

Gliederung:

- Der Verband AZV / IZAO
- Das Stuttgarter Verfahren
- Projektziele
- Planung und Bau
- Betrieb
- Fazit



Der nördliche Ortenaukreis verwertet seit 2003 seine Klärschlämme thermisch:

AZV - rd. 6.500 t KS
IZAO - rd. 21.000 t KS



Quelle: Fotos AZV Raum Offenburg

Rückgewinnung von Wertstoffen aus dem Klärschlamm – logische Folge

Schadstoff



Wertstoff



Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammensorgung

- Alternativen zur Rückgewinnung der im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe müssen der Landwirtschaft angeboten werden

Entwicklung des „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung aus anaerob stabilisierten Klärschlämmen als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)

- Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart in Zusammenarbeit mit dem IB iat-Ingenieurberatung (Stuttgart)
- Verwendung des enthaltenen Phosphors als Sekundärrohstoffdünger oder als Rohstoff für die Düngemittelindustrie

Entwicklung des „Stuttgarter Verfahren“

- Erprobung des Verfahrens im Labormaßstab 2003/2004
- Umsetzung in einer halbtechnischen Versuchsanlage (Reaktorvolumen ca. 1 m³)
- Stabiler Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage konnte nachgewiesen werden
- Gesamtwirkungsgrad der Phosphorrückgewinnung ca. 50 - 60% (bezogen auf zugeführte Phosphorfracht)

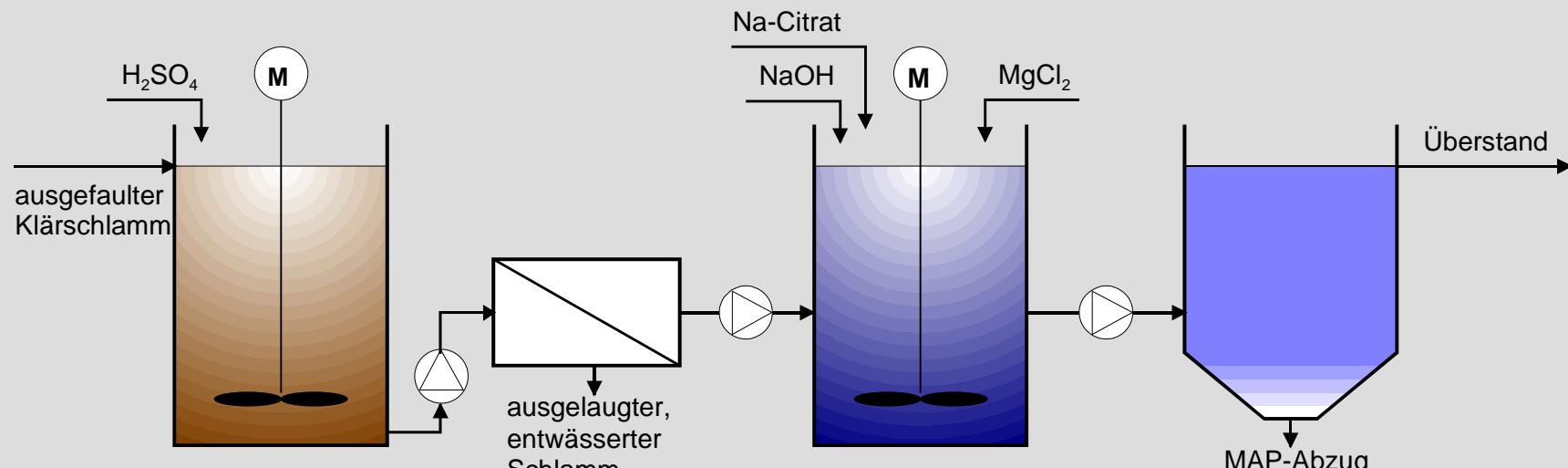
Kennzeichen des „Stuttgarter Verfahren“

- Verwendung von kommunalem Klärschlamm von Kläranlagen mit simultaner Phosphatelimination (Fällmittel Eisensalze) zur Rückgewinnung
- Keine Verfahrensumstellung seitens der Abwasserreinigung erforderlich (z.B. Bio-P)
- Verwendung des erzeugten Produktes MAP direkt als Dünger in der Landwirtschaft

