TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

lebensministerium.at

Detaillierte Verfahrensbeschreibung, Datengrundlage und Ergebnisse

PHOXNAN

Inhaltsverzeichnis

1 PHOXNAN ... 6
1.1 Grundlagen allgemein ... 6
1.1.1 Prozessskizze PHOXNAN Verfahren ... 6
1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell ... 7
1.1.3 Verfahrensbeschreibung ... 7
1.1.4 Betriebsparameter LOPROX® Reaktor ... 8
1.2 Datengrundlage für Bewertung ... 11
1.2.1 Sachbilanz ... 11
1.2.2 Stoffflussanalyse ... 12
1.2.3 Charakteristik Endprodukt ... 13
1.2.4 Umsetzung ... 14
1.2.5 Flächenbedarf auf Kläranlage ... 15
1.2.6 Ökonomische Grundlagen ... 15
1.3 Ergebnis PHOXNAN Verfahren ... 16
1.3.1 Technologie Bewertung ... 16
1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren) ... 16
1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung PHOXNAN ... 24
1.3.4 Ökonomische Bewertung ... 27
1.3.5 Literatur ... 32
1.4 Anhang ... 33
1.4.1 Stoffflussanalyse PHOXNAN ... 33
1.4.2 Stoffflussanalyse Gesamtprozess PHOXNAN ... 35

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Systemskizze LOPROX ® Verfahren mit anschließender P-Rückgewinnung ... 6
Abbildung 2: STAN Modell PHOXNAN ... 7
Abbildung 3: STAN Modell PHOXNAN gesamte Prozesskette ... 7
Abbildung 4: LOPROX® Reaktor ... 8
Abbildung 5: Sauerstoffbedarf CSB-Oxidation (Debellefontaine et al, 2003) ... 8
Abbildung 6: Filtrationskette zur Entfernung von Störionen aus dem LOPROX® Output ... 9
Abbildung 7: Reaktion Abbau organischer Verbindungen LOPROX® ... 9
Abbildung 8: Nanofilter: Retention Eisen, Aluminium und Phosphor in Abhängigkeit des Druckes ... 10
Abbildung 9: Fest-Reststoff aus LOPROX® Reaktor ... 14
Abbildung 10: Großtechnische Umsetzung LOPROX® Anlage ... 15
Abbildung 11: P-Stoffflussanalyse PHOXNAN (2 signifikante Stellen) ... 17
Abbildung 12: Einfluss PHOXNAN auf P-Emission Gewässer und P-Fracht Klärschlamm (2 signifikante Stellen) ... 17
Abbildung 13: Stoffflussanalyse P: Gesamte Prozesskette ... 17
Abbildung 14: Entfrachtungsleistung (Endprodukt:Klärschlamm) ... 18
Abbildung 15: Volumen-, Schwebstoff- und Feststoffströme PHOXNAN Prozess ... 19
Abbildung 16: Ergebnis Güterflussanalyse PHOXNAN (auf 2 signifikante Stellen gerundet) ... 20

Abbildung 17: Energieflussanalyse LOPROX® Reaktor (auf 2 signifikante Stellen gerundet) 20
Abbildung 18: CO_2- bzw. SO_2- Äquivalente [kg bzw. g/kg $P_{rückg.}$] PHOXNAN 21
Abbildung 19: CO_{2-} Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken 22
Abbildung 20: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung PHOXNAN ohne Wärmegutschrift (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren) 23
Abbildung 21: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung PHOXNAN mit Wärmegutschrift (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren) 23
Abbildung 22: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (PHOXNAN) 25
Abbildung 20: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung PHOXNAN Endprodukt Vergleich Handelsdünger (SSP) 26
Abbildung 24:Investitionskostenkurve LOPROX® Reaktor 27
Abbildung 25:Investitionskostenkurve Rückgewinnungsprozess PHOXNAN 27
Abbildung 23: Einwohnerspezifische Kosten PHOXNAN; Variation Anlagengröße inkl. Einsparungen und Erlöse 29
Abbildung 23: Einwohnerspezifische Kosten PHOXNAN; Variation Anlagengröße inkl. Einsparungen und Erlöse 29
Abbildung 24: Kostenaufgliederung PHOXNAN 100.000 EW (links) und 500.000 EW (rechts) 30
Abbildung 25: Kosten gesamte Prozesskette PHOXNAN Verfahren 100.000 EW Anlage 31
Abbildung 26: Kosten gesamte Prozesskette PHOXNAN Verfahren 500.000 EW Anlage 31
Abbildung 31: Sensitivitätsanalyse PHOXNAN 32

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Optimale Betriebsparameter LOPROX® Reaktor 8
Tabelle 2: Schwermetallrückhalt Nanofiltration 10
Tabelle 3: Energiebilanz LOPROX® Reaktor 11
Tabelle 4: P-Transferkoeffizienten PHOXNAN 12
Tabelle 5: Reduktion ausgewählter org. Verunreinigungen PHOXNAN 12
Tabelle 6: Auswahl Versuche zur Reduktion ausgewählter org. Verbindungen a) Versuch 4, b) Versuch 7 13
Tabelle 7: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe PHOXNAN Endprodukt 13
Tabelle 8: Löslichkeit in % bezogen auf Pges (PHOXNAN) 13
Tabelle 9: Umsetzungen LOPROX® Verfahren 14
Tabelle 10: Flächenbedarf PHOXNAN-Verfahren 15
Tabelle 11: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße 15
Tabelle 12: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential PHOXNAN 16
Tabelle 13: Ressourcenbedarf Fällung PHOXNAN und molare Masse Fällmittel 18
Tabelle 14: Ressourcenbedarf PHOXNAN 19
Tabelle 14: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf PHOXNAN 19
Tabelle 15: Spezifischer Energiebedarf PHOXNAN 20
Tabelle 17: Energiebilanz LOPROX® Reaktor 20
Tabelle 16: Indirekte SM-Emissionen PHOXNAN 22
Tabelle 17: Kumulierter Energieaufwand PHOXNAN 22
Tabelle 20: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und EcoInvent Datenbank 23
Tabelle 18: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung PHOXNAN 24
Tabelle 19: Transportwege PHOXNAN 24
Tabelle 20: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette PHOXNAN 24
Tabelle 21: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette 25
Tabelle 22: Bewertung PHOXNAN 26

Tabelle 23: Investitionskosten PHOXNAN in Relation Kläranlagenbelastung 28
Tabelle 24: Jahreskosten PHOXNAN (Referenzkläranlage 100.000 EW)..... 28
Tabelle 25: Einsparungen und Erlöse PHOXNAN (Referenzkläranlage 100.000 EW) 28
Tabelle 26: Spezifische Kosten PHOXNAN (100.000 EW)..... 28
Tabelle 27: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße 29
Tabelle 28: Amortisationszeit in Abhängigkeit der Anlagengröße..... 30
Tabelle 28: Jahreskosten gesamte Prozesskette PHOXNAN..... 31

