

**Im Auftrag  
des Ministeriums für Umwelt und  
Verkehr Baden-Württemberg**

Studie zum Phosphorrecycling aus  
kommunalem Abwasser in Baden-  
Württemberg – Möglichkeiten und  
Grenzen

**Schlussbericht**

Oktober 2003

wave-Auftrags-Nr. 006490-041

**wave** GmbH

Bankverbindung:  
Landesbank Baden - Württemberg  
BLZ 600 501 01 Kto. 1366932

Aufsichtsratsvorsitzender:  
Dr. Michael Kunath  
Geschäftsführer:  
Udo Handschuh  
Claus Kostolnik

Steuernummer:  
Finanzamt Stuttgart: 99032/16419  
Handelsregistereintrag:  
HRB Stuttgart: 21217

Friolzheimer Str. 3, 70499 Stuttgart  
Telefon: 0711 1390-0  
Telefax: 0711 1390-300

[www.wave-gmbh.de](http://www.wave-gmbh.de)

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1.</b>	<b>Veranlassung</b>	<b>4</b>
<b>2.</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>4</b>
<b>3.</b>	<b>Phosphorgewinnung und Phosphoreinsatz</b>	<b>5</b>
3.1	Allgemeines	5
3.2	Phosphatreserven	7
3.3	Phosphateinsatz	8
<b>4.</b>	<b>Phosphor im aquatischen Milieu</b>	<b>10</b>
4.1	Allgemeines	10
4.2	Phosphorverbindungen im Abwasser	12
4.3	Phosphoreinsatz bei der Wasserversorgung	13
<b>5.</b>	<b>Phosphorelimination in Baden-Württemberg</b>	<b>14</b>
5.1	Kommunale Kläranlagen	14
5.1.1	Allgemeines	14
5.1.2	Phosphorbelastung und Phosphorelimination	14
5.1.3	Klärschlammzusammensetzung	19
5.2	Industriekläranlagen	20
5.3	Plausibilitätsbetrachtung für Deutschland	21
<b>6.</b>	<b>Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser</b>	<b>22</b>
6.1	Allgemeines	22
6.2	Einteilung der Verfahren zum P-Recycling	22
6.3	Abtrennung phosphorhaltiger Ströme im Vorfeld der kommunalen Abwasserreinigung	24
6.4	Phosphorentnahme im Hauptstrom	24
6.4.1	Allgemeines	24
6.4.2	<b>Nachfällung mit Kalkhydrat</b>	<b>25</b>
6.4.3	<b>Nachfällung mit Metallsalzen</b>	<b>26</b>
6.5	Nachfällung mit Natriumaluminaten	28
6.6	Phosphorentnahme im Nebenstrom	29
6.6.1	<b>Phostrip-Verfahren</b>	<b>29</b>
6.6.2	<b>Kristallisationsverfahren</b>	<b>32</b>
6.6.3	<b>MAP-Verfahren</b>	<b>35</b>
6.7	Phosphorrückgewinnung aus Schlämmen	37
6.7.1	Allgemeines	37
6.7.2	<b>KREPRO-Prozess</b>	<b>37</b>
6.7.3	<b>Seaborne Verfahren</b>	<b>39</b>

<b>6.7.4</b>	Aqua-Reci-Verfahren	40
<b>6.7.5</b>	Sonstiges	41
<b>6.8</b>	<b>Rückgewinnung aus Aschen</b>	42
<b>6.8.1</b>	<b>BIOCON-Verfahren</b>	42
<b>6.8.2</b>	<b>Sonstige Ansätze</b>	43
<b>6.9</b>	Potential der Phosphorrückgewinnung	44
<b>6.9.1</b>	Allgemeines	44
<b>6.9.2</b>	Situation in Baden-Württemberg	45
<b>6.9.3</b>	Phosphorrecycling aus der Wasseraufbereitung	47
<b>7.</b>	<b>Verwendung phosphorhaltiger Stoffe aus der Abwasserreinigung</b>	<b>48</b>
<b>7.1</b>	Qualitätsanforderungen	48
<b>7.2</b>	Direkte stoffliche Verwertung in der Landwirtschaft	50
<b>7.3</b>	Industrielle Verwertung als Ersatz von Rohphosphaten	51
<b>7.4</b>	Wirtschaftlichkeit	52
<b>8.</b>	<b>Ausgeführte Anlagentechnik</b>	<b>54</b>
<b>9.</b>	<b>Phosphorrecycling in anderen Ländern</b>	<b>55</b>
<b>10.</b>	<b>Variantenbetrachtung</b>	<b>56</b>
<b>11.</b>	<b>Forschungsprojekte in Baden-Württemberg</b>	<b>62</b>
<b>12.</b>	<b>Zusammenfassung und Empfehlungen</b>	<b>66</b>
<b>13.</b>	<b>Literatur</b>	<b>71</b>

## 1. Veranlassung

In der Vergangenheit wurde ein Großteil der bei der Abwasserreinigung anfallenden Klärschlämme landwirtschaftlich als „Dünger“ verwertet und somit die darin enthaltenen Nährstoffe (wie Stickstoff und Phosphor) in den Nährstoffkreislauf zurückgeführt. Da der Anteil dieses Verwertungsweges gegenüber der thermischen Behandlung des anfallenden Klärschlammes kontinuierlich zurückgeht und zudem aktuell eine intensive Diskussion über die Vor- und Nachteile der landwirtschaftlichen Klärschlammnutzung geführt wird, kommt hierbei insbesondere dem Umgang mit Phosphor - als einem nicht substituierbarem Nährstoff - erhöhte Aufmerksamkeit zu.

Die hier vorliegende Studie soll für das Land Baden-Württemberg die Grundlagen, die Möglichkeiten und die Wirtschaftlichkeit eines gezielten Phosphorrecyclings aus Abwasser außerhalb der direkten, konventionellen landwirtschaftlichen Verwertung mit Nassschlamm aufzeigen.

## 2. Zielsetzung

Das geplante Vorhaben sah folgende Abschnitte vor:

- Darstellung der Phosphorproblematik angesichts schwindender, natürlicher Ressourcen
- Darstellung der technischen Möglichkeiten des Phosphorrecyclings aus Abwasser anhand von Literaturangaben

Kritische Bewertung der Verfahren bezüglich

- einer möglichen flächendeckenden Umsetzung in Baden-Württemberg
- den dafür notwendigen technischen Maßnahmen
- den dafür notwendigen finanziellen Aufwendungen
- den Auswirkungen auf die Ablaufqualität von Kläranlagen
  
- Darstellung von zukünftigem Forschungsbedarf
- Zusammenfassung mit Handlungsempfehlungen

### 3. Phosphorgewinnung und Phosphoreinsatz

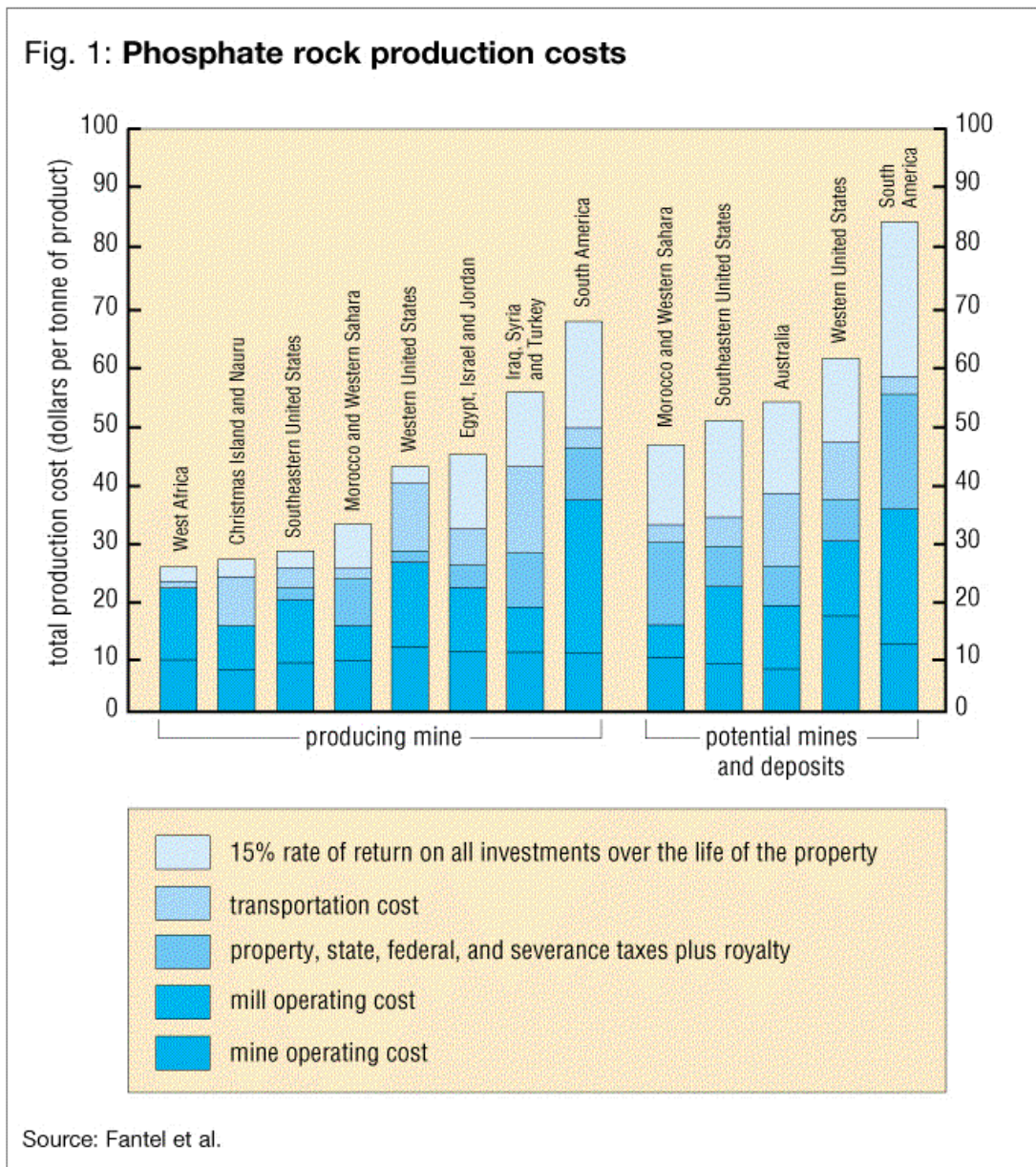
#### 3.1 Allgemeines

Phosphor kommt in der Natur nicht elementar, sondern im wesentlichen als Verbindung mit Sauerstoff, d.h. als Phosphat, vor. Üblicherweise werden deshalb häufig Zahlenangaben zur Phosphatverfügbarkeit und zum Bedarf als Phosphorpen-taoxid ( $P_2O_5$ ) angegeben, 1 kg  $P_2O_5$  entspricht dabei 0,437 kg P (ATV, 2003).

Phosphorressourcen lagern in der Erdkruste in Form von Phosphaterz. Die Phosphaterz-Lagerstätten, die über hochkonzentriertes, mit den heutigen Techno-logien wirtschaftlich abbaubares und für die Weiterverarbeitung geeignetes Phos-phat verfügen ( $P_2O_5$ -Gehalte im Rohphosphaterz je nach Lagerstätte 7-10 % (USA) bis z.T. über 30 % (Westafrika)), sind auf einzelne Gebiete begrenzt. Solche Lagerstätten befinden sich – mit zur Zeit 66 % der Weltproduktion - z.B. in Marok-ko (Westsahara), den USA, in China sowie zusätzlich in den GUS-Staaten und Südafrika. Im Jahr 2001 wurden ca. 130 Millionen Tonnen aufbereitetes marktfähi-ges Phosphaterz mit einem  $P_2O_5$ -Gehalt von ca. 26-34 %, d.h. ca. 16,8 Mio. Ton-nen P, produziert (Jasinski, 2002). Neben den vorhandenen Lagerstätten finden in Gebieten mit kalten, nährstoffreichen aufsteigenden Meeresströmungen auch heu-te noch Phosphatablagerungen statt; der Umfang deckt aber bei weitem nicht den derzeitigen weltweiten Verbrauch. Diese sedimentären Vorkommen sind mit heuti-gen Technologien zudem noch nicht wirtschaftlich erschließbar (ATV, 2003).

Die Qualität des Rohphosphaterzes wird nicht nur am Phosphorgehalt, sondern auch an dessen Schadstoffgehalten beurteilt. Bei weiterer Förderung der Phos-phatressourcen muss zunehmend auf Erze mit höheren Cadmiumkonzentrationen zurückgegriffen werden. Derzeit liegen die mittleren Cadmiumgehalte im Roh-phosphaterz bei 15 mg/kg (Wagner, 1999), je nach Gewinnungsgebiet können diese bis zu 90 mg/kg ansteigen (ATV, 2003).

Der Preis für aufbereitetes Phosphaterz stieg auf dem Weltmarkt von 6 US\$ je Tonne in den sechziger Jahren auf heute rund ca. 28 US\$ je Tonne (Jasinski, 2002). Es sind zukünftig infolge steigender Abraumverhältnisse und Schadstoffge-halte jedoch höhere Phosphatpreise zu erwarten (ATV, 2003).



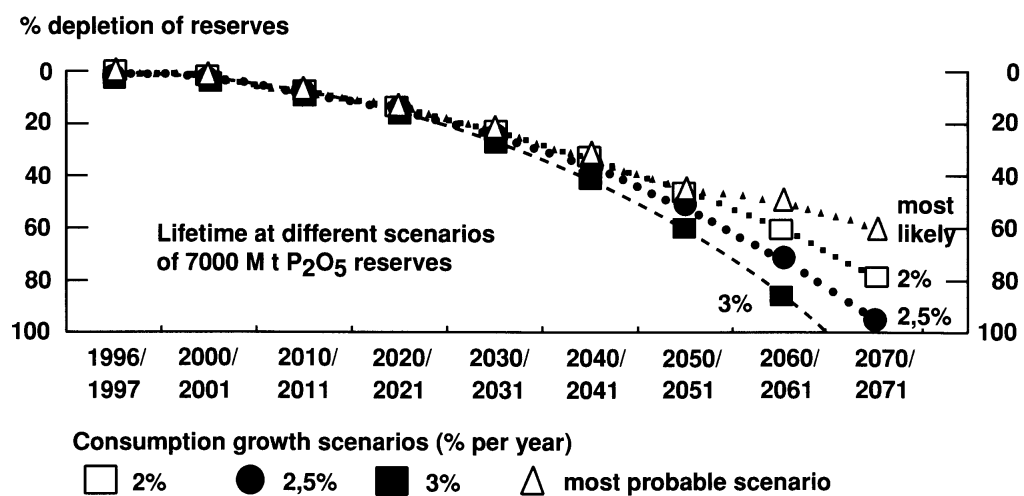
**Bild 1: Produktionskosten von Phosphorgestein (aus: *Fantel, 1985*)**

Eine direkte Verwendung des aufbereiteten Phosphaterzes als Dünger wird aufgrund der geringen Düngewirkung kaum praktiziert. Daher erfolgt üblicherweise eine nasschemische oder thermische Weiterbearbeitung zu Phosphorsäure, dem Hauptzwischenprodukt für die Herstellung von Mineraldüngern (ATV, 2003).

## 3.2 Phosphatreserven

Laut United States Geological Survey werden als **Reserven** derzeit die Phosphatvorkommen definiert, die unter 35 US\$ je Tonne marktfähig gefördert und aufbereitet werden können (*Jasinski, 2002*). Weitere **Reservepotentiale** umfassen alle die Lagerstätten, die unter 100 US\$ pro Tonne abgebaut werden können. Aktuell betragen die abbauwürdigen Reserven ca. 12 Mrd. Tonnen marktfähiges Rohphosphaterz (ca. 1,6 Mrd. Tonnen P) und die weiterreichenden Reserven ca. 47 Mrd. Tonnen marktfähiges Rohphosphaterz (ca. 6,2 Mrd. Tonnen P) (*Jasinski, 2002*).

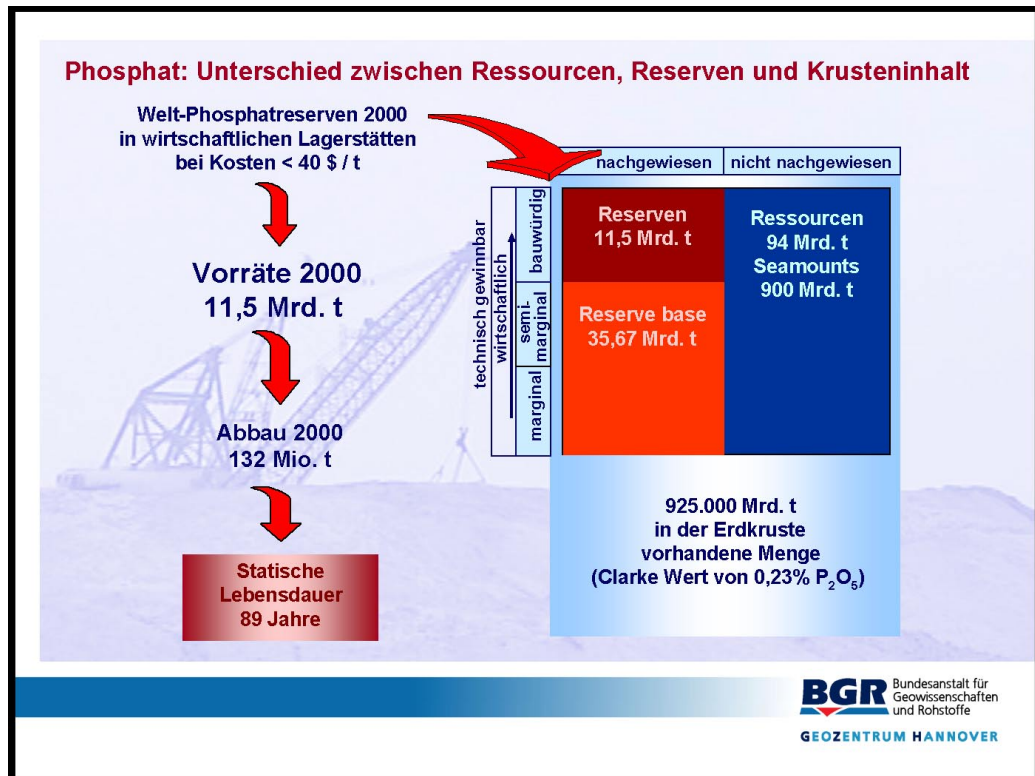
Eine Prognose über den Erschöpfungszeitpunkt der Phosphatreserven ist u.a. wegen der Unsicherheiten bzgl. der Entwicklungen im Bereich der Fördertechnologie, unentdeckter Lagerstätten sowie des zukünftigen weltweiten Bedarfs sehr schwierig.



**Bild 2:** Szenarien zur Entwicklung der Reserven an Phosphorerz (aus (Steen, 1998), zitiert bei (Driver et al., 1999])

Aus den obigen Zahlen ergibt sich jedoch, dass die Reserven noch mindestens ca. über 100 Jahre und die Reservepotentiale zusätzlich ca. 400 Jahre reichen (vgl. ATV, 2003). Es sei aber auch angemerkt, dass Schätzungen in einem weiten Bereich jedoch schwanken, vgl. hierzu (Driver, 1999, Wagner, 2003). Dies hängt auch damit zusammen, dass immer der aktuelle Kenntnisstand angesetzt wird. In

der Realität ändern sich die Reserven durch fortschreitende Exploration und die Produktion durch eine verbesserte Fördertechnik ständig.



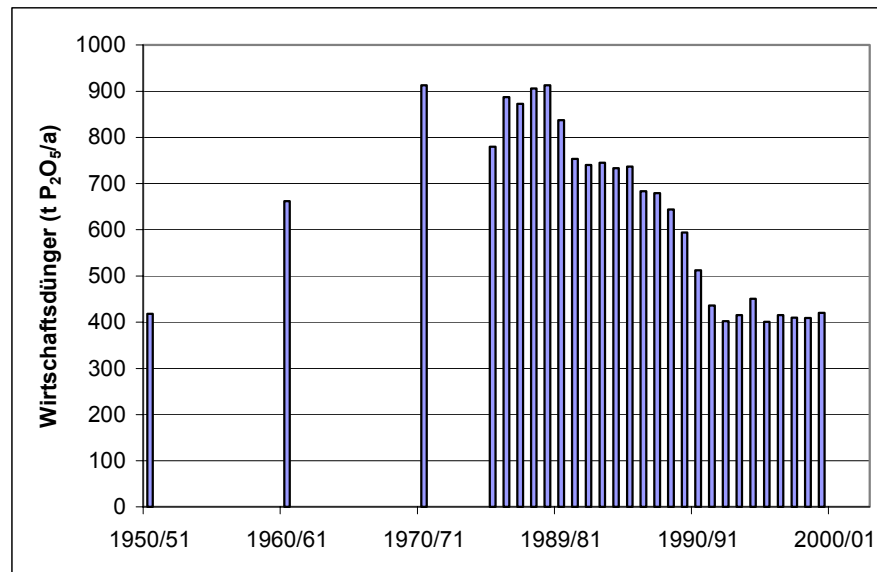
**Bild 3:** Darstellung von Unterschieden zwischen P-Ressourcen, Reserven und Krusteninhalt (Wagner, 2003)

### 3.3 Phosphateinsatz

In Westeuropa finden Phosphatprodukte nach (Johnston, 2000) zu 79 % zur Herstellung von Düngemitteln, zu 11 % in der Tierfuttermittelproduktion und zu 7 % in der Wasch- und Reinigungsmittelherstellung Verwendung, dazu kommen noch 3 % sonstige gewerblich-industrielle Anwendungsbereiche.

Deutschland verfügt über keine eigenen Rohphosphatvorkommen und ist deswegen auf Importe angewiesen. Insgesamt ergibt sich für Deutschland auf Basis der Düngejahre 1999 bis 2001 ein jährlicher Verbrauch von ca. 385.000 t an mineralischen Phosphatdüngern (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Anonym, 2001), im Wirtschaftsjahr 1999/2000 wurden dagegen noch 420.000 t/a eingesetzt (Anonym, 2000).





**Bild 4: Inlandsabsatz von Düngemittel (1000 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) nach Wirtschaftsjahren auf Basis der Monatsberichte des BMfELR**

Nach (ATV, 2003) sind bei der Ermittlung des gesamten P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Verbrauchs in Deutschland zusätzlich noch

- ➔ ca. 660.000 Tonnen in aufgebrachteter Gülle (Wirtschaftsdünger),
- ➔ 70.000 Tonnen in Klärschlämmen und
- ➔ 6.000 Tonnen in Komposten (jeweils in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gerechnet)

zu addieren, so dass sich damit ein Gesamtphosphateinsatz in der Landwirtschaft von etwa **1,15 Mio. Tonnen/a (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)** für Deutschland ergibt. Hier wird der Anteil von 70.000 t/a (6 %) für die Klärschlämme jedoch aktuell für zu hoch gehalten, so dass die tatsächliche Zahl etwas niedriger liegen dürften. Bei vollständiger Rückführung des in deutschen Abwasserbehandlungsanlagen behandelten Phosphors bei einer unrealistischen „Nullemission“ von Phosphaten in den Vorfluter könnten nur ca. 164.000 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ca. 15 %) des Bedarfes in der Landwirtschaft bzw. 41 % des aktuellen Bedarfes an Mineraldünger gedeckt werden. Bei Umsetzung der guten fachlichen Praxis bei der Düngung liegt der notwendige P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Aufbringungsbedarf (flächenspezifisch werden im Mittel 50 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/(ha\*a) empfohlen) bei rechnerisch 833.000 Tonnen/a (UBA, 2001). Somit wäre der Mineraldüngerbedarf mit Phosphaten bei einer Gesamtbilanz in Deutschland um ca. 317.000 t P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/a theoretisch allein durch eine angemessene Düngung der landwirtschaftlich genutzten Flächen der Phosphateinsatz deutlich vermindert. Anzumerken ist aber, dass die Situati-

on in Deutschland durch eine große regionale Disproportionierung gekennzeichnet ist (Frede, 2003).

