

BAM Workshop Abwasser – Phosphor – Dünger
28./29.01.2014, Berlin

Saures Leaching aus Klärschlamm - Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung -

H. Steinmetz, V. Preyl, C. Meyer



Vortragsinhalte

- **Verfahrensmodifikationen im Jahr 2013**
- **P-Rückgewinnungsraten / Produkterträge**
- **Betriebsmittelverbräuche**
- **Betriebsmittelkosten**
- **Produktkosten**
- **Produktqualität**
- **Rückbelastung der KA**

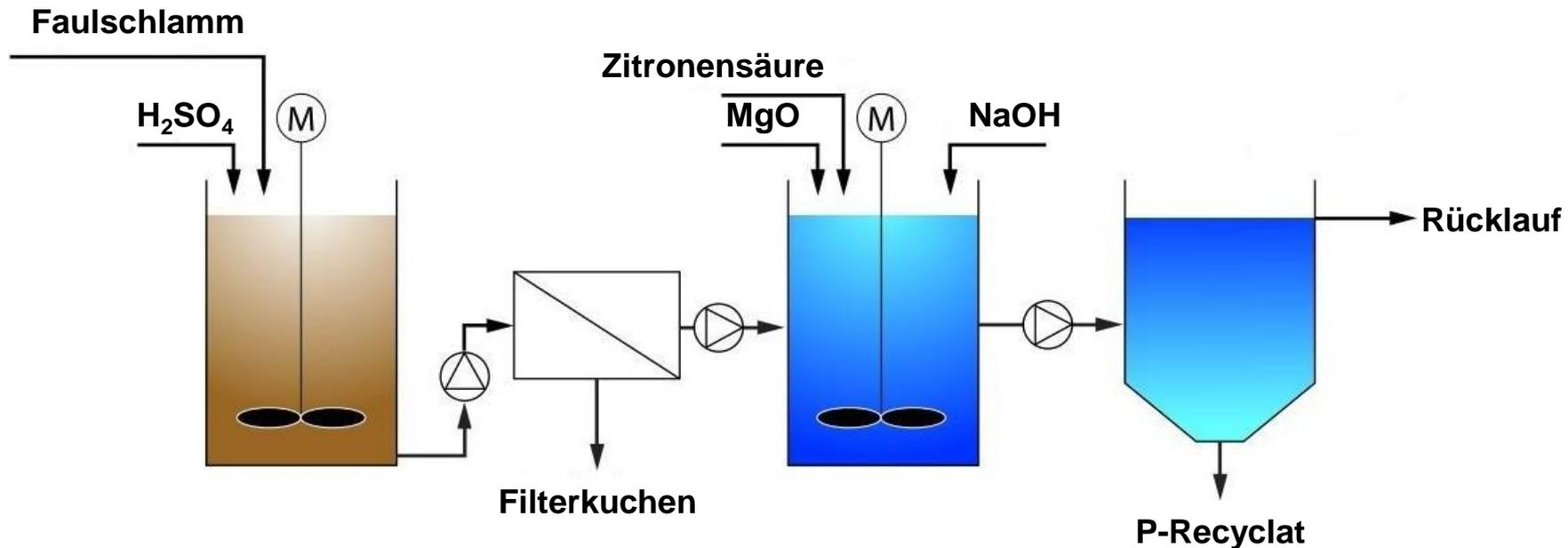
Saures Leaching von P aus nassem Faulschlamm - - Verfahrensprozesse des Stuttgarter Verfahrens -

Rüchlösung
von P

Fest-/Flüssig-
Trennung

Komplexierung
Mg-Dosierung
pH-Wert-Anhebung
Fällung

Sedimentation
Produktabzug



Aktuelle Verfahrensmodifikationen (2013)

- Begleitende Laborversuche im zweiten Halbjahr 2013 haben gezeigt, dass sich durch

- a) Intensive Sedimentation/Vorfällung des Filtrats und anschließendem Abzug der Sedimente
- b) Langsamere Anhebung des pH-Wertes zur Fällung

das Zielprodukt signifikant in Hinblick auf Qualität und Erscheinungsbild verbessern lässt.

