

# **ExtraPhos®-Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm – Erfahrungen aus der Praxis**

## **1 Einleitung**

In Deutschland wurde am 02. Oktober 2017 ein Gesetz zur Rückgewinnung von Phosphor aus kommunalem Abwasser verabschiedet. Die Chemische Fabrik Budenheim KG (nachfolgend: Budenheim) begann bereits 2010 mit der Entwicklung des ExtraPhos®-Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. Nach Laborversuchen und der Erprobung im Technikumsmaßstab wurde im Juni 2017 eine Pilotanlage an der Kläranlage Mainz in Betrieb genommen.

## **2 Phosphor und Klärschlammverwertung**

Phosphor ist Grundbaustein aller Lebewesen. In Menschen, Tieren und Pflanzen ist er elementarer Bestandteil von Knochensubstanz und Erbgut. Weltweit werden pro Jahr über 200 Mio. t Phosphaterz abgebaut. Rund 90% dieser Phosphate fließen in Dünge- und Futtermittel und sichern so unsere Nahrungsgrundlage. Doch die natürlichen Mineralvorkommen sind begrenzt. Im Mai 2014 setzte die Europäische Kommission Phosphor als einen von 20 Stoffen auf die Liste der kritischen Rohstoffe. Auch vor dem Hintergrund der planetaren Belastungsgrenzen der Erde besitzt Phosphor eine wesentliche Bedeutung. Von neun planetaren Grenzen sind vier inzwischen überschritten. Hierzu gehören neben Klimawandel, Biodiversität und Landnutzung auch die biogeochemischen Kreisläufe, insbesondere der Stickstoff- und der Phosphor-Kreislauf.

In Deutschland sind wir bisher zu 100% von Phosphorimporten mineralischen Ursprungs abhängig. Aber auch bei uns findet man Phosphorquellen in sekundären Rohstoffen, wie Klärschlamm oder Gülle. Klärschlamm ist ein nährstoffreiches organisches Abfallprodukt. Mancherorts setzen Bauern Klärschlamm noch zur direkten Düngung auf landwirtschaftlichen Flächen ein. Diese Form der Verwertung soll in Zukunft nur noch stark eingeschränkt möglich sein. Grund sind die im Klärschlamm enthaltenen Schadstoffe, wie Schwermetalle oder Krankheitserreger, die nicht im Boden angereichert werden sollen.

Der Trend geht daher weg von der landwirtschaftlichen Nutzung von Klärschlämmen hin zur Verbrennung. Bei der Verbrennung von Klärschlamm verbleibt als Rest eine Asche, die zwar große Mengen an Phosphor enthält. Dieser lässt sich jedoch nur mit erheblichem Aufwand rückgewinnen.

### 3 Das ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren

Das ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren setzt bereits im nassen Klärschlamm an. Das Verfahren gewinnt Phosphor aus Klärschlamm, bevor dieser unter hohem Energieeinsatz verbrannt wird. Bei dem von Budenheim patentierten Verfahren sorgt allein Kohlenstoffdioxid für eine Mobilisierung des an die Klärschlammpartikel gebundenen Phosphors. Im Laufe des Prozesses werden so auf umweltfreundliche Art und Weise die im Schlamm enthaltenen nicht erwünschten Stoffe abgetrennt.

Das zur Mobilisierung der Phosphate eingesetzte Kohlenstoffdioxid wird im Prozess nicht verbraucht, sondern kann im Kreis geführt werden. ExtraPhos<sup>®</sup> ist somit klimafreundlich und ressourcenschonend. Darüber hinaus ist das Verfahren je nach Kläranlage mit relativ geringen Investitions- und Betriebskosten realisierbar. Das ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren kann somit einen Beitrag leisten, um den Bedarf an Düngemitteln in Deutschland über den endlichen Wertstoff Phosphor zu sichern. Dieses Vorgehen ermöglicht unserem Land zugleich eine größere Unabhängigkeit von Importen und sichert auf lange Sicht unsere Nahrungsmittelversorgung. Das im Prozess gebildete Calciumphosphat kann als Dünger verwendet werden, es könnte möglicherweise sogar in der Biolandwirtschaft eingesetzt werden.

Wird der an Phosphor abgereicherte Klärschlamm als Brenn- und Rohstoff in der Zementproduktion verwertet, so ist eine rückstandsfreie, vollständige Verwertung des Restklärschlammes möglich, was dem „zero waste“-Gedanken entspricht.