## 4. Phosphor im aquatischen Milieu

### 4.1 Allgemeines

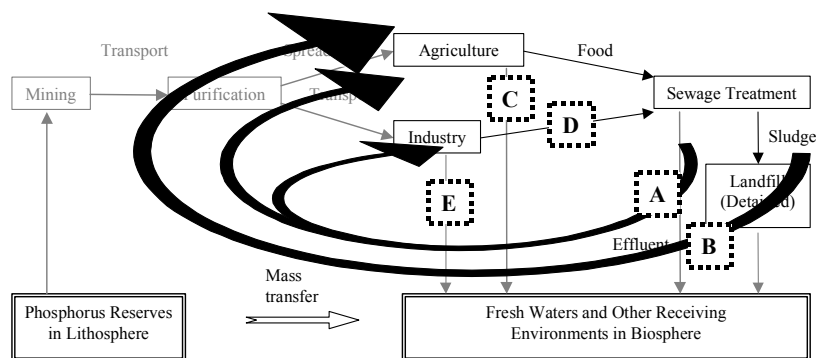
Dem Phosphor kommt im ökologischen, aquatischen System eine besondere Rolle zu. Einerseits ist Phosphor als Nährstoff unabdingbar für das Wachstum von Lebewesen und Pflanzen, so sind zahlreiche organische Phosphorverbindungen an der Steuerung des Bau- und Energiestoffwechsels beteiligt. Andererseits hat die dem Gewässer zugeführte Phosphorfracht einen erheblichen Einfluß auf die Eutrophierung von stehenden und fließenden Gewässern. In den meisten Gewässern übernimmt der Phosphor dabei zeitweilig die Rolle des Minimumfaktors. Eine Begrenzung des Phosphoreintrages ist unbedingt notwendig, um das tolerable Algenwachstum in den Gewässern nicht zu überschreiten. Da pro Gramm zugeführtem Phosphor circa 100 g organische Substanz entstehen kann, welche wiederum etwa 150 g Sauerstoff zum Abbau benötigt, wird die ökologische Relevanz des Phosphors für den Gewässerschutz deutlich. Eine übermäßige Algenbildung führt auch zu Einschränkungen bzw. Erschwernissen bei der Nutzung der Gewässer bezüglich der Trinkwassergewinnung, der Fischerei, des Wassersportes und zu Erholungszwecken. Zusätzlich können einige Phosphatverbindungen direkt die Verfahrensprozesse der Trinkwasseraufbereitung empfindlich stören (Hamm, 1991). Aus Sicht der Gewässerökologie haben deshalb die relativ niedrigen, einzuhaltenden Konzentrationswerte im Ablauf von Kläranlagen bei Einleitung in sensible Gewässer durchaus ihre Bedeutung. Insbesondere bei einem ungünstigen Mischungsverhältnis von Abwasser zu Flusswasser ist die Schwelle zum Beginn von Eutrophierungserscheinungen im Gewässer rasch überschritten.

Seit Mitte der 80er Jahre wurde in mehreren Studien die Herkunft und der Verbleib der Phosphorverbindungen im Gewässer detailliert untersucht (Anonym, 1978; Hamm, 1991; Morse et al., 1993; Nolte u. Werner, 1991). Tabelle 1 zeigt für Deutschland die aktuellste Abschätzung unterschiedlicher Eintragswege des Nährstoffes Phosphor aus diffusen und punktförmigen Quellen in die Oberflächengewässer für die Zeiträume 1983-87 und 1993-97.

**Tabelle 1: Abschätzung der Phosphoreinträge nach Eintragspfaden für die Zeiträume 1983-87 und 1993-97 (Behrendt et. al., 1999)**

Eintragspfad	1983 - 1987		1993 - 1997	
	t P/a	%	t P/a	%
Grundwasser	6.580	7,0	5.740	15,4
Drainagen	3.510	3,8	3.260	8,8
Erosion	7.490	8,0	8.100	21,7
Abschwemmung	2.520	2,7	3.290	8,8
Athmosphärische Disposition	330	0,3	230	0,6
Urbane Flächen	9.190	9,8	4.020	10,8
Diffuse Quellen	29.260	31,7	26.640	66,2
<b>Kommunale KA</b>	<b>56.850</b>	<b>60,8</b>	<b>11.350</b>	<b>30,5</b>
Industrielle Direkteinleiter	7.070	7,6	1.250	3,4
<b>Summe Punktquellen</b>	<b>63.920</b>	<b>68,3</b>	<b>12.610</b>	<b>33,8</b>
<b>Summe aller Einleitungen</b>	<b>93.540</b>	<b>100</b>	<b>37.250</b>	<b>100</b>

Es ist deutlich zu sehen, dass durch die Einführung der gezielte Phosphatelimination auf Kläranlagen und die Verminderung des Phosphatgehaltes in Wasch- und Reinigungsmitteln der Eintrag aus den punktförmigen Quellen in den letzten 15 Jahren sehr deutlich verringert werden konnte.



**Bild 5: Schematische Darstellung des Phosphor-Zyklus mit Darstellung der Optionen des P-Recyclings aus Abwasser und Schlammströmen (aus Duley)**

Der Anteil der Phosphatfracht aus besiedelten Flächen (46,6 %) setzt sich dabei aus den punktförmigen Quellen (12.610 t/a) und dem Abfluss aus urbanen Flächen (4.020 t/a) zusammen. Letzterer umfasst die Einleitungen in die Gewässer aus der Trennkanalisation, aus Regenüberläufen der Mischkanalisation sowie aus Bereichen ohne Kanalisations- bzw. Kläranlagenanschluss. Der Anteil der Phosphorbelastung aus Kleinkläranlagen mit Direkteinleitung in ein Oberflächengewässer wird nach (*Hackeschmidt, 2000*) zu ca. 1.140 t/a angesetzt. Eine weitere, signifikante Verminderung ist hier nur bei konsequenter Fortführung der ergriffenen Maßnahmen – insbesondere bei kleineren Anlagen im ländlichen Raum sowie den Einrichtungen der Mischwasserkanalisation – möglich.

Anzumerken ist, dass aber ohne weitergehende Maßnahmen am Gewässer im Bereich der Landwirtschaft (Abschwemmung, Erosion und Grundwasser) eine deutliche Verminderung des Gesamteintrages von Phosphorfrachten in die Gewässer zukünftig nicht erreichbar sein wird (vgl. Bild 7). Die Entwicklung der letzten 15 Jahre, die hier keine wesentliche Verbesserung der Situation erkennen, gibt allerdings wenig Anlaß zur Hoffnung (*Baumann, 2003*).

## 4.2 Phosphorverbindungen im Abwasser

Phosphor tritt infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit in der Natur nie elementar, sondern nur als Bestandteil organischer wie anorganischer Verbindungen auf. Der überwiegende Anteil der Phosphatverbindungen im Abwasser stammt mit ca. 70 % aus den menschlichen Ausscheidungen. Davon werden 50 – 65 % mit dem Urin und 35-50 % mit dem Kot ausgeschieden. Der zweithöchste Anteil ist den Küchenabfällen bzw. Nahrungsmittelresten (ca. 13 %) zuzuordnen, der Anteil aus Wasch- und Reinigungsmittel ist im Laufe der 90er Jahre weiter zurückgegangen und liegt heute in einer Größenordnung von 10-15 % (vgl. *Baumann, 2003* und *Raach, 1999*). Eine zukünftige, wesentliche weitere Reduzierung der Frachten ist vorerst nicht zu erwarten, da das Vermeidungspotential (Wasch- und Reinigungsmittel) in Deutschland weitgehend ausgeschöpft ist. Änderungen der Lebensgewohnheiten mit einer Umstellung der Ernährung auf phosphatarmer Nahrungsmittel, mit denen der tägliche Phosphorbedarf von 0,75 g P in gebundener Form gerade gedeckt werden kann (*Koppe, 1999*) und keinerlei Entsorgung von Küchenabfällen über die Kanalisation, dürften nicht durchsetzbar sein. Eine Übersicht über den Phosphatgehalt in Nahrungsmitteln ist beispielsweise (*Koppe,*

den Phosphatgehalt in Nahrungsmitteln ist beispielsweise (*Koppe, 1999*) zu entnehmen.

Der Einfluss industrieller Indirekteinleitungen ist lokal sehr unterschiedlich. Erhöhte Phosphorfrachten sind bei Einleitungen aus der Nahrungsmittelindustrie, der Phosphatdüngerproduktion, sowie bei der (End-)Metallbearbeitung festzustellen. Nicht vernachlässigbar sind auch Schmutz- und Oberflächenwässer von landwirtschaftlichen Betrieben mit phosphorhaltigen Anteilen aus Dungstoffen und Exkrementen der Massentierhaltung.

Insgesamt ist es durch die Maßnahmen zur Verminderung von Phosphatverbindungen in den Waschmitteln gelungen, die tägliche Phosphorbelastung im häuslichen Abwasser von 4,9 g/(E\*d) im Jahr 1975 (*Hamm, 1989*) auf ca. 2,0 (*Koppe et al., 1999*) bzw. 1,8 g/(E\*d) (*ATV, 2000*) zu vermindern. Der letztgenannte Wert scheint jedoch recht niedrig. Im Einzelfall sind zu den genannten spezifischen Einwohnerwerten noch zusätzliche Phosphorfrachten aus industriellen Einleitungen zu addieren. Durch das jetzt erreichte, niedrige Grundniveau des Phosphorgehaltes in Abwässern ist die Durchführung einer gezielten Phosphatelimination auf Kläranlagen in Deutschland einfacher, ökonomischer und ökologisch wirksamer als früher möglich.

### **4.3 Phosphoreinsatz bei der Wasserversorgung**

Der Anteil des Phosphors im Zufluss von Abwasserreinigungsanlagen durch Einsatz von Phosphor bei der Trinkwassergewinnung bzw. Aufbereitung wird mit 0,9 % recht gering angesetzt (*Raach, 1999*).

Auf die Bedeutung der Phosphatelimination in Trinkwasseraufbereitungsanlagen wird nochmals in Abschnitt 5.3 eingegangen.

## 5. Phosphorelimination in Baden-Württemberg

### 5.1 Kommunale Kläranlagen

#### 5.1.1 Allgemeines

Eine gute Übersicht bezüglich der Phosphatelimination auf kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg ist dem Nachbarschaftsbuch (ATV, 2003b) der ATV-DVWK-Landesgruppe Baden-Württemberg zu entnehmen. Alle weiteren Ausführungen zur Phosphatelimination in kommunalen Kläranlagen von Baden-Württemberg basieren auf diesem dort erstellten Zahlenmaterial.

#### 5.1.2 Phosphorbelastung und Phosphorelimination

Die tatsächliche Belastung der Kläranlagen mit Phosphorverbindungen ist recht schwer zu ermitteln, da eine flächendeckende, abgesicherte statistische Erfassung bislang nicht durchgeführt wurde. Eine Abschätzung ist erstmalig aber über die Erhebungen im Zuge des Leistungsvergleiches 2002 der ATV-DVWK-Landesgruppe Baden-Württemberg möglich (s.o.). Die dabei erhobenen Daten wurden auf Plausibilität kontrolliert und im Einzelfall verändert (vor allem verschobene Kommastellen und Vertauschung von Zu- und Ablaufkonzentrationen). Grundlage der Berechnungen bildete die gemeldete, mittlere Jahreskonzentration bezüglich  $P_{ges}$  im Zu- und Ablauf der Kläranlagen, diese Werte wurden dann mit der jeweiligen Jahresabwassermenge multipliziert. Obwohl diese Vorgehensweise wegen der fehlenden Frachtgewichtung statistisch nicht korrekt ist, ergibt die durchgeführte Abschätzung bei vorausgesetzter Repräsentativität der Probenahme aber die richtige Größenordnung.

Daraus ergibt sich, dass

- ➔ im Jahr 2002 den kommunalen Kläranlagen des Landes Baden-Württemberg ca. **11.328.900 kg P/a** zugeführt wurden, davon wurden ca. **9.859.530 kg P/a**

eliminiert, der Vorfluter noch mit **1.469.370 kg P/a** belastet. Die Gesamtelimination an Phosphorverbindungen aus kommunalem Abwasser betrug ca. **87 %**. Die Angaben decken sich im wesentlichen mit *UVM, 2003*, die auf Basis des gleichen Zahlenmaterials erstellt wurden (Zulauf: 10.839.770 kgP/a, Ab-  
lauf: 1.453.795 kg P/a,  $P^{eli} = 9.385.975 \text{ kgP/a}$  nach *UVM, 2003*).

- ➔ Bei Ansatz von ca. 310.000 t/a anfallendem Klärschlamm (TR) errechnet sich daraus ein mittlerer Phosphorgehalt von **3,2 %** in den Klärschlämmen (recht hoch, entspricht ca. 7,2 %  $P_2O_5$ )

Die bisher übliche Vorgehensweise, der Ermittlung der Phosphorbelastung bzw. der entnommenen Phosphorfracht als Abschätzung

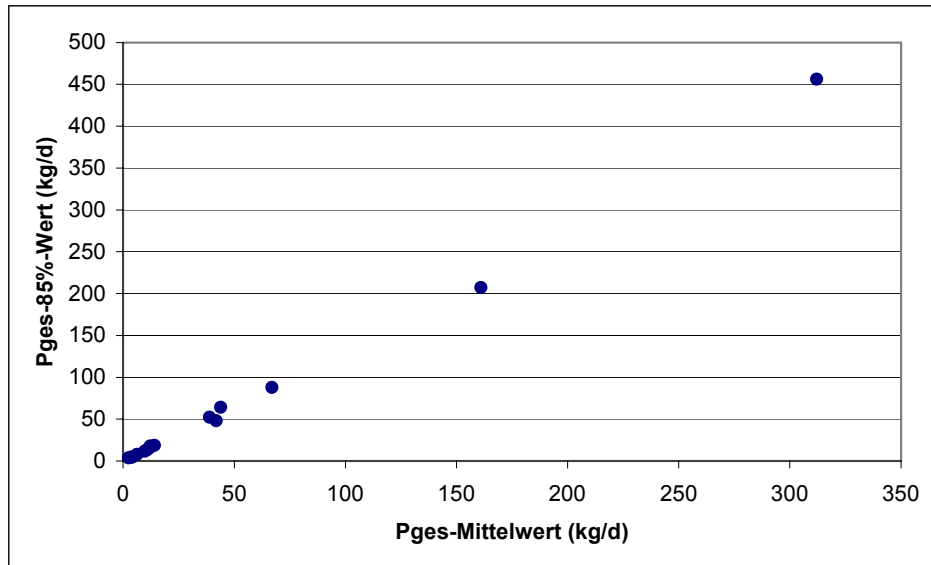
- ➔ über die Anschlussgröße, der tatsächlichen Auslastung und Ansatz einwohnerspezifischer Belastungswerte (1,8 – 2,0 g/(E\*d)) und ggf. einem separaten Zuschlag für den Anteil aus Industriebetrieben im Bemessungsfall<sup>1</sup>
- ➔ über die im Leistungsvergleich ermittelte P-Elimination und den Schlammfall bei Ansatz repräsentativer Werte für den P-Gehalt im Schlamm<sup>2</sup>

ergibt aber geringere Werte.

---

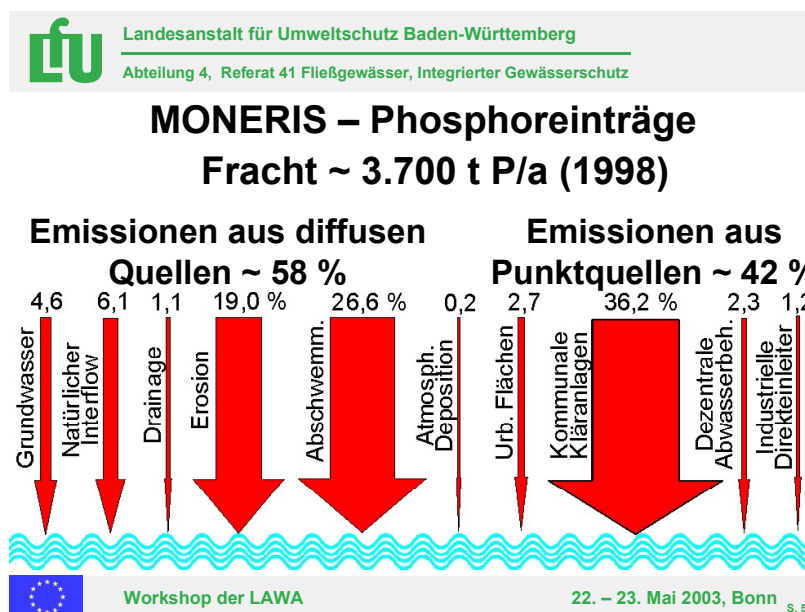
1  $10.680.000 \text{ EW} * 2,0 \text{ g/(E*d)} = 7.796 \text{ t/a} * 0,77$  (Mittelwert/Bemessungswert gemäß Bild 4) = 6.002 t/a. Dazu kommt ein nicht direkt erfassbarer Industrie und Gewerbeanteil von ca. 50 % (geschätzt, 3.000 t/a). In der Summe ergeben sich dann ca. **9.000 t/a**.

2 Bei Ansatz von 310.000 t TR/a und einem P-Gehalt von im Mittel **2,6 %** (= **5,9 %  $P_2O_5$**  geschätzt) ergeben sich **8.060 t/TR a**.



**Bild 6:** Verhältnis von Mittelwert zu 85%-Wert bei der Phosphorfracht im Rohzulauf von Kläranlagen in Baden-Württemberg (Zeitraum 2001- 2003), eigene Auswertungen

In der MONERIS – Studie aus dem Jahre 1998 wurde der P-Eintrag aus kommunalen Kläranlagen in die Vorfluter von Baden-Württemberg (LfU, 2003) zu 36,2 % von des gesamten Phosphoreintrages von 3.700 t P/a (1.339 t/a) angesetzt, der tatsächliche P-Eintrag aufgrund der P-Bilanz (s.o.) mit 1.469 t/a (s.o) läge um ca. 10 % höher.



**Bild 7:** Phosphoreinträge in Baden-Württemberg nach der MONERIS-Studie (LfU, 2003)



Insgesamt ist festzustellen, dass die im Zuge des ATV-DVWK-Leistungsvergleiches erhobenen Werte im Zulauf der Anlage mit über 11.329 P t/a für (etwas) zu hoch gehalten werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass in vielen Fällen die P-Konzentration gerade bei den kleineren Anlagen vor allem an Trockenwettertagen bestimmt wird und daraus bei Nichtberücksichtigung einer repräsentativen Probenahme bzw. einer Frachtgewichtung zu hohe P-Frachtberechnungen resultieren. Die Ablaufracht scheint infolge der häufigeren Probenahme insgesamt plausibler (1.469 t/a) und stimmt auch recht gut mit den Ergebnissen der MONERIS-Studie (1.339 t/a) gut über ein.

Die in den Kläranlagen entnommene P-Fracht schwankt je nach Betrachtungsweise zwischen 8.060 t/a und 9.869 t P/a, ein höherer Wert als 8.680 t P/a (2,8 % P im Schlamm = 6,4 %  $P_2O_5$ ) im Jahresmittel wird für keinesfalls realistisch gehalten. Für weitere Betrachtungen werden **8.400 t/a P** als Entnahme über die kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg angesetzt (entspricht bei einer P-Elimination von 87 % ca. 9.650 t P/a im Zulauf). Es ist davon auszugehen, dass mit einer Verbesserung der Erfassung im Zuge der Eigenkontrolle von Kläranlagen die Datenbasis zukünftig noch besser wird, so dass die Zahlen zur Phosphorbelastung und Phosphorelimination dann weiter verifiziert werden können.

**Tabelle 2: Daten gemäß dem Leistungsvergleich 2002 (ATV, 2003b)**

	<b>P<sub>ges,zu</sub></b>	<b>P<sub>ges,ab</sub></b>	<b>P<sub>ges,zu</sub></b>	<b>P<sub>ges,ab</sub></b>	<b>P<sub>eli</sub></b>	<b>EW</b>	<b>P<sub>eli</sub></b>
	mg/l	mg/l	kg/d	kg/d	kg/d		%
<b>Anlagen mit Phosphatelimination in Baden-Württemberg</b>							
Mittelwert	5,90	0,7	23.020 <sup>5</sup> <b>26.488<sup>6</sup></b>	2.342 <sup>5</sup> <b>2.695<sup>6</sup></b>	20.678	44.750	-
Maximum	37,0	6,0	819.671	31.526	788.145	1.200.000	-
Minimum	1,10	0,1	32	5	27	80	-
Anzahl	422	424	420	420	420	427	-
Summe	-	-	<b>9.668.241</b>	<b>983.683</b>	<b>8.684.558</b>	19.108.053 <sup>1</sup>	<b>89,83</b>
kg/a						<b>18.737.653<sup>2</sup></b>	
g/(E*d) <sup>7</sup>	-	-	<b>1,41</b>	<b>0,14</b>	-	-	-
<b>Alle Anlagen in Baden-Württemberg</b>							
Mittelwert	5,90	1,7	10.650 <sup>5</sup> <b>30.666<sup>6</sup></b>	1.382 <sup>5</sup> <b>3.978<sup>6</sup></b>	9.268	20.018	-
Maximum	37,0	14,6	819.671	31.526	788.145	1.200.000	-
Minimum	0,9	0,1	3,2	1,4	27	25	-
Anzahl	1064	1106	1051	1051	1051	1117	-
Summe	-	-	<b>11.192.940</b>	<b>1.452.097</b>	<b>9.741.531</b>	22.360.063 <sup>3</sup>	<b>87,03</b>
kg/a						<b>21.419.059<sup>4</sup></b>	
g/(E*d) <sup>7</sup>	-	-	<b>1,43</b>	<b>0,19</b>	-	-	-

- 1 alle Anlagen, n = 424
- 2 Anlagen mit allen Werten, n = 420
- 3 alle Anlagen, n = 1.117
- 4 Anlagen mit allen Werten, n = 1.051 (95,8 % der Gesamt-Ausbaugröße incl. Industrieanlagen mit Direkteinleitung 675.660 EW, ohne diese **98,8 %**)
- 5 Mittelwert bezogen auf die Anlagenanzahl
- 6 Mittelwert bezogen auf Baden-Württemberg (Jahressumme/365 d)
- 7 bezogen auf die Ausbaugröße (!)

### 5.1.3 Klärschlammzusammensetzung

Die Klärschlammzusammensetzung – insbesondere unter dem Gesichtspunkt des Phosphorreyclings - ist abhängig von der Abwasserzusammensetzung im Einzugsgebiet der jeweiligen Kläranlage, dem Reinigungsverfahren sowie dem Verfahren der Schlammbehandlung. In der Tabelle 3 sind Kenndaten einige unterschiedlicher Schlämme und Aschen aus Baden-Württemberg zusammengestellt.

