

## PHOSPHOR-RÜCKGEWINNUNG MIT DER P-ROC-TECHNOLOGIE

**Ladislaus Bach, Dipl.-Ing., Alltech Dosieranlagen GmbH, Weingarten (Baden)**

### Inhalt

Die Alltech Dosieranlagen GmbH .....
Das P-RoC-Verfahren: Nährstoffrückgewinnung mittels Kristallisation an reaktivem Substrat.....
Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mit dem P-RoC-Verfahren am Standort der LSZ Boxberg.....
Nährstoffrückgewinnung aus kommunalem Abwasser mit dem P-RoC-Verfahren am Standort Neuburg/Donau.....
Nährstoffrückgewinnung aus Perkolationswasser von Trockenfermentationsanlagen .....
Perspektiven .....

### 1 Die Alltech Dosieranlagen GmbH

Die Alltech Dosieranlagen GmbH ist ein innovatives Unternehmen mit richtungweisender Position auf dem Gebiet des Dosieranlagenbaus und seiner Komponenten. Die Stärken des Unternehmens liegen in der flexiblen Anpassung von Anlagenkonzeptionen an die speziellen Wünsche ihrer Kunden und in der Vielfalt der angebotenen Serienprodukte. Seit der Gründung im Jahr 1983 ist die Fa. Alltech kontinuierlich gewachsen, stets den Fortschritt im Blick. Anlagen zur Aufbereitung und Dosierung von Polyelektrolyt Granulat und Flüssigkeiten genauso wie Lagerbehälter und Kolben-Membran-Dosierpumpe werden am Standort Weingarten (Baden) produziert.

Alltech-Anlagen werden weltweit erfolgreich in der Wasser- und Abwasseraufbereitung eingesetzt. Rohwasser, Abwasser oder Brauchwasser werden verschiedene Chemikalien in genau definierten Mengen und zeitlichen Abläufen zugesetzt, um deren chemische und/oder physikalische Eigenschaften zu verändern. In der kommunalen oder industriellen Abwasserbehandlung setzt die Fa. Alltech seit Jahrzehnten eine Vielzahl von hochspezialisierten Produkten ein. Aktuelle Produktentwicklungen finden unter anderem in der Ressourcenschonung, in der Beseitigung von Mikroverunreinigungen im Abwasser und Nährstoffrückgewinnung statt.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Für die Anwendung des P-RoC-Verfahrens wurde eine Partnerschaft mit dem KIT (Karlsruher Institut für Technologie) ins Leben gerufen.

## 2 Das P-RoC-Verfahren: Nährstoffrückgewinnung mittels Kristallisation an reaktivem Substrat

Zu den erfolversprechenden Verfahren zum Recycling von Phosphat gehört das P-RoC-Verfahren (Phosphorus Recovery from waste and process water by Crystallisation), das am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) entwickelt wurde.

Das P-RoC-Verfahren beruht auf einer simplen Reaktion, bei der Phosphat aus wässrigen Phasen wie z. B. Schlammwasser aus der Filtration bzw. Zentrifugation von Faulschlämmen oder Klarwasserphasen aus Kläranlagen mit biologischer P-Elimination, Gülle, phosphathaltige Abwässer aus der Lebensmittelindustrie oder Pharmazie rückgewonnen werden kann.

Die Kristallisation bzw. Präzipitation von phosphathaltigen Mineralphasen erfolgt hierbei an einem synthetischen Calcium-Silikat-Hydrat (CSH). Dieses dient durch seine hohe spezifische Oberfläche als Kristallisationskeim. Außerdem unterstützt es durch die Freisetzung von Hydroxidionen die Einstellung der geeigneten Reaktionsbedingungen zur Bildung von phosphathaltigen Mineralphasen. Kernstück des Verfahrens ist ein Kristallisationsreaktor, in dem Abwasser und CSH-Partikeln in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des zu behandelnden Abwassers mit einer hydraulischen Retentionszeit von bis zu zwei Stunden durch Rühren in Kontakt gebracht werden. Im Reaktor reagieren die CSH-Partikel mit dem Abwasser. Durch die Verschiebung des pH-Wertes werden die Reaktionsgleichgewichte in Richtung der Produkte verschoben, was die gewünschte Reaktion ermöglicht.

Verfahrenstechnisch wird das P-RoC-Verfahren (siehe Abbildung [1]) in Batch-Technologie betrieben. Bei calciumhaltigen Abwässern können als Ergebnis dieses Kristallisationsprozesses Calciumphosphat-Kristalle mit einem dem Rohphosphat entsprechendem  $P_2O_5$ -Gehalt von bis zu 30% generiert werden.