Projektziele

- Ableitung von grundsätzlichen Bemessungsansätzen für das „Stuttgarter Verfahren“ in der Großtechnik durch detaillierte Auswertung der Betriebsergebnisse
- Akzeptanzerhöhung der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagenbetreibern
- Gewinnung ausreichender MAP-Mengen für einen späteren Einsatz des Produkts
- Untersuchung der Qualitätsaspekte des Produkts MAP
- Einschätzung der Verwertungsmöglichkeiten und Vermarktungsmöglichkeiten des mit der Produktionsanlage erzeugten MAP

Rücklösung	Fest-/ Flüssigtrennung	Komplexierung von Störionen u. MAP-Fällung	Kristallisation und Sedimentation des MAP
-------------------	-----------------------------------	---	--



Magnesium Ammonium Phosphat



Projektpartner der großtechnischen Umsetzung

- Abwasserzweckverband Raum Offenburg
- IB iat – Ingenieurberatung für Abwassertechnik GmbH
- Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
- Finanzielle Unterstützung durch das Land BW

Standort der MAP-Produktionsanlage

- Verbandskläranlage des Abwasserzweckverbands Raum Offenburg
- Ausbaugröße der Verbandskläranlage ca. 200 000 EW (angeschlossen ca. 160 000 EW)
- Phosphorelimination auf der Kläranlage mittels Eisensalzen
- Dimensionierung der MAP-Produktionsanlage entsprechend einem Teilstrom zu behandelndem Klärschlamm von ca. 8 000 EW (entsprechend ca. 5%)

Planung und Bau

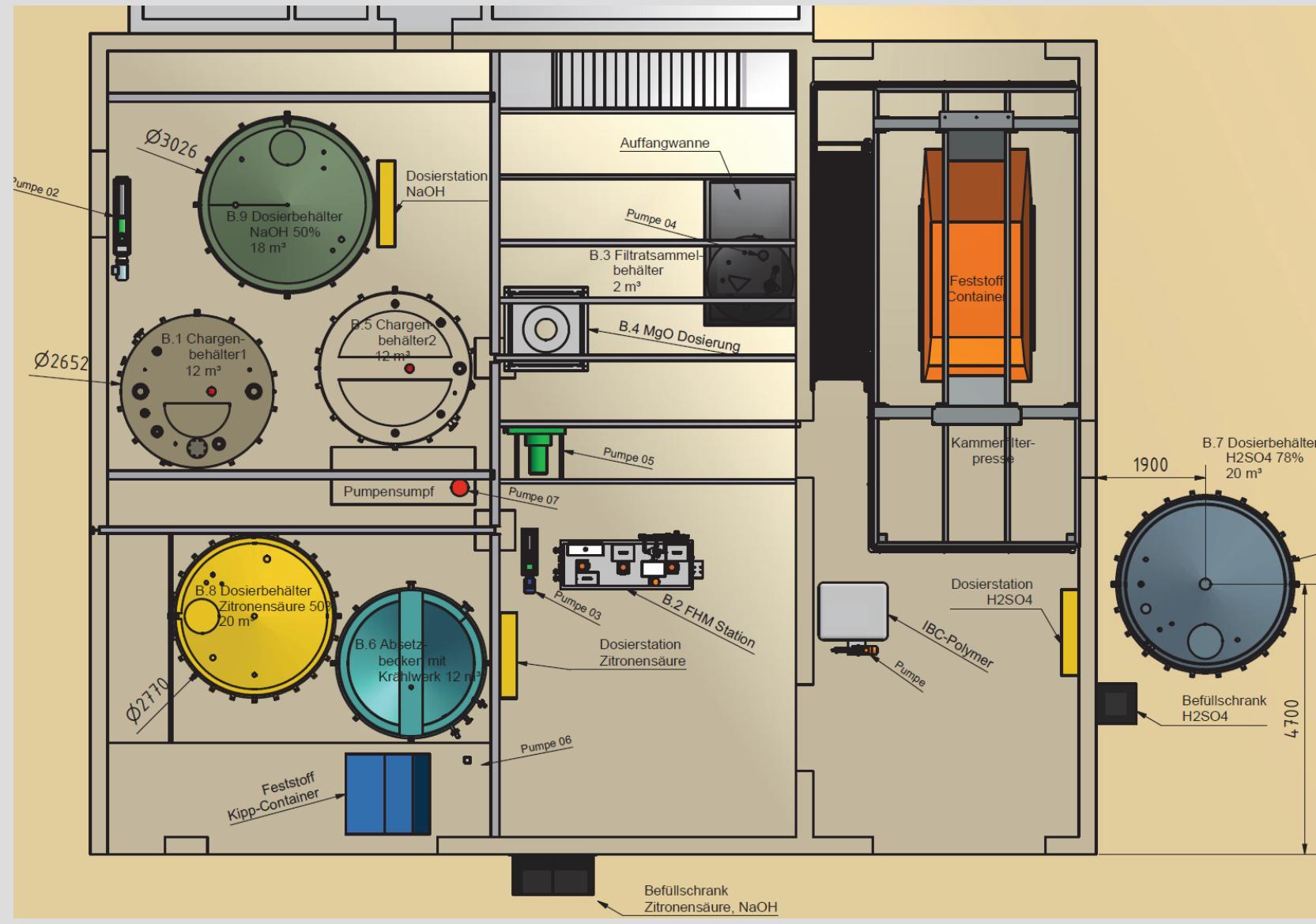
- Auslegung auf Chargenbetrieb
- Auslegung Behältergröße, Dosiermengen und Lagerbehälter sowie Schlammentwässerung
- Umgang mit wassergefährdenden Substanzen
Schwefelsäure, Natronlauge, angesäuerter Faulschlamm, saures Filtrat, etc.
Stichwort doppelwandige Behälter oder Aufstellung in abgetrennter mit WHG-Beschichtung versehener Wanne
- Einsatz von Zitronensäure als Komplexbildner
Entscheidung flüssig oder fest