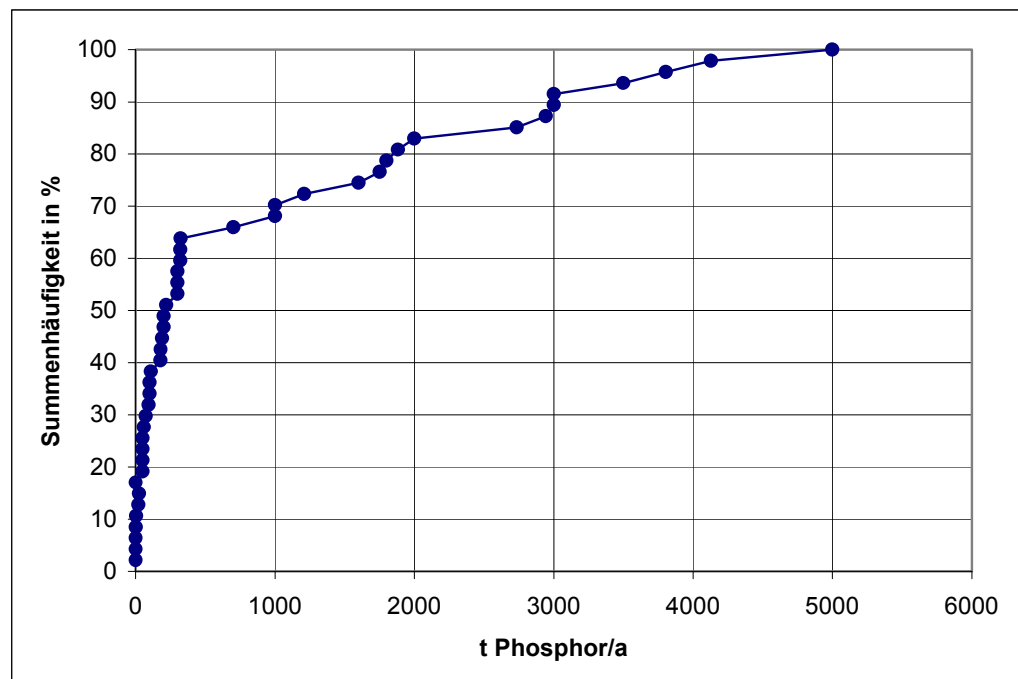
**Tabelle 3: Klärschlammzusammensetzung ausgewählter Schlammmarten**

	[ ]	Misch- schlämme mit/ohne Si- multanfällung 1)	Nachfällschlämme		Monoverbrennung	
			Kalkhydrat Aistaig (Versuchs- anlage, <i>Baumann</i> , 1994)	Eisen Radolfzell (2003)	Asche Karlsruhe	Asche Stuttgart- Mühlhausen
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	%	<b>3,3 – 6,4</b> <b>4,9 – 6,6</b> <b>4,2 – 7,6</b>	<b>1,4 – 3,6</b>	<b>11,7</b>	<b>33</b>	<b>18,3</b>
CaO	%	3,7 – 5,5 4,4 – 6,1 4,4 – 8,1	46 – 51	6,9	13	16,7
MgO	%	-	2,5 – 7,5	-	1,7	3,7
Cu	mg/kg	389 – 516 254 – 312 410 – 552	20 – 25	88	770	832
Zn	mg/kg	665 – 777 945 – 1290 776 – 1200	132 – 247	570	3.200	2.820
Pb	mg/kg	55 – 111 30 – 58 66 – 105	3 – 7	59	196	178
Cr	mg/kg	34 – 52 47 – 74 37 – 57	7 – 23	190	89	173
Ni	mg/kg	18 – 30 22 – 49 24 – 41	6 – 22	22	75	78
Cd	mg/kg	0,85 – 1,1 0,23 – 1,7 1,4 – 1,6	0,2	< 0,3	4,0	4,8
Hg	mg/kg	0,7 – 1,6 0,54 – 0,86 0,8 – 1,36	-	0,2	0,25	< 0,1
Al	mg/kg		-	2.200	43	
As	mg/kg		-	-	23,7	-
Fe	mg/kg			29.900	145	
K	mg/kg		-	-	8,4	

1) eigene Auswertungen

## 5.2 Industriekläranlagen

Im Gegensatz zu den kommunalen Kläranlagen sind die Daten für industrielle Kläranlagen in Baden-Württemberg nicht öffentlich dokumentiert. In der MONERIS-Studie der LfU-Baden-Württemberg wurde der Phosphoreintrag aus industriellen Direkteinleitern in die Vorfluter zu 1,2 % von 3.700 t/a = **44,4 t/a** angegeben (LfU, 2003). Grundlage dieser Auswertungen bildete eine Erhebung aus dem Jahre 2001 über die vier Regierungspräsidien des Landes. Hier wurden insgesamt 46 Direkteinleiter aufgelistet, eine Summenhäufigkeitsverteilung der emittierten Phosphorfrachten ist dem Bild 8 zu entnehmen. Damit ist der Anteil aus industriellen Direkteinleitungen bezüglich der Phosphorverbindungen in die Vorfluter im Vergleich zu den kommunalen Kläranlagen recht gering. Über die Phosphorentnahme hin diesen Anlagen kann damit grundsätzlich nur wenig ausgesagt werden, allerdings sind hier wesentliche Phosphorfrachten im Klärschlamm infolge der Branchenstruktur nicht zu erwarten. Allein 56 % (ca. 25,4 t/a) der industriellen P-Direkteinleiter sind der Papier- und Kartonindustrie zuzuordnen, hier wird üblicherweise sogar Phosphat in Form von Phosphorsäure zur Aufrechterhaltung der biologischen Abwasserreinigung in das Abwasser dosiert, die anfallenden Klärschlämme dann verbrannt.



**Bild 8:** Phosphorfrachten aus industriellen Direkteinleitern in Baden-Württemberg (LfU, 2003b)

### 5.3 Plausibilitätsbetrachtung für Deutschland

In Deutschland waren 1998 ca. 74,2 Millionen Einwohner an Abwasserbehandlungsanlagen angeschlossen, Abschätzungen ergeben hier unter Berücksichtigung der Einleitungen aus Industrie und Gewerbe ca. 60.000 t P/a bzw. 72.100 t P/a (*Jardin 2003; ATV, 2003*). Geht man davon aus, dass Baden-Württemberg rund 14 % der Einwohner von Deutschland aufweist, ergibt sich dann hieraus eine geschätzte Belastung im Zulauf aller Kläranlagen Baden-Württembergs von **ca. 10.000 kg P/a**, was recht gut mit den in Abschnitt 5.2 angestellten Betrachtungen übereinstimmt.

## **6. Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser**

### **6.1 Allgemeines**

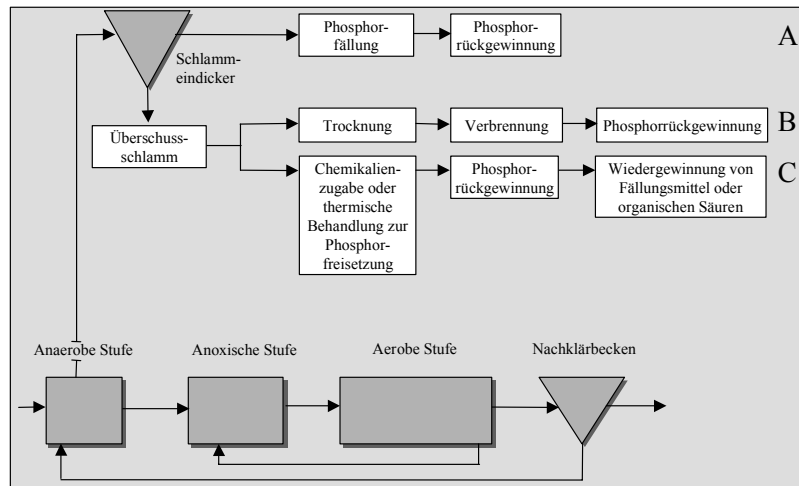
Da die industriell verwertbaren Phosphatreserven wie beschrieben begrenzt sind und deren Einsatz als Dünger in der Landwirtschaft, der intensivierten Tierhaltung und der Pharmazieindustrie als unabdingbar gelten, wird der Rückgewinnung von Phosphaten aus der Abwasserreinigung immer wieder Beachtung geschenkt. Entsprechende Untersuchungen und Studien werden u.a. von dem „Centre Europeen d'Etudes des Polyphosphates“ (CEEP) der Phosphatindustrie gefördert wie zusammengestellt und sind auch dort erhältlich (CEEP, 2003).

Im nachfolgenden Text werden die möglichen und teilweise schon eingesetzten Verfahrenstechniken zum gezielten Phosphorrecycling aus Abwasser beschrieben. Da die Thematik für den Abwasserbereich relativ neu ist, findet sich zudem ein ausführliches Literaturverzeichnis am Ende der Studie.

### **6.2 Einteilung der Verfahren zum P-Recycling**

Die Möglichkeiten eines gezielten Phosphorrecyclings aus Abwasser bzw. Klärschlämmen sind weitgehend unerforscht und im Zuge der Problematik der direkten landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung auch in Deutschland erneut in das Blickfeld gerückt. Die Forderungen des Umweltbundesamtes, dem Recycling der Phosphate aus Abwasser größten Augenmerk zu widmen (Hahn, 2001), hat auch die Gründung der ATV-DVWK Arbeitsgruppe AK 1.1 „Phosphorrecycling“ mit induziert, zwischenzeitlich ist auch ein entsprechender Arbeitsbericht in der Korrespondenz Abwasser erschienen (ATV, 2003).

Grundsätzlich ist dabei zu unterscheiden, ob die Aufarbeitung des Phosphates direkt aus dem Prozess der Abwasserbehandlung oder aus dem stabilisierten Klärschlamm selbst erfolgen soll.



**Bild 9: Mögliche Prozesskonzeptionen zur Phosphatrückgewinnung**  
(nach *Hultmann et al., 2001*; verändert, aus *Baumann, 2003*)

Der anfallende Klärschlamm bzw. das zu behandelnde Abwasser sollte für eine wirtschaftliche Aufbereitung und Wiedergewinnung möglichst hohe Phosphatgehalte aufweisen, dazu ist allerdings oft eine Phosphatentnahme unabhängig von der mech.-biologischen Reinigungsstufe notwendig (Nachfällung oder Phosphatelimination im Nebenstrom). Von Vorteil ist dabei immer eine hohe Phosphorkonzentration im Abwasser, interessant sind hier deshalb zur Zeit weniger kommunale Abwässer, sondern phosphatreiche Abwässer aus Industrie und Gewerbe (insbesondere Abwässer aus der Tierhaltung). Die angestrebte industrielle Verwertung wird hierbei vor allem der Ersatz von phosphorhaltigem (Roh-)Material bei der Phosphorindustrie oder – sofern möglich - direkt in der Landwirtschaft sein.

Aus den obengenannten Gesichtspunkten heraus beschäftigen sich ein Großteil der Verfahren zur gezielten Phosphorrückgewinnung aus Abwasserströmen mit phosphatreichen Prozesswässern, die insbesondere bei der gezielten, biologischen Phosphatelimination durch P-Rücklösung im Nebenstrom bei Phostripverfahren o.ä. oder bei der anaeroben Schlammbehandlung entstehen können. Zum Einsatz kommen hier vorzugsweise Kristallisationsverfahren, die als Endprodukte Calciumphosphate in unterschiedlichen Bindungsformen oder Magnesiumammoniumphosphat (bzw. MAP) erzeugen. Adsorbierte Phosphate sind dann ggf. mit Natronlauge wieder freizusetzen.

Alternativ dazu ist die gezielte Phosphorrücklösung mit anschließender Fällung aus den anfallenden Schlämmen im Zuge der Schlammbehandlung zu sehen. Ziel ist hier ebenfalls, ein hochwertiges phosphorhaltiges Endprodukt zu erzeugen.

### **6.3 Abtrennung phosphorhaltiger Ströme im Vorfeld der kommunalen Abwasserreinigung**

Die Abtrennung von phosphorhaltigen Abwasserströmen bereits im Vorfeld der kommunalen Abwasserreinigung wird nur im Einzelfall bei bestimmten Industriezweigen erfolgen.

Die Trennung von Abwässern im kommunalen Bereich (Grauwasser und Schwarzwasser) scheint bezüglich des weitgehenden Phosphorrecyclings durchaus zielführend, da Phosphate sowohl in Fäkalien als auch dem Urin enthalten sind. Das bestehende Ableitungssystem ist auf eine getrennte Abführung aber nicht ausgelegt. Obwohl eine getrennte Erfassung der Teilströme von Urin und Fäkalien bereits heute einfach möglich, wird hier ein sinnvolles P-Recycling erst einer bei flächendeckenden Abkehr von der Schwemmkanalisation und Aufnahme eines anderen Sammelsystems der Ausscheidungen möglich werden. Das Potenzial ist hier dann aber infolge der konzentrierten Teilströme recht hoch zu bewerten.

## **6.4 Phosphorentnahme im Hauptstrom**

### **6.4.1 Allgemeines**

Eine gezielte Rückgewinnung von Phosphor – mit Ausnahme der direkten landwirtschaftlichen Verwertung des anfallenden Klärschlammes – bei den sogenannten Hauptstromverfahren bedingt in der Regel eine mehrstufige Abwasserbehandlung, bei der die Verfahrenstechnik der biologischen von der chemischen Abwasserreinigung getrennt wird. Ziel ist hier, die Abtrennung des Phosphates möglichst separat und mit einem hohen Wirkungsgrad durchzuführen. Die Phosphatelimination ist dann oft als letzte Reinigungsstufe vor der Einleitung des Abwassers in den Vorfluter angeordnet. Bezüglich des Phosphorrecyclings macht dieses Vorgehen aber nur Sinn, wenn die anfallenden Schlämme (Mischung von Primär- und Sekundärschlamm sowie der Tertiärschlamm) unterschiedlich weiterbehandelt werden. Die dazu in Frage kommenden Verfahrenstechniken zur P-Rückgewinnung



bei der Nachfällung im Hauptstrom sind nachfolgend beschrieben. Der Phosphatanteil, welcher in der Vorklärung entnommen (ca. 10 %) oder zum Aufbau der Biomasse bei der biologischen Abwasserreinigung benötigt wird (20 - 30 % des Phosphors im Zulauf), ist einem P-Recycling hier jedoch nicht zugänglich. Eine Rückgewinnung von Phosphor bei den Verfahren der Vor- oder Simultanfällung bzw. der biologischen Phosphatelimination ist zur Zeit nur bei der Rückgewinnung aus dem Schlamm, z.B. im Phostripverfahren oder aus der Asche von Mono-verbrennungsanlagen sinnvoll.

#### 6.4.2 Nachfällung mit Kalkhydrat

Bei der Nachfällung mit Kalkhydrat wird der pH-Wert des Abwassers durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bis auf einen pH-Wert um 12 angehoben. Dabei sind  $P_{\text{ges}}$ -Ablaufwerte von  $< 0,8 \text{ mg/l}$  sicher einhaltbar. Zum Schutz des Vorfluters ist allerdings anschließend eine Neutralisation erforderlich. Aus betrieblichen und wirtschaftlichen Gründen sollte dazu dann  $\text{CO}_2$ -haltiges Rauchgas eingesetzt werden.

Die Nachfällung mit Kalkhydrat wurde in der Vergangenheit mehrfach in verschiedenen Verfahrenskombinationen untersucht (Mischkaskaden und Schlammabtrennung mit Sedimentationsbecken (vgl. Bild 10), Lamellenseparatoren, Einsatz von magnetischem Trägermaterial etc.), eine ausführliche Übersicht ist der Literatur zu entnehmen (*Baumann, 1994*). Positive Nebeneffekte der Phosphatfällung nach dem Prinzip des High-lime-Prozesses (pH-Wert  $> 10,5$ ) im Abwasserstrom sind die verbesserte CSB-Elimination, eine weitgehende Entfärbung und Hygienisierung des Abwassers (pH  $> 12$ ) sowie eine Verringerung der Schwermetallkonzentrationen. Der Schlammanfall ist abhängig vom gewählten Wirkungsgrad der Phosphatelimination und der Säurekapazität des Abwassers und lässt sich mit  $1,35 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  über die dosierte Kalkhydratmenge abzuschätzen, bei pH  $\sim 12$  fallen dann zwischen  $250$  und  $680 \text{ g TS/m}^3$  Abwasser an. Infolge des hohen Anteils an Calciumcarbonat ist der Schlammanfall deutlich höher als bei allen anderen Verfahren zur gezielten Phosphatelimination.

Die Entwässerung des Schlammes ist einfach. Ohne Zusatz von Hilfsmitteln werden mit der statischen Entwässerung ca. 30 % TR, mit Zentrifugen 45 % TR und mit Kammerfilterpressen ca. 55 % TR erreicht: Eine anschließende Trocknung ist

problemlos möglich (*Peschen, 1993*). Obwohl in der Vergangenheit Versuche zur Rückgewinnung von Calcium, Phosphor und Magnesium durchgeführt wurden, ist eine Verwertung des Kalkschlammes ökonomisch nur landwirtschaftlich möglich. Entscheidend ist dabei der hohe Calciumcarbonatanteil zur Erhaltungskalkung des Bodens, der Phosphatanteil ist als Nährstoff hier lediglich ein Nebenprodukt (P-Anteil ca. 0,6 – 1,6 %). Eine Übersicht der Schlammzusammensetzung aus einer Nachfällungsanlage mit Kalkhydrat ist der Tabelle 3 zu entnehmen, die vergleichsweise geringen Metallgehalte sind auf die „Verdünnung“ des Schlammes durch die entstehenden Calciumcarbonatverbindungen zurückzuführen.



**Bild 10: Versuchsanlage zur Nachfällung mit Kalkhydrat auf der Kläranlage Oberndorf-Aistaig (1992)**

Die Nachfällung mit Kalkhydrat konnte sich infolge der relativ hohen Betriebskosten (0,04 – 0,08 Euro/m<sup>3</sup> Abwasser) sowie der möglichen Betriebsprobleme bei Einsatz nicht ausgereifter Mess-, Misch- und Dosiertechnik weltweit nicht durchsetzen, in Deutschland ist nach Kenntnis des Autors keine Anlage mit dieser Verfahrenstechnik in Betrieb. Das aber grundsätzlich ein störungsfreier Betrieb möglich ist, zeigen die Anlagen zur Entcarbonatisierung bei der Wasseraufbereitung (*Werner, 1992*).

### 6.4.3 Nachfällung mit Metallsalzen

Anlagen zur gezielten Nachfällung mit separaten Misch- und Sedimentationsbecken unter Einsatz von Metallsalzen sind in Deutschland selten. Eine Anlage wird

bei Fällung mit Eisensalzen mit einer Ausbaugröße von > 50.000 EW in Radolfzell am Bodensee betrieben. Der anfallende Fällschlamm wird hier unter Umgehung der Faulungsanlage zusammen mit dem Faulschlamm entwässert und dann entsorgt. Da hier der biologische Schlammanteil überwiegt, ist ein Recycling zur Zeit nicht angedacht.



**Bild 11: Nachfällungsanlage auf der Kläranlage Radolfzell (links: Anlage mit Mischreaktor und Nachklärung im Hintergrund am oberen Bildrand, rechts: Ablauf der Mischbecken (Dreierkaskade))**

Die hier gewählte – aufgrund der Umnutzung von bereits bestehenden Reaktoren wirtschaftlich realisierte - Verfahrenstechnik hat sich weltweit ebenfalls nicht durchsetzen können, da einzuhaltende Ablaufwerte von 0,8 - 1,0 mg/l  $P_{ges}$  auch mit der Simultanfällung oft sicher eingehalten werden und Filtrationsanlagen bei geringem Schlammmanfall durch die sichere Feststoffabtrennung eine betriebssichere Einhaltung von  $P_{ges}$ -Werten < 0,5 mg/l zugeschrieben werden. Die Zusammensetzung des Nachfällschlammes ist der Tabelle 3 zu entnehmen, der Phosphatgehalt ist in etwa doppelt so hoch wie in vergleichbaren Schlämmen aus der biologischen Abwasserreinigung. Der Eisenanteil im Tertiärschlamm ist erwartungsgemäß mit fast 30 % recht hoch, die anderen Schwermetalle unterscheiden sich bezüglich der Konzentration nicht wesentlich von denen anderer Schlämme aus Anlagen mit kombinierter biologischer/chemischer Phosphatelimination.

Denkbar ist bei Nachfallschlämmen grundsätzlich auch die kombinierte Fällung von durch  $H_2S$  aufgelösten Eisenphosphatschlämmen mit Calcium und anschließender  $FeCl_3$ -Herstellung aus  $FeS$  (*Ripl, 1995*).

## 6.5 Nachfällung mit Natriumaluminaten

In *Buer, 2002* ist auf eine Versuchsreihe aus dem Jahre 1992 zur Nachfällung mit Natriumaluminat verwiesen (*Dorgeloh, 1992*). Darin wird dargestellt, dass eine Fällung der Phosphate erwartungsgemäß entsprechend den gesetzlichen Vorgaben möglich ist, eine Wirtschaftlichkeit wäre aber nur bei sehr großen Abnahmemengen des Fällproduktes möglich.

## 6.6 Phosphorentnahme im Nebenstrom

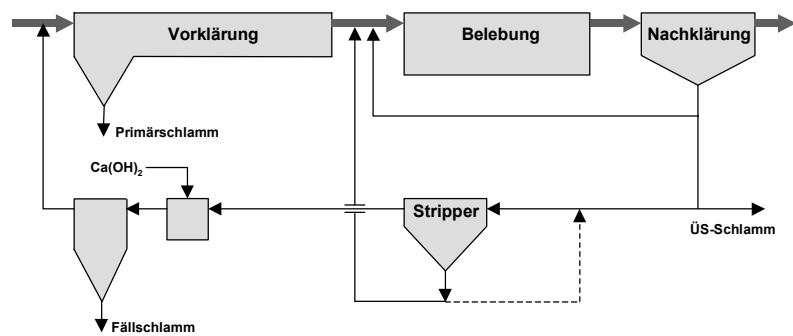
### 6.6.1 Phostrip-Verfahren

Die kombinierte chemische/biologische Phosphatelimination im Nebenstrom ist ein großtechnisch erprobtes Verfahren. Bei dem als **Phostrip-Verfahren** bezeichneten Prozess wird das Phosphat im Hauptstrom in den biologischen Überschussschlamm akkumuliert, die Entnahme des Phosphates aus dem System erfolgt jedoch zum überwiegenden Teil nach Rücklösung und chemischer Fällung im Nebenstrom.

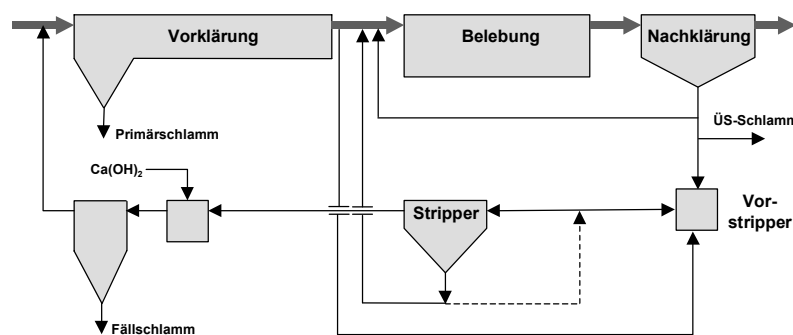
Beim sogenannten **Phostrip I**-Verfahren (Bild 12) wird ein Teilstrom des Rücklaufschlammes (5-25 % (- 45 %) der Zulaufwassermenge bei Trockenwetter) aus der Nachklärung in einen als "Stripper" bezeichneten Reaktor geführt. Bei einer Aufenthaltszeit von 5 bis 24 Stunden bzw. einer Schlammaufenthaltszeit von 10 h (EPA, 1987) kommt es unter anaeroben Verhältnissen zu einer Phosphatrücklösung, die zulässige Oberflächenbeschickung des Strippers wird nach (Kaschka, 2002) zu 200 – 350 kg TS/(m<sup>2</sup>\*d) angegeben. Der abgesetzte "phosphatarme" Schlamm wird dann in den Hauptstrom zurückgeführt, das "phosphathaltige" Überstandswasser anschließend ausgefällt. Im **Phostrip II**-Verfahren wird ein als Vorstripper bezeichneter Mischreaktor (Aufenthaltszeit 0,5 – 1,0 h) dem eigentlichen Stripper vorgeschaltet. Durch die Zuführung von vorgeklärtem Abwasser ist eine Denitrifikation des im Teilstrom des Rücklaufschlammes enthaltenen Nitrats möglich. Zusätzlich wird der Anteil von leicht abbaubarem Substrat im Stripper erhöht. Dadurch kann die Rücklösungsgeschwindigkeit im anaeroben Reaktor gesteigert werden. Zur Optimierung des Stripperbetriebes werden neben der statischen Eindickung auch Verfahren mit Schlammrückführung (Recycle-Methode) und Schlammauswaschung (Elutration-Methode) eingesetzt. Durch eine stripperinterne Schlammrückführung (recycle) von 100 - 300 % wird das zurückgelöste Phosphat aus der Wasserphase des Schlammes in den Klarwasserteil des Strippers zurückgepumpt, um eine "Auswaschung" des gelösten Phosphates zu erreichen.

