausgeschleust, angereichert und in druckbelastetes System (ca. 2 bar) zurückgeführt werden
- Schneckenpumpe zur Aufschlammung bzw. Einmischung des CSH in den Schlamm („pumpfähiger“ Schlamm muss erzeugt werden) → hoher Verschleiß (Kosten sind vernachlässigbar)

CSH-Produkt, Klärschlamm

- nur rückgelöstes P im Faulbehälter kann an CSH-Partikel gebunden werden
- gebundenes P verbleibt im Klärschlamm
- abhängig von Einsatz Bio-P
- entstehendes CaP wird nicht separiert; geht direkt mit in die landwirtschaftliche Verwertung
- gezielte Fixierung von P und Abtrennung von CaP prinzipiell möglich (aus ÜSS, vor Faulung)

- Korngröße müsse getestet werden: 2 – 4 mm? Problem von Diffusionskräften müsste berücksichtigt werden (Ca-Freisetzung bzw. P-Einlagerung)
- Geringe Belastung mit Schwermetallen (bauen sich nicht mit in die Kristalle ein) und hohe Pflanzenverfügbarkeit
- Vermarktung von CaP prinzipiell möglich (preisliche Orientierung am Düngemittelmarkt)
- qualitätsgesicherter Klärschlamm; keine Erhöhung der Schwermetallgehalte
- Entwässerbarkeit nach CSH-Dosierung unverändert „gut“ (TS-Gehalt steigt minimal an: 0,2 – 0,3 %)
- Ansprechpartner: Herr Neumann

Nacheindickung, Zentrifugen

- Belüftung des Klärschlammes im Nacheindicker → bessere Entwässerbarkeit
- Belüftung wurde bereits 2005 installiert (Untersuchung Uni; Schutz der Zentrifugen)
- pH-Wert Anhebung → Ausfällung von MAP
- P-Konzentration in gelöster Phase geht weiter runter
- Auswaschungen (vermutlich durch MAP verursacht) auf den Zentrifugen → problematisch, evtl. auch durch CSH-Dosierung
- Ausfällung von Phosphor würde auch ohne CSH-Dosierung erfolgen → MAP
- Magnesiumdosiereinrichtung zusätzlich zur Belüftung vorhanden → Air-Prex-Verfahren denkbar
- Verhinderung von Ausfällung wünschenswert → Lebensdauer der Zentrifugen erhöhen (siehe Möglichkeit: CSH-Dosierung vor Faulung)

Faulung in Hildesheim

- Die alten Faulungstürme sind stillgelegt/werden nicht genutzt → vor 2 Jahren außer Betrieb genommen (thermische Probleme)
- Faulungsturm:
 - o Volumen 4500m³
 - o 18 Tage Verweilzeit
 - o einstufige Faulung
- zweistufige Faulung → konkrete Planung abhängig vom zukünftigen Szenario (evtl. Vorfaulung, usw.)
- Einsatz von geringer Menge Eisen zur Fällung in Primärschlamm, um H₂S-Gehalt zu reduzieren (aktuell: konstante Zugabe)
- H₂S-Konzentration bei aktuell konstant etwa 300 ppm (Zielvorgabe: < 500 ppm: nachgeschaltete Entschwefelung → Aktivkohle; Zugabe von 1% Luft zum Faulgas → Ablagerung von elementarem Schwefel)
- keine Beeinflussung des Faulgases durch CSH-Dosierung
- Messung der Erdalkalimetalle
- Erhöhung der Calcium-Konzentration im Faulturm messbar → kein negativer Einfluss → Pufferkapazität
- pH-Wert des Schlammes vor der Faulung (durch PS-Versäuerung) < 6
- pH-Wert im Faulturm gewünscht > 7

- Idee: Induktion der Rücklösung von Phosphor vor der Faulung im ÜSS und Zugabe von CSH, um P auszuschleusen und als „Produkt“ zu vermarkten (10 %-iger P-Dünger → gute Düngerqualität, da Pflanzenverfügbar)
- Erhöhung der Schlammmenge durch CSH-Dosierung nur minimal (abh. von stöchiometrischer CSH-Dosiermenge) → kostenneutral durch bessere Entwässerbarkeit
- Eingang: 75 % oTS, Ausgang: 60 % oTS