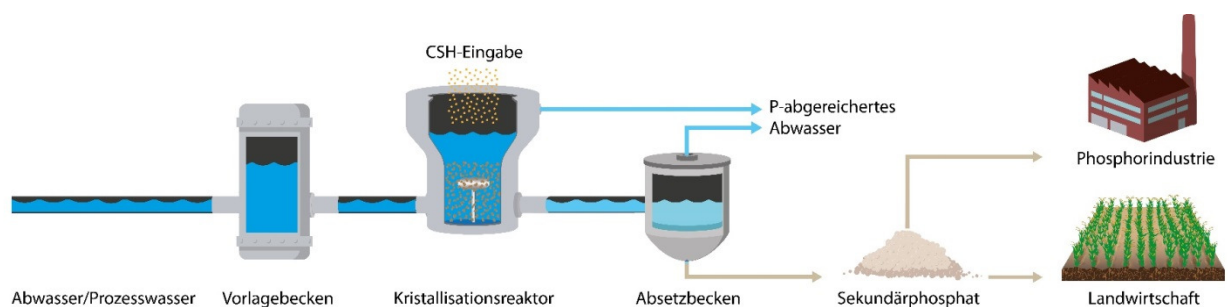


Abbildung [1]: Schematische Darstellung des P-RoC-Verfahrens

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Das P-RoC-Verfahren wurde in Neuburg an der Donau (s.u.) auf einer kommunalen Kläranlage getestet (Pilotanlage). In Abbildung [2] ist ein einfaches Fließschema dargestellt, das schematisch die relevanten Stoffströme und die Einbindung der P-RoC-Anlage aufzeigt.

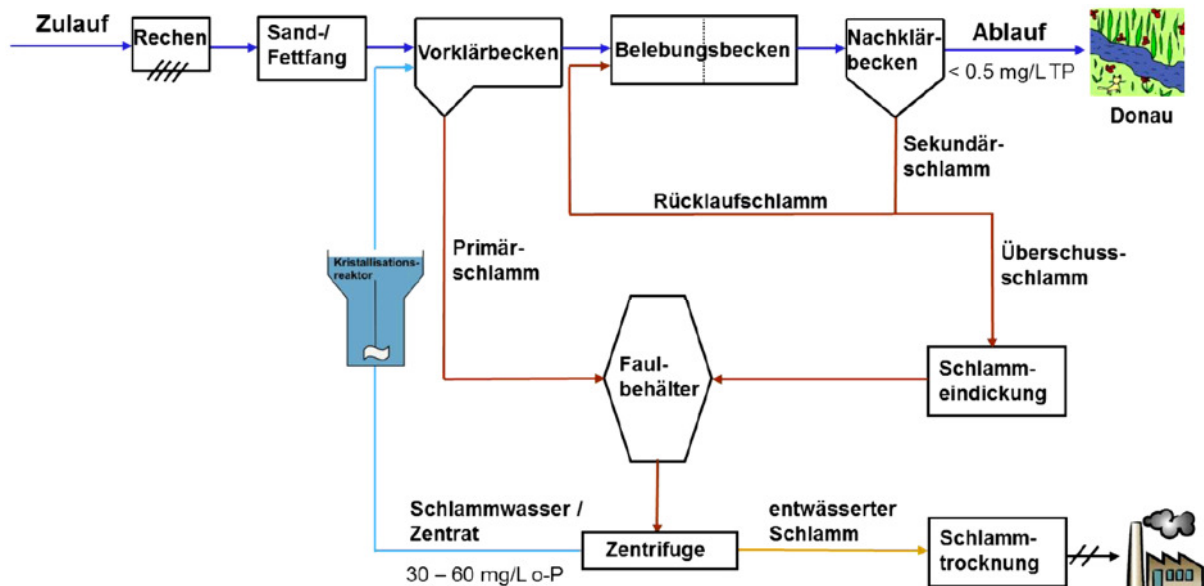


Abbildung [2]: Vereinfachtes Fließdiagramm der Kläranlage Neuburg / Donau zur Darstellung der Stoffströme (TP = Gesamt-P, d.h. gelöstes und partikuläres P, o-P = gelöstes P (ortho-phosphate))