1 PHOXNAN

1.1 Grundlagen allgemein

Wesentlicher Prozess des PHOXNAN Verfahrens ist ein LOPROX® Reaktor ((LOPROX: (**LO**w **PR**essure wet **OX**idation), ein katalytisches Niederdruck-Nassoxidation Verfahren, das ursprünglich zur Hygienisierung, Stabilisierung von Abwässern und zusätzlich zur Volumenreduzierung von Klärschlammen entwickelt wurde. Vertrieben wird dieses Verfahren z.B. von Bayer Technology Service (Bayer, o.J.) und Bertrams Chemieanlagen (Bertrams, o.J.). Der zu behandelnde Klärschlamm wird zusammen mit Katalysatoren und optional Angesäuert über einen Wärmetauscher in den LOPROX® Druckreaktor geführt. Im Vergleich zu einer konventionellen Nassoxidation wird der Klärschlamm Temperaturen im Bereich von 120 – 220°C und Drücken von 10 – 25 bar ausgesetzt. Durch Zugabe von reinem Sauerstoff wird der Klärschlamm teiloxidiert und die Systemtemperatur steigt. Als Endprodukte fallen CO_2, Wasser und kurzkettige Moleküle wie z.B. Essigsäure an. Die Aufenthaltszeit des Schlammes im Reaktor beträgt ein bis drei Stunden. Zusätzlich zu den oben genannten positiven Effekten werden persistente organische Verunreinigungen zerstört. Mit dem Ziel der P-Rückgewinnung muss das LOPROX® Verfahren um die Prozessstufen Reststoffabtrennung, P-Separation mittels Nanofiltration und P-Fällung erweitert werden. (LOPROX® + P-Rückgewinnung = PHOXNAN). Diese zusätzlichen Stufen wurden ausführlich im deutschen PhoBe Forschungsprojekt unter dem Titel „Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration, PHOXNAN Verfahren“ bearbeitet (Blöcher et al., 2009).

