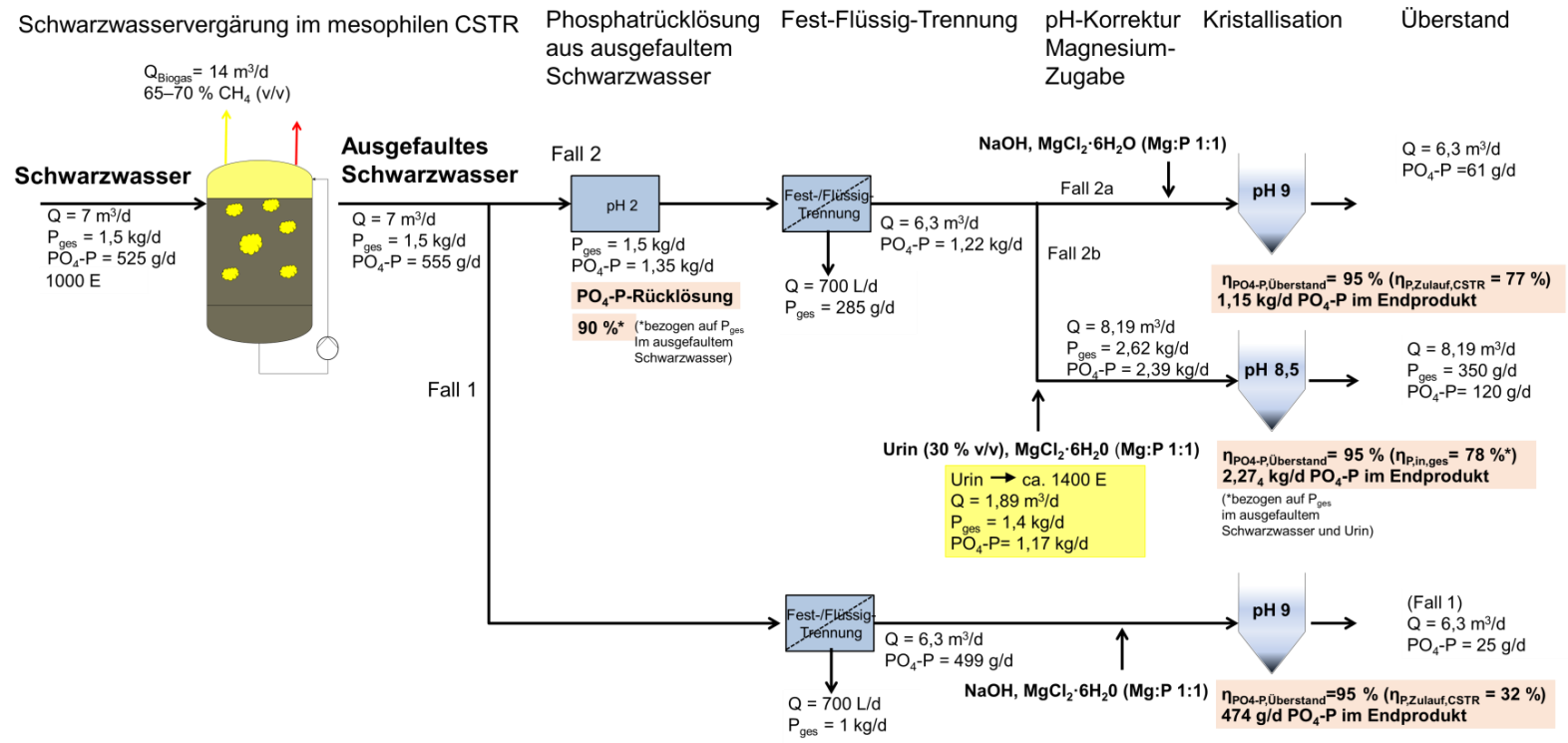
Transitionswege WasserInfraSTruktursysteme:
Anpassung an neue Herausforderungen im städischen und ländlichen Raum



Phosphorrückgewinnung mittels MAP-Fällung

C. G. Morandi, K. Mouarkech, S. Wasielewski, R. Minke, H. Steinmetz

ISWA Universität Stuttgart

Stand 16.12.2016

GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung
FONA Nachhaltiges Wassermanagement BMBF

NaWaM Nachhaltiges Wassermanagement INIS

Intelligente und multifunktionelle Infrastruktursysteme für eine zukunftsfähige Wasserversorgung und Abwasserentsorgung