Magnetinduktion

- zuständig: Herr Krüger (SeHi)
- Einbau konkret geplant (bis Ende des Jahres wohl nicht machbar, erst ab 2015 einsetzbar) in externer Umwälzung des Faulschlammes
- Fluid-Liner®
- „Wirkgarantie“ → sollte die Anlage nicht funktionieren/den gewünschten Effekt haben, kann die Anlage zu einem Großteil des Preises wieder zurückgegeben werden
- Einsparungen durch Verzicht auf Porylit → Installationskosten ca. 80.000 €
- bildliche Dokumentation der Einbaustelle möglich

Zukünftige Verwertung des Klärschlammes

- Herr Schmitz ist skeptisch, ob eine Verbrennung der richtige Ansatz ist
- Lagerung der Asche und spätere Rückgewinnung hält er für utopisch
- aus seiner Sicht: kein Verfahren, was marktreif ist und eingesetzt werden könnte
- „wenn die Asche erstmal gelagert ist, will die keiner mehr aus der Deponie zurückholen“
- 70er Jahre: „End-of-pipe“, 80er: Einleiterüberwachung → leider ist dieser Ansatz mittlerweile wieder verloren gegangen
- ganzheitlicher Ansatz wünschenswert (Umweltrelevanz, etc.), um Planungssicherheit zu gewährleisten
- CSH-Verfahren aus seiner Sicht sinnvoll: „schonender Prozess“ → PS + ÜSS führt zur Rücklösung von P → Zugabe/Bindung an CSH-Partikel

Anlage 6:

Sicherheitsdatenblatt CSH



Seite: 1/4

Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

Druckdatum: 15.06.2007

überarbeitet am: 15.06.2007

1 Bezeichnung des Stoffes/der Zubereitung und des Unternehmens

- **Angaben zum Produkt**
 - **Handelsname:** UNIL Dry Basic
 - **Artikelnummer:** 001-24907, 001-24875/1
 - **Verwendung des Stoffes / der Zubereitung**
beispielsweise als / zu:
Absorbionsmittel für Flüssigkeiten wie z. B. Öl
 - **Hersteller/Lieferant:**
UNIL Deutschland
Union mittelständischer Schmierstoffunternehmen GmbH
Liebknechtstr. 50
70565 Stuttgart
 - **Auskunftgebender Bereich:**
Labor
E-Mail: k.schif@scharr.de
 - **Notfallauskunft:**
siehe oben.
Außerhalb der Geschäftszeiten:
Informationen bieten Ihnen auch die Informationszentren für Vergiftungsunfälle in der Bundesrepublik Deutschland
- Tel.: (0711) 78 68 - 1

2 Mögliche Gefahren

- **Gefahrenbezeichnung:** entfällt
- **Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:** entfällt

3 Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen

- **Chemische Charakterisierung:**
- **CAS-Nr. Bezeichnung**
nicht anwendbar
- **Identifikationsnummer(n)** n.a.
- **Chemische Charakterisierung**
- **Beschreibung:** Calciumsilikathydrat (Tobermorit ist Hauptbestandteil)

4 Erste-Hilfe-Maßnahmen

- **Allgemeine Hinweise:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **nach Einatmen:** Für Frischluft sorgen
- **nach Hautkontakt:**
Verschmutzte Kleidung entfernen und betroffene Hautpartien mit Wasser und Seife waschen
- **nach Augenkontakt:**
Augen bei geöffnetem Lidspalt mehrere Minuten mit fließendem Wasser spülen.

(Fortsetzung auf Seite 2)

D

Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

Druckdatum: 15.06.2007

überarbeitet am: 15.06.2007

Handelsname: UNIL Dry Basic

(Fortsetzung von Seite 1)

- **nach Verschlucken:** Den Mund mit Wasser ausspülen

5 Maßnahmen zur Brandbekämpfung

- **Geeignete Löschmittel:** Das Produkt ist nicht brennbar.
- **Besondere Schutzausrüstung:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **Weitere Angaben**
Gebrauchtes Produkt: Geltende Sicherheitsvorschriften für das jeweils aufgenommene Material befolgen.