1.1.1 Prozessskizze PHOXNAN Verfahren

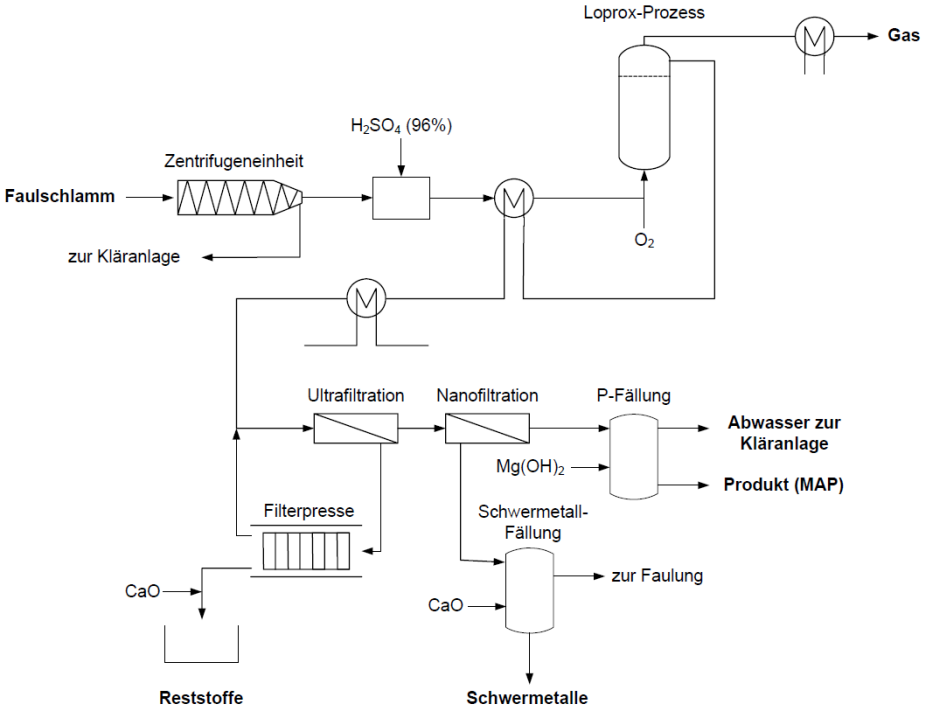


Abbildung 1: Systemskizze LOPROX ® Verfahren mit anschließender P-Rückgewinnung

1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell

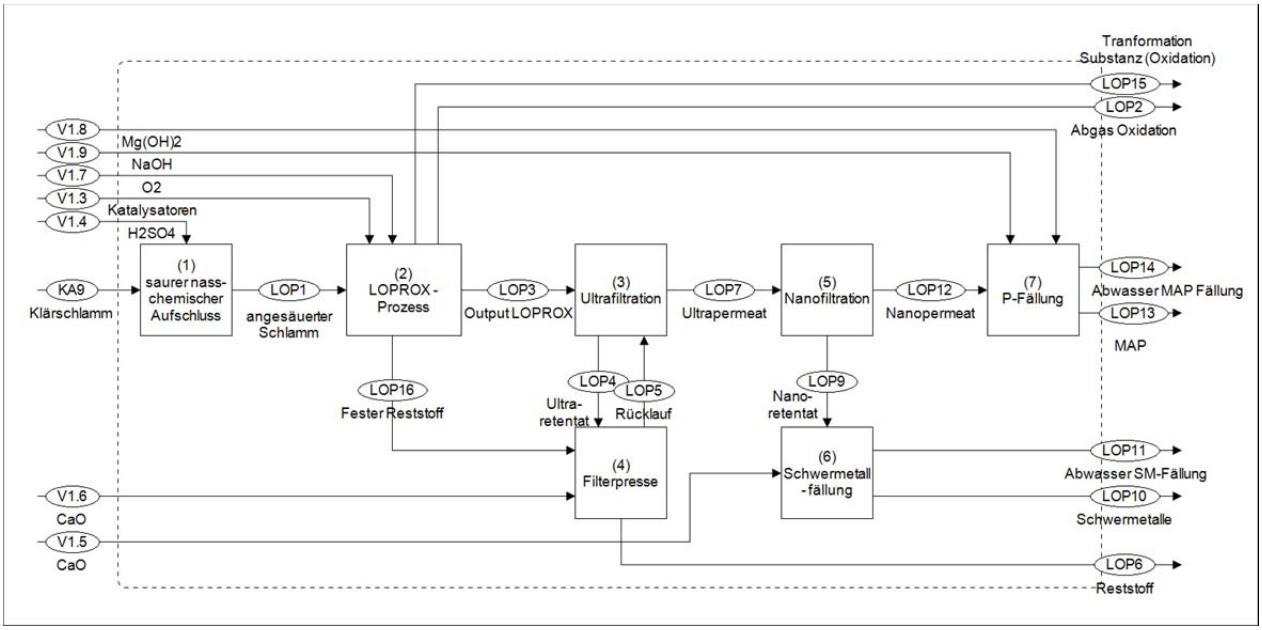


Abbildung 2: STAN Modell PHOXNAN

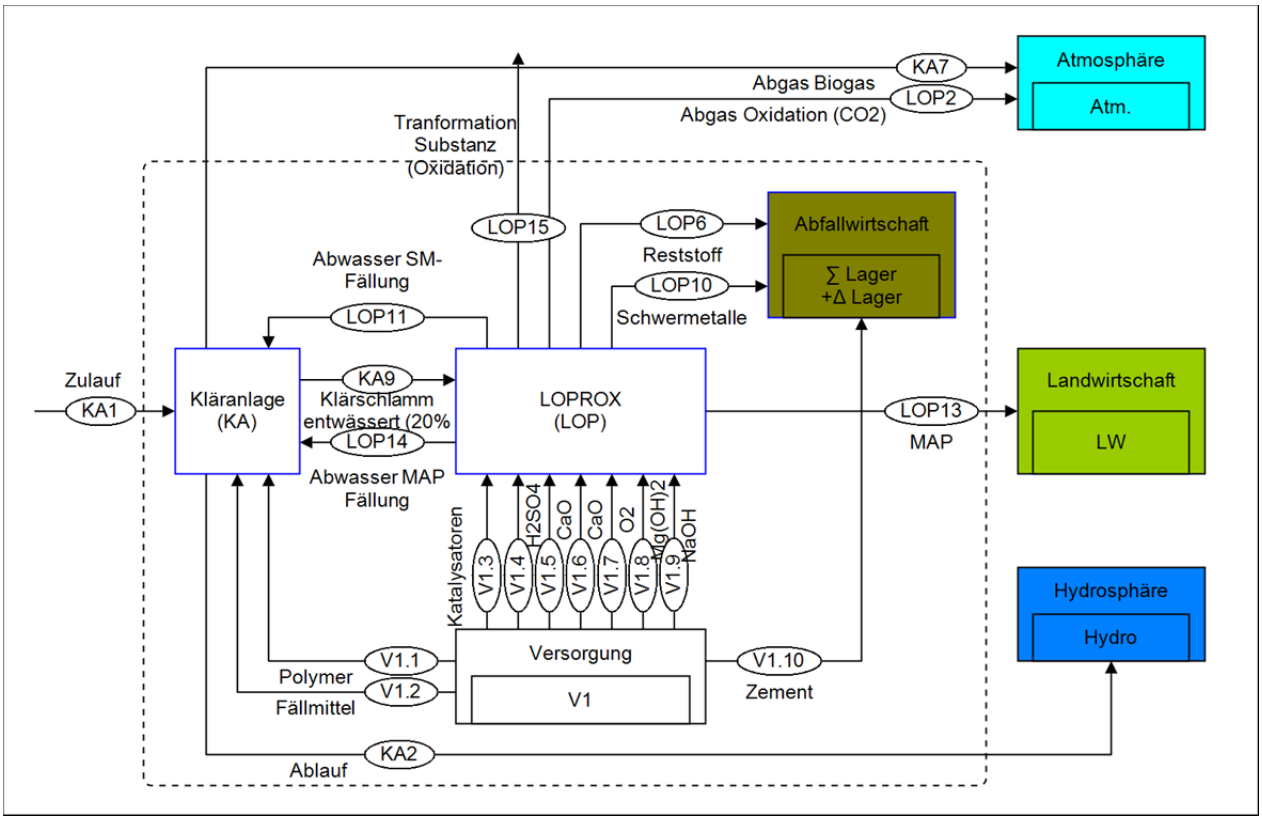


Abbildung 3: STAN Modell PHOXNAN gesamte Prozesskette

1.1.3 Verfahrensbeschreibung

<u>Saure nasschemischer Aufschluss (1)</u>

Faulschlamm wird mit Schwefelsäure auf einen pH von 1,5 angesäuert. In diesem sauren Milieu werden Phosphor (>95 %) und (Schwer-)Metalle Großteils rückgelöst. Der saure nasschemische Aufschluss ist in erster Linie dann notwendig, wenn Phosphor in der Kläranlage z.B. mit Eisen gefällt wird. Ohne Aufschluss geht der chemische gebundene Phosphor auch bei der nassoxidativen Klärschlammbehandlung nicht in Lösung. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kann durch vorgeschaltete Eindickung und Entwässerung erhöht werden.

LOPROX® Reaktor (2)

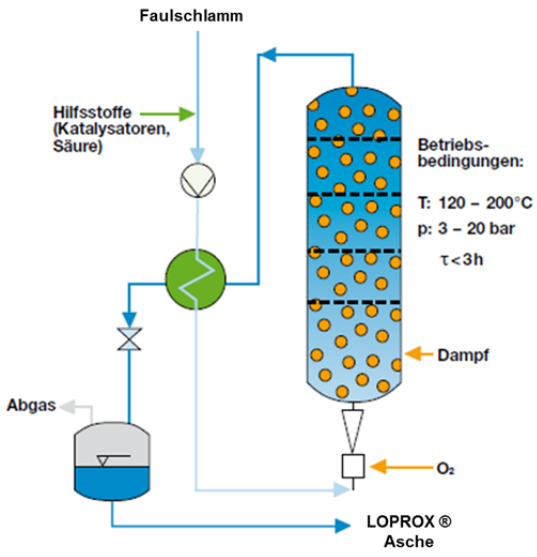


Abbildung 4: LOPROX® Reaktor

Durch den sauren nasschemischen Aufschluss des Schlammes wird bereits ein Großteil des Phosphors (90 %) rückgelöst. Bekannt ist, dass Metalle und Schwermetalle ebenfalls in Lösung gehen. Versuche mit dem LOPROX® Reaktor zeigen, dass bei oxidativer Betriebsführung im Reaktor vormals gelöstes Fe^{2+} durch den Sauerstoff zu Fe^{3+} oxidiert wird. Bereits bei einem pH 2 werden mit dem gelöst vorliegende Orthophosphat wiederum schwer lösliche Eisenphosphat gebildet. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass nur Klärschlamme aus Kläranlagen mit Bio-P oder Aluminat-Fällung in Frage kommen. Neben der Eisenkonzentration spielen noch zahlreiche andere Faktoren eine Rolle bei der Bildung von Komplexen Verbindungen während der Nassoxidation, die bislang noch nicht bekannt sind und Forschungsbedarf besteht.

1.1.4 Betriebsparameter LOPROX® Reaktor

Der LOPROX®-Reaktor kann sowohl mit dem Ziel der thermischen Hydrolyse, ähnlich dem CAMBI® und KREPRO®-Verfahren als auch als nass-oxidativer Reaktor (Sauerstoffzugabe) betrieben/gefahren werden. Beide Einstellungen wurden im Rahmen des PHOXNAN Projektes untersucht.

Parameter	Thermische Hydrolyse	Nassoxidation
Temperatur (°C)	160-200	160-200
Druck (bar)	16-20	16-20
Sauerstoff	Nein	Ja
Rücklöserate PO_4^{3-}/P_{Gesamt}	<20	>98 %
Aufenthaltszeit	bis 3 h	bis 3 h

Tabelle 1: Optimale Betriebsparameter LOPROX® Reaktor

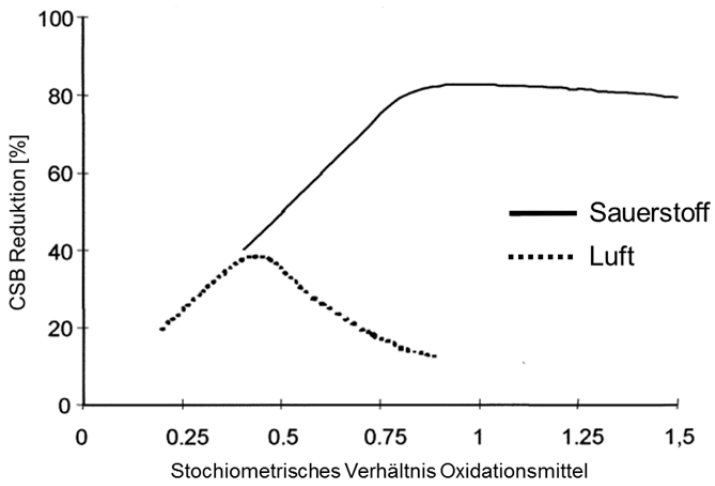


Abbildung 5: Sauerstoffbedarf CSB-Oxidation (Debellefontaine et al, 2003)

Untersucht wurde das LOPROX® Verfahren direkt gekoppelt/in direkter Kombination mit verschiedenen Filterstufen. Die direkte Koppelung ist notwendig, da Parameter wie der Druck und die Temperatur Einfluss auf die Löslichkeit und damit einer möglichen unerwünschten Ausfällung des Phosphors haben.