1 Hintergrund

Phosphor, ein wichtiger Bestandteil von Düngemitteln, wird bislang fast ausschließlich durch Ausbeutung geogener Lagerstätten gewonnen, was zu erheblichen Umweltschäden führt. Aufgrund des ansteigenden Phosphorbedarfes und der begrenzten Reserven von Rohphosphaterz weltweit kommt es zudem zu wirtschaftlichen und handelspolitischen Abhängigkeiten. Bei Betrachtung potenzieller Sekundärrohstoffe zur Phosphorgewinnung in Deutschland liegt das weitaus größte Potenzial im kommunalen Abwasser. Durch Rückgewinnung des sich im Abwasser befindlichen Phosphors können Handelsdünger zu ca. 30–50 % substituiert werden (vgl. Steinmetz 2016[1]). Der überwiegende Teil des Phosphors in kommunalem Abwasser stammt aus Urin und Fäzes (Schwarzwasser enthält 75 % und Urin 50 % des P in kommunalem Abwasser, vgl. WSWU & DWA, 2015[2]). Eine separate Behandlung der phosphorreichen Teilströme mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung kann daher konventionelle Kläranlagen entlasten und einen Beitrag zur Einsparung von Fällmitteln leisten.

Vereinzelt wird derzeit die Phosphorrückgewinnung aus Prozesswasser und Klärschlamm konventioneller Kläranlagen in Form von ausgefälltem MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat bzw. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) eingesetzt. Der ausgefällte kristalline Mineralstoff beinhaltet die Makronährstoffe Phosphor, Ammonium und Magnesium und weist sehr gute Düngeeigenschaften auf. Um auf konventionellen Kläranlagen mit chemischer Phosphorelimination die P-Recyclingquote zu steigern, ist vor der MAP-Fällung eine Ansäuerung des Faulschlamms sowie eine Komplexierung der freiwerdenden Störionen (Aluminium oder Eisen) erforderlich.

Bei der Transition zu Neuartigen Sanitärsystemen (NASS) kann das große Nährstoffpotenzial von Schwarzwasser und Urin mittels MAP-Fällung gezielt genutzt werden. Neben den hohen Phosphorkonzentrationen sind die geringen Konzentrationen an Störionen wie z. B. Eisen und Aluminium für die MAP-Fällung vorteilhaft.

2 Zielsetzung des Forschungsvorhabens TWIST++

Ziel des Verbundprojektes TWIST++ war u.a. die Entwicklung von Verfahren zur gekoppelten Anaerobbehandlung und Nährstoffrückgewinnung bei der Transition von bestehenden Abwasserinfrastrukturen zu neuartigen Sanitärsystemen durch Abkopplung, getrennte Behandlung sowie stoffliche und energetische Verwertung von Schwarzwasser. Dabei stellten sich folgende Forschungsfragen:

---

[1] Steinmetz, Heidrun (2016): Phosphor-Rückgewinnung – Aktuelle Entwicklungen in Deutschland. 2. Kongress: Phosphor - Ein kritischer Rohstoff mit Zukunft. 26./27.10.2016, Stuttgart.

[2] WSWU; DWA (Hg.) (2015): Neuartige Sanitärsysteme. Begriffe, Stoffströme, Behandlung von Schwarz-, Braun-, Gelb-, Grau-, und Regenwasser, Stoffliche Nutzung. Weiterbildender Studiengang Wasser und Umwelt; Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall. 2. Aufl. Kromsdorf: Bauhaus-Universitätsverlag.

- Welche Nährstoffpotenziale sind nutzbar?
- Wie lassen sich die Verfahren der Anaerobbehandlung und der Nährstoffrückgewinnung kombinieren und wo liegen Anwendungsgrenzen?
- Ist zur weitgehenden Überführung von P in MAP eine Ansäuerung sowie Komplexierung von Störionen auch bei Einsatz von anaerob behandeltem Schwarzwasser bzw. während Transitionszuständen erforderlich?
- Erhöht die kombinierte Nährstoffrückgewinnung aus Schwarzwasser und Urin mittels MAP-Fällung die Phosphorrückgewinnungsrate und lässt sich der Chemikalienverbrauch dadurch reduzieren?