- Einsatz von Magnesiumprodukt als Trockengut
Handling des Trockengutes je nach Produkt völlig verschiedene Mengen
(MgO 20 kg/Charge, MgCl₂ 80 kg/Charge)
- Entwässerungsaggregat: Kammerfilterpresse oder Zentrifuge
Entscheidung für Kammerfilterpresse
- Behälter und Leitungen mit Kontakt zu MAP
Ausführung in PVDF, Teflon o.ä.
Entscheidung für PVDF bzw. Materialmix

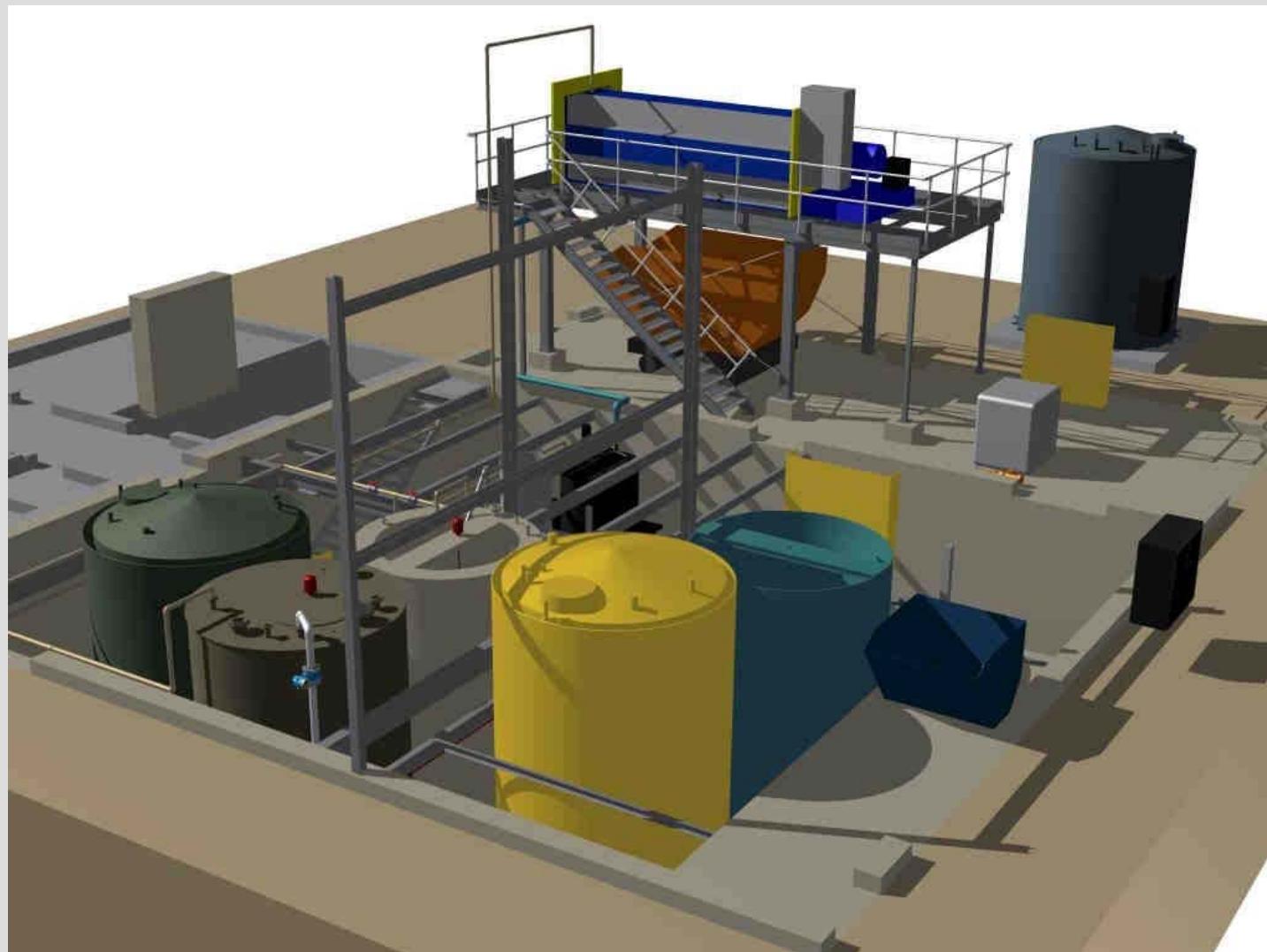
Ausschreibung und Vergabe

- Beschränkte Ausschreibung
- Kostenaspekt, Zulassung gebrauchter Anlagenteile wie z.B. Behälter, Kammerfilterpresse, etc.
- Submission 2 Angebote plus 1 Nebenangebot
- Aufhebung der Ausschreibung
- Nach Verhandlung
Vergabe an Firma A3 Watersolutions
- Neue Kammerfilterpresse, teilweise gebrauchte Behälter
- Aus Kostengründen wurde weitestgehend auf PVDF verzichtet
Teilstücke der Leitung in PVDF und andere Kunststoffe.
Der Trichter des Absetztankes wird nur mit Streifen auf PVDF belegt.
- Neue Kammerfilterpresse, teilweise gebrauchte Behälter
- Aus Kostengründen wurde weitestgehend auf PVDF verzichtet
Teilstücke der Leitung in PVDF und andere Kunststoffe.