6 Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung:

- **Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen:** Ggf. Staubmaske aus hygienischen Gründen tragen
- **Umweltschutzmaßnahmen:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **Verfahren zur Reinigung/Aufnahme:**
Verschüttetes Material mechanisch aufnehmen.
Bei gebrauchtem Material sind die jeweiligen Vorschriften für die aufgenommene Substanz zu beachten.
- **Zusätzliche Hinweise:** Es werden keine gefährlichen Stoffe freigesetzt.

7 Handhabung und Lagerung

- **Handhabung:**
- **Hinweise zum sicheren Umgang:**
Über das Maß der üblichen persönlichen Hygiene hinaus sind keine besonderen Schutzmaßnahmen zu beachten.
- **Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz:** Keine besonderen Maßnahmen erforderlich.
- **Lagerung:**
- **Anforderung an Lagerräume und Behälter:** Keine besonderen Anforderungen.
- **Zusammenlagerungshinweise:** nicht erforderlich
- **Weitere Angaben zu den Lagerbedingungen:** Trocken lagern.
- **Lagerklasse (VCI-Konzept):**
- **Klassifizierung nach Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV):** -

8 Begrenzung und Überwachung der Exposition/Persönliche Schutzausrüstung

- **Bestandteile mit arbeitsplatzbezogenen, zu überwachenden Grenzwerten:**
- **CAS-Nr. Bezeichnung des Stoffes % Art Wert Einheit**
Allgemeiner Staubgrenzwert 4 mg/m³ (Einatembare Staubanteile) (DFG 2001)
- **Zusätzliche Hinweise:** Als Grundlage dienen die bei der Erstellung gültigen Listen.
- **Persönliche Schutzausrüstung:**
- **Atemschutz:** Staubschutzmaske empfehlenswert
- **Handschutz:** Nicht erforderlich.
- **Handschuhmaterial** nicht relevant
- **Durchdringungszeit des Handschuhmaterials** nicht relevant
- **Augenschutz:** nicht erforderlich.
- **Körperschutz:** Arbeitsschutzkleidung.

(Fortsetzung auf Seite 3)

Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

Druckdatum: 15.06.2007

überarbeitet am: 15.06.2007

Handelsname: UNIL Dry Basic

(Fortsetzung von Seite 2)

9 Physikalische und chemische Eigenschaften

· Allgemeine Angaben

Form:	Granulat
Farbe:	hellgrau
Geruch:	geruchlos

· Zustandsänderung

Schmelzpunkt/Schmelzbereich: nicht bestimmt
Siedepunkt/Siedebereich: nicht bestimmt

· **Flammpunkt:** Nicht anwendbar

· **Entzündlichkeit (fest, gasförmig):** Der Stoff ist nicht entzündlich.

· **Explosionsgefahr:** Das Produkt ist nicht explosionsgefährlich.

· **Dichte bei 20°C:** 420 g/cm³ (Schüttdichte)

· Löslichkeit in / Mischbarkeit mit

Wasser: nicht anwendbar

· **pH-Wert:** nicht anwendbar

10 Stabilität und Reaktivität

· Thermische Zersetzung / zu vermeidende Bedingungen:

Keine Zersetzung bei bestimmungsgemäßer Verwendung.

· **Zu vermeidende Stoffe:** Keine bekannt bei bestimmungsgemäßer Verwendung.

· **Gefährliche Reaktionen:** Keine gefährlichen Reaktionen bekannt.

· **Gefährliche Zersetzungsprodukte:** keine gefährlichen Zersetzungsprodukte bekannt.

11 Toxikologische Angaben

· Akute Toxizität:

· Primäre Reizwirkung:

· **an der Haut:** Keine Reizwirkung

· **am Auge:** Reizwirkung möglich

· Reizwirkung auf die Atmungsorgane:

Das Einatmen von Staub kann auf die oberen Atemwege reizend wirken

· **Sensibilisierung:** Keine sensibilisierende Wirkung bekannt

· Zusätzliche toxikologische Hinweise:

Bei sachgemäßem Umgang und bestimmungsgemäßer Verwendung verursacht das Produkt nach unseren Erfahrungen und den uns vorliegenden Informationen keine gesundheitsschädlichen Wirkungen.