Die P-RoC-Technologie ist im Nebenstrom der Kläranlage angeordnet, ist somit eine Add-On-Anlage mit eigener Mess-/Steuer- und Regeltechnik, die nicht in den Hauptstrom der Kläranlage eingebunden werden muss.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

### **3 Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mit dem P-RoC-Verfahren am Standort der LSZ Boxberg**

Die Entsorgung von Gülle aus der Tierzucht und -mast ist in einigen Schwerpunktgebieten in Deutschland und dem benachbarten Ausland problematisch, Da die Limitierung der Güllegaben auf landwirtschaftlichen Flächen sich an dem Nährstoffinhalt der Gülle orientiert. Gülle hat ein Phosphor:Stickstoff-Verhältnis (P:N), in dem Phosphor der limitierende Faktor ist. Damit ist es Ziel der Gülleaufbereitung, das Nährstoffverhältnis so einzustellen, dass mit den gesetzlich vorgeschriebenen Frachten eine Zupacht an Ausbringflächen möglichst minimiert wird, und damit auch die Fahrwege zur Ausbringung.

Auch bei einer energetischen Nutzung der Gülle in Ko-Fermentierungsanlagen ist dieser Effekt gewünscht. Zudem erscheint die Teilentfrachtung der Gülle von Phosphor auch die Methanproduktion zu steigern, und damit die Energieausbeute.

Eine Anlage zur Phosphorrückgewinnung auf Basis des P-RoC-Verfahrens wurde im Frühjahr 2014 an der Landesanstalt für Schweinezucht in Boxberg (Baden-Württemberg) in Betrieb genommen. Die Alltech Dosieranlagen GmbH entwickelte eine Anlage zur Rückgewinnung von Phosphor auf Basis des am Karlsruher Institut für Technologie entwickelten P-RoC-Verfahrens zur Aufbereitung von Schweinegülle. Hierbei werden die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor vor oder parallel zum Fermentationsprozess aus der Gülle separiert, wodurch zum einen der Gärprozess stabilisiert und zum anderen die Nährstoffe in eine transportfähige und dosierbare Verwertungsform überführt werden. Damit wird die regionale Absetzbarkeit des Substrates gewährleistet und zusätzlich Düngemittel gewonnen. Die Entwicklung und der Aufbau der Demonstrationsanlage wurden mit Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft des Landes Baden-Württemberg gefördert.