MAP-Recycling auf der Kläranlage Offenburg – das Stuttgarter Verfahren



Aufstellungsplan in 3D

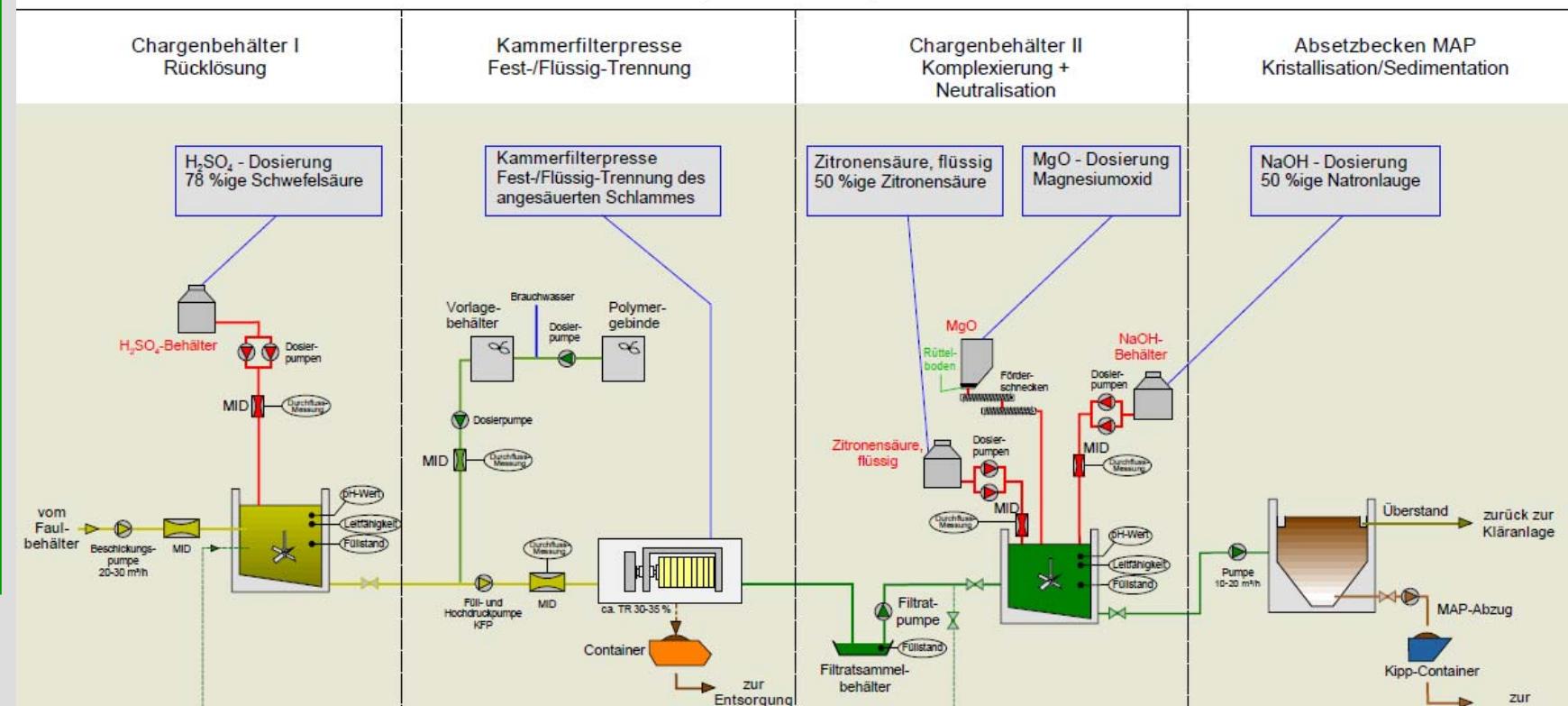




Betrieb

Pilotprojekt Magnesium-Ammonium-Phosphat

Charge mit 10 m³ und 3,5 % TS



pH-Wert-Einstellung auf 2,0 - 4,0

- Chargenbehälter I
- 1.) Füllen und parallel dosieren
- 2.) Reaktionszeit
- 3.) Entleeren

Entwässerung

- 1.) Füllen + Pressen
- 2.) Platten entleeren

pH-Wert-Einstellung auf 7,0 - 8,5

Chargenbehälter II

- 1.) Füllen parallel zum Entwässern
- 2.) Dosieren
 - 2.1) Zitronensäure
 - 2.2) NaOH
 - 2.3) MgO
 - 2.4) NaOH
- 3.) Reaktionszeit
- 4.) Entleeren

Kristallisation/Sedimentation

Absetzbecken

Ergebnisse aus dem Betrieb der Anlage

Betriebsmittelverbräuche					
Verfahrensschritt	Betriebsmittel	Massenkonzentration	Minimum	Maximum	Durchschnitt
Rücklösung	Schwefelsäure	78%	3,5 [l/m ³]	7,0 [l/m ³]	4,5 [l/m ³]
Komplexierung	Zitronensäure	50%	1,1 [l/m ³]	25,5 [l/m ³]	12,6 [l/m ³]
Magnesiumdosierung	Magnesiumoxid	92%	1,2 [kg/m ³]	2,0 [kg/m ³]	1,6 [kg/m ³]
Neutralisation	Natronlauge	22%	3,3 [l/m ³]	34,8 [l/m ³]	16,2 [l/m ³]

Ergebnisse aus dem Betrieb der Anlage

- **Erste Versuchsphase mit konstanten Parametern der einzelnen Verfahrensschritte:**

Charge	pH-Wert	Komplexierung	Mg-Dosierung	Neutralisation
1 bis 14	ca. 4	ca. 1 : 1	ca. 2 : 1	ca. 8,5