Die folgende Abbildung zeigt das Verfahrensschema in der Übersicht.

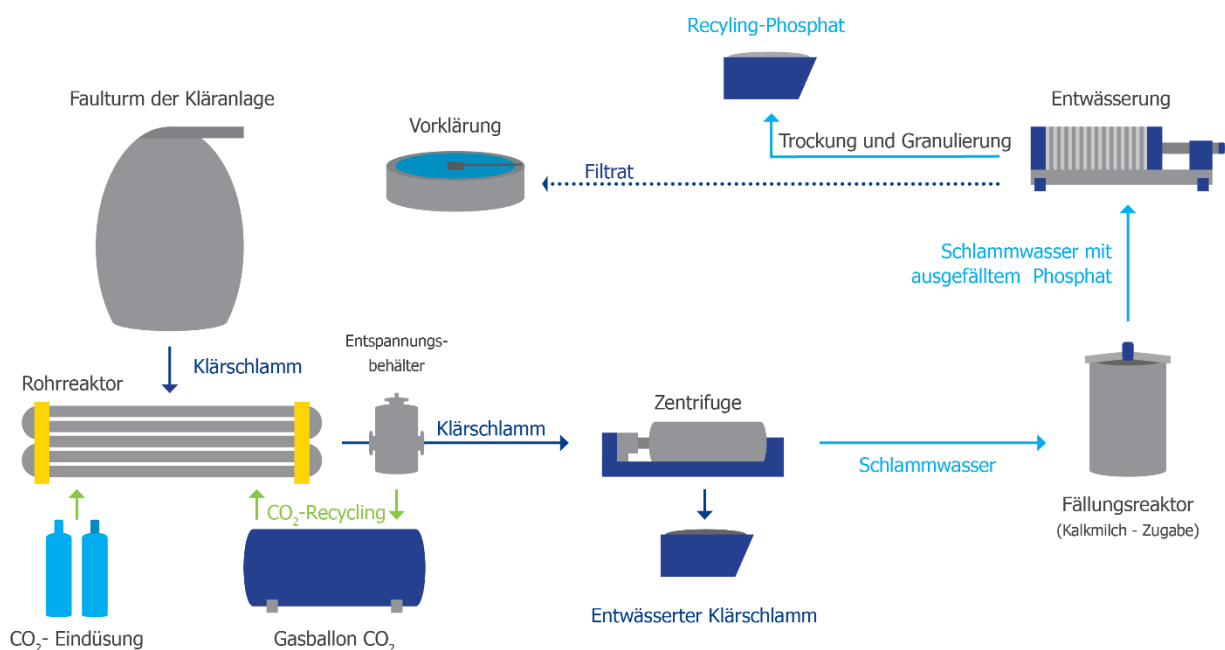


Abbildung 1: Verfahrensschema ExtraPhos<sup>®</sup>

© Budenheim

Zur Extraktion der Phosphate wird ausschließlich Kohlenstoffdioxid verwendet, welches im Prozess im Kreis geführt wird. Der Prozess lässt sich grob in drei Prozessschritte gliedern. Diese sind Kohlensäure-Zugabe, Fest-/Flüssig-Trennung und Phosphatfällung.

Bei der Kohlensäure-Zugabe wird der Klärschlamm bei einem Druck von ca. 10 bar mit Kohlenstoffdioxid versetzt. Bei dieser Behandlung sinkt der pH-Wert auf einen Wert zwischen 4,5 und 5,5 ab und ein Teil der an die Klärschlammatrix gebundenen Phosphate wird mobilisiert.

Bei der anschließenden Fest-/Flüssig-Trennung werden die Klärschlammteilchen von der flüssigen Phase getrennt. Hierzu werden Klärschlamm-Entwässerungs-Aggregate nach dem Stand der Technik eingesetzt. Der dabei verbleibende, entwässerte Klärschlamm kann der weiteren Verwertung zugeführt werden.

Das Kohlenstoffdioxid, welches zur pH-Wert-Absenkung eingesetzt wird, geht nach der Entspannung in die gasförmige Phase über und wird der Flüssigkeit entzogen. Es wird aufgefangen, verdichtet und kann dem Prozess erneut zugeführt werden. Das Schlammwasser wird dem dritten Prozessschritt, der Phosphatfällung zugeführt. Hierbei werden die gelösten Phosphate als Calciumphosphat ausgefällt. Um den Vorgang der Fällung zu beschleunigen, wird im Fällungsreaktor eine geringe Menge an Kalkmilch zugegeben, wobei ein Großteil des benötigten Calciums bereits im Schlammwasser enthalten ist. Nach Abtrennung, Trocknung und Granulierung können die Calciumphosphate als Düngemittel eingesetzt werden.