- Modifikation der Großtechnik (P-Rückgewinnungsanlage auf der Verbandskläranlage des AZV Raum Offenburg)

- a) Filtrat kann nun wahlweise dem zuerst dem Absetzbecken zugeführt werden (neue Verfahrensweise)
- b) Neueinstellung der pH-Regelung

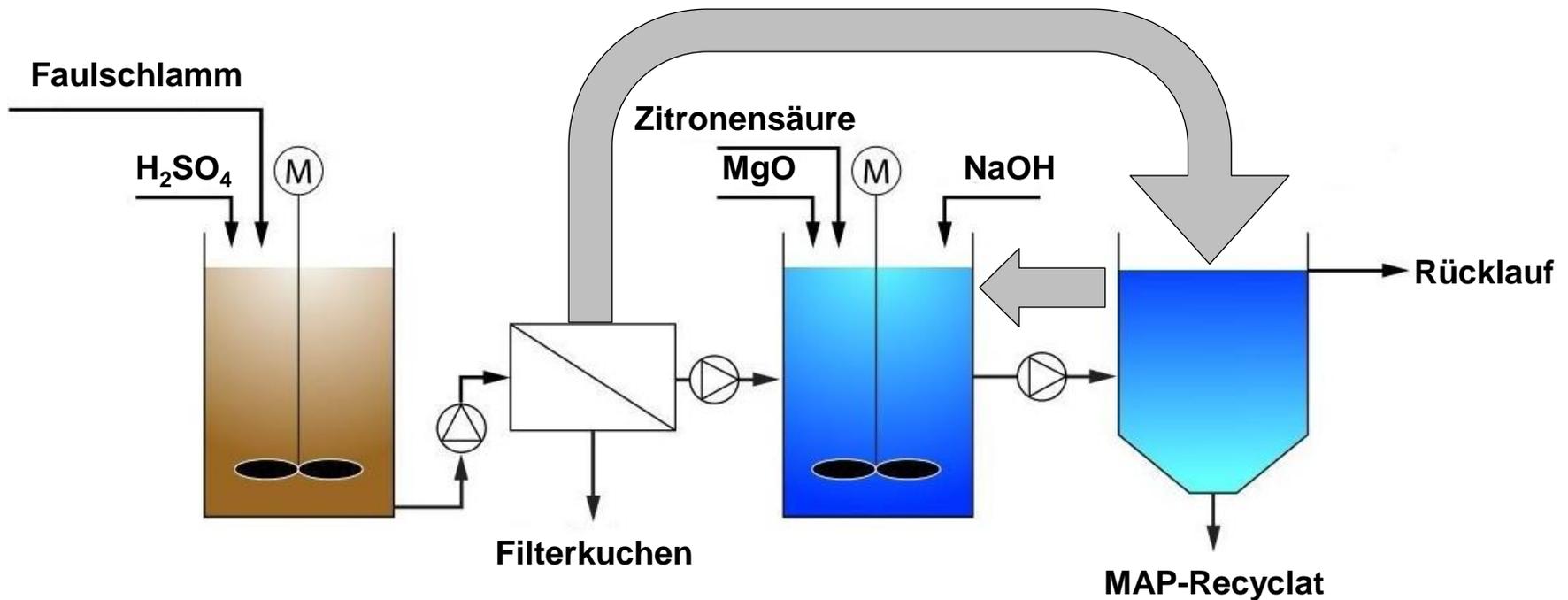
Aktuelle Verfahrensmodifikationen (2013)

Rüchlösung

Fest-/Flüssig-Trennung

Me-Komplexierung
Mg-Dosierung
pH-Wert-Anhebung
Fällung

Sedimentation 1
Abzug Sedimente
Filtratleitung in Reaktor 2
Sedimentation 2
MAP-Abzug



Rücklöserate

pH-Einstellung bei Ansäuerung (saures Leaching)	Rücklöseraten Phosphor
pH 4,5 (2013)	49 %
pH 5,0 (2013)	39 %
pH 3,0 (2012)	82 %