3 Untersuchungen

Bei den Untersuchungen zur MAP-Fällung lag der Fokus auf dem Ablauf eines halbtechnischen CSTR (engl. Continuous Stirred Tank Reactor), welcher zur Co-Vergärung von Schwarzwasser, Primär- und Überschussschlamm (Hauptversuche) eingesetzt wurde, sowie auf dem Ablauf eines 5 L-CSTR-Reaktors, in dem eine reine Vergärung von Schwarzwasser erfolgte (Vorversuche). Zwei Varianten wurden untersucht: (1) Ohne Vorbehandlung und (2) mit Ansäuerung des anaerob vorbehandelten Substrates. Durch Ansäuern konnte der gebundene Phosphor im Faulschlamm als ortho-Phosphat weitgehend in Lösung überführt werden. Dazu wurden ca. 5 L des Ablaufs des anaeroben CSTR-Reaktors mittels Schwefelsäure (Vorversuche: Salzsäure) angesäuert und so der pH-Wert von 7,3 auf 3,0 (Vorversuche: 2,0) abgesenkt. Dabei betrug bei den Hauptversuchen der frachtbezogene Schwarzwasseranteil im Reaktorzulauf ca. 34 % CSB_{SW}/CSB_{ges} (die restliche Fracht stammte aus Primär- und Überschussschlamm des Lehr- und Forschungsklärwerkes der Uni Stuttgart; chemische P-Elimination bei Einsatz von Aluminiumsalzen). Der angesäuerte Schlamm wurde für 30 min gerührt und homogenisiert. Nach der pH-Wert-Absenkung erfolgte eine Fest-Flüssig-Trennung mithilfe von Papierfiltern zur Gewinnung des phosphat- und ammoniumreichen Filtrats. Um zu verhindern, dass gelöste Metallionen in nachfolgenden Prozessschritten wieder als Metallphosphate ausfallen, wurden diese mit Zitronensäure komplexiert (Hauptversuche). Bei anaerob stabilisiertem Schwarzwasser (Vorversuche) konnte dieser Schritt aufgrund der geringen Konzentration an störenden Ionen wie Eisen und Aluminium entfallen. Als Fällmittel wurde Magnesiumoxid dosiert (Vorversuche: Magnesiumchlorid), wobei ein überstöchiometrisches Verhältnis von Mg zu P von 1,5 zu 1 (mol/mol) eingehalten wurde (Vorversuche: Mg:P 1:1 bis 2:1 mol/mol). Die Proben wurden für 60 Minuten gerührt. Anschließend erfolgte bei den Hauptversuchen mittels Natronlauge die Anhebung des pH-Wertes auf 6,0 und nach weiteren 30 min Rühren auf 8,0 zur Einleitung des Fällprozesses. Bei den Vorversuchen wurde Natronlauge in einigen Versuchsreihen durch hydrolysierten/gelagerten Urin (15, 30 und 50 % v/v bezogen auf das Filtratvolumen) substituiert und der pH-Wert auf 8,5 oder 9 angehoben. Zuletzt erfolgte die Fällung, Abtrennung und Trocknung des Produktes aus dem Filtrat.

4 Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den Vorversuchen (MAP-Fällung aus anaerob stabilisiertem Schwarzwasser (siehe Tabelle 4-1)) zeigen, dass bei einer pH-Wert-Absenkung auf 2,0 Rücklöseraten von 81–95 % (bezogen auf P_{ges} in ausgefaultem Schwarzwasser) sowie Phosphatfällungsraten > 94 % (bezogen auf PO_4-P im Filtrat) – unabhängig von der Urindosierung – erreicht werden konnten.

Tabelle 4-1: Ergebnisse zur MAP-Fällung aus anaerob stabilisiertem Schwarzwasser bei Variation des Urinanteiles und der Magnesiumdosierung.

Urin	Mg : PO_4-P Verhältnis	Rücklöserate (PO_4-P/P_{ges}, pH=2)	PO_4-P-Fällungsrate (PO_4-P/PO_4-P)	P im Endprodukt	TOC im Endprodukt	PO_4-P/NH_4-N im Endprodukt
% (v/v)	mol/mol	%	% PO_4-P	Gew.-%	Gew.-%	mol/mol
15	1:1	88,5	95,3	9,7	7,4	1,2
30	1:1	81,1	97,1	10,1	3,4	0,9
50	1:1	91,5	94,3	10,9	1,3	0,9
	1,5:1	92,4	96,9	8,7	9	0,9
	1,5:1	95,4	96,8	14,5	1,4	1,3
	1,5:1 (mf)	91,5	97,0	13,6	1,2	1,2
	2:1	91,5	97,0	10,6	1,7	0,9
	Reines MAP ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$):			12,6	0	1