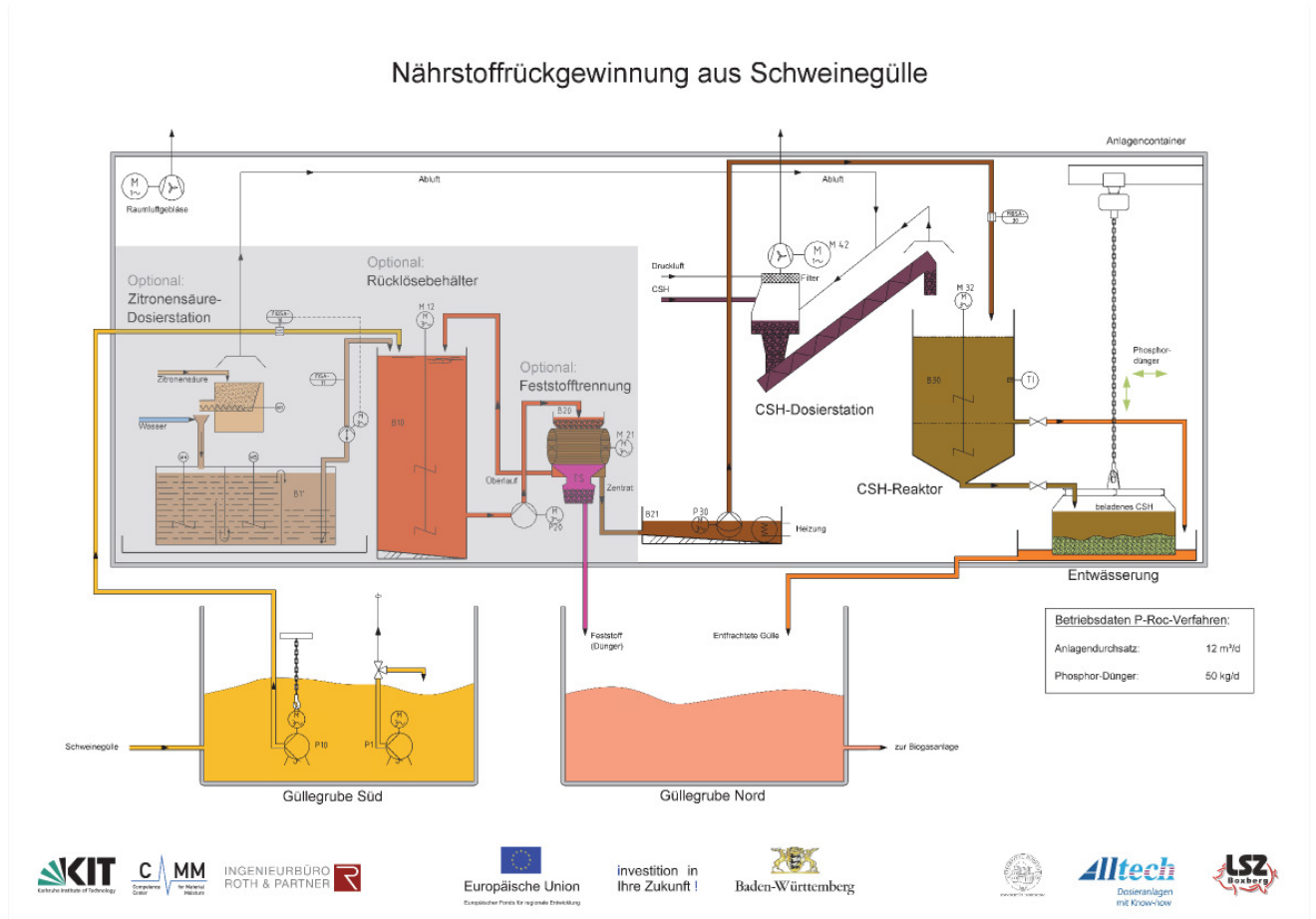


Abbildung [3]: Fließschema der Demonstrationsanlage in Boxberg

Die Gülle wird mit Hilfe einer Tauchpumpe in den Neutralisations- und Pufferbehälter (Rücklösebehälter) gepumpt. Parallel dazu kann dem Rücklösebehälter Zitronensäure zudosiert werden. Die Herstellung der Zitronensäure erfolgt in einer Zitronensäuredosierstation. Dort wird Zitronensäuregranulat mit Wasser in einem vorgegeben Verhältnis gemischt und stetig gerührt. Im Rücklösebehälter wird die Gülle dann noch einige Zeit mit Hilfe eines Rührwerkes homogenisiert. Danach wird diese dann zur Feststofftrennung gepumpt. Dort wird der Feststoff in einer Siebtrommel mit Presswalze und Feststoffabscheider entwässert.

Das Zentrat fließt direkt in den Zentratbehälter, der beheizt werden kann. Beim Start der Phosphorrückgewinnung wird das Zentrat aus dem Zentratbehälter in den CSH-Reaktor gepumpt. Gleichzeitig wird das CSH mit Hilfe einer Förderschnecke in den CSH-Reaktor gefördert. Anschließend wird das Gemisch ca. 2 h im CSH-Reaktor gerührt. Danach erfolgt eine Sedimentationszeit. Nach der Sedimentation öffnet sich ein Ventil und das nährstoffentfrachtete Zentrat läuft in die Güllegrube Nord ab. Das CSH verbleibt im CSH-Reaktor und es wird wiederum Zentrat in den CSH-Reaktor gepumpt, das Gemisch gerührt und danach sedimentiert. Dieser Vorgang erfolgt bis das CSH ausreichend beladen ist (ca. 12 Vorgänge). Danach wird das beladene CSH in einen Dewatering-Bag entleert und entwässert.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt

Nach der Entwässerung kann das gewonnene Produkt z.B. unmittelbar als Dünger eingesetzt werden.



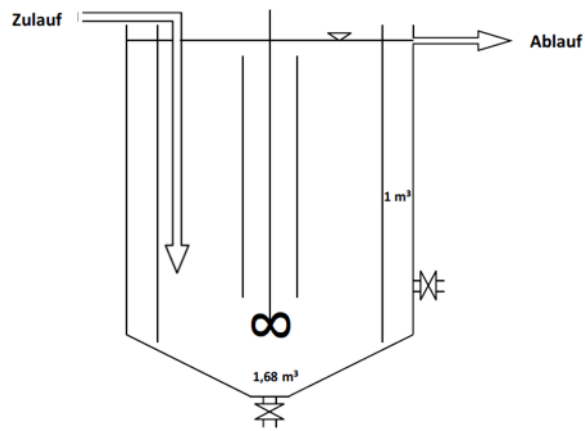
Abbildung [4] : Demonstrationsanlage zur P-Rückgewinnung am Standort der LSZ in Boxberg