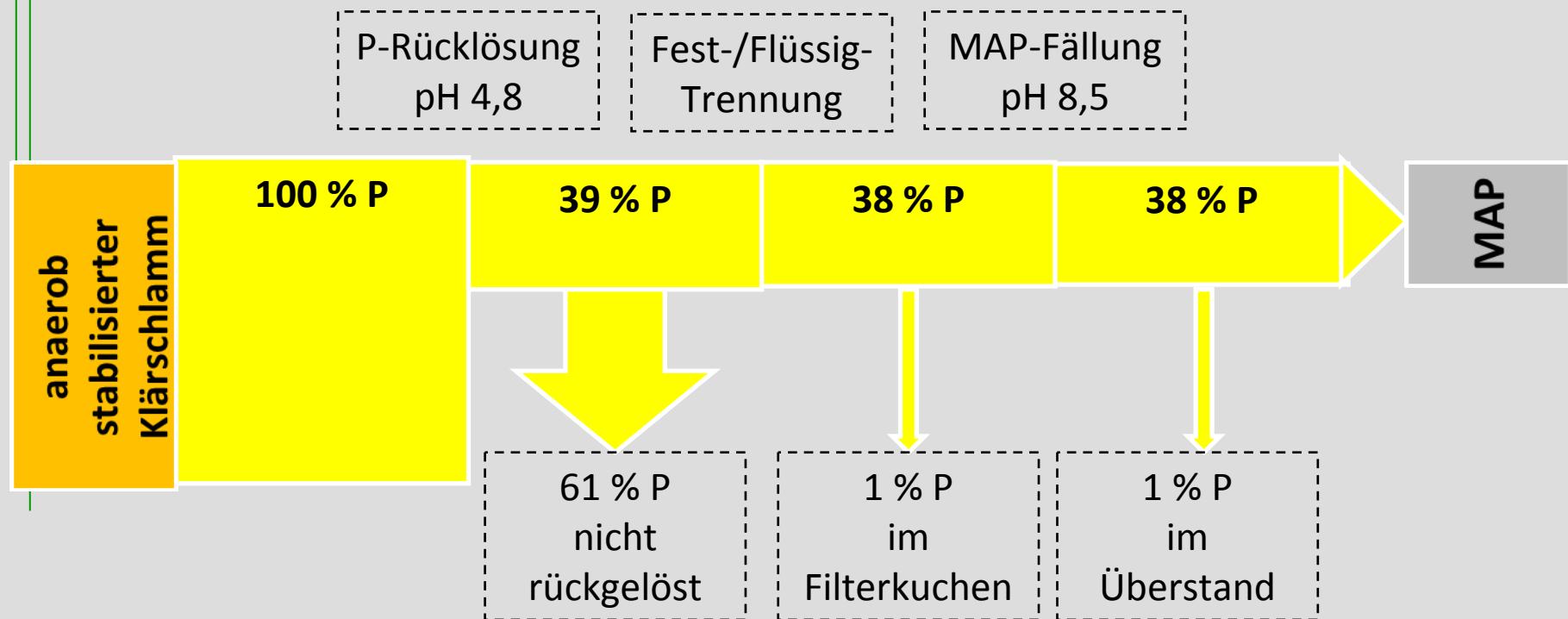
- **Zweite Versuchsphase mit Variation der Komplexbildnerzugabe:**

Charge	pH-Wert	Komplexierung	Mg-Dosierung	Neutralisation
15 bis 20	ca. 4	ca. 2 : 1 bis 0,5 : 1	ca. 2 : 1	ca. 8,5