Bei der P-Rückgewinnung aus Faulschlamm konnte in der Literatur gezeigt werden (vgl. z. B. Katsuura 1998)[3], dass ein überstöchiometrisches Verhältnis von Mg zu P mit einer Erhöhung der Phosphatrückgewinnung einhergeht (bei pH=9 bis 1,3 Mg:P, danach erfolgt keine zusätzliche P-Entfernung aus dem Überstand). Die Ergebnisse aus Tabelle 4-1 verdeutlichen, dass es bei ausgefaultem Schwarzwasser unerheblich ist, ob ein stöchiometrischer Magnesiumüberschuss eingesetzt wird. Eine reinem MAP nahe kommende Zusammensetzung des Fällproduktes konnte sowohl in Versuchsreihen mit 50 % (v/v) Urin und einer Dosierung von 1:1 Mg:PO_4-P (mol/mol) mit 10,9 Gew.-% PO_4-P und einem molaren P/N-Verhältnis von 0,9 erreicht werden als auch bei Dosierung von 2:1 Mg:PO_4-P (mol/mol) mit 10,6 Gew.-% PO_4-P und einem molaren P/N-Verhältnis von 0,9 (vgl. Tabelle 4-1). Somit reicht ein Mg:P-Verhältnis von 1:1 für die P-Rückgewinnung aus dem Überstand von aus-

[3] Katsuura H. (1998) Phosphate recovery from sewage by granule forming process (full scale struvite recovery from a sewage works at Shimane Prefecture, Japan). In International conference on phosphorus recovery from sewage and animal waste, Warwick University, UK

gefaultem Schwarzwasser aus. Weiterhin kann aufgrund der geringen Konzentrationen an Eisen und Aluminium im Schwarzwasser auf die Komplexierung von Störionen verzichtet werden. Beides führt zu einer Verminderung der Betriebskosten. Die teilweise deutliche Mitfällung von organischer Substanz (siehe Tabelle 4.1, TOC im Endprodukt) sollte durch eine verbesserte Fest/Flüssig-Trennung möglichst vermieden werden.

Die Bilanzierung des Gesamtprozesses (vgl. Vorderseite) verdeutlicht außerdem, dass ohne die Ansäuerung des anaerob stabilisierten Schwarzwassers nur eine MAP-Ausbeute von ca. ein Drittel des der anaeroben Behandlung zugeführten P_{ges} erzielbar ist (Fall 1). Daher bedarf es zur weitgehenden P-Rückgewinnung einer Ansäuerung des ausgefaulten Schwarzwassers, wodurch bei pH 2 eine deutlich höhere Rückgewinnungsrate von 77 % P_{ges} möglich ist (Fall 2a). Bei 1.000 E (bezogen auf 1,8 g P/(E·d)) können so ca. 1,15 kg PO_4-P/d gewonnen werden. Fall 2b zeigt, dass anstelle von NaOH Urin zur pH-Wert Anhebung eingesetzt werden kann. Dadurch lassen sich Chemikalien einsparen und weitere Phosphorressourcen erschließen. Allerdings ist zur vollständigen Substitution von NaOH eine Urinzugabe von 30 % (v/v, bezogen auf das Filtratvolumen) erforderlich, was der Urinmenge von ca. 1.400 E entspricht, die z. B. aus getrennten Anlagen oder von Großveranstaltungen bezogen werden kann. Dabei kann eine Rückgewinnungsrate von 78 % bezogen auf P_{ges} im Urin und Schwarzwasser erzielt werden.

Tabelle 4-2 zeigt die Ergebnisse der MAP-Fällung aus dem Ablauf des halbtechnischen CSTR-Reaktors (Hauptversuche), welcher zur Vergärung von Schwarzwasser, Primär- und Überschussschlamm (Transitionszustand) eingesetzt wurde. Zur Festlegung von Betriebseinstellungen wurden auf Erkenntnisse aus einem parallel gelaufenen Projekt zur MAP-Fällung mit dem Stuttgarter Verfahren im großtechnischen Maßstab auf der Kläranlage Offenburg zurückgegriffen[4]. Im Transitionszustand konnte eine P-Rücklösung von 40 % (bezogen auf P_{ges} im Faulschlamm) bei pH 3,0 erreicht werden. Daraus resultierte eine PO_4-P-Konzentration im Filtrat von knapp 100 mg/l (vor Ansäuerung: 37 mg/l PO_4-P). Erfahrungen aus Offenburg zeigen, dass bei pH 3,0 in Abhängigkeit vom eingesetzten Fällmittel (Aluminium oder Eisen) Rücklöseraten von nur ca. 35% bis über 80 % schwanken können (Konzentrationen von 420–850 mg/l PO_4-P)[4]. Im Transitionszustand konnte bei Anhebung auf pH 8,0 eine Phosphatfällungsrate von ca. 80 % (bezogen auf PO_4-P im Filtrat) erreicht werden. Dass die Phosphatfällungsrate nicht höher als 80 % lag, steht möglicherweise mit der teilweisen Komplexierung von Mg^{2+}-Ionen durch eine leicht überschüssige Zugabe von Zitronensäure im Zusammenhang. Die Aluminium-, Eisen- und Kalzium-