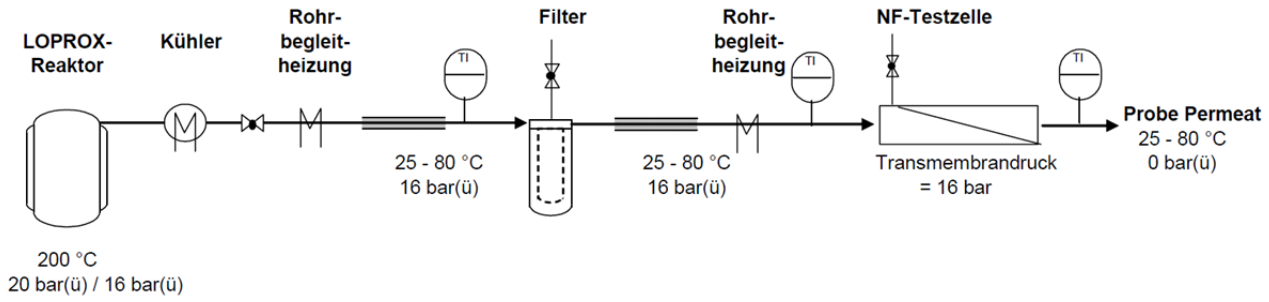


Abbildung 6: Filtrationskette zur Entfernung von Störionen aus dem LOPROX® Output

Bei der Betriebsführung mittels Sauerstoffzugabe werden die organischen Bestandteile nahezu vollständige oxidiert. Die Prozessschritte sind in Abbildung 7 dargestellt Debellefontaine und Foussard (2000)

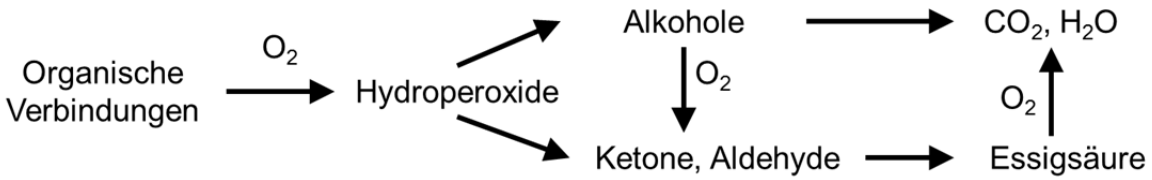


Abbildung 7: Reaktion Abbau organischer Verbindungen LOPROX®

Der Anteil der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) kann zu mindestens 60 – 80 % reduziert werden. Der Glührückstand der LOPROX® Asche liegt im Bereich von > 95 % und kann direkt deponiert werden.

Ultrafiltration (3) und Filterpresse (4)

Keramische Ultrafiltrationsmembranen aus TiO_2 mit einem Porendurchmesser von 0,05 µm wurden im Pilotmaßstab zur Abtrennung der Feststoffe für die anschließende Nanofiltration erfolgreich getestet. Aufgrund der reduzierten Fracht an abfiltrierbaren Stoffen nach dem LOPROX® Reaktor kann mit der Ultrafiltration eine konstant gute Abtrennung der Feststoffe bei gleichbleibender Durchlässigkeit erreicht werden. Der Trockensubstanzgehalt des Retentates nach der Filtration liegt bei rund 50 %. Unbehandelte Faulschlämme können im Vergleich dazu nicht filtriert werden. 98 % der Phosphorfracht passiert diese Fest/Flüssigtrennstufe. Hygienisch bedenkliche Verunreinigungen wie z.B. Viren, werden, wenn nicht bereits im LOPROX®-Prozess zerstört, abgetrennt.

Eine anschließende Filterpresse entwässert das anfallende Retentat. Beim Pressen werden Trockensubstanzgehalte von bis zu 70 % erreicht. Im Vergleich zu herkömmlichen Faulschlämmen können die Sedimentier- und Entwässerbarkeit des behandelten Schlammes extrem gesteigert werden. CaO als Neutralisator wird dem noch sauren entwässerten Reststoff zugegeben. Das neutralisierte Retentat wird als Reststoff aus dem Prozess ausgeschleust und kann aufgrund seiner Charakteristik (GV < 5%, Brennwert < 6.600 kJ/kg TS) deponiert werden. Das Filtrat aus der Filterpresse kann zurück in den Prozess geführt werden.

Nanofiltration (5)

Membranen im Nanobereich (0,01 – 0,001 µm) werden zur selektiven Abtrennung des gelösten Phosphates von ein- oder zweiwertigen (Schwermetall)-Ionen eingesetzt. Umfangreiche Versuchsreihen zeigen stark variierende Filtrationseffektivitäten abhängige von Druck, pH, Zusammensetzung des Feeds und der Überströmung. Die Selektivität der Membranen kann grundsätzlich mit niedrigen pH-Werten (> 1,5) gesteigert werden. Demgegenüber stehen steigende Kosten für Säuren und Probleme mit der Membranstabilität. Drücke im Bereich von 15 – 25 bar erweisen sich als optimal. Hohe Konzentrationen an mehrwertigen Kationen im Feed (0,1 - 7 g/L) haben starken Einfluss auf die Permeabiliät der Phosphormoleküle und –ionen. Durch Verdünnung des Feeds können signifikant höhere Rückgewinnungsraten erreicht werden. Allerdings kann in den Pilotversuchen ein P-Transfer durch die Membran von maximal 70 % erreicht werden. (Schwer-) Metallkationen können hingegen zu 99 - 99,9 % zurückgehalten werden. Fe und Al werden beispielhaft zu 99,9 % zurückgehalten (Abbildung 8). Diese Transferkoeffizienten wurden anhand einer Literaturrecherche ermittelt (Tabelle 2).