Rücklöserate: prozentualer Anteil des gesamten im Faulschlamm enthaltenen Phosphors, der durch das Ansäuern in gelösten Phosphor überführt werden kann; der gelöste Phosphor nach dem Ansäuern steht der Fällung später zur Verfügung

Rückgewinnungsrate

pH-Einstellung bei Ansäuerung (saures Leaching)	Rückgewinnungsraten Phosphor
pH 4,5 (2013)	48 %
pH 5,0 (2013)	38 %
pH 3,0 (2012)	62 %

Rückgewinnungsrate: prozentualer Anteil des gesamten im Faulschlamm enthaltenen Phosphors, der über alle Verfahrensschritte hinweg schließlich durch Fällung in ein festes Produkt überführt und dem System entnommen werden kann

Absolute Produkterträge - pro Charge FS (10,8 m³)

Angabe	Leaching bei pH 4,5	Leaching bei pH 5,0
P (elementar)	ca. 5,7 kg	ca. 4,2 kg
P ₂ O ₅	ca. 13,2 kg	ca. 9,5 kg
MAP-hexahydrat	ca. 41 kg	ca. 30 kg

Umrechnung: P (elementar) auf P₂O₅: 1 g P₂O₅ entspricht 0,436 g P

Annahme: Produkt besteht zu 90 % aus reinem MAP-Hexahydrat

Spezifische Produkterträge - pro m³ FS

Angabe	Leaching bei pH 4,5	Leaching bei pH 5,0
P (elementar)	ca. 0,55 kg/m ³ FS	ca. 0,49 kg/m ³ FS
P ₂ O ₅	ca. 1,2 kg/m ³ FS	ca. 1,0 kg/m ³ FS
MAP-hexahydrat	ca. 3,9 kg/m ³ FS	ca. 3,4 kg/m ³ FS

Umrechnung: P (elementar) auf P₂O₅: 1 g P₂O₅ entspricht 0,436 g P

Annahme: Produkt besteht zu 90 % aus reinem MAP-Hexahydrat

Betriebsmittelverbrauch (Chemikalien)

Betriebsmittel	Konzentration	Verbrauch bei pH 4,5	Verbrauch bei pH 5,0
Schwefelsäure	78%ig	5,0 L/m ³ FS	3,9 L/m ³ FS
Zitronensäure	50%ig	4,6 L/m ³ FS	1,8 L/m ³ FS
Magnesiumoxid	92%ig	0,9 kg/m ³ FS	0,9 kg/m ³ FS
Natronlauge	25%ig	5,6 L/m ³ FS	3,2 L/m ³ FS

Verbräuche beziehen sich auf 1 m³ behandelten Faulschlamm

P-Rückgewinnung unter optimalen Bedingungen bei Leaching mit pH 4,5 bzw. pH 5,0

Stromverbrauch

Angabe	IST-Zustand	Prognose
Absolut – pro Charge	38 kWh	29,5 kWh
Spezifisch – pro m ³ FS	3,5 kWh	2,7 kWh

Chemikalien- und Strompreise

Betriebsmittel	Konzentration	Kosten
Schwefelsäure	78%ig	0,20 €/L
Zitronensäure	50%ig	0,75 €/L
Magnesiumoxid	92%ig	0,97 €/kg
Natronlauge	25%ig	0,15 €/L

Strom: 20 Cent/kWh

Spezifische Kosten Betriebsmittel (Chemikalien)

Betriebsmittel	Kosten bei Leaching mit pH 4,5	Kosten bei Leaching mit pH 5,0
Schwefelsäure	1,10 €/m ³ FS	0,80 €/m ³ FS
Zitronensäure	3,42 €/m ³ FS	1,36 €/m ³ FS
Magnesiumoxid	0,88 €/m ³ FS	0,88 €/m ³ FS
Natronlauge	0,81 €/m ³ FS	0,48 €/m ³ FS
Summe	6,20 €/m ³ FS	3,52 €/m ³ FS