#### **4 Aufbau der Pilotanlage**

Die im Juni 2017 in Betrieb genommene Pilotanlage ermöglicht erstmals eine kontinuierliche Verfahrensführung. Die Pilotanlage hat einen Durchsatz von maximal 2 m<sup>3</sup> Faulschlamm pro Stunde und wird zunächst an der Kläranlage Mainz-Mombach getestet. Diese Kläranlage hat eine Anschlussleistung von ca. 400.000 EW (Einwohnerwerten) und betreibt eine simultane chemische Phosphor-Elimination mittels Eisensulfat-Lösung (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>).

Die folgende Abbildung zeigt die Pilotanlage und den benötigten CO<sub>2</sub>-Tank. Insgesamt besteht die Pilotanlage aus zwei 20'-Containern. Container 1 enthält den Rohrreaktor zur kontinuierlichen Versetzung des Klärschlammes mit CO<sub>2</sub> und die anschließende Entspannungseinheit. Container 2 enthält als Entwässerungsaggregat eine Zentrifuge und die Fällungseinheit zur Produktion von Calciumphosphat.



**Abbildung 2: ExtraPhos<sup>®</sup>-Pilotanlage und CO<sub>2</sub>-Tank an der Kläranlage Mainz-Mombach**

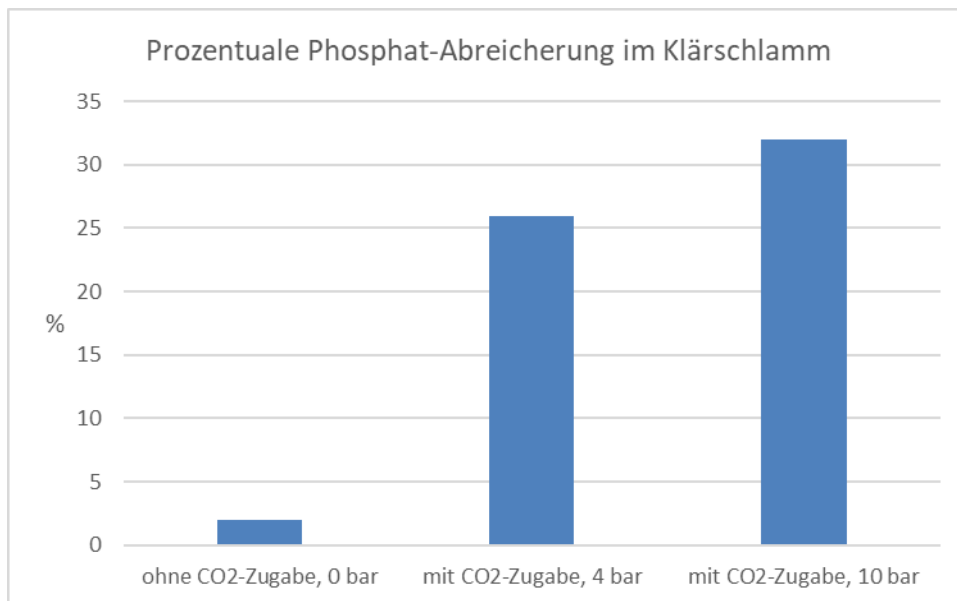
## **5 Erste Ergebnisse des Pilotbetriebes**

Nach der Inbetriebnahme wurden nach und nach alle Baugruppen zugeschaltet. Im August wurden zunächst Werte ohne die Zugabe von Kohlenstoffdioxid ermittelt. Anschließend erfolgte eine schrittweise Anhebung des Druckes im Rohrreaktor bis zu 10 bar.

Während des Pilotbetriebes traten verschiedene Probleme im Anlagenbetrieb auf. Beispielsweise stellte die Druckhaltung im Rohrreaktor zunächst eine Hürde dar. Durch den Einsatz eines mit Druckluft betriebenen Quetschventils konnte der Druck bis 10 bar erhöht und konstant bei diesem Wert gehalten werden.