Eine Auswaschung des Schlammes ist auch durch die Zuführung von Abwasser in die untere Stripperzone möglich. Diese Betriebsweise im Gegenstrom ist technisch aber nicht einfach zu realisieren.

Die Fällung des Stripperüberlaufes mit einer Phosphatkonzentration von 15 - 90 mg/l erfolgt beim klassischen Phostrip-Verfahren in der Regel mit Kalkhydrat. In einem Mischreaktor mit einer Aufenthaltszeit unterhalb von fünf Minuten wird die benötigte Kalkmenge in Abhängigkeit eines pH-Sollwertes (8,0 bis über 9,5) dosiert. Der Phosphatschlamm ist anschließend abzuschneiden, getrennt vom sonst anfallendem Primär- und Überschussschlamm zu behandeln und soweit als möglich als Wertstoff in der Landwirtschaft (direkt als Düngemittel) zu verwenden. Angaben zu den benötigten Kalkmengen bzw. zum Schlammfall sind in Anlehnung an Betriebsergebnisse zur Nachfällung mit Kalk (*Baumann, 1994*) abzuschätzen.



PHOSTRIP I - Verfahren



PHOSTRIP II - Verfahren

**Bild 12: Phostrip-Verfahren (Schema) (aus: Baumann, 2003)**

Aufgrund der guten Erfahrungen der Anlagen mit biologischer Phosphatelimination im Hauptstrom konnten sich die Nebenstromverfahren weltweit bisher nicht durchsetzen. Einer möglichen geringeren Leistungsfähigkeit konventioneller Verfahren zur biologischen P-Elimination, die durch eine höhere, geregelte Fällmittelzugabe mit Eisen- oder Aluminiumverbindungen egalisiert werden muss, stehen im Phostrip-Verfahren aber zusätzliche Investitionen für Rohrleitungen und Becken sowie für die Kalk- bzw. Metall(salz)dosierung gegenüber, die in der Regel das Phostripverfahren wirtschaftlich unattraktiv machen. Möglichen Problemen bei dem Prozess der biologische P-Elimination muss zudem auch hier durch eine Eisen- oder Aluminiumfällung im Hauptstrom entgegengewirkt werden.

In den USA wurden insgesamt 14 Anlagen nach diesem Verfahren betrieben, Betriebserfahrungen sind der Literatur zu entnehmen (Übersicht in: *Baumann, 2003*).

In Deutschland wurden vereinzelt auch Versuche mit dieser Verfahrenskombination vorgenommen, drei Großanlagen mit Reaktoren zur Nitrifikation/Denitrifikation wurden in **Darmstadt-Eberstadt** 1993 bzw. in **Darmstadt** 1997 sowie mit dem CISAH-Verfahren in **Husum** (1989) in Betrieb genommen. Die Phostrip-Anlagen in Darmstadt wurde im Jahr 2000 im Zuge des Ausbaus der Anlage aber wieder stillgelegt.

In Österreich sind nach (*Kaschka, 2002/2003*) in

- **Schalchen** (45.000 EW, RV Mattig-Hainbach, seit 1998),
- **Hofkirchen** (7.000 EW, RV Mittleres Trattnachtal (*Rothmaier, 2001*) und
- **Wallern** (65.000 EW)

entsprechende Kläranlagen in Betrieb, die Anlage in **Braunau** (38.500 EW) soll 2003 in Betrieb gehen. Mit Ausnahme der Kläranlage in Schalchen (zukünftig) wird aber kein Kalkhydrat, sondern Polyaluminiumchlorid bzw. Natriumaluminat als Fällmittel eingesetzt. Damit scheint eine direkte Verwertung der anfallenden Schlämme als Düngemittel in der Landwirtschaft äußerst fraglich. Anzumerken ist auch, dass bei einem Überschussschlammabzug aus dem Stripper (*Rothmaier, 2001*) zur besseren Schlammeindickung durch die bereits stattgefundenen P-Rücklösung im „biologischen Schlamm“ weniger Phosphat enthalten ist als bei vergleichbaren Anlagen und so die Konzentration des Phosphates im Fällschlamm dann ansteigen muss. Weiterhin ist das Strippervolumen bei dieser Betriebsweise

um ca. 50 % zu vergrößern (*Kaschka, 2002*). In einem Forschungsvorhaben (vgl. 9.) wird zur Zeit die Möglichkeit untersucht, den Stripperüberlauf mit der sogenannten „Aktivfiltration“ weiter zu behandeln und somit auf den Einsatz konventioneller Fällungsmittel (wie Kalkhydrat oder Metallverbindungen) zu verzichten, das Phosphat soll in einfach verwertbarer Form als Endprodukt anfallen. Bei der benannten „Aktivfiltration“ handelt es sich um ein am FZK in Karlsruhe entwickeltes Kristallisationsverfahren mit Calcit (*Kaschka, 2002/2003*, vgl. auch 6.6.2).

## 6.6.2 Kristallisationsverfahren

Das Prinzip der impfkristallinduzierten Phosphatabscheidung beruht darauf, dass Abläufe biologischer Kläranlagen in Bezug auf die meisten Calciumphosphatverbindungen stark übersättigt sind. Im kommunalen Abwasser zum Beispiel beträgt die Konzentration von Phosphat circa 6 - 10 mg/l P, der Calciumkonzentrationen von  $\geq 40$  mg/l Ca gegenüberstehen. Durch Zusatz von Impfkristallen wird versucht, das chemische Gleichgewicht zwischen Calcium und Phosphat einzustellen. Geht man davon aus, dass es gelingt, das Gleichgewicht mit dem thermodynamisch stabilsten und gleichzeitig besonders schwer löslichen Calciumphosphat, dem Hydroxylapatit, durch Zusatz von geeigneten Impfkristallen einzustellen, müsste das Phosphat bis auf eine Restkonzentration von 2  $\mu\text{g/l}$  P ausfallen. Als Endprodukt würde dann theoretisch reines Calciumphosphat entstehen. Diese Verfahrenstechnik ist unter dem Oberbegriff "Kristallisation" bekannt geworden, obwohl üblicherweise keine kristallinen Produkte entstehen (*Donnert, 1999*). Die bisher bekannten Anwendungen mit Sand, Klinker und Calcit als Impfkristalle setzen sowohl Wirbelschichtreaktoren als auch Festbettreaktoren ein.

Eine mögliche Verfahrenstechnik beruht auf der Kristallisation von Calciumphosphat in einem **Wirbelbett** bei Aufstromgeschwindigkeiten von 40 – 75 m/h. Ein zylindrischer Reaktor, auch Crystalactor (*Eggers, 1990*) genannt, ist mit einem geeignetem Impfmateriale (Sand) befüllt. Anschließend wird das gereinigte Abwasser mit so hoher Geschwindigkeit in den Reaktor gefördert, dass der Reaktorinhalt in einen fluidisierten Zustand übergeht. Durch Dosierung einer geeigneten Lauge (NaOH, Kalkmilch oder Kalkwasser) wird der pH-Wert so weit angehoben (bis pH 10,5), dass Calciumphosphat auf der Oberfläche des Impfmateriale auskristallisiert. Zu groß gewordene Kristalle mit einem Durchmesser von 1 – 2 mm setzen



sich am Reaktorboden ab und werden über Düsen entfernt (Eggers, 1991). Die dabei entstehenden Phosphate ( $4 \text{ kg}/(\text{EW} \cdot \text{a})$ ) (Eggers, 1991; van Dijk, 1985) stehen in sehr reiner, wasserfreier Form als Pellets zur Verwertung zur Verfügung. Die Zusammensetzung dieser Pellets wird zu 40 – 50 %  $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ , 30 – 40 % Sand, 10 %  $\text{CaCO}_3$  und 10 % Organik angegeben. Laufende Anlagen sind im Abschnitt 8 zusammengestellt, die realisierte Anlage in Westerbork wurde Mitte der 90er Jahre wegen fehlender Wirtschaftlichkeit stillgelegt.

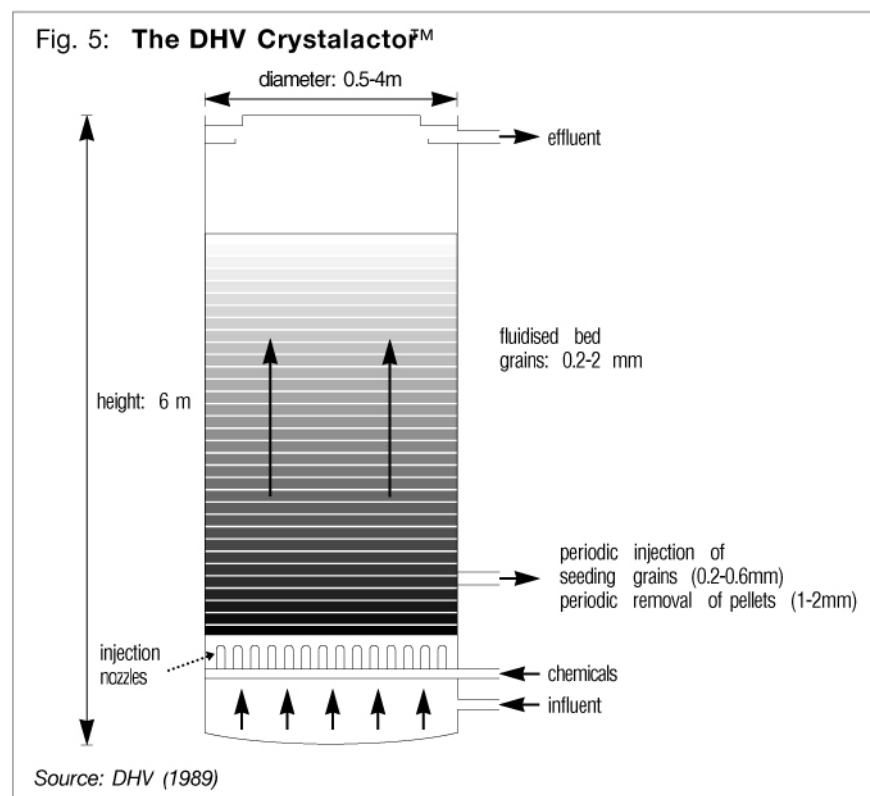
Mit verfahrenstechnischen Maßnahmen muss die Erosion des entstehenden Calciumphosphats durch das Impfmateriale als auch die Bildung von sehr feinem, amorphem Calciumphosphat verhindert werden, um den Schwebstoffabtrieb zu minimieren und damit eine weitgehende Phosphatelimination zu gewährleisten. Weiterhin ist zu beachten, dass der Prozessablauf durch die Anwesenheit von Karbonaten behindert wird. Deshalb wird eine vorherige Ansäuerung des Abwassers mit Schwefelsäure angeraten, um das  $\text{CO}_2$  zu entfernen. In der Regel ist trotzdem ein Filter nachgeschaltet (Eggers, 1991; Rensink 1990), damit im Ablauf  $\text{P}_{\text{ges}}$ -Werte unter  $1 \text{ mg/l}$  eingehalten werden können. Versuchsergebnisse aus großtechnischen (Eggers, 1990 und 1991) und halbtechnischen Versuchsanlagen (Trentelmann, 1982; van Dijk, 1985), auch in Verbindung mit dem PHOSTRIP-Verfahren (Janssen 1991; Kaschka, 2002, Rensink, 1990), wurden publiziert. Eine eventuell notwendige Neutralisation wurde von den Autoren dabei nicht behandelt, wird aber im Einzelfall unabdingbar sein.

Bei der Kristallisation von Calciumphosphat im **Festbettreaktor** wurden bisher zwei Verfahrensvarianten untersucht. In Japan (Joko, 1985) konnten dazu Untersuchungen an einem aufwärts durchströmten, mit Phosphatgestein als Kristallisationskeimen gefülltem Festbettreaktor vorgenommen werden. Die Anhebung des pH-Wertes auf pH 9,0 erfolgte durch Natronlauge oder Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) bzw. Kalkmilch. In halbtechnischen Pilotanlagen wurden  $\text{P}_{\text{ges}}$ -Ablaufwerte von unter  $1 \text{ mg/l}$  eingehalten. Die im Festbett zurückgehaltenen Schwebstoffe werden durch eine diskontinuierliche Rückspülung entfernt. Nach (Donnert, 1991; Rieger, 1987) ist auch bei diesem Verfahren eine Hemmung des Kristallwachstums durch Karbonate beobachtet worden, so dass auch hier teilweise Maßnahmen zur Karbonatentfernung getroffen werden mussten.

Beim Einsatz von Impfkristallen aus Magnesia, Calcit oder Dolomit wurde bei Untersuchungen in Karlsruhe kein negativer Einfluss durch vorhandenes Karbonat

festgestellt (Donnert, 1998; Rieger, 1987). In einem entsprechenden Modellreaktor konnten bei einer Impfkristallkonzentration von 100 g/l Calcit und einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei pH-Werten um 9,0 (bzw. 10,0)  $P_{\text{ges}}$ -Konzentrationen von 1,5 (bzw. 0,3) mg/l erreicht werden. Das Fällprodukt wies einen P-Gehalt von ca. 8 Prozent auf. Bei einem einzuhaltenden Überwachungswert von unter 1 mg/l wird auch bei diesem Verfahren eine Neutralisation des Abwassers notwendig sein.

Die beschriebenen Kristallisationsverfahren wurden bisher nur in wenigen Fällen großtechnisch eingesetzt. Die Vorteile liegen in einer sehr geringen Schlammproduktion, es entstehen sehr reine Phosphate (Wertstoffproduktion), weiterhin besteht ein geringer Platz- wie Fällmittelbedarf. Nachteilig ist, dass kolloidale Wasserinhaltsstoffe nicht mit entfernt werden, das Verfahren teilweise technisch anspruchsvoll und je nach Fall sowohl eine nachgeschaltete Filtration wie Neutralisation erforderlich ist.



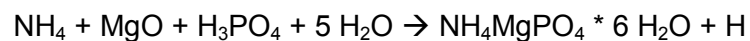
**Bild 13: Schemaskizze des DHV Crystalactors (aus: Anonym nach DHV, 1989)**

Eine gute Übersicht bezüglich Kristallisationsverfahren (u.a. DHV Crystalactor® Pelletiser; CSIR Process, Kurita Process) bietet (Brett, 1997). Die beschriebenen Kristallisationsverfahren können grundsätzlich auch im Hauptstrom betrieben wer-

den. Das MAP-Verfahren, das auch als ein Kristallisationsverfahren bezeichnet werden kann, wird gesondert im nächsten Abschnitt beschrieben.

### 6.6.3 MAP-Verfahren

Die gezielte Fällung von Phosphaten aus Prozesswässern der anaeroben Schlammbehandlung kann bei gleichzeitiger Verringerung der Ammoniumverbindungen des genannten Teilstromes durch die sogenannte MAP-Fällung erfolgen. Es entsteht dabei  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Magnesiumammoniumphosphat oder Struvit), das als weißliches Pulver oder in kristalliner Form ausfällt.



Zur Einstellung des notwendigen Verhältnisses von Magnesium zu Ammonium und Phosphat ist in der Regel die Dosierung von Magnesium (als  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  oder  $\text{Mg HPO}_4$ ) erforderlich, die Einstellung des pH-Wertes auf 8,5 – 9,0 erfolgt oft mit Natronlauge. Die Bemessung des Reaktors kann mit einer hydraulischen Aufenthaltszeit von kleiner als 1- 2 h erfolgen. Der Prozess ist durch Einstellung eines stöchiometrischen Verhältnisses von Mg : N von 1,5 und P : Mg von 1,3 auf sehr niedrige P-Konzentrationen zu führen, nach (*Schulze-Rettmer, 1992*) ist aber ein Restgehalt von 25 mg/l in der Summe von  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{PO}_4\text{-P}$  kaum zu unterschreiten. Ein Einsatz ist deshalb vor allem für industrielle Abwässer und Prozesswässer aus der anaeroben Schlammbehandlung interessant.

Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb ist die Vermarktung des Fällproduktes, in der Regel als Düngemittel in der Landwirtschaft. Die vorgeschlagene Rückgewinnung von Ammoniak und  $\text{MgHPO}_4$  (als Fällungsmittel) nach (*Lehmkuhl, 1992; Schulze-Rettmer, 1992*) ist wirtschaftlich auch zur Zeit nicht interessant, das in (*Lehmkuhl, 1992*) beschriebene CAFR-Verfahren erlangte keine Bedeutung.

Eine gute Übersicht bezüglich patentierter MAP-Verfahren (RIM-NUT®-Process mit vorgeschaltetem Ionenaustauscher (*Liberti, 2001*), Unitika Phosnix® Process, DHV Crystalactor®) bietet (*Brett, 1997*), nach (*Münch, 2001*) sind in Japan mehrere Großanlagen mit einer Produktion von 100 – 500 kg/d MAP, in Italien die Anlage in Treviso (*Battistoni, 2001*) in Betrieb (vgl. Abschnitt 8). Weiterhin sind aktuelle Ergebnisse von einer Reihe von Laborversuchen mit ein- und zweistufigen Reakto-

ren zur MAP-Fällung aus Japan (Kurzfassungen in *CEEP-SCOPE No. 49*) verfügbar.

Die MAP-Fällung kommt bei der biologischen Phosphatelimination auch als spontaner Prozess vor allem bei der anaeroben Schlammstabilisation vor. Die beschriebene Struvitfällung führt dabei zu betrieblichen Problemen durch (weiße) Inkrustierungen von MAP in Rohrleitungen und Aggregaten nach der Ausfällung (vgl. (*Benisch, 2000*)). Die Ausfällungen entstehen durch die Entspannung des gelösten CO<sub>2</sub> im Faulschlamm bei Verlassen der Faulung und des dadurch ausgelösten pH-Anstieges. Begünstigt wird der pH-Anstieg – und damit auch die Struvitfällung - durch turbulente Stellen im Rohrleitungsverlauf. Gegenmaßnahmen beinhalten u.a. die richtige konstruktive Ausbildung der Rohrleitungen sowie die kostenintensive Senkung des pH-Wertes durch Chemikalienzugabe (als auch CO<sub>2</sub>-Dosierung) oder die Fällung von Phosphaten im kritischen Rohrleitungsbereich. Bei den Berliner Wasserbetrieben wird deshalb auf einer Anlage gezielt MAP ausgefällt, eine Verwertung des Produktes war bisher allerdings noch nicht möglich. Verfahrenstechnisch wurden nach *Heinzmann, 2003* dabei u.a. folgende Änderungen vorgenommen:

- Entnahme des Faulschlammes über Grundablass und Führung unter Druck zur Faulschlammvorlage der Zentrifugen
- Gezieltes Austreiben des CO<sub>2</sub> mit Luft über eine Flächenbelüftung am Boden der Faulschlammvorlage
- Möglichkeit der Zugabe von MgCl<sub>2</sub> zur Ausfällung des Restphosphates
- Dosierung von geringen Mengen Antiinkrustierungsmittel zur Verminderung von Restinkrustationen

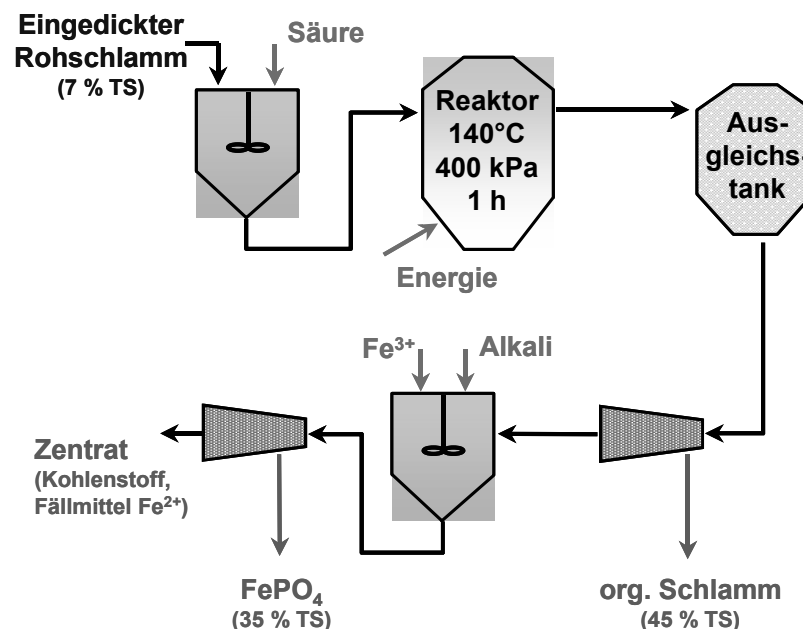
## 6.7 Phosphorrückgewinnung aus Schlämmen

### 6.7.1 Allgemeines

Die Phosphorrückgewinnung aus Schlämmen bezeichnet alle Verfahrenstechniken, die darauf abzielen, den konventionell behandelten Überschussschlamm bzw. Mischschlamm nach den üblichen Verfahrensschritten der Klärschlammbehandlung auf Abwasseranlagen wie Eindickung und Stabilisation zum Zwecke der P-Rückgewinnung in einer nachgeschalteten Stufe zusätzlich zu behandeln.

### 6.7.2 KREPRO-Prozess

In Schweden wurde der KREPRO-Prozess (Kemwater Recycling Process) entwickelt, bei dem mit Dampf bei 150 °C ( $t_a = 1$  h) und Zugabe von Schwefelsäure (pH 1 – 2) das Phosphat aus dem eingedickten Schlamm (5 – 10 % TR) zurückgelöst (40 – 60 % der organischen Substanz) wird.



**Bild 14:** Vereinfachtes Schema des KREPRO-Prozesses (ATV, 2003)

Nach einer Entwässerung des Schlammes (auf 45 % - 50 %, Organschlammsrest mit einem Heizwert um 8 MJ/kg, *Recktenwald, 2002*) wird aus dem Filtrat das Phosphat mit Eisensalz wieder gefällt. Das Endprodukt ist ein FePO<sub>4</sub>-Schlamm, der nach der Entwässerung einen TR-Gehalt von 35 % aufweist und als Produkt (Dünger) wiederverwendet wird (*Hansen, 2000; Recktenwald, 2002*). Die Schwermetalle könnten nach Anhebung des pH-Wertes ebenfalls ausgeschleust werden. Das hier entstehende CSB-haltige Filtrat kann als Substrat für die Denitrifikation wieder in die Kläranlage zurückgeführt werden. Analysen des Organschlammsrestes sind der Tabelle 4 zu entnehmen:

Die beschriebene Verfahrenskombination wurde in Helsingborg pilottechnisch umgesetzt, die ursprünglich geplante Realisierung in Malmö (*Minett, 2000*) erfolgt bisher nicht.