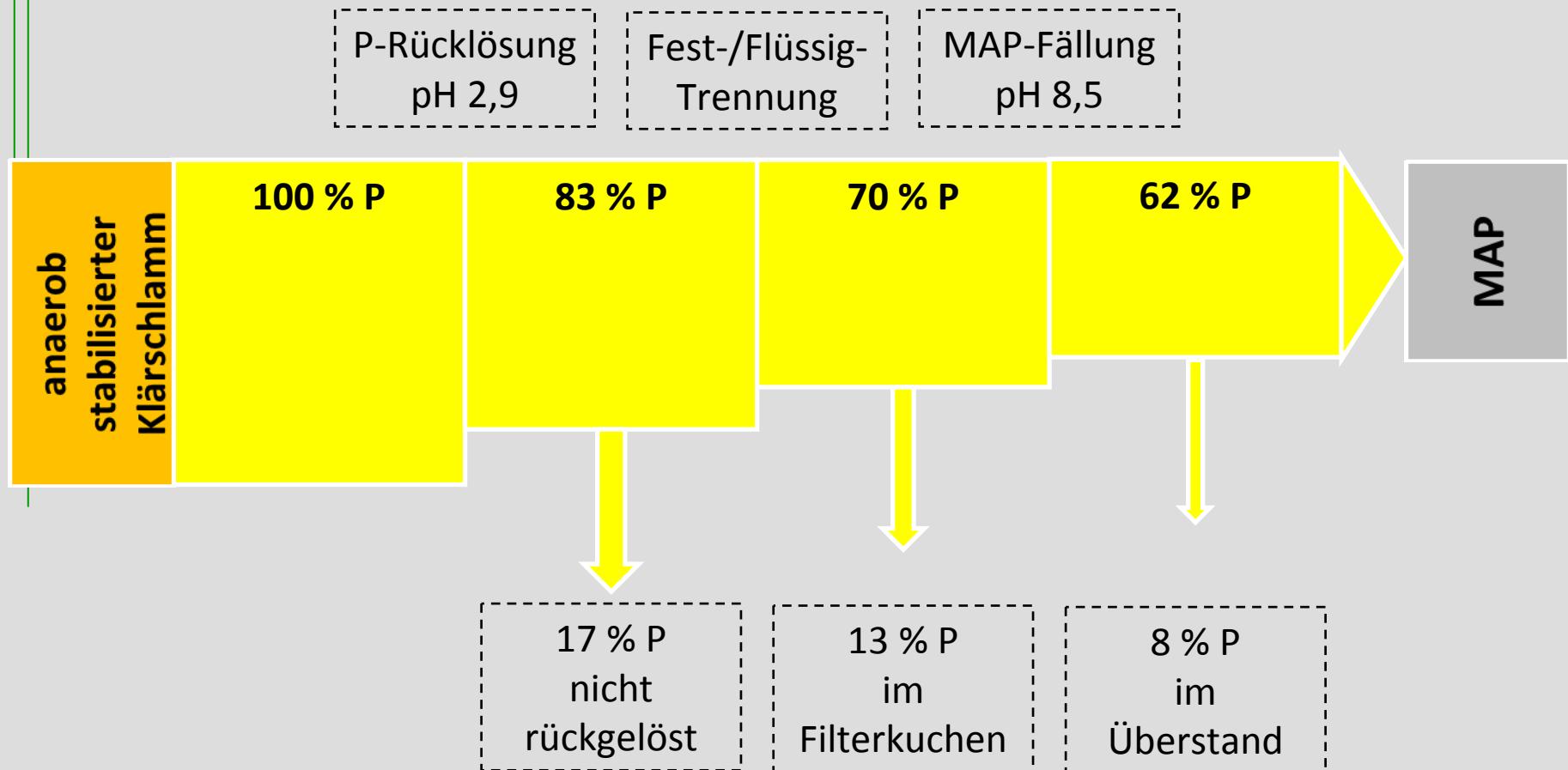
- **Dritte Versuchsphase mit Variation des pH-Wertes und der Komplexbildnerzugabe:**

Charge	pH-Wert	Komplexierung	Mg-Dosierung	Neutralisation
21 und 22	ca. 5	ca. 0,5 : 1 bis 0,1 : 1	ca. 2 : 1	ca. 8,5

Phosphorbilanz pH 4,9



Phosphorbilanz pH 3,0



Produktuntersuchung

- Parameter nach Düngemittelverordnung

Pflanzennährstoffe im P-Recyclat

Parameter	Einheit	Mittelwerte aus 9 Chargen pH 4	Gehalte gem. DüMV	Toleranz gem. DüMV
Pflanzennährstoffe			Kennzeichnung ab...%TM bzw. ...mg/l	
Stickstoff gesamt (N)	[%]	1,63	1,50%	25 %, 1% - Punkt
Phosphat gesamt als P2O5	[%]	34,2	10%	0,8 % - Punkte
Kalium (K2O)	[%]	0,45	0,75%	25 %, 1% - Punkt
Magnesium als MgO	[%]	5,55	1,70%	50 %, 1,5 % - Punkte
Natrium (Na)	[%]	3,5	1,50%	50 %, 1,5 % - Punkte
Schwefel (S)	[%]	2,9	1,50%	50 %, 1,5 % - Punkte