Ein weiteres Problem stellten Verzopfungen in den Rohrleitungen dar. Im Klärschlamm enthaltene Haare und sonstige Störstoffe verstopften die Rohrleitungen. Um dies zu vermeiden, wurde der Anlage ein Mazerator vorgeschaltet. Dieser zerkleinert alle Bestandteile, wodurch sich Verstopfungen effektiv vermeiden lassen.

Die Phosphor-Abreicherungsrate liegt in Mainz aktuell noch nicht bei den geforderten 50%, bzw. der erforderlichen Abreicherung des Klärschlammes auf einen Phosphor-Gehalt von maximal 2 g P/kg Klärschlamm-Trockenmasse. Die folgende Grafik zeigt die erreichte prozentuale Phosphat-Abreicherung bei verschiedenen Drücken.



**Abbildung 3: Erste Ergebnisse zur prozentualen Phosphat-Abreicherung bei verschiedenen Drücken**

Stellschrauben, um die Ausbeute noch weiter zu erhöhen, sind z.B. eine Verlängerung der Verweilzeit, die Rückführung von bereits behandeltem Klärschlamm und der Einsatz von flüssigem CO<sub>2</sub>. Der Einfluss dieser Maßnahmen soll am nächsten Einsatzort der Pilotanlage getestet werden.

## 6 Ausblick in die Großtechnik

Obwohl die in der Novelle der Klärschlamm-Verordnung geforderten Werte zur Phosphor-Abreicherung bislang nur im Labor- und Technikumsmaßstab erreicht wurden, stehen einige großtechnische Umsetzungen des ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahrens an. Aktuell wird untersucht mit welchen Auswirkungen ein Kläranlagenbetreiber bei Betrieb einer großtechnischen ExtraPhos<sup>®</sup>-Anlage zu rechnen hat. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Veränderung der Klärschlammzusammensetzung, die Klärschlamm-Trockenmasse nach der Entwässerung und die Zentratzusammensetzung gelegt. Es hat sich bisher bereits gezeigt, dass definitiv mit keiner Verschlechterung des Entwässerungsergebnisses zu rechnen ist.

Da das ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren an der nassen Klärschlammphase ansetzt, wird direkt an der Kläranlage ein Phosphatdünger erzeugt. Dieser kann in der umliegenden Region als Dünger eingesetzt werden, was Transportkosten reduziert. Der entwässerte, an Phosphat abgereicherte Klärschlamm kann anschließend verschiedenen Verwertungswegen zugeführt werden, z.B. der stofflichen und thermischen Verwertung in der Co-Verbrennung.

Die folgende Abbildung zeigt die einfache Integrierbarkeit des ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahrens in eine bestehende Kläranlage. Hierbei können z.B. Entwässerungsaggregate der Kläranlage weiterhin genutzt werden.