#### **4 Nährstoffrückgewinnung aus kommunalem Abwasser mit dem P-RoC-Verfahren am Standort Neuburg/Donau**

Wie oben dargestellt setzt das P-RoC-Verfahren im Nebenstrom, hier in der flüssigen Phase der Klärschlammwässerung (Zentrat), an. Hier wird das Phosphat entnommen, ehe es wieder dem Zulauf der Abwasserreinigung zugeführt wird. Die Rücklösung von Phosphat im Gärprozess führt zu den höheren Konzentrationen an gelöstem Phosphat im Zentrat. Aus diesem Grund ist hier genau der richtige Ansatzpunkt für P-RoC, denn die höheren Konzentrationen an gelöstem Phosphat bringt eine größere Effizienz mit sich.

In dem von der Fa. Alltech Dosieranlagen GmbH konzipierten und gebauten Reaktor finden Kristallisation und Sedimentation in einem Behälter statt.

Kongress "Phosphor-Rückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik"  
am 24. und 25.06.2015 im Kursaal Stuttgart Bad Cannstatt



Rührreaktor incl. Sedimentationsbehälter

#### Abbildung [5]: Rührreaktor und Sedimentationsbehälter

Im idealen Fall lassen sich bis zu 80 % des Phosphors eliminieren, d.h. durch die Kristallisation an CSH wiedergewinnen. Das Zentratvolumen bestimmt auch das Reaktionsvolumen, wobei bei größeren Mengen auch ein Batch-Betrieb mit 2 Reaktoren möglich ist. Die Effizienz des P-RoC-Prozesses hängt aber stark von der Qualität des zu behandelnden Zentratwassers und von dessen Volumen ab. So muss auf eine gleichbleibende Zulaufkonzentration an gelöstem Phosphor geachtet und das Zentratwasser möglichst schlammfrei zugeführt werden.

## 5 Nährstoffrückgewinnung aus Perkulationswasser von Trockenfermentationsanlagen

Derzeit erfolgt zusammen mit der Abfallwirtschaftsgesellschaft Rendsburg-Eckernförde mbH (AWR) und dem Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) eine im Rahmen des Förderprogramms KMU-Innovativ geförderte Entwicklung zur gezielten Struvitkristallisation von Perkulationswasser einer Trockenfermentationsanlage. Dazu erhielt Alltech die Bewilligung zur Planung und zum Bau einer Demonstrationsanlage zur gezielten Struvitkristallisation von Perkulationswasser einer Trockenfermentationsanlage.

## 6 Perspektiven

Seit nun knapp einem Jahr laufen Testreihen und die Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie ermittelten Daten zur Bewertung der Produkte hinsichtlich ihrer Eignung als Phosphatdünger. Dabei wird die Abschätzung des Potentials als Nährstoffquelle für Nutzpflanzen (Nutzaspekt) als auch

möglicher Probleme für die Umwelt (Schadaspekt) betrachtet. Bei entsprechender Eignung wird eine Muster-Deklaration für das Produkt erstellt, die Nutzern und Lizenznehmern des P-RoC Verfahrens den möglichen Vertrieb der Produkte erleichtern wird. Die Ergebnisse werden auf wissenschaftlichen Tagungen, bei Schulungsveranstaltungen für Landwirte und landwirtschaftliche Fachbehörden und in wissenschaftlichen Publikationen verbreitet werden und stehen den Konsortialpartnern für ihre Öffentlichkeitsarbeit zur Verfügung.

### Quellenverzeichnis:

Abb. [1]: Schematische Darstellung des P-RoC-Verfahrens, Quelle: KIT

Abb. [2]: Vereinfachtes Fließdiagramm der Kläranlage Neuburg / Donau zur Darstellung der Stoffströme (TP = Gesamt-P, d.h. gelöstes und partikuläres P, o-P = gelöstes P (ortho-phosphate)), Quelle: KIT

Abb. [3]: Fließschema der Demonstrationsanlage in Boxberg, Quelle: Alltech

Abb.[4] : Demonstrationsanlage zur P-Rückgewinnung am Standort der LSZ in Boxberg, Quelle: KIT

Abb. [5]: Rührreaktor und Sedimentationsbehälter, Quelle: Alltech