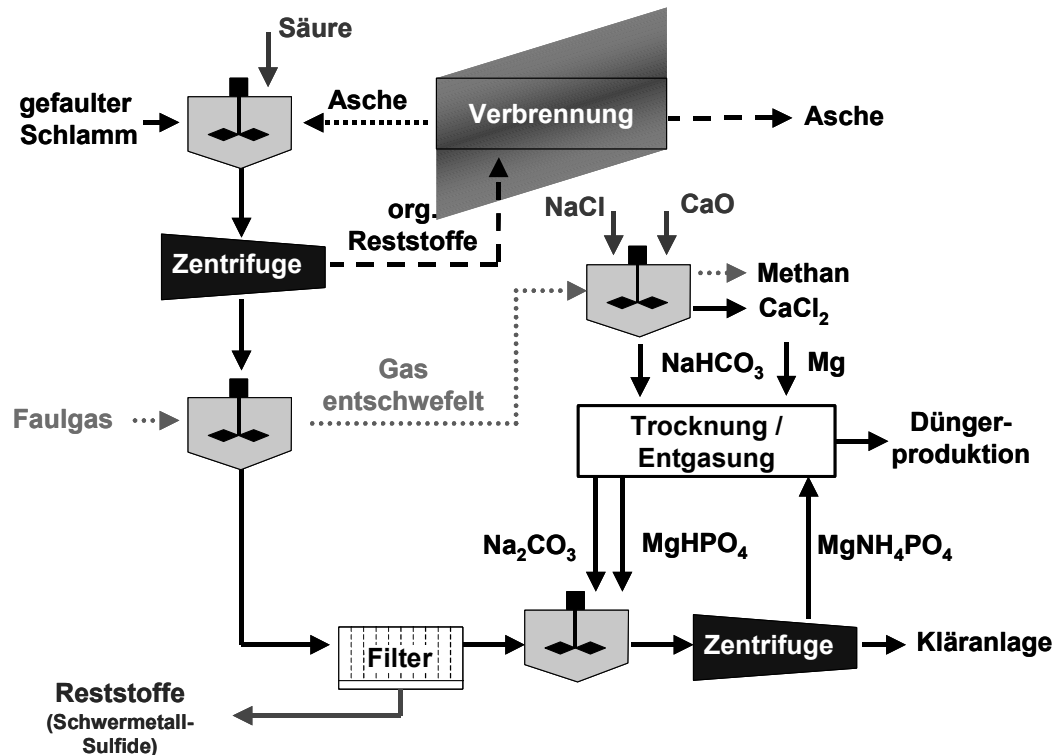
**Tabelle 4: Zusammensetzung des Organschlammes und des Phosphat-Eisenschlammes aus dem KREPRO-Prozess (nach *Recktenwald, 2002*)**

Parameter	[ ]	Organschlamm	FePO <sub>4</sub> -Schlamm
Cd	mg/kg	1,6	-
Cr	mg/kg	30	-
Cu	mg/kg	640	-
Hg	mg/kg	1,9	-
Ni	mg/kg	20	-
Pb	mg/kg	45	-
Zn	mg/kg	400	-
TR	%	45 - 55	35
Asche	%	15 – 30	-
CaO	%	1,3	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	5,4	21,27

Die Kosten für das Verfahren ohne Entsorgung der anfallenden Reststoffe werden vom Anbieter zu 270 EUR/t TR angegeben, davon entfallen ca. 150 EUR/t auf den Betrieb der Anlage, 120 EUR/t auf die Investition. Bezüglich der Entsorgung ist anzumerken, dass das Schlammvolumen um ca. 75 % vermindert wird (*Recktenwald, 2002*). Die Kostenangaben sind jedoch kritisch zu hinterfragen.

### 6.7.3 Seaborne Verfahren

Das Seaborne Verfahren sieht eine Mitbehandlung von Klärschlamm in Biogasanlagen zur Gülleverarbeitung vor. Dabei sollen aus diversen Biomassen Düngeprodukte und Methangas produziert werden (Schulz, 2001, Vesterager, 2002).



**Bild 15:** Schematische Darstellung des Seaborne-Prinzips (aus ATV, 2003)

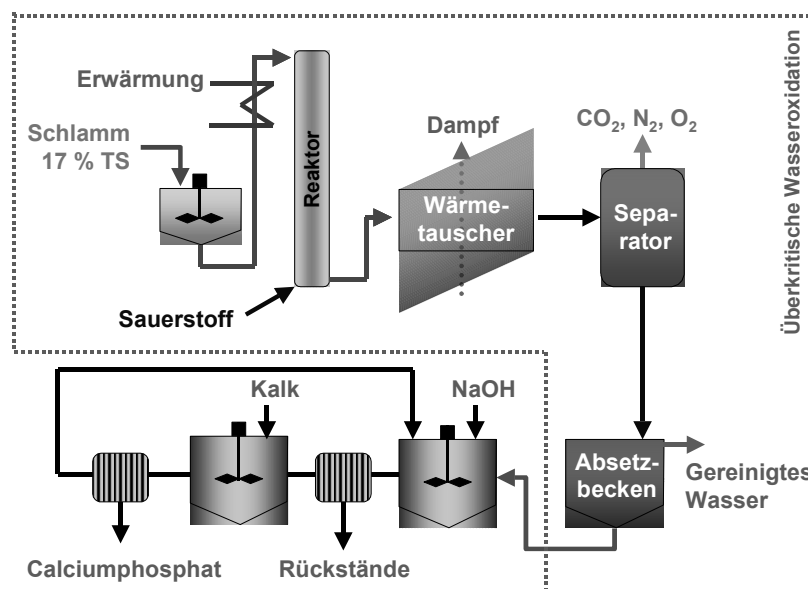
Als Nebenprodukte fallen neben Abwasser auch Schwermetallsulfide in konzentrierter Form an. Ein vereinfachtes Verfahrensschema ist in Bild 15 dargestellt. Das Verfahren ist derzeit in Entwicklung, eine Pilotanlage ist seit dem Jahr 2000 in Owschlag in Betrieb. Interessant ist hier die gemeinsame Behandlung von Gülle und Klärschlamm, da hier das Rückgewinnungspotenzial bezüglich Phosphor erweitert werden könnte. Das Verfahren wurde ursprünglich nicht zur Phosphorrückgewinnung entwickelt und erst später dazu (theoretisch) modifiziert. Es bestehen derzeit Überlegungen, das in der Flüssigphase gelöste Phosphat mit Calcium auszufällen, die Feststoffe abzuscheiden und das Produkt in der Landwirtschaft oder Phosphatindustrie einzusetzen (Vesterager, 2002). Angaben zur P-Rückgewinnungsquote in Abhängigkeit der Phosphatbindungsform im Klärschlamm – und damit der Verfahrenstechnik zur Abwasserreinigung, zur Produktqualität des phosphathaltigen Reststoffes und der Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens sind noch nicht ver-

füßbar. Das Verfahren wird von Müller, 2003 allerdings recht kritisch gesehen, da einzelne Stoffbilanzen als nicht nachvollziehbar angesehen werden und eine volle Funktionstüchtigkeit (insbesondere der Schwermetallabscheidung) nur unter bestimmten Randbedingungen möglich scheint. Ein wirtschaftlicher Betrieb wäre demnach erst bei einer Steigerung der Schlammensorgungskosten auf ein Vielfaches des heutigen Wertes oder bei sehr großen Anlagen zu erreichen.

Unter Förderung des Bundes mit 2 Mio. EUR soll in Gifhorn eine entsprechende Anlage zur Klärschlammaufbereitung mit einer Kapazität von 50.000 t Nassschlamm (TR = 5 %) für 8,3 Millionen EUR erstellt werden, eine Inbetriebnahme wird für Ende 2004 avisiert.

#### 6.7.4 Aqua-Reci-Verfahren

Das Aqua-Reci-Verfahren ist ein Nassoxidationsverfahren, das im überkritischen Bereich des Wassers (Druck > 221 bar bei Temperaturen > 374°C) arbeitet. Unter Zugabe von Reinsauerstoff werden alle Schlamminhaltsstoffe oxidiert. Aus dem anorganischen Schlamm ( $P_2O_5$ -Gehalt um 15 %, 7 % TR vor Eindickung, 50 % TR nach der Eindickung) lassen sich dann durch basischen Aufschluss mit Natronlauge die Phosphatverbindungen weitgehend (ca. 90 %) herauslösen und mit Kalkhydrat ausfällen (Stendahl, 2002; ATV, 2003).



**Bild 16:** Skizze des Aqua-Reci-Verfahrens (ATV, 2003)



Zielsetzung ist bei dieser Verfahrenstechnik in erster Linie die Schlammbehandlung bei Minimierung der Schlammreststoffe, eine etwaige Phosphatrückgewinnung ist hier allenfalls als zusätzliche Option zu sehen, Versuche dazu wurden angekündigt. Nach Herstellerangaben (*Stendahl, 2002*) ergeben sich in einer Modellrechnung für die Stockholmer Klärwerke Aufwendungen von 164 EUR/t TR für die Nassoxidation ohne P-Recycling, die dabei angesetzten Abschreibungszeiten von 15 Jahren erscheinen in Anbetracht der Werkstoffbeanspruchung tendenziell zu niedrig.

Die Verfahrenstechnik der Nassoxidation wird schon seit Jahrzehnten verfolgt und konnte sich bisher infolge Problemen bei der Verfahrenstechnik (Ablagerungen), des Aufwandes (Werkstoffqualitäten) und durch die Bildung von inertem CSB bei den flüssigen Reststoffen nicht durchsetzen.

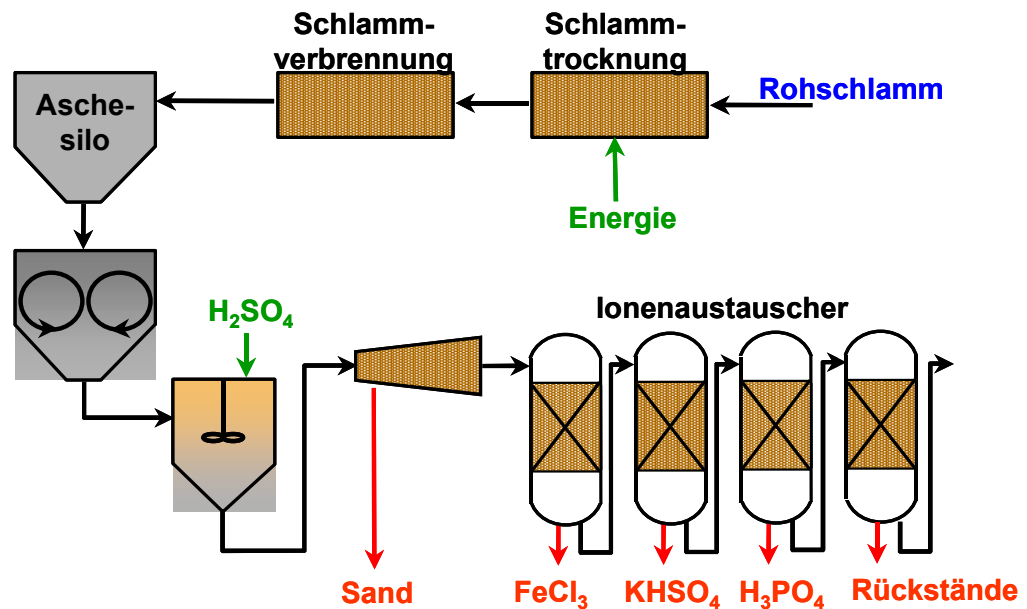
#### **6.7.5 Sonstiges**

Nach von (*Kuroda, 2002*) durchgeführten Laborversuchen lassen sich bei eingedickten Schlämmen aus Anlagen mit biologischer Phosphatelimination bei einer Temperatur von 70°C bis zu 90% des Polyphosphates zurücklösen und anschließend (teilweise) mit Calcium wieder ausfällen. Das Fällprodukt soll dann einen Phosphatgehalt von 16 – 18 % aufweisen.

## 6.8 Rückgewinnung aus Aschen

### 6.8.1 BIOCON-Verfahren

Im BioCon-System (entwickelt von PM/Energie A/S, 5/2002 an Krüger A/S verkauft) wird die Asche aus einer Klärschlammverbrennung mit Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) aufgelöst, die Metall- und Phosphorsäurerückgewinnung (als  $H_3PO_4$ ) erfolgt mittels Ionenaustauschern (Hultman, 2001). Ein alternatives Verfahren zur Wiedergewinnung von aluminiumhaltigen Fällmittel aus Klärschlammasche und Produktion von Calciumphosphat ist in (Suzuki, 2001) skizziert.



**Bild 17:** Schema des BIOCON-Verfahrens (ATV, 2003)

Die Verfahrenstechnik wird sich zur Zeit nur bei Aschen aus Monoverbrennungsanlagen einsetzen lassen, da hier die Phosphorkonzentration hoch genug sind, um einen noch wirtschaftlichen Chemikalieneinsatz zum Aufschluss der Feststoffe zuzulassen.

## 6.8.2 Sonstige Ansätze

In (*Deike, 2001*) wurde der Einsatz von Klärschlammaschen aus Monoverbrennungsanlagen kommunaler Klärschlämme als Phosphorträger zur Herstellung von Gusseisen mit höheren Phosphorgehalten mit Erfolg untersucht. Der P-Gehalt in den Aschen wird dabei zu 4,9 – 8,9 % angegeben. Dieser Verwertungswege ist allerdings aufgrund der geringen erforderlichen Zuschlagmengen bzw. des geringen Bedarfes von phosphorreicher Eisen begrenzt, zur Wirtschaftlichkeit wurde keine Angaben gemacht.

Ein weiterer Ansatz besteht auch in der Verwertung von Klärschlammaschen aus der Verbrennung zur Rückgewinnung von Phosphaten analog der Behandlung von Phosphaterzen (nasschemischer Aufschluß zu Rohphosphorsäure, thermischer Aufschluß zu citratlöslichen Düngemittelphosphaten oder elektrochemischer Aufschluß zu Elementarphosphor). Das Recycling von Phosphaten ist infolge des oft eher geringen Phosphatanteils in den Aschen ( 1,5 – 10 %) von der Industrie bisher nicht weiter verfolgt worden, ein geplanter Großversuch zur P-Rückgewinnung zum Ersatz von Phosphaterz durch phosphatreiche Klärschlammasche in Berlin (*Schimmel, 1986*) konnte nicht verwirklicht werden.

Aktuelle Untersuchungen und Patente zur Aufbereitung von Aschen zum Zwecke der Phosphatrückgewinnung aus Japan sind auch in *CEEP-SCOPE No. 52, 2003* veröffentlicht.

Zu beachten ist allerdings, dass zur Zeit eine Ascheaufbereitung nur bei Monoverbrennungsanlagen von Klärschlamm sinnvoll ist und die Asche aus der Verbrennung von Schlämmen ohne eine wesentliche biologische Phosphatelimination bei der Abwasserreinigung die Anforderungen der Phosphorindustrie (P, Fe, Cu, Zn) oft nicht einhalten können (*Buer, 2002*). Eine Änderung ist nur möglich, wenn es gelingt, durch eine angepasste Verbrennungstechnik und Aschefraktionierung gezielt phosphathaltige bzw. schwermetallarme Aschen zu erzeugen. Ein entsprechendes F+E-Vorhaben vom Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkeselwesen (IVD) der Universität Stuttgart ist in Vorbereitung.

## 6.9 Potential der Phosphorrückgewinnung

### 6.9.1 Allgemeines

Das absolute Potential – in t/a - der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser ergibt sich

- ➔ aus der Phosphorfracht im Zulauf
- ➔ aus der zulässigen bzw. tatsächlichen Phosphorfracht im Ablauf und
- ➔ dem eingesetzten Verfahren der Phosphorrückgewinnung

Aufgrund von Modellbilanzen (*Jardin, 2003; ATV, 2003*) und Ansatz einer spezifischen Ablaufracht von  $0,2 \text{ g}/(\text{E}^*\text{d})$  ergibt sich maximal

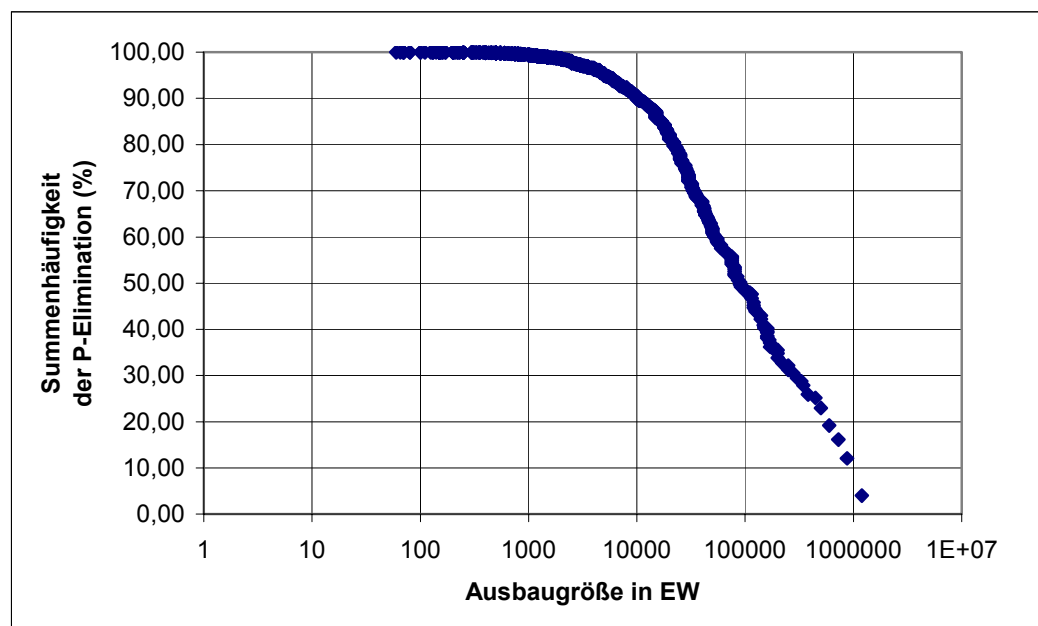
- ➔ bei den Hauptstromverfahren sowie den Nebenstromverfahren außerhalb der Schlammbehandlung ein Rückgewinnungspotential von ca.  $0,8 \text{ g}/(\text{E}^*\text{d}) = \text{ca. } 42 \% \text{ der Zulauffracht} (= 47 \% \text{ bezogen auf die eliminierte Fracht})$
- ➔ bei den Verfahren mit einer Freisetzung des Phosphors aus dem gesamten anfallenden, stabilisierten Schlamm von  $1,7 \text{ g}/(\text{E}^*\text{d}) = 89 \% \text{ der Zulauffracht} (= 100 \% \text{ bezogen auf die eliminierte Fracht})$

Der niedrigere Anteil des Rückgewinnungspotentials bei den Hauptstromverfahren ergibt sich aus dem Umstand, dass hier im Primärschlamm aus der Vorklärung als auch für den Biomasseaufbau in der biologischen Stufe genutztes Phosphat nicht mehr für die weitere, gezielte Phosphatfällung und damit auch für die Separierung dieser Schlämme zur Verfügung steht. Das „biologisch“ eingebaute Phosphat wird hier über eine separate Schlammschiene wie bisher behandelt werden müssen. Das Rückgewinnungspotenzial bei den Hauptstromverfahren ist nur dann gleichwertig, d.h. P-Rückgewinnung um 89 % - zu den Verfahren mit einer Freisetzung des Phosphors aus dem gesamten anfallenden stabilisierten Schlamm, wenn die Schlämme aus biologischer und chemischer Behandlung wieder zusammengeführt und gemeinsam – bspw. in der Landwirtschaft – verwertet werden.

Anzumerken ist noch, dass bei jeder Aufbereitung auch mit gewissen Verlusten (Rückbelastungen etc.) zu rechnen ist, so dass die hier genannten Rückgewinnungsraten eher zu hoch sein dürften.

### 6.9.2 Situation in Baden-Württemberg

Zur Abschätzung eines wirtschaftlichen Rückgewinnungspotenzials des Phosphors aus Kläranlagen in Baden-Württemberg ist die Struktur der Anlagen (Ausbaugröße) und die eingesetzte Verfahrenstechnik von wesentlicher Bedeutung. In Bild 18 ist die Summenhäufigkeitsverteilung des in kommunalen Kläranlagen eliminierten Phosphates auf der Basis der Erhebung der ATV-DVWK 2003 dargestellt.



**Bild 18:** Summenhäufigkeitsverteilung des eliminierten Phosphors aus kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg

Dabei ist deutlich zu sehen, dass ca. 50 % des gesamten, eliminierten Phosphors bei den Anlagen mit einer Ausbaugröße über 100.000 aus dem Abwasser entnommen werden, die Vielzahl der Anlagen mit einer Ausbaugröße unter 10.000 EW tragen dabei in der Summe nur zu ca. 10 % des eliminierten Phosphors aus Kläranlagen bei. Zur Verdeutlichung des Sachverhaltes mögen die nachfolgenden Szenarien beitragen, die Betrachtungen erfolgen hier auf Basis der heute eliminierten Phosphorfracht (und nicht bezogen auf die Zulauffracht).

**Szenario 1:**

Bei Anstrengung eines flächendeckenden Phosphorrecyclings in Baden-Württemberg aus kommunalen Abwasseranlagen in Höhe von **30 %** (bezogen auf die zur Zeit **entnommene Fracht** von ca.  $9.741 \text{ t/a} * 0,30 = 2.922 \text{ t/a}$ ) muss bei dem Einsatz von Nebenstromverfahren (bspw. Phostrip-Verfahren, MAP-Fällung aus dem Schlammwasser etc.) und einem angenommenen Wirkungsgrad auf die gesamte, entnommene Phosphatfracht von **47 %** eine entsprechende Verfahrenstechnik bei **93 Anlagen** (bis zu einer Ausbaugröße von ca. 45.000 EW) realisiert werden. Damit werden dann ca. **64 % der anfallenden Schlamm-trockenmasse** zusätzlich behandelt.

**Szenario 2:**

Bei Anstrengung eines flächendeckenden Phosphorrecyclings in Baden-Württemberg aus kommunalen Abwasseranlagen in Höhe von **30 %** (bezogen auf die zur Zeit **entnommene Fracht** von ca.  $9.741 \text{ t/a} * 0,30 = 2.922 \text{ t/a}$ ) muss bei dem Einsatz von Verfahren zum Recycling aus dem Schlamm oder Aschen und einem angenommenen Wirkungsgrad auf die gesamte, entnommene Phosphatfracht von (sehr hohen) **100 %** eine entsprechende Verfahrenstechnik bei nur **13 Anlagen<sup>1</sup>** (bis zu einer Ausbaugröße von ca. **250.000 EW**) realisiert werden. Damit werden dann nur ca. **32 % der anfallenden Schlamm-trockenmasse** zusätzlich behandelt.

<sup>1</sup> Stuttgart-Mühlhausen, Karlsruhe, Mannheim, Forchheim (Freiburg), Heilbronn, Ulm, Bändlesgrund, Heidelberg, Göppingen, Reutlingen, Konstanz, Sindelfingen KW 1 und Pforzheim

**Szenario 3:**

Da zur Zeit nur drei Monoverbrennungsanlagen den Schlamm aus Baden-Württemberg behandeln (Stuttgart, Karlsruhe und Neu-Ulm), könnte bei Aufbereitung dieser Aschen theoretisch eine P-Recycling von ca. **12 %** (bezogen auf die Zulauffracht) bzw. ca. **14 %** (bezogen auf die heute entnommenen P-Fracht in Baden-Württemberg) erreicht werden.

Die Betrachtungen zeigen aber auch deutlich, dass ein gezieltes, weitgehendes Phosphorreycling aus Abwasser oder Schlamm/Asche in einer Größenordnung um 30 % in Baden-Württemberg infolge der Kläranlagenstruktur bei vielen kleinen Kläranlagen nur über eine Schwerpunktbildung sinnvoll erscheint.