Der Stoff ist nicht kennzeichnungspflichtig aufgrund der EG-Listen in der letztgültigen Fassung.

12 Umweltspezifische Angaben

· **Allgemeine Hinweise:** Im allgemeinen nicht wassergefährdend

13 Hinweise zur Entsorgung

· Produkt:

· Empfehlung:

Das ungebrauchte Produkt kann wie Hausmüll auf kontrollierten Deponien entsorgt werden.

Die Entsorgung des gebrauchten Materials hat in Abhängigkeit von den aufgenommenen Substanzen gemäß den behördlichen Vorschriften zu erfolgen.

(Fortsetzung auf Seite 4)

Sicherheitsdatenblatt gemäß 1907/2006/EG, Artikel 31

Druckdatum: 15.06.2007

überarbeitet am: 15.06.2007

Handelsname: UNIL Dry Basic

(Fortsetzung von Seite 3)

- **Ungereinigte Verpackungen:**
- **Empfehlung:** Entsorgung gemäß den behördlichen Vorschriften.

14 Angaben zum Transport

- **Landtransport ADR/RID und GGVSE (grenzüberschreitend/Inland):**
- **ADR/RID-GGVS/E Klasse:** Das Produkt unterliegt nicht den Vorschriften über den Transport gefährlicher Güter.

15 Angaben zu Rechtsvorschriften

- **Kennzeichnung nach EWG-Richtlinien:**
Der Stoff ist nicht kennzeichnungspflichtig nach EG-Listen oder sonstigen uns bekannten Literaturquellen.
- **Kennbuchstabe und Gefahrenbezeichnung des Produktes:** nicht kennzeichnungspflichtig
- **Nationale Vorschriften:**
- **Klassifizierung nach Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV):** -

16 Sonstige Angaben:

- Die Angaben stützen sich auf den heutigen Stand unserer Kenntnisse, sie stellen jedoch keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar und begründen kein vertragliches Rechtsverhältnis.
- **Datenblatt ausstellender Bereich:** Labor
 - **Ansprechpartner:** Frau Schif

Anlage 7: Angebot CSH (07/2014)



Silikalzit Marketing GmbH Donnersbergerstr.4 80634 München

SEHi-Stadtentwässerung Hildesheim
Kommunale Anstalt d. öffentlichen Rechts
Sachgebiet Kläranlage
Kardinal-Bertram-Str. 1
31134 Hildesheim

Bei Schriftverkehr bitte angeben:		
Kunden-Nr.: 69608	Angebots-Nr.: 239	Datum: 18.07.2014

Angebot

Anfragedaten

Herr Schmitz
Preise ab Werk

Anfragedatum	Bearbeiter	Telefon	Seite
08.07.2014	T. Scheidemann	-11	1

Frachtkosten wie bisher, Paletten im Tausch und Big Bag auch im Tausch

Produktpreise bis Ende 2015!

Artikel-Nr.	Bezeichnung	Menge	Preis	Gesamt
9090	PORYLIT 0 - 0,7 mm Big Bag Big Bag auf Palette	1000 kg	127,5000 %o	127,50
9088	Die Ware muß verwogen werden PORYLIT 0 - 0,7 mm bulk lose im Silo verladen Die Ware muß verwogen werden	1000 kg	102,5000 %o	102,50

MwSt %	Nettowert	Versand	Verpackung	MwSt-Betrag	Gesamtbetrag in EUR
19,00	230,00			43,70	273,70

Lieferbedingung: frei Haus

Versandart: per LKW/truck

Zahlungsbedingung: Zahlung innerhalb von 14 Tagen ab Rechnungsdatum rein netto.

Angebotsgültigkeit: 31.12.2014

Silikalzit Marketing GmbH
Donnersbergerstr. 4
80634 München
Telefon:+49 (0) 89 13 01 56 - 0
Fax: +49 (0) 89 13 01 56 - 13

www.silikalzit.com

Geschäftsführer: Joachim Dietsche, Jörg Kochan,
Thomas Scheidemann; Sitz und Registergericht:
München, HRB 81110; Bankverbindung: Deutsche Bank
München, Konto:82 82 170; BLZ 700 700 10,
UST.ID.DE811142346,St.Nr.513457510348