4 Meyer, C., Preyl, V. and Steinmetz, H. (2015): High quality MAP production from digested sewage sludge. Proceedings of the IWA Specialist Conference on Nutrient Removal and Recovery: moving innovation into practice, Gdańsk, Poland, 18.-21.05.2015.

konzentrationen im Filtrat nahmen nur geringfügig ab (Tabelle 4-2), woraus auf eine erfolgreiche Komplexierung der Störionen geschlossen werden kann. Das molare PO_4-P/NH_4-N-Verhältnis von 0,9 im Endprodukt kommt dem theoretischen Wert von 1,0 sehr nahe, was ein Hinweis auf eine erfolgreiche MAP-Fällung ist. Dennoch konnte im Transitionszustand aufgrund der nur eingeschränkten Rücklösung der aus dem Klärschlamm stammenden Aluminiumphosphate bei pH 3 nur eine Rückgewinnungsrate von ca. 30 % des im Faulschlamm enthaltenen P_{ges} erreicht werden. In Offenburg wurden bei pH 3 Rückgewinnungsraten bis ca. 48 % P_{ges} erreicht (mit Aluminium als Fällmittel zur P-Elimination)[4].

Tabelle 4-2: Eigenschaften des Filtrates (nach Ansäuerung auf pH 3 und Fest-Flüssig-Trennung von anaerob stabilisiertem Primär,- Überschussschlamm und Schwarzwasser) vor und nach der MAP-Fällung.

Parameter	Konzentration vor Fällung	Konzentration nach Fällung	Konzentrations-abnahme im Filtrat	Dosierung Zitronensäure 1,7 ml/L Filtrat
	in mg/L	in mg/L	in mmol/L	
PO_4-P	96,7	-	-	
P_{ges}	99,6	21	2,538	PO_4-P/NH_4-N im Endprodukt 0,93 mol/mol
NH_4-N	644	606	2,713	
Al	18,1	18,0	0,004	
Fe	10,3	8,1	0,039	PO_4-P/Mg im Endprodukt 1,19 mol/mol
Ca	198	191	0,175	
Mg	156	104	2,139	

Rücklösung von ca. 40 % PO_4-P (bezogen auf P_{ges} im ausgefaulten Substrat) durch die Ansäuerung pH 3 mittels Schwefelsäure. Komplexierung von Störionen mittels Zitronensäure (Al im Schlamm). Phosphatfällungsrate von 79 % (bezogen auf P_{ges} im Filtrat) durch Anhebung auf pH 8,0 mittels Natronlauge. Stöchiometrischer Überschuss an Mg von Mg:P 1,5:1 (mol/mol).

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

- Das Verfahren der Phosphorrückgewinnung mittels MAP-Fällung kann in Anlehnung an das Stuttgarter Verfahren in vereinfachter Form auch zur P-Rückgewinnung aus anaerob behandeltem Schwarzwasser und Urin eingesetzt werden.
- Bei 100 % Transition kann auf Komplexierungsmittel verzichtet werden, wodurch der Magnesiumverbrauch gesenkt werden kann. Es bedarf allerdings einer Ansäuerung des ausgefaulten Schwarzwassers zur weitgehenden Überführung von Phosphor in MAP.
- Die Zugabe von Urin bringt zusätzliche Vorteile wie z. B. die Erhöhung der Produktausbeute und Einsparung von Chemikalien, da zur pH-Anhebung auf NaOH (teilweise) verzichtet werden kann.
- Bei der Transition zu NASS können Klärschlamm und Schwarzwasser gemeinsam behandelt und Phosphat als MAP rückgewonnen werden. Bei Anlagen mit chemischer Phosphorelimination kann allerdings nicht auf Chemikalien zur Komplexierung von den Störionen Eisen- und Aluminiumionen verzichtet werden.

Anschrift
ISWA
Bandtäle 2

70569 Stuttgart – Büsnau