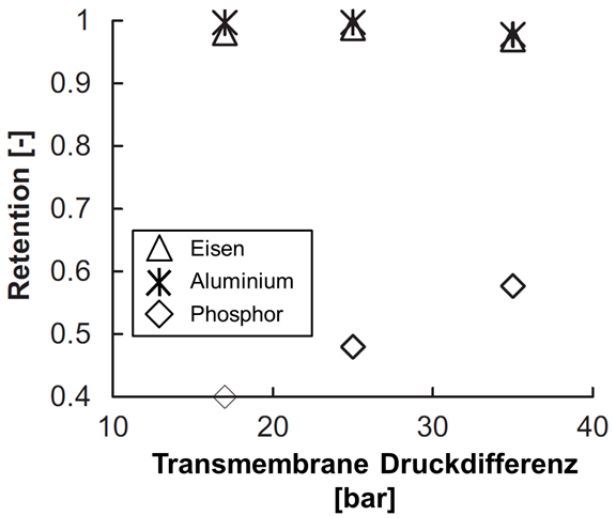


Abbildung 8: Nanofilter: Retention Eisen, Aluminium und Phosphor in Abhängigkeit des Druckes

Element	Ladung	Atomradius [pm]	Entfernungsraten
As	As^{3+}	115	99% [4]
Cd	Cd^{2+}	155	97,4% [2]
Cr	Cr^{2+}/Cr^{3+}	140	97-99,5% [3]
Cu	Cu^{2+}	135	99,9%, 97,4% [1,2]
Hg	Hg^{2+}	150	99% [4]
Ni	Ni^{2+}/Ni^{3+}	135	99,9% [1]
Pb	Pb^{2+}/Pb^{4+}	180	99% [4]
Zn	Zn^{2+}	135	99,9% [1]
Cd	Cd^{2+}	155	97,4% [2]
Cr	Cr^{2+}/Cr^{3+}	140	97-99,5% [3]

[1]Blöcher et al. (2003), [2]Qdais und Moussa (2004), [3]Muthukrishnan und Guha (2006), [4]eigene Annahme

Tabelle 2: Schwermetallrückhalt Nanofiltration

Schwermetallfällung (6)

Durch pH-Wert Anhebung mittels Branntkalk (CaO) werden die gelösten Schwermetalle der Filterrückstände ausgefällt. Der anfallende Schwermetallschlamm muss einer weiteren Behandlung (Immobilisierung/Stabilisierung) unterzogen werden, bevor dieser endgültig deponiert werden kann. Optional ist eine Wiederverwertung des hochkonzentrierten Schwermetallschlammes angedacht. Das Abwasser der SM-Fällung, der neutralisierte Überstand, wird zurück in die Kläranlage geleitet.

P-Fällung (7)

Mittels Natronlauge (NaOH) wird der für die MAP-Fällung ideale pH-Wert von 8,5 - 9 eingestellt. Als Fällmittel wird $Mg(OH)_2$ eingesetzt. Vorteil der Hydroxid-Verbindung ist eine gleichzeitige Anhebung des pH-Werts und ein damit verbundener reduzierter Basenbedarf. Nach einer Verweilzeit von rund 120 min. ist die Fällung abgeschlossen und das MAP kann abgetrennt werden. Der P-arme Überstand wird zurück in den Zulauf der Kläranlage geführt.

Mögliche Betriebsprobleme LOPROX®

- Korrosiver Einfluss der hohen Schwefelkonzentrationen auf die Anlagenteile
- Unvollständige Oxidation der organischen Substanz
- Unerwünschte Eisenphosphatbildung trotz vorangegangener Rücklösung bereits bei pH 2

1.2 Datengrundlage für Bewertung

1.2.1 Sachbilanz

- Schwefelsäurebedarf: 0,55 kg/kg TS (+)
- Sauerstoffbedarf: 1,1 kg O_2/kg CSB (Abbildung 5)
- Molares Verhältnis Fällung: P:Mg = 1:1,5 (+)
- Basenbedarf: 43 g/L Permeat (+)
- Energieaufwand elektrisch 320.000 kWh/a (+/-)
- Kalkbedarf (CaO): 75.000 kg/a (--)

Der Basenbedarf (32%ige Lösung) zur Einstellung des idealen pH-Wertes für die P-Fällung im Permeat reicht von 30 – 55 g/L. Im Mittel wird ein Natronlaugenbedarf von 42,5 g (32%ige Lösung) angenommen (+). Der hohe Schwankungsbereich ist auf die variierende Prozessführung im Reaktor zurückzuführen. Der elektrische Energiebedarf für Pumpen und mechanische Anlagenteile wird aus der Kostenkalkulation von Eferding et al. (2011) ermittelt und mit 320.000 kWh angenommen. Für den Kalkbedarf liegen keine Daten vor, weshalb der 75.000 kg/a eine reine Schätzung ist und dadurch mit sehr hohen Unsicherheiten behaftet ist.

Energiebilanz LOPROX® Reaktor

Die Oxidation des Klärschlammes ist ein autothermer Prozess bei welchem überschüssige Energie erzeugt wird. Wesentlich ist, dass der Schlamm auf 50 °C vorgewärmt werden muss. Unter der Annahme einer Schlammtemperatur von 15 °C muss der Schlamm um 35 °C vorgewärmt werden. Der Schlamm sollte auf 20 % TS eindickt werden, weshalb jährlich 7.462 m³ Schlamm anfallen und um 35 °C vorgewärmt werden müssen. Der Energiebedarf um 1 L Wasser um 1 °C zu erhöhen liegt bei rund 1,16 Wh. Der Energieaufwand für das vorheizen liegt demnach bei rund 304.000 kWh/a. Der Energiebedarf um den Schlamm dann von 50 auf 160 °C zu erhitzen wird nach dem gleichen Prinzip berechnet und liegt bei 955.400 kWh/a. Die zusätzliche Energiebedarf zur Überschreitung des Siedepunktes wird in diesem Fall nicht berücksichtigt, da solch hohe Drücke vorherrschen, dass der Siedepunkt nicht erreicht wird. Der Gesamtenergiebedarf für Vorhitzen und Erhitzen im Reaktor liegt bei 1.249.500 kWh/a.

Der Sauerstoffbedarf wird auf Basis des CSB-Gehaltes im Schlamm berechnet und wird im Verhältnis 1 kg O_2 pro kg CSB eingesetzt (Debellefontaine et al., 2003). Angenommen wird eine um 10 % überstöchiometrische Zugabe des Sauerstoffs. Im Referenzschlamm fällt pro Jahr eine CSB-Fracht von 1.095.000 kg an (Berechnung auf CSB Gehalt in ausgefällten Schlamm von 30 g/EW*a). Das entspricht einem Sauerstoffbedarf von 1.144.000 kg/a (Vergleich Aqua-Reci ®: 1.306.000 kg O_2/a).

Zur Sicherheit wird ein 10 % iger O_2 Aufschlag berücksichtigt und entspricht somit 0,76 kg O_2/kg TS. Als Vergleich kann der benötigte Sauerstoffbedarf für den Aqua Reci Prozess mit 0,88 kg/kg TS herangezogen werden.