### **6.9.3 Phosphorreycling aus der Wasseraufbereitung**

Bei der Wasseraufbereitung kommt es außerhalb Baden-Württembergs sowohl zur gezielten Phosphatelimination im Zulauf von Talsperren oder Seen (PEA Tegel in Berlin, PEA Wahnbachtalsperre) als auch zur P-Entnahme durch die Fällungs- und Flockungsprozesse bei der Wasseraufbereitung. Letztere Verfahrenstechnik ist auch in Baden-Württemberg die Regel. Die dort ggf. anfallenden Schlämme aus der Wasseraufbereitung sollten zukünftig auch Bestandteil eines flächendeckenden Konzeptes zur Phosphorrückgewinnung sein. Eine überschlägige Betrachtung ergibt jedoch, dass die dort anfallenden P-Frachten (bspw. bei der Bodenseewasserversorgung mit einem Filterspül- und Spritzwasser von 1.650.000 m<sup>3</sup>/a maximal bei 1.650 kg P/a) recht gering sein dürften.

## 7. Verwendung phosphorhaltiger Stoffe aus der Abwasserreinigung

### 7.1 Qualitätsanforderungen

Die Qualitätsanforderungen an die Verwendung von phosphorhaltigen Stoffen aus der Abwasserreinigung ergeben sich bei der direkten stofflichen Verwertung in der Landwirtschaft aus den entsprechen gesetzlichen Vorgaben der Klärschlammverordnung (Abfallrecht) und ggf. auch der Düngemittelverordnung (Düngemittelrecht). Die Abfalleigenschaft bleibt dabei solange bestehen, bis die Entsorgung abgeschlossen ist. Dies ist der Fall, wenn aus dem Abfall ein Produkt - wie ein Düngemittel - hergestellt wurde. Bei einer landwirtschaftlichen Verwertung endet die Abfalleigenschaft nach Aufbringung bzw. Einarbeitung in den Acker. Dies gilt auch dann, wenn die Entsorgung mehrere Vorbehandlungsschritte beinhaltet, die örtlich voneinander getrennt sein können (ATV, 2003).

Die derzeit diskutierten neuen Schadstoffgrenzwerte für Klärschlämme werden zu einer wesentlichen Verschärfung der Anforderungen an die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung führen (vgl: *BMU, 2002a/b*).

Die Qualitätsanforderungen beim Ersatz von Rohphosphaten ergeben sich aus den speziellen Anforderungen der entsprechenden Industrie. Die Firma Thermphos International in Vlissingen (NL) verwendet zur Zeit calciumphosphaltige Pellets aus der Kristallisation und hat nach (*Klapwijk, 2001*) folgende Anforderungen nach Tabelle 5:





**Bild 19: Phosphat-Pellets vom DHV-Crytalactorverfahren (Anonym b)**

Es ist festzustellen, dass hier die Anforderungen bezüglich der Schwermetallgehalte nur von speziellen Schlämmen erreicht werden können, der Einsatz der Verfahren der biologischen Phosphatelimination ist zur Verminderung des Eiseneinsatzes und der Erhöhung der Phosphatkonzentration von großem Vorteil. Anzumerken ist aber dabei, dass der Verzicht auf Eisen bei der Abwasser- und Schlammbehandlung die Problematik der hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen bei der anaeroben Stabilisierung verschärft.

**Tabelle 5: Qualität von Klärschlammaschen vs. Anforderungen von Thermphos**

Herkunft der Aschen / Feststoffe	Literatur	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/kg		
			Kupfer	Zink	Eisen
Asche aus Anlagen mit Fällung (Fe)	<i>Klapwijk, 2001</i>	190	1.600	3.500	100
Asche Monoverbrennung S-Mühlhausen	<i>Baumann, 2002</i>	183	832	2.820	542
Asche Monoverbrennung Karlsruhe	<i>Baumann, 2002</i>	161	770	3.200	145
Asche aus Anlagen mit Bio-P	<i>Klapwijk, 2001</i>	360	1.500	3.100	16
Crystalactor®	<i>Klapwijk, 2001</i>	260	1,6	35	-
Anforderungen der Phosphatindustrie	<i>Klapwijk, 2001</i>	> 250	< 500	< 100	< 10

## 7.2 Direkte stoffliche Verwertung in der Landwirtschaft

Die gezielte landwirtschaftliche Verwertung – lange Zeit ohne direkte Berücksichtigung - der aus dem Abwasser entnommenen Phosphate wird seit Beginn der biologischen Abwasserreinigung verfolgt. Die einfachste Form der Verwertung ist das direkte Aufbringen von Gülle oder stabilisiertem Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen. Soll der anfallende Schlamm als Wertstoff in den Wirtschaftskreislauf zurückgeführt werden, müssen die entsprechenden Richtlinien zur Klärschlammaufbringung und zur Kennzeichnung als Düngemittel beachtet werden (s. 7.1), eine zu novellierende Richtlinie der EU ist in Vorbereitung.

Zur Düngewirkung und Phosphatverfügbarkeit auch fällmittelhaltiger Klärschlämme liegen eine Vielzahl von Untersuchungsreihen vor (u.a. *Häusler und Bühl, 1997*), der Düngewert der Schlämme kann nach (*Baumann, 1994*) je nach Zusammensetzung zwischen 20 und 50 EUR/t betragen. Tatsächlich wird der Phosphatbedarf der Landwirtschaft in Deutschland durch die Verwertung von Klärschlämmen nur zu einem deutlich geringeren Anteil gedeckt, zum Beispiel in Baden-Württemberg nur ca. 4 % (*Pfleiderer, 2001*).

Der immer benannten, weitgehenden Rohstoffrückführung des Klärschlammes in die Landwirtschaft steht zudem eine Reihe von Hindernissen entgegen, die vor allem in der Beschaffenheit des Klärschlammes (Schwermetalle (*UBA, 2001*), organische Schadstoffe, Handling, Nachweisverfahren, Analytik) und der daraus resultierenden Ablehnung durch einen Teil der Landwirtschaft zu finden ist. Im Zuge der BSE-Krise im Winter 2000/2001 wurde die landwirtschaftliche Verwertung der Klärschlämme zeitweise regional begrenzt stark eingeschränkt, neuere Untersuchungen zeigen auch Gehalte an persistenten und endokrinen Stoffen in Klärschlämmen. Die tatsächliche Bedeutung dieser Stoffe ist jedoch noch umstritten (*BMU, 1999*).

Da auch zukünftig der Klärschlamm für die Abwasserreinigung eine Schadstoffsenke darstellen wird und eine weitere Verminderung der Gehalte von verschiedensten Substanzen durch eine entsprechende Vorbehandlung von Industrieabwässern oder durch eine Vermeidung des Einsatzes solcher Schadstoffe nicht erreicht werden kann, ist aus Vorsorgegründen zukünftig mit weitere Einschränkungen der direkten landwirtschaftlichen Verwertung zu rechnen. Erklärtes politisches Ziel ist, auf Basis verschiedener Untersuchungen (vgl. *UBA; 2001; Hahn, 2001*) in

Deutschland bis zum Jahre 2007 (?) auf die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes einschließlich des Landschaftsbaus weitgehend zu verzichten und die thermische Klärschlamm Entsorgung als dominierenden Entsorgungsweg zu implementieren. Eine Zielerreichung wird über die Neuregelung der Qualitätsanforderungen an Klärschlamm und die Ausbringungsbedingungen angestrebt, die zum weitgehenden Ausbringungsverzicht von Klärschlamm in der Landwirtschaft führen können.

Bei einer direkten Verwertung von phosphorhaltigen Stoffen - außerhalb des bisher üblicherweise anfallenden Mischschlammes - sollten diese wie

- MAP (Crystalactor)
- andere diverse Kristallisationsprodukte
- Eisenphosphate (KREPRO)

eine hohe Nährstoffkonzentration (N und P), geringe Anteile an Metallen und eine hohe Pflanzenverfügbarkeit aufweisen. Nur dann scheint eine gesicherte, direkte landwirtschaftliche Verwertung dieser Stoffe möglich. Klärschlamm ist dabei in der Düngemittelverordnung als Sekundärrohstoffdünger sowie als Ausgangsstoff für die Aufbereitung von Düngemitteln aufgeführt. Wenn ein aus Klärschlamm gewonnener phosphathaltiger Stoff oder ein stark mit phosphathaltigen Stoffen angereicherter Klärschlamm einem Düngemitteltyp nach Düngemittelverordnung nicht zugeordnet werden kann, ist beim Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft eine Zulassung eines neuen Düngemitteltyps zu beantragen. Nur ein Düngemittel, das einem zugelassenen Düngemitteltyp entspricht, ist ein Produkt und unterliegt dann nicht mehr dem Abfallrecht (s.o.) (ATV, 2003).

### **7.3 Industrielle Verwertung als Ersatz von Rohphosphaten**

Die industrielle Verwertung von phosphorhaltigen Stoffströmen aus der Abwasserreinigungsanlage ist grundsätzlich als

- a) Feststoff in Form phosphorhaltiger Pellets (Kristallisationsverfahren)
- b) Flüssigkeit (Phosphorsäure wie beim Biocon-Verfahren)

möglich, sofern die Qualitätsanforderungen gemäß 7.1 eingehalten werden. Die Variante a) wird bei der Firma Thermphos in Vlissingen bereits realisiert, für b) liegen noch keine ausgereiften, großtechnischen Anlagen vor, so dass hier auf weitere Betrachtungen verzichtet werden muss.

## 7.4 Wirtschaftlichkeit

Die Berechnung der Wirtschaftlichkeit eines gezielten Phosphorrecyclings aus Abwasser ist zur Zeit recht schwierig zu ermitteln, da nur wenige Anlagen realisiert sind. Die entsprechenden Investitions- wie Betriebskosten einschließlich der Rahmenbedingungen sind in der Literatur oft unzureichend dokumentiert und deshalb nur bedingt zu Vergleichen heranziehbar. Die modellhaften Preisangaben von Herstellern großtechnisch noch nicht realisierter Verfahrenstechniken sind grundsätzlich kritisch zu hinterfragen.

In *Jung, 2003* ist eine tabellarische Zusammenstellung von Literaturdaten in Bezug auf die Rohstoff- und Produktionskosten gemacht (vgl. Tabelle 6).

**Tabelle 6: Rohstoff- und Produktionskosten (aus: *Jung, 2003*)**

[ ]	P-Erz	P-Dünger	Nebenstrom-kristallisation	Phostrip + Kristallisation	Seaborne
EUR/t P <sub>gew.</sub>	320 370 - 410	850 – 1.150 900 – 1.000	Kurita: 1.647 Treviso: 2.833	Geestme- rambracht: 10.200 <sup>1</sup>	ca. 12.000 <sup>1</sup>

1 Investkosten von 4.200.000 EUR bei einer Ausbaugröße von 230.000 E

2 Investkosten von 5.500.000 EUR aus einem Fallbeispiel

Andere Betrachtungen (*ATV, 2003*) gehen von einer Gutschrift von ca. **0,5 EUR/kg P** aus, die Aufwendungen werden beim Phostrip-Verfahren zu **1,5 – 2,5 EUR/kg**, beim Kristallisationsverfahren im Nebenstrom zu **6-7 EUR/kg** und bei der Nachfällung zu **7 – 16 EUR/kg** angesetzt.

Insgesamt betragen die Aufwendungen (Investitionskosten und Betriebskosten und die anfallenden Transportkosten) zur Zeit ein Vielfaches der derzeitigen Rohstoffkosten. Dies hängt auch damit zusammen, dass die Phosphatelimination in Baden-Württemberg bzw. Deutschland nahezu flächendeckend realisiert ist und al-

le zusätzliche Maßnahmen in die bestehende Verfahrenstechnik der Abwasserreinigung und Schlammbehandlung eingreifen.

In der Tabelle 7 sind die jährlichen Aufwendungen für Baden-Württemberg bei einem gezielten P-Recycling aus Abwasser und/oder Schlammströmen auf Basis der oben genannten Kostenhinweise grob abgeschätzt worden.

**Tabelle 7: Kostenschätzung für ein gezieltes P-Recyclings aus Abwasser für das Land Baden-Württemberg – ohne etwaige Erlöse**

Recycling-Quote %	Recycling t P/a	Aufwendungen in Mio. EUR/a	
		von <sup>1</sup>	bis <sup>2,3</sup>
30	2.520	3,8	17,6
50	4.200	6,3	29,4
75	5.880	-	> 60
90	7.560	-	> 75

<sup>1</sup> auf der Basis von 1,5 EUR/kg P

<sup>2</sup> auf der Basis von 7 EUR/kg P (30 – 50 %)

<sup>3</sup> auf der Basis von > 10 EUR/kg P (75 – 90 %)

## 8. Ausgeführte Anlagentechnik

In Tabelle 8 ist eine Auswahl von im Betrieb befindlichen Großanlagen zur Phosphatrückgewinnung zusammengestellt.

**Tabelle 8: Auswahl von Anlagen zur gezielten Phosphatrückgewinnung**

Quelle	Verfahren	Produkt	Standort	Durchsatz	Abwasser
<i>Battistoni, 2002</i>	Wirbelbett	MAP, HAP	Treviso (I)	2 m <sup>3</sup> /h	Prozesswasser anaerobe Stabilisation
<i>Giesen, 2001</i>	Wirbelbett DHV	MAP	AVEBE (NL)	150 m <sup>3</sup> /h	Kartoffelproduktion, Prozesswasser
<i>Giesen, 2001</i>	Wirbelbett DHV	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Geestmerambacht (NL) 230.000 E	-	Nebenstrom bei Bio-P
<i>Giesen, 2001</i>	Wirbelbett DHV	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Heemstede (NL) 35.000 E	-	Nebenstrom bei Bio-P
<i>Hansen, 2000</i>	Säuerung und Fällung KREPRO	FePO <sub>4</sub>	Helsingborg (S)	500 kg TS/h	Eingedickter Schlamm
zitiert in: <i>Parsons, 2001</i>	Wirbelbett	MAP	Sihmane Prefcture Fukuoka Prefecture Osaka South Ace Centre	500 m <sup>3</sup> /d 170 m <sup>3</sup> /d 266 m <sup>3</sup> /d	-

Aus der Tabelle ergibt sich, dass Großanlagen zum gezielten Phosphorreycling bisher nur in geringem Umfang existieren und sich mit Ausnahme der KREPRO-Pilotanlage in Helsingborg auf Kristallisationsverfahren im Nebenstrom beschränken.



**Bild 10: Ausschnitt der Anlage in Geestmerambacht (NL) (Anonym b)**

## 9. Phosphorrecycling in anderen Ländern

Bezüglich der Bedeutung von Phosphorrecycling aus Abwasser in anderen Ländern sind Schweden und die Niederlande hervorzuheben.

In der **Niederlande** wird tatsächlich eine Wiederverwertung von Phosphor aus dem Abwasser praktiziert, die Firma Thermphos in Vlissingen mit einer Phosphatproduktion von 190.000  $P_2O_5/a$  hat das Ziel, innerhalb von 5 Jahren 20 % ihres Ausgangsmaterial (600.000 Phosphaterz/a) durch phosphatreiche Ersatzstoffe zu ersetzen. Die Kläranlagen in den Niederlanden könnten hierzu ihren (eher geringen) Beitrag leisten (nur 24.000 t/a), dies bedingt aber eine entsprechende Umrüstungen der Anlagen zur Einhaltung der Qualitäts- und Produkthanforderungen an die phosphathaltigen Endprodukte. Die STOWA beabsichtigt, die Förderung entsprechender Technologien voranzutreiben (*Roeleveld, 2001*).

In **Schweden** war ursprünglich beabsichtigt, ab dem Jahre 2010 ein Phosphorrecycling aus Abwasser in einer Größenordnung von 75 % - bei Verzicht auf die Verbrennung phosphathaltiger Schlämme - anzustreben, ein neuer Entwurf aus 6/2002 sah ein 20 – 30 %iges Phosphorrecycling ab dem Jahr 2015, in einer zweiten Stufe ein 35 – 50 %iges Phosphorrecycling ab dem Jahr 2025 vor.

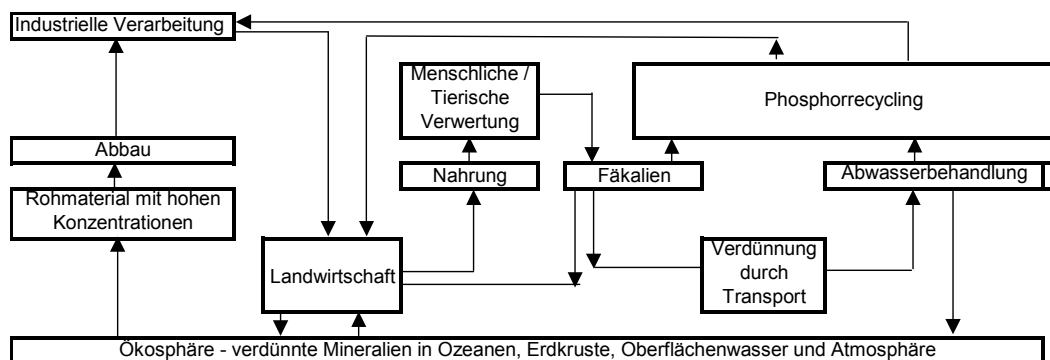
Neuste Angaben (*Anonym, 2003*) zielen ab dem Jahr 2025 auf eine Phosphorrückführung auf landwirtschaftliche genutzte Flächen in einer Höhe von 60 % des Phosphors in den Klärschlämmen. Der Eintrag an Schwermetallen sollen gleichzeitig bis zu den Jahren 2020 – 2025 auf ein Gleichgewicht zwischen „Eintrag = Aus-trag“ beschränkt werden. Gesetzliche Vorgaben dazu stehen aber noch aus.

## 10. Variantenbetrachtung

Für die Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasserströmen können insgesamt sechs unterschiedliche Wege dargestellt werden (*Kvarnström, 2003*):

a) Separierung des Urins (Gelbwasser) durch die direkte Abtrennung des phosphathaltigen Stromes bei der Fassung. Dadurch können ca. 50 % des Phosphates und 65 % des Stickstoffes der konventionellen Abwasserbehandlung entzogen werden. Der Urin ist getrennt zu sammeln und zu behandeln. Hier bestehen Überlegungen zu einer direkten Nutzung in der Landwirtschaft, die Akzeptanz dafür scheint vorhanden (*Lienert, 2003; Pahl-Wostl, 2003*).

b) Separierung der gesamte Toilettenabwässer (Schwarzwasser), damit könnten ca. 75 % des Phosphors und 90 % des Stickstoffes der konventionellen Abwasserbehandlung entzogen werden. Die Toilettenrückstände können bspw. mit einer separaten Leitung (Vakuumsystem etc.) zu einer separaten Anaerobstufe abtransportiert und dort aufbereitet werden.



**Bild 21: Beziehung zwischen Industrie, Landwirtschaft, und Abwasserbehandlung bezüglich des Parameters Phosphor (nach *Wilsenach, 2003*, verändert)**

Die Varianten a) und b) mit separater Erfassung von Abwasserströmen sind aus energetischer Hinsicht interessant (*Maurer, 2003*) und vermeiden eine Verdünnung der Phosphatfrachten durch das Transportmedium des (Trink)wassers gemäß dem Schlagwort („Dilution is not a solution for pollution“). Zudem werden die konventionellen Kläranlagen bezüglich der Nährstofffrachten wesentlich entlastet, so dass die N-Emissionen in den Vorfluter, der Aufwand zur Phosphatelimination



und zur Abwasserhebung sowie zur Abwasserbelüftung deutlich verringert werden können.

Es ist klar, dass das bestehende System der Schwemmkanalisation nicht einfach ersetzt werden kann. Zukünftig sollte aber die getrennte Erfassung von Abwasserströmen durchaus Gegenstand der aktuellen Forschung werden und gleichrangig mit den nachfolgenden Varianten zum Phosphorrecycling betrachtet werden. Die sukzessive Abhängung von Krankenhäusern; großen, öffentlichen Gebäuden; zentralen Büro- und Wohngebäuden könnte einen Anfang darstellen.

- c) Direkte Verwertung von Abwasserschlämmen in der Landwirtschaft
- d) Gezieltes P-Recycling aus Abwasserströmen
- e) Gezieltes P-Recycling aus Schlämmen
- f) Gezieltes P-Recycling aus Klärschlammmaschen

Die Varianten c) – f) gehen von einer technischen Optimierung des bestehenden Systemes aus. Während bei der Variante c) die Zusammensetzung der Schlämme möglichst zu optimieren ist (Verminderung der Schadstoffe) sind bei den Varianten d) – f) Verfahrenskombinationen zu realisieren, die möglichst wirtschaftlich in die bestehenden Abwasserreinigung und Schlammbehandlung einzubinden sind.

Die Varianten a) – f) wurden in Schweden einer ökonomischen und ökologischen Betrachtung unterzogen (*Kvarnström, 2003*), die nachfolgend auszugsweise dargestellt ist. Als Referenzsystem wurde eine konventionelle Kläranlage mit anaerober Schlammstabilisierung und Filtration gewählt.

Die Varianten a) und b) mit getrennter Abwassersammlung ergeben sich damit erwartungsgemäß als deutlich teuerste Variante. Die ermittelten Kosten liegen wie auch bei anderen Betrachtungen zur Zeit außerhalb des Bereiches einer nachweisbaren Wirtschaftlichkeit. Interessant ist aber vor allem das Kostenverhältnis der Verfahren untereinander. Werden neben dem Phosphor auch andere Elemente wie Stickstoff, Schwefel und Kalium mit in Betrachtung einbezogen, vermindern sich der ökonomische Abstand der Abwasserseparierung zu den anderen Verfahren deutlich. Es macht grundsätzlich Sinn, nicht nur den Phosphor in den Focus zu nehmen, sondern auch die Nutzung anderer Verbindungen durch Rückgewinnung aus dem Abwasser zu ermöglichen und dem Nährstoffkreislauf wieder zuzuführen. Betrachtungen aus Deutschland zum Wertstoffpotenzial von Gelb- und Schwarz-

wasser (*Dockhorn, 2003*) weisen hier dem Gelbwasser das höchste Wertstoffpotenzial zu (6,45 EUR/m<sup>3</sup>), das deutlich höher als beim Schwarzwasser (1,32 EUR/m<sup>3</sup>) bzw. dem kommunalen Abwasser (0,09 EUR/m<sup>3</sup>) liegt. Dominierend ist beim Gelbwasser allerdings der Stickstoff, dem Phosphor kommt hier (noch) eine untergeordnete Bedeutung zu (0,42 EUR/m<sup>3</sup>).

**Tabelle 9: Auszug aus einer ökonomischen und ökologischen Analyse der Varianten a) bis f) (*Kvarnström, 2003*)**

Verfahrensvariante	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Faktor	Urin	Fäkalien	Schlamm	P aus Abw.	P aus Schlamm	P aus Asche
Recyclingquote bei P (%)	40	75	95	60	70	60
Recyclingquote bei N (%)	65	90	20	0	0	0
Recyclingquote bei K (%)	35	60	0	0	0	0
Recyclingquote bei S (%)	55	70	35	0	0	0
Kosten in EUR/(E*a)	116	238	45	52	54	51
Zusätzliche Kosten pro kg P in EUR/(E*a)	233	346	- 6	8	13	6
Zusätzliche Kosten pro kg NPKS in EUR/(E*a)	17	31	- 3	23	13	18
Note für „ungiftige Umwelt“ bei Metallen	1	2	3	2	2	2
bei organischen Schadstoffen	2	2	3	1	1	1
Note für „gute städtische Umwelt“ bei P	3	2	1	2	2	2
bei NPKS	1	1	2	2	2	2

Nachfolgend sind die Varianten d) – f) nochmals näher betrachtet. Eine einfache Variantenbetrachtung zum Phosphorrecycling bei Optimierung der Abwasserreinigung wurde (*ATV, 2003*) entnommen.