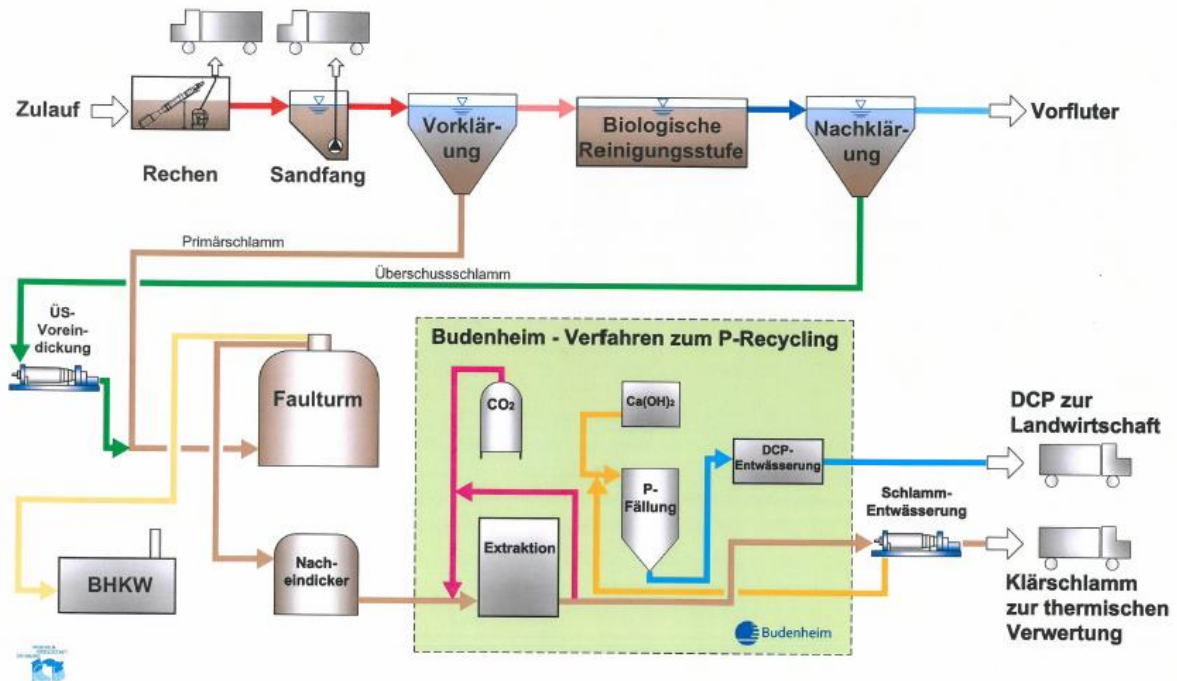


Abbildung 4: Integration einer ExtraPhos<sup>®</sup>-Anlage in den bestehenden Kläranlagenbetrieb

## 7 Charakterisierung des erzeugten Recycling-Produktes

Beim ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren wird als Produkt Dicalciumphosphat erzeugt. Das gewonnene Phosphat liegt zunächst in Wasser gelöst vor. Mittels klassischer Fällung und Filtration wird das Calciumphosphat separiert, hierbei entsteht eine vergleichsweise dickflüssige Phosphatsuspension. Diese wird im nächsten Prozessschritt getrocknet.

Je nach Zweckbestimmung kann das getrocknete Calciumphosphat weiterverarbeitet werden. Für die Anwendung in der Landwirtschaft ist eine Granulierung möglich, um den Dünger mit den herkömmlichen Methoden auf Felder ausbringen zu können.

Aktuell ist ein Einsatz der rückgewonnenen Phosphate ausschließlich in der Landwirtschaft vorgesehen. Daher wurden umfangreiche Laboruntersuchungen des Recyclingdüngers durchgeführt, was Schwermetallgehalte, Löslichkeit und organische Schadstoffe betrifft. Diese sind in den folgenden Tabellen dargestellt. Neben den im Recycling-Dünger ExtraPhos<sup>®</sup> gemessenen Werten sind außerdem die in der Klärschlammverordnung und Düngemittelverordnung vorgegeben Grenzwerte nach Stand 2015 angegeben. In Tabelle 1 ist zu erkennen, dass das ExtraPhos<sup>®</sup> Recycling-DCP (DCP=Dicalciumphosphat) alle in Düngemittel- und Klärschlammverordnung vorgeschriebenen Grenzwerte bezüglich der Schwermetallgehalte weit unterschreitet.

**Tabelle 1: Schwermetallgehalt in ExtraPhos® im Vergleich zu Klärschlamm und Düngemittelverordnung**

Parameter [mg/kg Schlamm- Trockenmasse]	ExtraPhos® Recycling-DCP <sup>1) 2)</sup> [mg/kg]	Klärschlamm- verordnung ab 2015*	Düngemittel- verordnung ab 2015*
Blei	6,8	900	150
Cadmium	< 0,5	10	1,5
Nickel	13	200	80
Quecksilber	0,1	8	1
Arsen	< 4	-	40
Thallium	< 0,2	-	1
Kupfer	41,1	900	-
Zink	515	2.500	-

\*Zahlen gemäß AbfKlär-Verordnung und DüM-Verordnung

<sup>1)</sup> DCP = Dicalciumphosphat

<sup>2)</sup> Untersuchung durch AGROLAB

Durch die Kontrolle des pH-Wertes bei der Phosphatfällung am Ende des Prozesses, stellt das Verfahren sicher, dass kein Tricalciumphosphat, sondern das erheblich besser lösliche und besser bioverfügbare Dicalciumphosphat ausfällt (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2: Löslichkeit von ExtraPhos®**

	ExtraPhos® Recycling-DCP <sup>1)</sup> [%]
Phosphor (als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	21,7
Ammoniumcitratlöslichkeit	60
Wasserlöslichkeit	0,5
Mineralsäurelöslichkeit	92,3
Mineralsäurelöslichkeit für org. Dünger	86,1

<sup>1)</sup> DCP = Dicalciumphosphat

Organische Schadstoffe sind von immer größerer Relevanz, besonders was die landwirtschaftliche Nutzung von Stoffströmen betrifft. Hierzu findet man in Düngemittel- und Klärschlammverordnung bereits einige Grenzwerte. In Tabelle 3 ist zu sehen, dass das ExtraPhos® Recycling-DCP diese Grenzwerte einhält. Organische Schadstoffe verbleiben beim ExtraPhos®-Verfahren in der festen Klärschlammphase und können einer geeigneten Verwertung zugeführt werden.