Umgerechnet auf die Molmasse des Sauerstoffs (32g /Mol) werden rund 35.761.000 Mol Sauerstoff benötigt. Auf Basis der Berechnungen von Debellfontaine (2000) wird in dem Reaktor durch die Reaktion des Sauerstoffes mit dem Schlamm pro Mol Sauerstoff ein Heizwert von 435 kJ/Mol O_2 angenommen. Umgerechnet in kWh und entspricht dies einem Heizwert des Schlammes von 4.320.800 kWh. Dies obliegt der Annahme, dass 90 % des Schlammes oxidiert wird. Unter Berücksichtigung der notwendigen Energie für Vorwärmen und Erhitzen, ergibt sich folgende Energierechnung:

	kWh/a
Wärmeenergie Schlamm	4.320.800
Energiebedarf Vorwärme	304.000
Energiebedarf Aufheizen	995.400
Überschüssige Wärmeenergie	3.061.500
Wirkungsgrad Wärmetauscher	85%
Überschüssige Wärmeenergie	**2.602.200**

Tabelle 3: Energiebilanz LOPROX® Reaktor

1.2.2 Stoffflussanalyse

Transferkoeffizienten (TK) LOPROX® Reaktor und Filtration

Durch die pH Wert Absenkung auf 1,5 wird bereits > 90 % des Phosphors rückgelöst. In der Praxis wird tatsächlich wird nur rund 80 % des Phosphors in die flüssige Phase transferiert (+). Während der gelöste Phosphor die Ultrafiltration mit sehr geringen Verlusten (~2 %) passiert, sind bei der Nanofiltration Verluste von bis zu 30 % zu erwarten. Für die Fällung kann ein 95 %iger Transfer des Phosphors in das MAP Endprodukt angenommen werden (++).

TK	Output LOPROX LOP3	Abgas LOP 2	UL	Ultrapermeat LOP7	Ultraretentat LOP4	UL	Nanopermeat LOP12	Nanoretentat LOP9	UL
P	80	20	1	98	2	1	69	31	1,5

Tabelle 4: P-Transferkoeffizienten PHOXNAN

Für Schwermetalle wird angenommen, dass sie zu rund 5 % im Ultraretentat zurückgehalten werden. Dies ist allerdings mit hohen Unsicherheiten zu berücksichtigen, weil für diesen Prozess tatsächlich keine Daten vorliegen. Wesentlich wichtiger und bedeutender ist der Rückhalt der Schwermetalle in der Nanofiltrationsstufe. Der angenommene Schwermetallrückhalt für die Nanofiltration kann aus Tabelle 2 abgeleitet werden.

Organische Verunreinigung

Organische Verunreinigungen wurden bei der Umsetzung dieses Verfahrens ausführlich untersucht. Mit dem LOPROX® Prozess wird eine erste deutliche Reduktion ausgewählter org. Verunreinigungen erreicht. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse von Versuchsreihen mit Schlämmen einer kleinen (links) und einer großen (rechts) Kläranlage. Input ist der roher Schlamm, Output der mit LOPROX® behandelte Schlamm. Interessant sind in diesem Fall die unterschiedlichen Ergebnis für LAS, einmal mit einer fast vollständigen Entfernung und einmal ohne Reduktion.

LOPROX Prozess	Input [µg/L]	Output [µg/L]	Reduktion [%]	Input [µg/L]	Output [µg/L]	Reduktion
Diclophenac	3	n.n.	100 %	n.n.	n.n.	100 %
Carbamazepin	6	n.n.	100 %	10	n.n.	100 %
Ibuprofen	8	0,9	89 %	3	0,9	70 %
Triclosan	0,13	n.n.	100 %	0,23	n.n.	100 %
LAS	244	1	99,9%	3	3	0 %

Tabelle 5: Reduktion ausgewählter org. Verunreinigungen PHOXNAN

Zudem liegen Daten über den gesamten PHOXNAN Prozess vor. Im Permeat der Nanofiltration (NF-Permeat) liegen die Gehalte der organischen Verunreinigungen teilweise unter der Nachweisgrenze. Lediglich Bisphenol wird im Vergleich zu den anderen Substanzen schlechter abgebaut und ist in geringen Konzentrationen noch im Nanofiltrationspermeat nachweisbar.

a) LOPROX Prozess	Schlamm [µg/L]	NF-Retentat [µg/L]	NF Permeat [µg/L]	TK Permeat
Nonyphenol	30,6	0,1	n.n.	0,0 %
Bisphenol	7,5	0,7	0,6	8,0 %
Carbamazepin	147,2	n.n.	n.n.	0,0 %
Diclophenac	5	n.n.	n.n.	0,0 %
Ibuprofen	46,7	2	0,5	1,1 %
Triclosan	14,4	n.n.	n.n.	0,0 %
LAS	16.061	n.n.	n.n.	0,0 %

b) LOPROX Prozess	Schlamm [µg/L]	NF-Retentat [µg/L]	NF Permeat [µg/L]	TK Permeat
Nonyphenol	50,2	0,3	0,1	0,2 %
Bisphenol	5,1	2,1	1,6	31 %
Carbamazepin	12,9	n.n.	n.n.	0,0 %
Diclophenac	9,1	n.n.	n.n.	0,0 %
Ibuprofen	52,7	0,7	0,7	1,3 %
Triclosan	7,2	n.n.	n.n.	0,0 %
LAS	9.885	n.n.	n.n.	0,0 %

Tabelle 6: Auswahl Versuche zur Reduktion ausgewählter org. Verbindungen a) Versuch 4, b) Versuch 7

Generell werden die genannten organischen Verunreinigungen in erster Linie im nassoxidativen Prozess stark reduziert. Eine weitere Reduktion erfolgt in der Stufe der Nanofiltration. Das zur Fällung bereitstehende NF-Permeat weißt deshalb sehr gering Gehalte bzw. Gehalte unter der Nachweisgrenze auf. Eine Belastung des Endproduktes mit organischen Verunreinigungen kann daher fast gänzlich ausgeschlossen werden.

1.2.3 Charakteristik Endprodukt

1.2.3.1 Nährstoffe, (Schwer)-metalle und org. Spurenstoffe

Bei der Fällung mit einem Magnesium Fällmittel fällt ein sehr reines Magnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4 * 6H_2O$) mit einem Phosphorgehalten von rund 11,7% an (+). Die P, N und Mg Gehalte liegen im Bereich eines reinen MAP. Zu den Schwermetallgehalten liegen keine Daten vor. Schwermetallgehalte werden daher auf Basis von weiteren Literaturwerten abgeleitet, die sich aus einem sauren nasschemischen Aufschluss des Schlammes mit anschließender Nanofiltration ergeben. Aufgrund der Prozessführung mit einem Nanofilter gelangen kaum Schwermetalle in den Fällprozess, womit auch die Schwermetallgehalte im Endprodukt sehr gering sind (-). Untersuchungen zu den organischen Spurenstoffen zeigen, dass diese überwiegend während des LOPROX® Prozesses zerstört werden. Lediglich Bisphenol wird ungenügend abgebaut und kann dadurch möglicherweise im Endprodukt nachgewiesen werden (+). Unabhängige Tests des Endproduktes zu den organischen Spurenstoffen liegen jedoch keine vor. Das Endprodukt ist aufgrund der Prozessführung frei von pathogenen Keimen wie E-coli, Coliforme Bakterien und Salmonellen (+).

Nährstoffe [g/kg TS]		Schwermetalle [mg/kg TS]		Org. Verunreinigungen [mg/kg TS]	
P	11,7	As	-	AOX	0
N	51	Cd	0,25	PAK	0
Mg	100	Cr	1,0	PCDD/F	0
Ca	8	Cu	1,7		
K		Hg	0,055		
Metalle [mg/kg TS]		Ni	1,1		
Al	-	Pb	0,25		
Fe	-	Zn	6,5		

Tabelle 7: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe PHOXNAN Endprodukt

1.2.3.2 P-Löslichkeit

Unabhängige Laboruntersuchungen zeigen eine schlechte Wasserlöslichkeit, aber eine sehr gute Zitronenlöslichkeit (+). Weitere explizite Informationen zur Löslichkeit des PHOXNAN Endproduktes in weiteren standardisierten Extraktionsmitteln liegen nicht vor (Tabelle 8).