**Tabelle 10: Aufwendungen und Gutschriften von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Abwasser bzw. Klärschlamm (verändert aus ATV, 2003)**

Verfahren	Mehraufwand	Gutschriften
<b>alle Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Investitionskosten für zusätzliche Verfahrensstufen</li> <li>Kosten für den Betrieb der zusätzlichen Prozesse</li> <li>Logistikkosten für die Verwertung von zurückgewonnenem Phosphor (zwei Schlammströme)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geringere anderweitig zu entsorgende Klärschlamm-mengen</li> <li>Erlöse für zurückgewonnenen Phosphor</li> </ul>
<b>Rückgewinnung aus dem Hauptstrom</b>		
<b>Nachfällung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ggf. erhöhter Aufwand an Mess- u. Regeltechnik</li> <li>höhere Betriebskosten (Fällmittel, ggf. Neutralisation bei Kalziumhydroxid)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ggf. verringerte Abwasserabgabe infolge niedriger P-Ablaufwerte</li> </ul>
<b>Kristallisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>erhöhter Aufwand an Mess- u. Regeltechnik</li> <li>erhöhte Betriebskosten (Impfmittel, ggf. Chemikalien zur Einstellung des pH-Wertes)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ggf. verringerte Abwasserabgabe infolge niedriger P-Ablaufwerte</li> </ul>
<b>Rückgewinnung aus dem Nebenstrom</b>		
<b>Phostrip Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kosten für Verfahrensumstellung auf Bio-P</li> <li>betrieblicher Mehraufwand (Prozesstechnik, ggf. Inkrustationen)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ggf. Einsparung an Fällmitteln</li> </ul>
<b>Prozesswasserbehandlung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>erhöhter Aufwand an Mess- u. Regeltechnik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>geringere Prozesswasserrückbelastung (N und P)</li> <li>betriebliche Vorteile (ggf. Vermeidung von Inkrustationen)</li> </ul>
<b>Kristallisation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>siehe Kristallisation Hauptstrom</li> <li>Kosten für Verfahrensumstellung auf Bio-P</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ggf. Einsparung an Fällmitteln</li> </ul>
<b>Rückgewinnung aus Klärschlamm</b>		
<b>Krepro Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Chemikalieneinsatz zur Phosphorrückgewinnung</li> <li>thermische Energie zur Aufheizung des Schlammes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rückgewinnung von Fällmitteln</li> <li>mögliche Substitution externer C-Quellen für die Denitrifikation</li> <li>deutliche Verminderung der zu entsorgenden Klärschlamm-menge</li> <li>verbesserte Entwässerbarkeit des Klärschlammes</li> </ul>
<b>Seaborne Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Chemikalieneinsatz zur Phosphorrückgewinnung</li> <li>sehr komplexe Verfahrensführung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Produktion von Düngemitteln oder Düngemittel-Vorprodukten</li> <li>Gewinnung von Biogas, teilwei-</li> </ul>

	rung	se mit Stadtgasqualität <ul style="list-style-type: none"> <li>• verminderte N-Rückbelastung</li> <li>• deutliche Verminderung der zu entsorgenden Klärschlammmenge</li> </ul>
<b>Aqua Reci Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hoher Oxidationsmittelverbrauch</li> <li>• sehr hohe Werkstoffanforderungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kein organischer Restschlamm-anfall</li> </ul>
<b>Rückgewinnung aus Klärschlammaschen</b>		
<b>BioCon Verfahren</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chemikalieneinsatz zur Phosphorrückgewinnung</li> <li>• Aufarbeitung der Regeneratlösungen der Ionenaustauscher</li> <li>• ggf. anteilige Mehrkosten der Mono- gegenüber der Mitverbrennung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produktion von Düngemittel-Vorprodukten</li> <li>• Rückgewinnung von Fällmittel</li> <li>• Verminderung des Ascheanfalls</li> </ul>

Ausgehend vom Endprodukt ergibt sich folgende, weitergehende Bewertung:

- ➔ Der Versuch, aus Klärschlamm spezielle **Kalk-Phosphatdünger** für die Landwirtschaftlich zu produzieren, wurde verschiedentlich verfolgt, hat sich bisher aber als nicht wirtschaftlich erwiesen. Mit den Verfahrenstechniken zur separaten Phosphatelimination unter Einsatz von Kalkhydrat beim klassischen Phostrip-Verfahren oder der Nachfällung werden Schlämme mit hohen CaO und MgO-Gehalten erzeugt, die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und N-Anteile sind jedoch im Vergleich zu Schlämmen aus der Abwasserreinigung ohne Kalkhydrat infolge der höheren anfallenden Trockenmasse deutlich geringer. Die Akzeptanz dieser Schlämme in der Landwirtschaft (Nassschlamm, entwässert oder als Granulat) war bisher infolge der hohen Gehalte an Calcium und Magnesium recht hoch, die verfahrenstechnischen Nachteile liegen jedoch im Bereich der Abwasserreinigung. In Anbetracht der lokalen Situation der Kläranlagen in Baden-Württemberg werden dieser Verfahrenstechnik wegen der oft räumlichen Begrenzung der Anlagen in engen Flusstälern und den hohen Investitionskosten bei begrenzter Phosphatrückgewinnung wenig Realisierungschancen eingeräumt.
- ➔ Das Verfahrenskonzept einer **weitgehenden biologischen Phosphatelimination** mit einem **Kristallisationsverfahren im Nebenstrom** ließe sich auf vielen Anlagen mit anaerober Stabilisierung infolge des geringeren Platzbedarfes grundsätzlich einfacher realisieren. Ziel muss hier immer sein, möglichst viel gebundenes Phosphat in Lösung und damit zur gezielten Ausfällung

zu bringen. Mit zunehmender P-Freisetzung wird der dafür notwendige Aufwand (Zugabe von Chemikalien oder Temperaturerhöhung) immer höher werden. Weiterhin ist davon auszugehen, dass auch mit stärkerer Fixierung des Phosphate mittels Eisen- oder Aluminiumverbindungen der Aufwand steigt, bei Verminderung oder Verzicht auf die Metallsalze werden aber je nach örtlicher Verfahrenstechnik die P-Ablaufwerte – zumindest in der Spitze - ansteigen, weiterhin muss die Schwefelbindung im Faulturm ( $H_2S$ ) sichergestellt sein. Technische Alternativen zur Optimierung der biologischen Phosphatelimination sind jedoch, ggf. bei höheren Betriebskosten, vorhanden und umsetzbar.

In (Woods, 1998) wurden die Verfahren Crystalactor® und Phosnix im Nebenstrom und Crystalactor® und Rim-Nut® im Hauptstrom modellhaft bezüglich der Wirtschaftlichkeit gegenübergestellt. Die Studie kommt zum Ergebnis, dass der Crystalactor®-Prozess oder vergleichbare Systeme mit der Erzeugung von Calciumphosphaten infolge der - im Vergleich mit anderen Systemen - geringeren Chemikalienkosten das interessanteste System darstellen. Eine Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung ist bei üblichen Abwasserkonzentrationen im Zulauf  $< 10 \text{ mg/l}$  jedoch zur Zeit (Stand 1994) nicht gegeben.

Für Baden-Württemberg hätte bei begrenzter Forderung nach einer P-Recycling-Quote ( $< 30 \%$ ) diese Technik insbesondere dort Chancen, wo bisher nur geringe Fällmittelmengen eingesetzt werden und die biologische Phosphatelimination sehr gut funktioniert. Anzuregen wäre hier ggf. eine andere Überwachungsstrategie zur Prüfung der Ablaufqualität bei der Abwasserreinigung (Jahresmittelwerte statt Stichproben), um im Betrieb der Anlage die P-Spitzen-Elimination durch gezielten, hohen Fällmitteleinsatz zu verringern.

- ➔ Das **Phosphorrecycling aus Klärschlämmen oder aus Aschen** macht wirtschaftlich nur Sinn, wenn große Massenströme kläranlagennah oder kleine Ströme zentral aufbereitet werden können. Auch hier ist die Rücklösung des Phosphors günstiger, wenn ein möglichst geringer Anteil der Phosphate an Metallverbindungen gebunden ist. Wie beschrieben, könnten ca. 30 % des in Kläranlagen entnommenen Phosphors zurückgewonnen werden, wenn die Schlämme der 17 größten Anlagen von Baden-Württemberg (bis zu einer Ausbaugröße von 250.000 EW) einer oder mehrerer Monoverbrennungsanla-

gen zugeführt würden und die Asche in einem zweiten Verfahrensschritt entsprechend wieder aufgeschlossen wird. Für diese Verfahrenstechnik steht allerdings zur Zeit kein großtechnisch erprobtes und kostenmäßig sicher kalkulierbares Verfahren zur Verfügung.

Das einfachste und mit Abstand kostengünstigste Verfahren der Phosphatrückführung in den P-Kreislauf ist natürlich die direkte landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes als Düngemittel (mit allen Nachteilen bei der Verschlechterung der Bodenqualität). Es ist nicht auszuschließen, dass unter dem Druck einer Phosphatverwertung zur kostengünstigen Deckung des P-Bedarfes der landwirtschaftlich genutzten Böden die entsprechende Verwertung der Schlämme wieder gefragt werden wird. Der Qualitätssicherung der Klärschlämme ist auch unter diesem Gesichtspunkt weiter zu verfolgen.

## 11. Forschungsprojekte in Baden-Württemberg

Die Weiterentwicklung der Verfahrenstechniken zur Phosphorrückgewinnung wurde von den Hochschulen und anderen Forschungsinstitutionen in Baden-Württemberg wie auch in anderen Bundesländern als F+E-Schwerpunkt „entdeckt“. Unter der Beteiligung von in Baden-Württemberg angesiedelten Einrichtungen sind u.a. zu nennen:

- ➔ **Entwicklung einer mobilen Anlage zur Behandlung von Prozesswässern aus der Schlammbehandlung** nach dem MAP-Verfahren (ISWA an der **Universität Stuttgart**, gefördert vom UVM Baden-Württemberg, Laufzeit: 4/03 – 9/04)
  
- ➔ **Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)**“ (Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Osnabrück, Antragsteller: iat Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart, Kooperationspartner: Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Abteilung Abwasser-

technik, Stuttgart und Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH, Selm. Laufzeit: 6/2003 – 7/2004

Ziel des Projektes ist ein P-Recycling-Verfahren zu entwickeln, welches Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) als gut pflanzenverfügbares Produkt liefert und auf den in Europa vorherrschenden Kläranlagen mit Simultanfällung mit hohem Wirkungsgrad einsetzbar ist. Dazu sollen zuerst in labortechnischen Versuchen geeignete Rücklöseverfahren gefunden werden, um aus ausgefaultem Nassschlamm möglichst viel Phosphor (auch gefällten, also chemisch gebundenen) in Lösung zu bringen. Nach einer Fest-/Flüssig-Trennung soll aus der flüssigen Phase Phosphor mittels Zugabe von Magnesium als MAP ausgefällt werden. Die Phosphor-Rückgewinnung soll in einer halbtechnischen Versuchsanlage umgesetzt werden und mit Schlämmen verschiedener Kläranlagen erprobt werden. Weiter ist zu untersuchen, ob der nach der Phosphorrückgewinnung verbleibende Rückstand der flüssigen Phase wieder als Fällmittel und/oder C-Quelle zur Verbesserung der Denitrifikation verwendet werden kann.

Mit der halbtechnischen Versuchsanlage sollen Bemessungsgrundlagen und Parameter für das aufgezeigte Verfahren ermittelt werden. Die für eine großtechnische Umsetzung wichtigen Begleitfaktoren wie die wirtschaftliche Bewertung des Gesamtverfahrens und die Ermittlung von Absatzwegen des Produktes etc. sollen ebenfalls untersucht werden.

Im Produkt, also dem ausgefällten MAP werden die Schwermetalle analysiert, da dies ein entscheidender Parameter für den Einsatz als Dünger in der Landwirtschaft ist. Weiter werden in Zusammenarbeit mit einem Maschinenring Feldversuche zur Düngewirkung und Pflanzenverfügbarkeit des MAP durchgeführt (persönliche Mitteilung der Durchführenden des F+E-Vorhabens).

- ➔ Das Forschungsprojekt „**Phosphatrückgewinnung aus Abwässern mittels „Aktivfiltration“**“ wird von der Kommunalkredit Austria - Umweltförderung – Fachbereich Kommunale Siedlungswasserwirtschaft finanziert. Das Konsortium des Projekts besteht aus dem **Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)**, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser und Geotechnologie (ITC-

WGT), dem Ingenieurbüro Posch & Partner GmbH (P&P), Innsbruck, sowie dem Ingenieurbüro Machowetz und Partner Ziviltechniker GmbH (M&P), Linz. Dabei ist P&P mit der Projektskoordination und Wirtschaftlichkeitsanalyse, das FZK mit der chemischen und wissenschaftlichen Betreuung, Analytik und der Bereitstellung der theoretischen Grundlagen für die Optimierung des Verfahrens und M&P mit der technischen Versuchsdurchführung und dem Versuchsaufbau betraut. Das Projekt wurde im Januar 2003 gestartet und soll im Juni 2004, also nach einer 18-monatigen Projektdauer, abgeschlossen werden.

Ziel des Projektes ist es, Bemessungsparameter und Wirtschaftlichkeitsdaten für die breite Anwendung eines im Labormaßstab funktionierenden Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwässern zu erarbeiten.

Mit dem Verfahren soll die Notwendigkeit einer Eliminierung von Phosphaten aus Abwässern mit der Nachfrage der Phosphatindustrie an sauberen, neuen Rohstoffquellen verbunden werden. Gemeinsam führt dies zu einem Schließen des Stoffkreislaufs Phosphor.

Der derzeitige Stand der Technik bietet zwar großtechnisch anwendbare Verfahren mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung, die aber kompliziert und auch wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht auf österreichische Verhältnisse übertragbar sind. Ein relativ einfacher Weg Phosphate aus Abwässern zu eliminieren ist die Kristallisation an entsprechenden Filtermaterialien, die so genannte „Aktivfiltration“. Dabei fällt ein unmittelbar wieder verwendbares Produkt und somit keine Entsorgungskosten an. Das Verfahren kann prinzipiell wie eine Abwasserfiltration betrieben werden, bei der Abwasser über das Filtermaterial geleitet wird und Phosphat an der Oberfläche des Filtermaterials auskristallisiert. Das Filtermaterial steht dann als „sauberer“ Rohstoff für die phosphatverarbeitende Industrie zur Verfügung. Laborversuche mit Abwasser aus der Kläranlage Hofkirchen wurden erfolgreich ausgeführt. Von Seiten der phosphatverarbeitenden Industrie wurde Interesse am Rohstoff bekundet.

Erste Wirtschaftlichkeitsberechnungen zeigten, dass vor allem in Kombination mit einem Bio-P-Verfahren im Nebenstrom, auch bei relativ geringen Entsorgungskosten für den Klärschlamm ein kostendämpfendes Potential aus der Sicht der Kläranlagenbetreiber besteht. Ein „Verkaufswert“ für das Produkt



wurde dabei nicht in Rechnung gestellt. Um auch eine eindeutige Kostensparnis bei Einsatz des Verfahrens ohne Bio-P, also im Ablauf einer Nachklärung zu erzielen, wären noch weitere Optimierungen erforderlich.

Derzeit werden Säulenversuche mit einem Volumen von 0,1 – 0,5 m<sup>3</sup> betrieben, an denen das Verfahren soweit optimiert und weiterentwickelt werden soll, bis eindeutige Bemessungsparameter für eine halbtechnische Anlage (3-5 m<sup>3</sup>) vorliegen. Erst dann werden Langzeitversuche im halbtechnischen Maßstab gefahren. Alle Versuche mit Stripperüberlauf des Phostrip-Verfahrens sollen auf der Kläranlage Hofkirchen (6.000 EW, Oberösterreich) durchgeführt werden, die mit dem entsprechenden Bio-P Verfahren im Nebenstrom ausgestattet ist. Versuche mit dem Nachklärbeckenablauf herkömmlicher Belebungsanlagen erfolgen auch am FZK. Bezüglich Eignung als Rohstoff besteht Kontakt zur Fa. Thermphos (NL), dem einzigen Europäischen Phosphatproduzenten (persönliche Mitteilung der Durchführenden des F+E-Vorhabens).

## 12. Zusammenfassung und Empfehlungen

Es ist davon auszugehen, dass in Baden-Württemberg zur Zeit ca. **8.400 t Phosphor/a** aus dem Abwasserstrom entnommen werden. Ca. 50 % des gesamten, eliminierten Phosphors werden bei den Anlagen mit einer Ausbaugröße über 100.000 EW aus dem Abwasser entfernt. Die Vielzahl der Anlagen mit einer Ausbaugröße unter 10.000 EW tragen dabei in der Summe nur zu ca. 10 % des eliminierten Phosphors aus Kläranlagen bei. Insgesamt ist das Potenzial des Phosphorrecyclings aus Abwasser – insbesondere auch im Vergleich zum P-Düngemittleinsatz - damit beschränkt.

Bei Anstrengung eines flächendeckenden Phosphorrecyclings in Baden-Württemberg aus kommunalen Abwasseranlagen in Höhe von **30 %** bezogen auf die zur Zeit **entnommene Fracht** müssen bei **93 Anlagen** (bis zu einer Ausbaugröße von ca. 45.000 EW) entsprechende Nebenstromverfahren (bspw. Phostrip-Verfahren, MAP-Fällung aus dem Schlammwasser etc.) realisiert werden. Damit werden dann ca. **64 % der anfallenden Schlamm-trockenmasse** zusätzlich behandelt. Bei dem Einsatz von Verfahren zum Recycling aus dem Schlamm oder Aschen muss eine entsprechende Verfahrenstechnik bei nur **13 Anlagen** (bis zu einer Ausbaugröße von ca. **250.000 EW**) realisiert werden. Damit werden dann nur ca. **32 % der anfallenden Schlamm-trockenmasse** zusätzlich behandelt. Bei Aufschluss der Asche aus den drei Monoverbrennungsanlagen von Baden-Württemberg könnte bei Aufbereitung dieser Aschen theoretisch ein P-Recycling von ca. **14 %** bezogen auf die heute entnommen P-Fracht in Baden-Württemberg erreicht werden.

Die Betrachtungen zeigen aber auch deutlich, dass ein weitgehendes Phosphorrecycling in Baden-Württemberg infolge der Anlagenverteilung mit sehr vielen kleinen Kläranlagen nur über eine Schwerpunktbildung sinnvoll erscheint. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass das Phosphorrecycling als gesellschaftliche Aufgabe einer nachhaltigen Ressourcenbewirtschaftung zu begreifen ist, deren Finanzierung und Betrieb losgelöst von der bisherigen Struktur über die Abwassergebühr im Einzugsgebiet der Kläranlagen erfolgen muss. Denkbar sind hier Finanzierungsmodelle über einwohnerbezogene Sonderabgaben, Nutzerabgabe (P-Steuer) oder über den allgemeinen Haushalt. Bei grob geschätzten Auf-

wendungen zu Erzielung eines gezielten 30%igen P-Recyclings aus Abwasser mit Nebenstromverfahren sind dann jährliche Belastungen von mindestens 16 Mio. EUR für die Investition und den Betrieb dieser Anlagen anzusetzen.

Auch ist anzumerken, dass für Baden-Württemberg eine P-Recyclingquote über 30 % (bezogen auf den entnommenen Phosphor) ohne eine maßgebliche, direkte landwirtschaftliche Verwertung von Nassschlamm nur mit einem außerordentlich hohem Aufwand auf zahlreichen Kläranlagen in Baden-Württemberg möglich ist.

Verfahrenstechniken zur Rückgewinnung von Phosphaten aus dem Abwasser sind bei den Prozessen der Kristallisation bereits heute vereinzelt großtechnisch realisiert, trotzdem besteht insbesondere zur einfachen und wirtschaftlichen Rücklösung von Phosphaten aus Klärschlamm und Aschen noch erheblicher Forschungsbedarf.

Die sinnvollsten Verfahrenstechniken mit sehr weitgehender Phosphatrückgewinnung sind nach dem heutigen Kenntnisstand dabei entweder

- die Kombination aus weitgehend alleiniger biologischer P-Elimination und Behandlung von hoch konzentrierten P-Teilströmen zur Herstellung von Calciumphosphaten aus Kristallisationsverfahren. Nachteilig ist hier, dass eventuell zusätzlich chemisch gefälltes Phosphat zur sicheren Einhaltung des Phosphor-Überwachungswertes damit kaum remobilisiert und deshalb auch nicht wiederverwertet werden kann. Mit dieser Technik dürften maximal 40 % (bei Extraktion mit Hilfsmittel bis 60 % ) des bei der Abwasserreinigung entnommenen Phosphates zurück gewonnen werden können

oder

- die chemische/thermische Lösung der Phosphate nach dem KREPRO-Prozess etc. oder vergleichbaren Konzepten aus der Asche aus Monoverbrennungsanlagen, die zwar aufwendiger erscheinen, aber eine sehr weitgehende Phosphoraufbereitung an zentralen Aufbereitungsstandorten ermöglichen. Im Abwasserstrom sind durch ergänzende chemische Fällung hier betriebssicher auch sehr niedrige Ablaufwerte einstellbar, obwohl dadurch die P-Freisetzung aufwendiger wird. Weiterhin sollte die Fixierung auf Monoverbrennungsanlagen aufgegeben werden und durch die Optimierung von

Verbrennungsprozessen auch die Möglichkeiten der P-Rückgewinnung aus Aschen von Co-Verbrennungsanlagen geprüft werden.

Der Einsatz einer gezielten, erhöhten biologischen Phosphatelimination ist bei allen Varianten immer von Vorteil und sollte gezielt gefördert werden.

Als langfristige Alternative wird die

- Abtrennung von phosphatreichen Abwässern (Gelbwasser, Schwarzwasser) direkt in den Haushalten und Industriebetrieben bei anschließender getrennter Behandlung gesehen

Aufgrund der zur Zeit geringen Erlöse für die phosphatreichen Endprodukte aus der Aufbereitung ist ohne eine Änderung des Marktes bzw. der gesetzlichen Randbedingungen eine weitergehende Phosphoraufbereitung aus dem Abwasser in Deutschland nicht zu erwarten. Die Aufwendungen werden zur Zeit auf das drei- bis über zehnfache des Importpreises von Phosphaten (ca. 0,4 EUR/kg P) geschätzt. Bei einer politisch angestrebten Realisierung des Phosphatrecyclings aus Abwasser sind alle anderen Wirtschaftszweige, die Phosphate gezielt einsetzen, ebenfalls aufgerufen, Maßnahmen zum sinnvollen Umgang mit diesem nicht substituierbaren Rohstoff zu ergreifen.