**Tabelle 3: Organische Schadstoffe in ExtraPhos® im Vergleich zu Klärschlamm- und Düngemittelverordnung**

Parameter [mg/kg Schlamm-Trockenmasse]	ExtraPhos® Recycling-DCP <sup>1) 2)</sup> [mg/kg]	Klärschlamm- verordnung ab 2015*	Düngemittel- verordnung ab 2015*
Σ der Dioxine & dl-PCB dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle	3,3 <sup>3)</sup> + 0,69 <sup>3)</sup>	-	30 <sup>3)</sup>
PFT perfluorierte Tenside	< 0,01	-	0,1
PCB polychlorierte Biphenyle	0,001	0,1	-
AOX adsorbierbare organisch gebundene Halogene	13,2	400	-
B(a)P Benzo(a)pyren	< 0,05	1	-

\*Zahlen gemäß AbfKlär-Verordnung und DüM-Verordnung

<sup>1)</sup> DCP = Dicalciumphosphat

<sup>2)</sup> Untersuchung durch AGROLAB, <sup>3)</sup> Angabe in ng/kg

## 8 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Detaillierte Wirtschaftlichkeitsberechnungen erfolgen, sobald die umfangreichen Versuche an der Pilotanlage abgeschlossen wurden. Bisher durchgeführte Berechnungen zeigen, dass das ExtraPhos®-Verfahren konkurrenzfähig mit anderen Rückgewinnungsverfahren ist. Dabei spielt besonders der geringe Chemikalienverbrauch eine große Rolle. Denn das zur Absenkung des pH-Werts eingesetzte Kohlendioxid wird im Kreislauf geführt und daher nicht verbraucht, sondern wiederverwertet.

Das ExtraPhos®-Verfahren eignet sich für alle Kläranlagen mit oder ohne Schlammfäulung, die Phosphor aus dem Abwasser eliminieren. Aktuell werden aus ca. 91 % der Abwassermenge Phosphor an Kläranlagen eliminiert. Das Verfahren kann unabhängig von der Art der Phosphor-Elimination, biologisch oder chemisch, in den Betrieb von Kläranlagen installiert werden. Es sind daher keine aufwendigen Verfahrensumstellungen seitens der Kläranlage erforderlich.

Zur Entwässerung des Klärschlammes können in der Regel Aggregate verwendet werden, die bereits an den Kläranlagen vorhanden sind. Dies wirkt sich positiv auf die Investitionskosten für das Phosphat-Recycling aus.

Das ExtraPhos®-Verfahren läuft bei Umgebungstemperatur ab. Es ist kein zusätzlicher thermischer Energieeintrag erforderlich.



Die Vorteile dieses neuen Verfahrens liegen auf der Hand: Das Verfahren gilt als klimafreundlich und ressourcenschonend, da das eingesetzte Kohlenstoffdioxid im Kreis geführt wird. Ein thermischer Energieeintrag ist ebenfalls nicht erforderlich. Als Produkt entsteht ein gesundheitlich unbedenklicher Phosphatdünger zur Vermarktung. Das ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren ist erfolgreich, auch ohne den Einsatz von Mineralsäuren und kann unter geringen Investitions- und Betriebskosten in allen Kläranlagen eingesetzt werden.

## **Literatur**

Klärschlammverordnung vom 15. April 1992 (BGBl. I S. 912), die zuletzt durch Artikel 74 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474) geändert worden ist (AbfKlärV)

Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die durch Artikel 1 der Verordnung vom 27. Mai 2015 (BGBl. I S. 886) geändert worden ist (DüMV)

Wiechmann et. al.: Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Bundesumweltamt, Dessau-Rosslau 2013

### Anschrift des Verfassers / der Verfasserin:

Eva Opitz, M.Sc.  
Chemische Fabrik Budenheim KG  
Rheinstraße 27  
55257 Budenheim  
eva.opitz@extraphos.com