Exktraktionsmittel	Löslichkeit [%]
Wasser	<5
Zitronensäure	95
Ameisensäure	-
Mineralsäure	-
Ammoncitrat	-

Tabelle 8: Löslichkeit in % bezogen auf Pges (PHOXNAN)

1.2.3.3 Eignung als Sekundärdünger

Das PHOXNAN Endprodukt erfüllt die Anforderungen der Düngemittelverordnung. Aufgrund des Fällprozesses und weiterer fehlender Behandlung liegt das Endprodukt kristallin und pulverförmig vor. Eine Lagerung (z.B. in Big Bags) ist problemlos möglich, während jedoch eine direkte Ausbringung in der Landwirtschaft nicht möglich ist.

1.2.3.4 Zu berücksichtigende Abfallstoffe aus PHOXNAN Verfahren

Das bei der Ultrafiltration abgetrennte Ultraretentat bzw. der Fest-Reststoff ist ein extrem gut zu entwässernder, nicht reaktiver Fest-Reststoff mit einem Glührückstand von > 95 %. Bereits durch eine einfache Filtration kann ein TS-Gehalt von rund 50 % erreicht werden. Durch Pressen kann der TS-Gehalt sogar auf rund 70 % erhöht werden. Nach Zugabe von CaO zur Neutralisierung, erforderlich aufgrund des vorangegangenen sauren nasschemischen Aufschlusses, kann die Asche ohne weitere Behandlung auf einer Reststoffdeponie abgelagert werden. Das bedeutet zugleich, dass eine weitergehende Behandlung wie z.B. eine Verbrennung von Klärschlammen nicht mehr erforderlich ist und damit dieser Prozess nicht mehr bei der ganzheitlichen Betrachtung berücksichtigt werden muss.

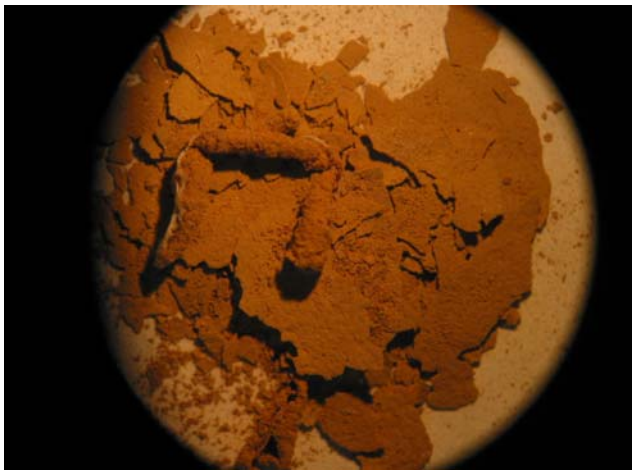


Abbildung 9: Fest-Reststoff aus LOPROX® Reaktor

Das Nanoretentat enthält einen Großteil der Schwermetallmetalle, die bei der gezielten Schwermetallfällung mit CaO ausgefällt werden und als Schwermetallschlamm aus dem Prozess abgeschieden werden. Der anfallende Schwermetallschlamm muss einer eigenen Behandlung z.B. Immobilisierung zugeführt werden.

1.2.4 Umsetzung

Das LOPROX® Verfahren wurde von verschiedenen Herstellern bereits großtechnisch umgesetzt. Die Kombination aus LOPROX® und P-Rückgewinnung (PHOXNAN) wurde bisher nur im halbtechnischen Maßstab durchgeführt.

Hersteller	Umsetzung
Bayer Technology Service	Großtechnisch
Betrams Chemieanlagen	Großtechnisch

Tabelle 9: Umsetzungen LOPROX® Verfahren

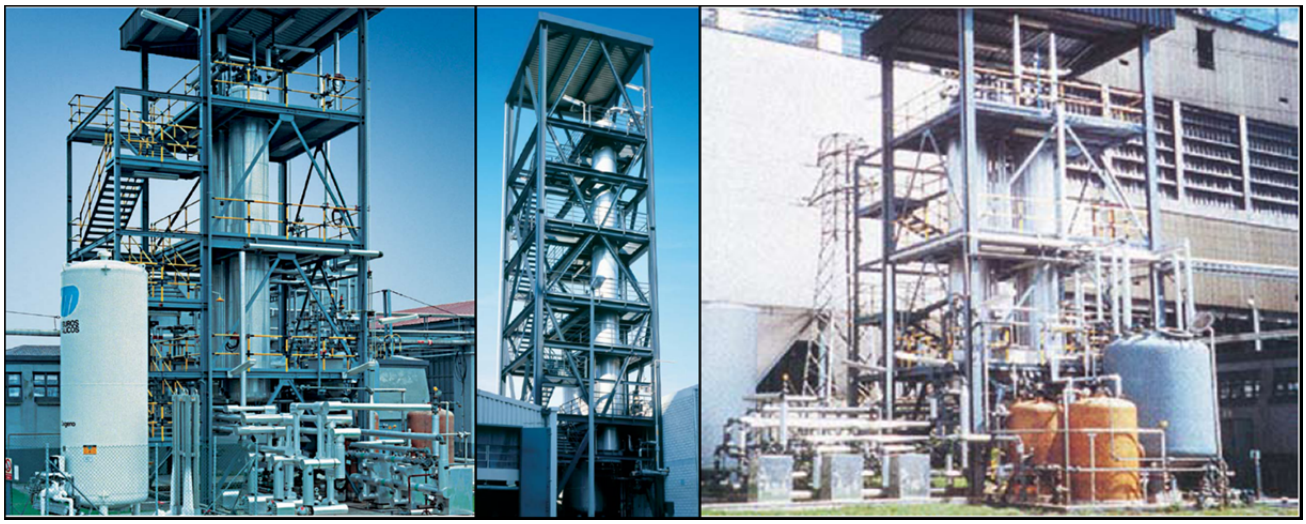


Abbildung 10: Großtechnische Umsetzung LOPROX® Anlage

1.2.5 Flächenbedarf auf Kläranlage

Der Flächenbedarf für eine Kläranlage mit 100.000 EW kann nur mit hohen Unsicherheiten abgeschätzt werden. Für den LOPROX®-Reaktor muss mit rund 100 m² gerechnet werden, wobei zusätzlich noch einmal 50 m³ für Filter und Fällungsreaktor eingeplant werden sollten (-)

Anlagenteile	Flächenbedarf
LOPROX® Reaktor	100 m²
Filter und Fällreaktor	50 m²
Gesamt	150 m²