Produktuntersuchung

- Parameter nach Düngemittelverordnung

Spurennährstoffe im P-Recyclat

Parameter	Einheit	Mittelwerte aus 9 Chargen pH 4	Gehalte gem. DüMV	Toleranz gem. DüMV	Höchstgehalte % TM
Spurennährstoffe			Ergänzung der Mindestgehalte ...% TM		
Bor (B)	[%]	0,002	0,02%	50 %, 0,4 % - Punkte	
Kobalt (Co)	[%]	0,0007	0,004%	50 %, 0,4 % - Punkte	
Kupfer (Cu)	[%]	0,005	0,02%	50 %, 0,4 % - Punkte	0,09%
Eisen (Fe)	[%]	18,5	1,0%	>10 % Fe ges, Toler. 2 % - Pkt.	
Mangan (Mn)	[%]	0,089	0,2%	50 %, 0,4 % - Punkte	
Molybdän (Mo)	[%]	0,0003	0,002%	50 %, 0,4 % - Punkte	
Zink (Zn)	[%]	0,032	0,02%	50 %, 0,4 % - Punkte	0,50%

Produktuntersuchung

- Parameter nach Düngemittelverordnung

Weitere Nebenbestandteile im P-Recyclat

Parameter	Einheit	Mittelwerte aus 9 Chargen pH 4	Gehalte gem. DüMV	Toleranz gem. DüMV
Weitere Nebenbestandteile			Kennzeichnung ab...%TM bzw. ...mg/l	
Basisch wirksame Bestandteile	[%]	12	5%	50 %, 2,5 % - Punkte
Organische Substanz	[%]	19,8	5%	50 %, 5 % - Punkte
Selen (Se)	[%]	0,00005	0,0005 %	25%

Produktuntersuchung

- **Parameter nach Düngemittelverordnung**

Schadstoffgehalte im P-Recyclat

Parameter	Einheit	Mittelwerte aus 9 Chargen pH 4	Grenzwert gem. DüMV
Arsen (As)	[mg/kg TS]	3,2	40
Blei (Pb)	[mg/kg TS]	22	150
Cadmium (Cd)	[mg/kg TS]	<0,10	1,5*
Chrom ges.	[mg/kg TS]	6,5	---
Chrom VI	[mg/kg TS]	<1,0	2
Nickel (Ni)	[mg/kg TS]	25,9	80
Quecksilber (Hg)	[mg/kg TS]	0,059	1,0
Thallium (Tl)	[mg/kg TS]	<0,10	1,0
Perflourierte tenside (PFOA+PFOS)	[mg/kg TS]	0,034	0,1

Produktuntersuchung

Uran im P-Recyclat und synthetisch hergestellten Dünger

	Einheit	Mittelwerte
Uran im P-Recyclat	[mg/kg TS]	0,36 (aus 9 Chargen)
Uran im Superphosphat	mg/kg Düngemittel	91
Uran im Triple-Superphosphat	mg/kg Düngemittel	106

Produktuntersuchung

- **Einstufung nach DüMV**

- Mineralischer Phosphatdünger [1.2.9] aus der Phosphatfällung [6.2.4] mit Magnesiumoxid
- Spurennährstoffe Eisen und Zink
- Mindestgehalt von 10% P_2O_5
- Mindestgehalt von 1% Fe
- Mindestgehalt von 0,02% Zn

Ausblick:

- Stuttgarter Verfahren läuft stabil
- Optimierungen im Prozessablauf haben aktuell deutlich verbessertes Produkt erbracht
- Modifizierung der Pilotanlage ist in der Ausführung
- Optimierungen beim Chemikalieneinsatz für das verbesserte Produkt
- Energieeinsatz kann als gering beurteilt werden
- Pflanzenverfügbarkeitstests werden mit dem neuen Produkt durchgeführt



**Vielen Dank
allen am Projekt Beteiligten:**

- Umweltministerium
- Uni Stuttgart ISWA
- iat Ingenieurberatung
- A3 water solutions



Vielen Dank für Ihr Interesse

Ralph-Edgar Mohn