Als Maßnahmen werden empfohlen:

- ➔ Konsequente Förderung der Verfahrenstechnik der gezielten, biologischen Phosphatelimination,
- ➔ Abkehr von der Überwachungsphilosophie der qual. Stichprobe beim Phosphor und Zulassung von Jahresmittelwerten etc. wie im Bodenseeraum. Ein übermäßiger Metallsalzeinsatz zur P-Fällung ohne negative Folgen für die Gewässergüte kann damit unterbleiben. Die P-Rückgewinnung wird dadurch bei nahezu allen Verfahren erleichtert.
- ➔ Kartierung der abgelagerten Asche aus Monoverbrennungsanlagen zum Zwecke der späteren Nutzung als Phosphatlagerstätte

- ➔ Förderung von F+E-Projekten zur gezielten Lösung von Phosphaten bei anschließender Fixierung aus Schlämmen und der Zielsetzung eines einfachen und wirtschaftlichen Betriebes dieses Prozessteilschrittes. Die Optimierung der Klärschlammverbrennung mit dem Ziel einer Ressourcennutzung ist dabei ebenfalls ein interessanter Ansatz. Dabei sind auch die Forschungsprojekte anderer Bundesländer bzw. des Bundes zu verfolgen.
- ➔ Förderung von F+E-Projekten zur gezielten Abtrennung und Behandlung von Gelb- und Grauwasserströmen im Hinblick auf eine Ressourcennutzung am Beispiel von Pilotprojekten (Beispielsweise auch auf Betriebsgebäuden von Kläranlagen!).
- ➔ Eine zunehmend thermische Behandlung der Klärschlämme darf nicht zu einem Anstieg der Schwermetallgehalte in den Schlämmen durch eine laxere Indirekteinleiterpolitik führen, da dann die weitere Aufbereitung zum Zwecke des P-Recyclings – je nach Verfahren – mit Sicherheit erschwert wird.

Ein weitgehendes P-Recycling aus Abwasser und Schlämmen (> 30 %) in Baden-Württemberg ohne eine teilweise direkte Verbringung der Schlämme auf landwirtschaftlich genutzte Böden dürfte nur bei einem immensen, verfahrenstechnischen Aufwand möglich sein. Eine parallele Aufarbeitung in industriellem Recycling und direkter Ausbringung auf den landwirtschaftlich genutzten Böden ist dann wahrscheinlich. Der Qualitätssicherung der Schlämme durch entsprechende Maßnahmen im Indirekteinleiterbereich ist dann höchste Priorität zu widmen.

Anzumerken ist aber auch, dass die Forschung nicht nur die Aufgabe hat, bestehende Systeme zu verbessern, sondern auch neue Wege aufzeigen sollte. Insbesondere auf dem Gebiet der Abwassertechnik ist hier ein gewisser Wandel absehbar.

Nach der Implementierung der weitergehenden Nährstoffelimination und Bereitstellung eines hygienisch verbesserten Ablaufes durch UV-Bestrahlung oder den Einsatz der Membrantechnik rücken Aufgaben des Ressourcenmanagements und der Ressourcenschonung in den Vordergrund. Ein langsamer Wandel vom reinen „**Abwassertechniker**“ zum „**Ressourceningenieur**“ (*Wilsenach, 2003*) ist denkbar und sollte auf jeden Fall gefördert werden. Zielrichtung sind hier neben dem Phosphor natürlich auch andere im Abwasser enthaltene Stoffe wie Stickstoff, Ka-

lium, Schwefel und organische Stoffe, dazu gehört aber auch der nachhaltige Umgang mit Trinkwasser und Energie einschließlich der im Abwasser enthaltenen bzw. durch die Schlammbehandlung erzeugten Wärme.

Da zur Zeit entsprechende Aufgabenstellung von Betreibern der Abwasserreinigungsanlagen oft nur bei einem Nachweis der Wirtschaftlichkeit angegangen werden, bleibt es Aufgabe des Bundes und des Landes, hier entsprechende Anreize zu bieten. Auf die dabei zukünftig notwendige Loslösung der Finanzierung dieser eher gesellschaftlichen Aufgaben von der Bevölkerung im Einzugsgebiet geeigneter Kläranlagen wurde bereits hingewiesen.

Aufgestellt:  
Stuttgart, Oktober 2003  
i.Vollmacht

i.V.

Johann Flohr

Dr. Peter Baumann

## 13. Literatur

Anonym (1978):

Phosphor - Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland. Hrsg.: HA "Phosphate und Wasser" der GdCH, Verlag Chemie, Weinheim

Anonym (1998):

Phosphorus availability in the 21<sup>st</sup> century – Management of a non-renewable resource. Journal Phosphorus & Potassium, Issue 217, Sep-Oct, 1998, auch: [www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k217/stehen.htm](http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k217/stehen.htm)

Anonym (2000):

Statistischer Monatsbericht des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 10/2000

Anonym (2001):

Statistisches Bundesamt: Absatz von Mineraldüngern zurückgegangen, Presseinfo 2.11.2001, [http://www.iva.de/Doks/show\\_presse.asp](http://www.iva.de/Doks/show_presse.asp)

Anonym (2003):

Sweden aims for phosphorus recycling in wastewater. Water 21, 2/03, S. 6

Anonym (2003b):

Bund fördert mit zwei Mio EUR Klärschlammaufbereitung in Gifhorn. Wa, Nr.3 vom 04.02.2003, S. 10

Anonym (2003c):

Krepro – Ein Verfahren zur Reduktion des Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe. Infobroschüre von Kemira Kemwater, Schweden.

Anonym :

Phosphate removal & recovery from wastwaters. Phosphorus & potassium, Issue No. 213, 1/3 1998, auch: <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/p&k213.html>

Anonym b:

<http://www.environmental-center.com/technology/paques/watertreat.htm>

ATV (2000):

ATV-DVWK-Arbeitsblatt A-131, Bemessung von Belebungsanlagen. GFA, Hennef.

ATV (2002):

Diskussionspapier Gütesicherung Klärschlamm/Biostoffe der ATV-DVWK/VDLUFA vom 13.11.2002

ATV (2003)

Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe 1-1 „Phosphorrückgewinnung“. Korrespondenz Abwasser, 6/2003, S. 805 - 814

ATV (2003b):

ATV-DVWK-Landesgruppe Baden-Württemberg

Battistoni, P. / Boccader, R. / Pavan, P. und F. Cecchi (2001):

Struvite crystallisation in sludge dewatering supernatant using air stripping: the new full scale plant at Treviso sewage works. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Battistoni, P. / de Angelis, A. / Pavan, P. / Prisciandaro, M. und F. Cecchi (2001):

Phosphorus Removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. Water Research, Vol. 35, No. 9, S. 2167-2178

Baumann, P. (1994):

Nachfällung mit Kalkhydrat oder Biologische Phosphorentfernung – ein Verfahrensvergleich. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 126, ISBN3-486-26344-7

Baumann, P., Krauth, Kh. und G. Werner (1994):

Nachfällung mit Kalkhydrat. Korrespondenz Abwasser, 12/94, 1231-1242

Baumann, P. (2002):

Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 166

Baumann, P. (2003):

Phosphatelimination aus Abwasser. Oldenbourg Verlag, ISBN 3-486-26508-3

Behrendt, H. / Huber, P. / Opitz, D. / Schmoll, O. / Scholz, G. und R. Uebe (1999):

Nährstoffbilanzierung der Flussgebiete Deutschlands. Forschungsbericht 296 25 515 UBA-FB 99-087 des Umweltbundesamtes

Benisch, M. , Clark, C., Sprick, R.G and R. Baur (2000):

Struvit Deposits – a common and costly nuisance. WEF Conf. 2000 , Operation forum



BMU (1999):

Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung. Bericht des BMU über die Notwendigkeit der Festlegung zusätzlicher Regelungen. Abfall-brief 4/99 als Beilage zur Korrespondenz Abwasser.

BMU (2002a) :

Entwurf zu Eckpunkten für die Novellierung der Klärschlammverwertung

BMU (2002b):

Gute Qualität und sichere Erträge – Wie sichern wir die langfristige Nutzbarkeit unserer landwirtschaftlichen Böden ? – Vorschlag zur Begrenzung des Eintrages von Schadstoffen bei der Düngung landwirtschaftlicher Nutzflächen, Juni 2002

Brett, S. / Guy, J. / Morse, G.K. und J.N. Lester (1997):

Phosphorus Removal and Recovery Technologies, Selper Publications, ISBN 0-04841110-0

Buer, Th. und D. Montag (2002):

Verfahrenstechnische Möglichkeiten und Kosten der Phosphatverwertung aus dem Abwasser und Klärschlamm. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 20 – 22.03.2002 in Essen.

Buer, Th. und H. Stepkes (2002):

Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase. Schriftenreihe WAR, Band 147 der TU Darmstadt, S. 33 – 54

CEEP (2003):

<http://www.ceep-phosphates.org> und <http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/index.htm>

CEEP-SCOPE:

Die Scope-Newsletter mit aktuellen Informationen und Kurzberichten auch zum Phosphorrecycling sind im Internet kostenfrei verfügbar, www-Adresse siehe unter CEEP (2003)

Cornel und P. Schaum, C. (2003):

Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche, 36. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, März 2003, Schriftenreihe Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 190, Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft Aachen, 2003

Deike, R. / Fredenberg, A. / Kley, G. / Köcher, P und R. Schommer (2001):

Verwertung von Klärschlammasche in der Metallurgie. Müll und Abfall, 12/01, S. 672 ff.

Dockhorn, T. und A. Winter (2003):

Reststoffkostenrechnung als Lenkungsinstrument in der kommunalen Abwasserreinigung zur Umsetzung alternativer Sanitärkonzepte

5. GVC-Abwasserkongress 22-24-09.2003, preprints, Bd, 2, S. 549 - 556

Donnert, D. / Salecker, M. / Müller, A. und S.H. Eberle (1991):

Abscheidung von Calciumphosphat aus Abwasser mit Hilfe von Calcit. Entsorgungs-Praxis, 12/91, S.793-799

Donnert, D. / Salecker, M. und S.H. Eberle (1995):

Elimination von Phosphat durch impfkristallinduzierte Abscheidung. GWF-Abwasser Special I, 13/95, S. S51-S56

Donnert, D. / Gensicke, R. / Merkel, K. / Salecker, M. und S. Eberle (1998):

Elimination von Phosphat aus industriellem Mischwasser durch impfkristallinduzierte Abscheidung. Korrespondenz Abwasser, 11/98, S. 2123-2132

Donnert, D., Salecker, M: (1999):

Elimination of Phosphorus from Waste Water by Crystallisation. Env. Techn. 20 (7), 735-742

Donnert, D., Berg, U., Weidler, G., Nüesch, R., Song, Y., Salecker, M., Kusche, I., Bumiller, W. und F. Friedrich (2002)

Phosphorus Removal and recovery from wastewater by crystallisation. Preprint zur Schriftenreihe „Geo- und Wassertechnologie. 03/02, Aedificatio Verlag, ISSN 1610-3645

Driver, J, Lijmbach, D. und I. Stehen (1999):

Why recover phosphorus for recycling, and how ? Environmental Technology, Vol. 20, No. 7, S.651-662

Duley, B.

Recycling Phosphorus by Recovery From Sewage.

<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/Phos/>

Eggers, E. / Dirkzwager, A.H. und H. van der Honing (1990)

Full-scale experiences with phosphate crystallization in a crystalactor. Water Science and Technology, Vol. 23, Part 2, S.819-824

Eggers, E. / Dirkzwager, A.H. und van der Honing, H. (1991)

Full-scale experiences with phosphate crystallization in a crystalactor. Water Science and Technology, Vol. 24, No. 10, S.333-334

EPA (1987):

Design Manual –Phosphorus Removal. US Environmental Protection Agency, EPA 625 1-87 001.

Fantel (1985):

zitiert bei Duley (s.o.).

Frede, H.G. (2003):

Heutiger und zukünftiger Beitrag der Gülle bei der Phosphorversorgung der Böden. In: „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“, Tagungsband des ISA der RWTH Aachen zum Symposium am 06.-07.02.2003 in Berlin (ISBN 3-932590-99-6)

Giesen, A. (2001):

Crystallization Process enables environmental Friendly Phosphate removal at low costs. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Hackeschmidt, A. (2000):

Belastung der Oberflächengewässer durch Kleinkläranlagen im ländlichen Raum. ATV-DVWK-Bundestagung 2000, S. 115-122, ATV-DVWK-Schriftenreihe, Band 20, ISBN: 3-933707-54-5

Hahn, J.(2001):

Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in Böden am Beispiel der Klärschlammverwertung. Vortrag im Rahmen des Seminars „79. Abfallwirtschaftliches Kolloquium der Universität Stuttgart am 25.-26.09.2001.

Hamm, A. (Hrsg.) (1989):

Kompodium - Auswirkungen der Phosphat-Höchstmengenverordnung für Waschmittel auf Kläranlagen und in Gewässern. Academia Verlag, ISBN 3-88345-377-3

Heinzmann, B. und G. Engel (2003):

Phosphor-Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphatelimination. In: „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“, Tagungsband des ISA der RWTH Aachen zum Symposium am 06.-07.02.2003 in Berlin (ISBN 3-932590-99-6)

Hamm, A. (Hrsg.) (1991):

Studie über Wirkungen und Qualitätsziele von Nährstoffen in Fließgewässern. Academia Verlag, Sankt Augustin, ISBN 3-88345-380-3

Hansen, B. / Karlsson, S. / Cassidy, S. und L. Pettersson (2000):

Operational experiences from a sludge recovery plant. Wat. Sci. Techn., Vol. 41, No. 8, S.23-30

Häusler, W. u. R. Bühl (1997):

Düngewirkung und Phosphatverfügbarkeit von fällmittelhaltigen Klärschlämmen. UTA, 5/97, S.359-360

Hultman, B. / Levlin, E. / Mossakowska, A. und K. Stark (2001):

Effects of wastewater treatment technology on phosphorus recovery from sludges and ashes. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Janssen, P.M.J. / Rensink, J.H. und E. Eggers (1991):

A promising combination of two phosphate removal techniques. Water Science and Technology, Vol.24, No.10, S.329-332

Jasinski, St. M. (2002):

Mineral Commodity Summaries, Phosphate Rock, U.S. Geological Survey, January 2002

Johnston, A.E, und I. Stehen:

Understanding Phosphorus and its use in Agriculture. European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA), Brüssel, 2000

Jung, R., Halsch, E., Anzer, T. und M. Faulstich (2003):

Potenzial der Phosphorrückgewinnung auf Kläranlagen. Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Band 190 des ISA der RWTH Aachen, 70/1 – 70/17

Joko, I. (1985):

Phosphorus removal from wastewater by the crystallization method. Water Science Technology, Vol.17., Amsterdam, S.121-132

Kaschka, E. und D. Donnert (2002):

Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit "Aktivfiltration", ein wirtschaftlicher Weg zur P-, Rückgewinnung ?, 66. Darmstädter Seminar „Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche“, November 2002, Schriftenreihe WAR, Band 147, S. 101 - 127

Kaschka, E. (2003):

Phosphorrecycling mit dem Phostripverfahren. In: „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“, Tagungsband des ISA der RWTH Aachen zum Symposium am 06.-07.02.2003 in Berlin (ISBN 3-932590-99-6)

Klapwijk, B., Rulkens, W. und H. Temmink (2001):

Recovery of phosphorus from sewage. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Koppe, P. und A. Stozek (1999):

Kommunales Abwasser: seine Inhaltsstoffe nach Herkunft, Zusammensetzung und Reaktionen im Reinigungsprozess einschließlich Klärschlämme, 4. Auflage, Vulkan Verlag Essen, ISBN: 3-8027-2833-5

Kvarnström, E., Schönning, C., Carlsson-Reich, M., Gustafsson, M. und E. Enocksson (2003):

Recycling of wastewater-derived phosphorus in Swedish agriculture – a proposal. Wat. Sci. Techn., Vol. 48, S. 19-26

Kuroda, A, Takiguchi, N, Gotanda, T., Nomura, K., Kato, J., Ikeda, T., Ohtake, H. (2002):  
A simple method to release polyphosphate from activated sludge for phosphorus reuse and recycling. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 78, No. 3, pp. 333-338

Lehmkuhl, J. (1992):

Neue Aspekte der chemischen Phosphat- und Ammoniumfällung mit anschließender Recyclingierung. AWT-Abwassertechnik, 1/92, S. 19-22

Lehmkuhl, J. (1995):

Firmenunterlagen der mfw Lehmkuhl GmbH, Karben

Levlin, E. / Löwen, M, Stark, K und B. Hultman (2002):

Effects of phosphorus recovery requirements on Swedish sludge management. Wat. Sci. Techn., Vol. 46, S. 435-440

LfU Baden-Württemberg (2003):

Persönliche Mitteilung

LfU Baden-Württemberg (2003b):

Vortrag auf einem LAWA-Workshop

Liberti, L. / Petruzzelli, D. und L. de Florio (2001):

Rem-Nut Ion Exchange Struvite Precipitation Process. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. of Phosphates from Sewage and Animal Wastes. Holland, 12-13.03.2001

Lienert, J., Haller, M., Berner, A., Stauffacher, M. und T.A. Larsen (2003):  
How farmers in Switzerland perceive fertilizers from recycled anthropogenic nutrients (urine). Wat. Sci. Techn., Vol. 48, S. 47-56

Maurer, M., Schwegler, M. und T.A. Larsen (2003):  
Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. Wat. Sci. Techn., Vol. 48, S. 37-46

Minett, S. und K. Fenwick (2000):  
Advanced recycling system solves Malmö's sludge disposal system. European Water Management, Vol. 3, 6/2000, S. 31-34

Morse, G. K. / Lester, J.N. u. R. Perry (1993):  
The Economic and Environmental Impact of Phosphorus Removal from Wastewater in the European Community. Selper Publications, ISBN 094841108-2

J. Müller und N. Dichtel (2003):  
Machbarkeit des Seaborne-Verfahrens. Vortrag zum 5. GVC-Abwasserkongress am 22.-24.09-2003 in Bremen, in: Tagungsband (Preprint), Band 1, S, 21-28

Münch, E.V. und K. Barr (2001):  
Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester side-streams. Water Research, Vol. 35, No. 1, S. 151-159

Nolte, Ch. u. W. Werner (1991):  
Stickstoff- und Phosphoreintrag über diffuse Quellen in Fließgewässern des Elbeinzugsgebietes der ehemaligen DDR. Schriftenreihe "Agrarspektrum", DLG-Verlag München, ISBN 3-7690-5018-5

Pahl-Wostl, C., Schönborn, A., Willi, N., Muncke, J. und T.A. Larsen (2003):  
Investigating consumer attitudes towards the new technology of urine separation  
Wat. Sci. Techn., Vol. 48, S. 57-66

Parsons, S.A. / Wall, F. / Doyle, J. / Oldring, K. und J. Churchley (2001):  
Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Peschen, N. / Sölter, K. und H. Zehendner (1993):

Landwirtschaftliche Verwertung der aus der Nachfällung mit Kalk anfallenden calciumcarbonat- bzw. phosphathaltigen Fällprodukte (BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 90078), Schlußbericht, 3/93, Forschungsgemeinschaft Kalk & Mörtel e.V.

PAP - [www.pap.co.at/german/wasser.html](http://www.pap.co.at/german/wasser.html)

Pfisterer (2001):

Nachhaltige Landwirtschaft und Klärschlammaufbringung. Vortrag im Rahmen des 76. Siedlungswasserwirtschaftlichen Kolloquiums der Universität Stuttgart am 11.10.2001 in Stuttgart

Pradt, D. (2003):

Verfügbarkeit und Vermarktung von Roh- und Recyclingmaterial aus der Sicht der Düngemittelindustrie. Phosphortagung des UBA und des ISA am 06./07.02.2003 in Berlin, Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft Aachen, 2003

Raach, C. / Wiggering, H. und S. Bringezu (1999):

Stoffflussanalyse Abwasser – eine Abschätzung der Substanzflüsse deutscher Kläranlagen. Vom Wasser, 92, S. 11-35

Recktenwald, M. (2002):

Krepro – ein Verfahren zur Reduktion des Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe. Schriftenreihe WAR der TU Darmstadt, Band 147, S. 79 - 94

Rensink, J.H. / Eggers, E. und J.G.W. Donker (1990):

High biological nutrient removal from domestic wastewater in combination with phosphorus recycling. Water Science and Technology, Volume 23, 4-6, Part 2, S.651-657

Rieger, J.A. / Eberle, S. und D. Donnert (1987):

Verfahren zur Entfernung von Phosphat. Europäische Patentanmeldung, Veröffentlichungsnummer 0291556 A1, 22.05.87

Rieger, J.A. (1987 b):

Untersuchungen zur Phosphatentfernung aus Wasser durch Abscheidung von Calciumphosphat. Bericht des Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4290, 8/87

Ripl., W. / Stammert, B. / Wiesmann, U. und M. Karimnia (1995):

Rückgewinnung von Phosphor und Fällungsmittel (Eisen) aus Nachfällschlamm. Vom Wasser, 70, S. 179-185

Roeleveld, P. und P. Piekama (2001):

Recovery of phosphate. Wiener Mitteilungen, Band 171, S. 89 - 102

Rothmaier, T. (2001):

Erfahrungsbericht zur verstärkten Phosphatentfernung aus Abwasser in einer kommunalen Kläranlage am Beispiel der Kläranlage Hofkirchen des RV Mittleres Trattnachtal, Phostrip Abwassertechnik GmbH, PAT, 7/01

Schimmel, G. (1986):

Verwertung von Klärschlammaschen. Hoechst-Symposium "Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen" am 28.11.1986 in Frankfurt/Neu-Isenburg, S.179-184, Hoechst AG

Schulz, M. und N. Schulze (2001):

Die Seaborne Anlagentechnik zur Aufbereitung organischer Reststoffe. In: "Wohin mit dem Klärschlamm – Wege aus der Landwirtschaft, Schriftenreihe Umwelt-Aktion U.A.N. , Hannover, Heft 41, 2001

Schulze-Rettmer, R. und R. Blank (1992):

Chemische Fällung von Ammonium mit Magnesiumphosphat unter Kreislaufführung des Fällmittels. Korrespondenz Abwasser, 4/92, S. 550-559

Suzuki, Y. (2001):

Phosphorus recovery from incinerated sludge. Water 21 (IWA), 12/01, S. 529.

Stendahl, K. und Jäfverström (2002):

Phosphate recovery from sewage sludge in combination with supercritical water oxidation. Vortrag im Rahmen des 66. Darmstädter Seminars „Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen, 07.11.2002

Subramanian, S. und T.C. Arnot (2001):

An integrated bioreactor / adsorption process für phosphorus recovery from Wastewater. 2nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Holland, 12.-13.03.2001

Trentelman, C.C.M. (1982):

Phosphatentfernung durch Kristallisation von Calciumphosphat im Wirbelbett. Hoechst-Symposium "Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer insbesondere zur Phosphatelimination", 15.06.1982, S. 91-100

UBA (2001):



Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden. UBA-Texte 59/01. ISSN 0722-186X

UVM (2003):

Kommunales Abwasser – Lagebericht Juli 2003, Ministerium für Umwelt und Verkehr des Landes Baden-Württemberg

Van Dijk, J.C. und H. Braakensiek (1985):

Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed. Wat. Sci. Technolgy, Vol. 17, Amsterdam, S.133-142

Vesterager, N.O. (2002):

Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm mit dem Seaborne-Verfahren. Berichte Schriftenreihe WAR der TU Darmstadt, Band 147, S. 95 – 100. ISBN 3 – 932518-43-8

Wagner, H. (1999):

Geologisches Jahrbuch – Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe – Teilstudie Phosphat, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Reihe H, Heft SH5, Hannover, 1999

Wagner, M. (2003):

Weltweite Phosphatvorräte und Kostenstrukturen bei ihrer Nutzung, Phosphortagung des UBA und des ISA am 06./07.02.2003 in Berlin, Ges. zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft Aachen, 2003

Werner, G. (1992):

Das Mehrkammerprinzip bei Flockungs- und Fällungsverfahren - ein modernes Konzept für Flockungs- und Fällungsanlagen. Aus: Wasser-Kalender 1992, Erich Schmidt Verlag, S.67-93

Wilsenach, J., Maurer, M., Larsen, T. und M.C.M. van Loosdrecht (2003):

From waste treatment to integrated resource management. Wat. Sci. Techn., Vol. 48, S. 1-10

Woods, N. / Maldonado, L. und G.T. Daigger (1998):

Phosphate Recovery – an economic assessment. 1nd Int. Conf. on Recovery of phosphates from sewage and animal waste, Warwick University, 07.05.1998