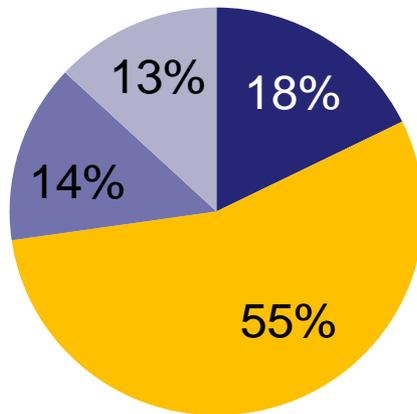
Kosten beziehen sich auf 1 m³ behandelten Faulschlamm

P-Rückgewinnung unter optimalen Bedingungen bei Leaching mit pH 4,5 bzw. pH 5,0

Verteilung der Betriebsmittelkosten (Chemikalien)

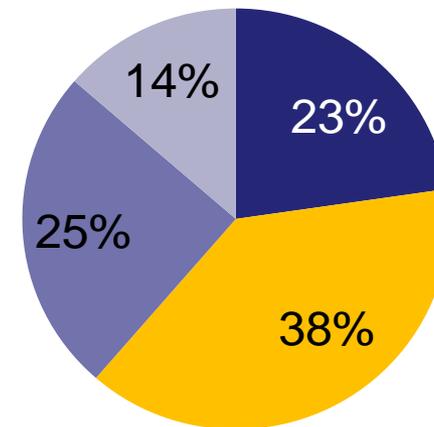
Bei ca. 5 L Zitronensäure
pro m³ FS:

- Schwefelsäure
- Zitronensäure
- Magnesiumoxid
- Natronlauge



Bei ca. 2 L Zitronensäure
pro m³ FS

- Schwefelsäure
- Zitronensäure
- Magnesiumoxid
- Natronlauge



Spezifische Produktkosten

Angabe	Leaching bei pH 4,5	Leaching bei pH 5,0
Summe Betriebsmittel	6,20 €/m ³ FS	3,52 €/m ³ FS
Strom	0,54 €/m ³ FS	
P (elementar)	12,20 €/kg	7,73 €/kg
P ₂ O ₅	5,39 €/kg	3,44 €/kg
MAP-hexahydrat	1,74 €/kg	1,11 €/kg

Spezifische Produktkosten

Angabe	Kosten		
	4 €/m ³ BM+S	6 €/m ³ BM+S	Weltmarktpreise
P-elementar	8 €/kg	12 €/kg	1 bis 4 €/kg
P ₂ O ₅	3,50 €/kg	5,50 €/kg	0,40 bis 1,60 €/kg
MAP-hexahydrat	1,00 €/kg	1,50 €/kg	0,50 €/kg

Kosten für Betriebsmittel (BM) und Strom (S) wurden zu 4 bis 6 € pro m³ zu behandelndem Faulschlamm abgeschätzt

Ohne Personalkosten und Kapitaldienst

Produktqualität – DüMV

Pflanzennährstoffe		2012	2013
Stickstoff, gesamt (N)	Ma.-% TS	1,31	8,27
Phosphor als P ₂ O ₅ , gesamt	Ma.-% TS	40,5	59,6
Kalium als K ₂ O, gesamt	Ma.-% TS	0,23	0,25
Magnesium als MgO, gesamt	Ma.-% TS	4,57	10,9
Stickstoff (CaCl ₂), löslich (N)	mg/l OS	366	911
davon Nitrat-N (NO ₃ -N)	mg/l OS	< 1	1
Phosphor als P ₂ O ₅ , CAL-löslich	mg/l OS	4930	133 000
Kalium als K ₂ O, CAL-löslich	mg/l OS	1070	1090

Produktqualität – DüMV

Schwermetalle		2012	2013	Grenzwert
Blei	mg/kg TS	20	< 2,0	150
Cadmium	mg/kg TS	< 0,10	0,78	1,5*)
Chrom	mg/kg TS	5,5	3,8	----
Kupfer	mg/kg TS	11	< 2,0	----
Nickel	mg/kg TS	13	4,4	80
Quecksilber	mg/kg TS	< 0,010	0,044	1,0
Zink	mg/kg TS	260	6,3	----

*) oder: 50 mg/kg P₂O₅

Produktqualität – DüMV

Weitere Parameter		2012	2013	Grenzwert
Chrom (VI)	mg/kg TS	< 1,0	< 1,0	2
Arsen	mg/kg TS	0,00028	< 2,0	40
Thalium	mg/kg TS	< 0,00001	< 0,10	1,0
Eisen	mg/kg TS	280 000	21 000	----
Mangan	mg/kg TS	1100	210	----
Natrium	mg/kg TS	32 000	2500	----
Bor	mg/kg TS	21	< 1,0	----
Cobalt	mg/kg TS	9,9	< 1,0	----
Selen	mg/kg TS	0,47	< 0,30	----
Molybdän	mg/kg TS	3,4	< 2,0	----
Schwefel	mg/kg TS	16 000	2000	----

Inverkehrbringen des MAP-Recyclats?

Grundvoraussetzungen erfüllt:

- Produkt entspricht den Vorgaben der Düngemittelverordnung sowie
- einem nach DüMV zugelassenen Düngemitteltyp (6.2.4 „Phosphatdünger aus der Phosphatfällung mit MgO“)

Mögliche Kennzeichnung des Produkts aus Offenburg nach Maßgabe der Anlage 2 DüMV, Tabelle 10:

NP-Dünger mit Magnesium 8+60 (11)

aus der Phosphatfällung mit Magnesiumoxid

8 % N Gesamtstickstoff

0,1 % Ammoniumstickstoff

Weitere Gehalte ab 1%

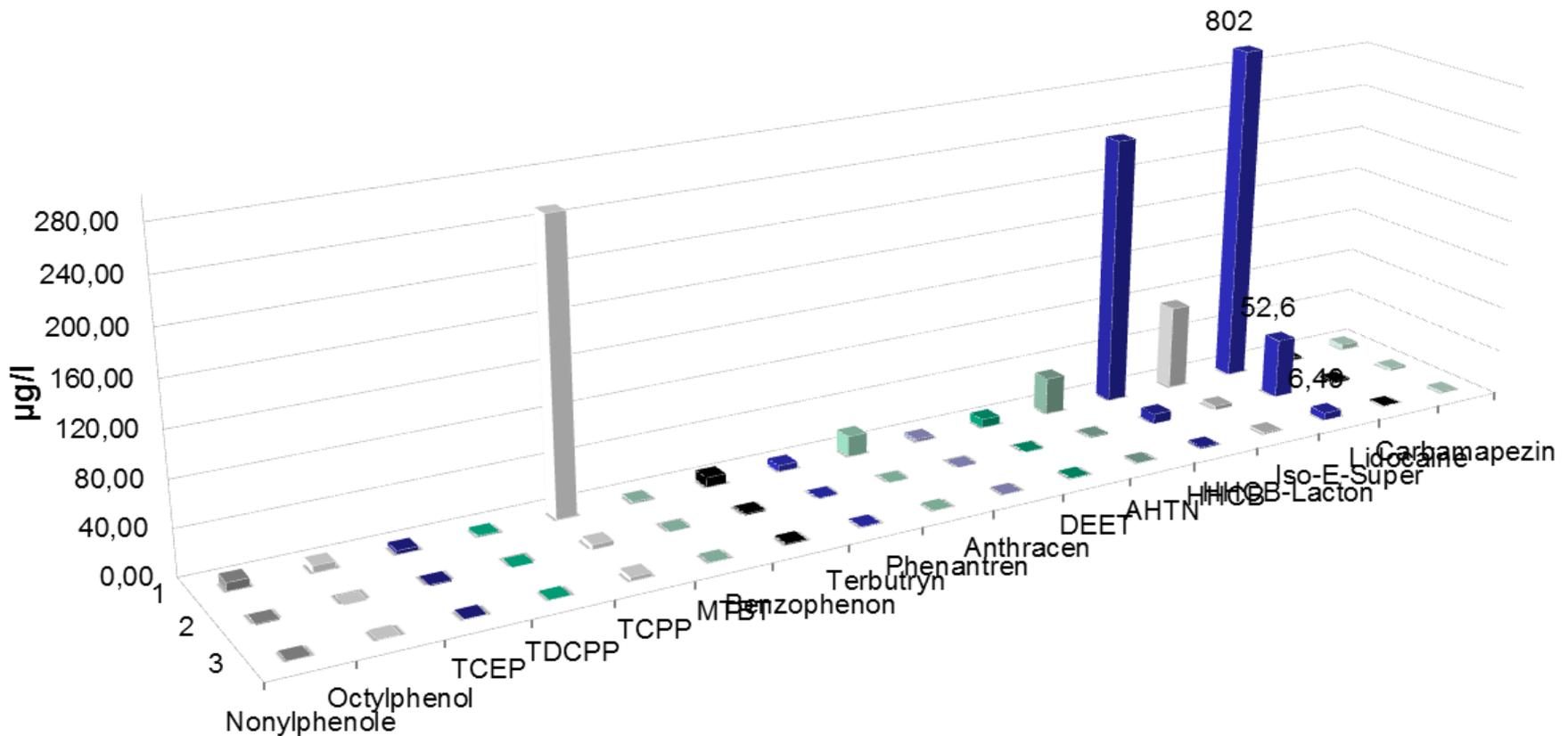
60 % P₂O₅ Phosphat

130 (mg/l OS) CAL lösliches Phosphat

11 % MgO Magnesium als Magnesiumoxid

Hersteller: Abwasserzweckverband Raum Offenburg

Produktqualität – Organische Mikroschadstoffe



Ausgewählte Parameter im Faulschlamm (1), Filtrat (2) und Rücklauf (3)

Produktqualität – Organische Mikroschadstoffe

Spurenstoff	Konzentration im Faulschlamm	Konzentration im Filtrat	Konzentration im Rücklauf
TCPP Flammschutzmittel; cancerogen	253 µg/L	4 µg/L	3 µg/L
HHCB Moschusverbindung; toxisch, endokrin	237 µg/L	9 µg/L	1 µg/L
ISO-E-Super Aromastoff; Allergen	802 µg/L	53 µg/L	6 µg/L

Konzentrationsverringering von > 95% durch Austrag über den Filterkuchen

Auswirkung der P-Rückgewinnung mit dem Stuttgarter Verfahren auf die Kläranlage OG

- **Teilstrombehandlung:** „nur“ 5 % bis 10 % des anfallenden Faulschlammes!
- Vergleich mit der Rückbelastung durch das „normale“ Schlammwasser (ohne P-Rückgewinnung):
 - **Phosphor-Rückbelastung ($P_{\text{gelöst}}$):**
Reduzierung um > 90%
 - **Ammonium-Rückbelastung:**
 - Faulschlamm $\text{NH}_4\text{-N}$: 1,26 g/L als Schlammwasser zur KA
 - Faulschlamm $\text{NH}_4\text{-N}$: 1,26 g/L
 - Nach Leaching $\text{NH}_4\text{-N}$: 1,54 g/L (Erhöhung um 22 %)
 - Im Rücklauf $\text{NH}_4\text{-N}$: 1,14 g/L
 - ⇒ Die Ammonium-Rückbelastung der KA vermindert sich um 9,5 % (0,12 g/L)/(1,26 g/L)
 - **CSB-Rückbelastung (Zitronensäurekomplex):**
 $\text{CSB}_{\text{gelöst}}$ erhöht sich um den Faktor 3 bis 13 (C-Quelle, Denitrifikation)

Entwässerungssiebe / MAP-Trocknung





Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit.

Acknowledgments + special thanks:

Project funded by:

Ministerium für Umwelt,
Klima und Energiewirtschaft
Baden-Württemberg