Tabelle 10: Flächenbedarf PHOXNAN-Verfahren

1.2.6 Ökonomische Grundlagen

Die Investitionskosten für einen LOPROX® Reaktor für eine Referenzkläranlage liegt bei rund 3,0 Mio. €. Mit angeschlossener P-Rückgewinnung können Investitionskosten von rund 3,5 Mio. Euro angesetzt werden (Endbericht PHOXNAN). Everding et al. 2011 kalkulieren mit Investitionskosten von rund 2,5 Mio. Euro für den gesamten Rückgewinnungsprozess (+). Auf Basis der persönlichen Mitteilung von Udo Birkenbeul der Firma Bayer (Hersteller des LOPROX® Reaktors) können die Investitionskosten für den LOPROX® Reaktor wie in Tabelle 11 angenommen werden (++). Wie oben dargestellt, liegen unterschiedliche Annahmen für die Investitionskosten des LOPROX® Reaktor inkl. des Rückgewinnungsprozesses vor, wobei diese um bis zu 1,0 Mio. Euro abweichen. Als Berechnungsgrundlage für die 100.000 EW Anlage werden daher Investitionskosten von 3,0 Mio. Euro angenommen. Aufgrund der großen Abweichungen werden bei einer Umsetzung auf einer größeren Anlage die Investitionskosten des PHOXNAN Verfahrens auf Grundlagen der Investitionskosten des LOPROX® Reaktors berechnet. 40 % der Kosten entfallen auf die Bautechnik (ND 30 Jahre) und 60 % auf die Maschinentechnik (ND 15 Jahre). Aufgrund des wartungsintensiven Betriebes werden die Wartungskosten mit 2,5 % (-) der Investitionskosten festgelegt. Der Personalaufwand ist hoch und wird mit 3 MA/Jahr angenommen werden.

KA Belastung	Investitionskosten LOPROX®
100.000 EW	ca. 3.000.000
200.000 EW	ca. 5.000.000
500.000 EW	ca. 10.500.000
1.000.000 EW	ca. 20.000.000

Tabelle 11: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße

1.3 Ergebnis PHOXNAN Verfahren

1.3.1 Technologie Bewertung

PHOXNAN ist ein Verfahren welches im ausgefaulten und entwässerten Klärschlamm ansetzt. Der technische Aufwand für den nasschemischen sauren Aufschluss, Oxidation des Schlammes und Abtrennung der prozessbehindernden Feststoffe und Schwermetalle ist hoch und damit auch mit einem hohen Wartungsaufwand verbunden. Der technologische Ansatz der Nassoxidation, vor allem von Abwasser ist erprobt und wird weltweit auf mehreren Anlagen großtechnisch betrieben. Die Prozesse der Abwasserreinigung müssen nicht verändert werden bzw. sind keine Veränderung der weiterführenden Prozesse notwendig. Das Rückgewinnungspotential bezogen auf den Klärschlamm liegt bei rund 50 - 55 %, womit die Rückgewinnungsquote bezogen auf den Zulauf bei 45 - 50 % liegt.

PHOXNAN Verfahren	
Entwicklungsstand	LOPROX® Großtechnisch (vielfach umgesetzt) PHOXNAN Halbtechnisch
Komplexität Technologie	Rücklösung P mit Säure, Nassoxidation in Reaktor, Ultrafiltration, Nanofiltration, MAP Fällung, Neutralisation, SM-Fällung
Implementierung	Anschluss an Entwässerung (10-20 % TS)
Wartungsaufwand	hoch
Veränderung Schlammbehandlung	Nicht reaktiver Fest-Reststoff, keine thermische Behandlung mehr nötig
Effektivität des Verfahrens	~ 55 %
Potential bezogen auf KA-Zulauf	45-50 %
Qualitativer Ressourcenaufwand	H_2SO_4, O_2, NaOH, $Mg(OH)_2$, CaO, Energie (thermisch und elektrisch)
Abfallstoffe	deponiefähiger Fest-Reststoff, Schwermetallschlamm
Negative Effekte auf Abwasserreinigung	keine

Tabelle 12: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential PHOXNAN

1.3.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren)

1.3.2.1 Stoffflussanalyse P – Einfluss auf Abwasserreinigungsprozess

Das Rückgewinnungsverfahren hat insofern Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess als das über das Abwasser aus der MAP Fällung und über die Abwässer der SM-Fällung eine zusätzliche Rückbelastung zum Schlammwasser zu erwarten ist. Mittels des PHOXNAN-Verfahrens kann rund 33.600 kg P rückgewonnen werden. Unter der Annahme eines P-Gehaltes im MAP von 11,9 % fällt eine MAP-Fracht von rund 286.800 kg/a an. Der Reaktorablauf mit einer P-Fracht von 1.800 kg P gelang zurück in den Kläranlagenzulauf. Der N-Gehalt im Endprodukt beträgt 5 % und entspricht einer jährlichen Fracht von 14.600 kg N die ebenfalls rückgewonnen wird.

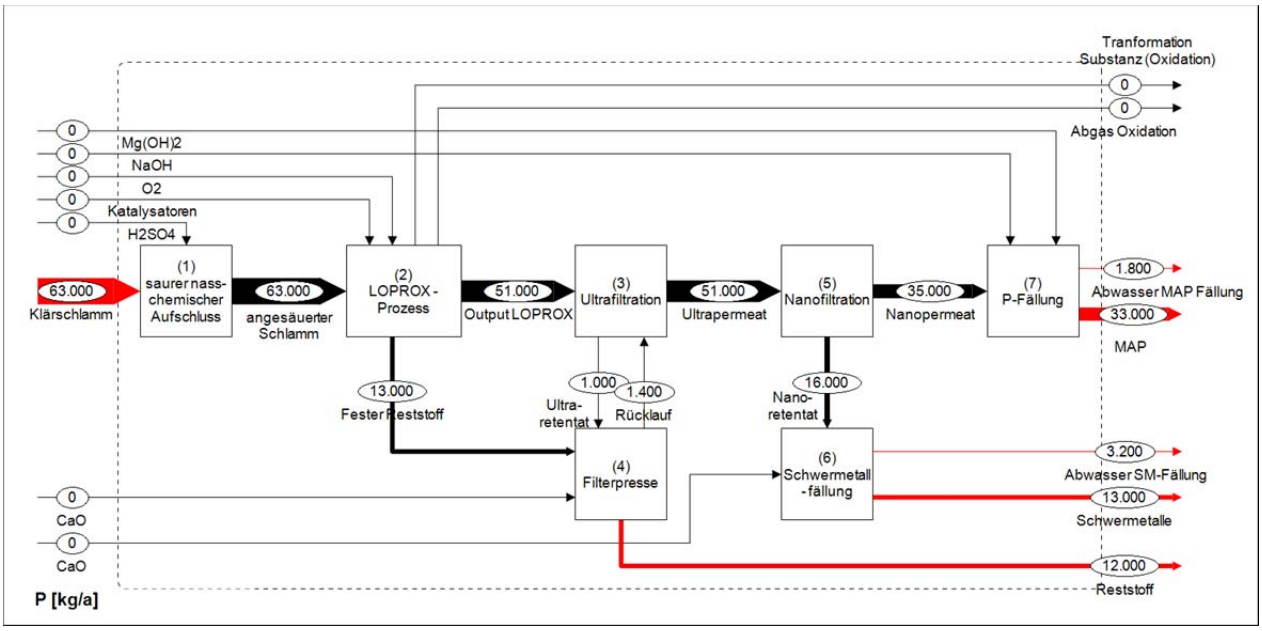


Abbildung 11: P-Stoffflussanalyse PHOXNAN (2 signifikante Stellen)

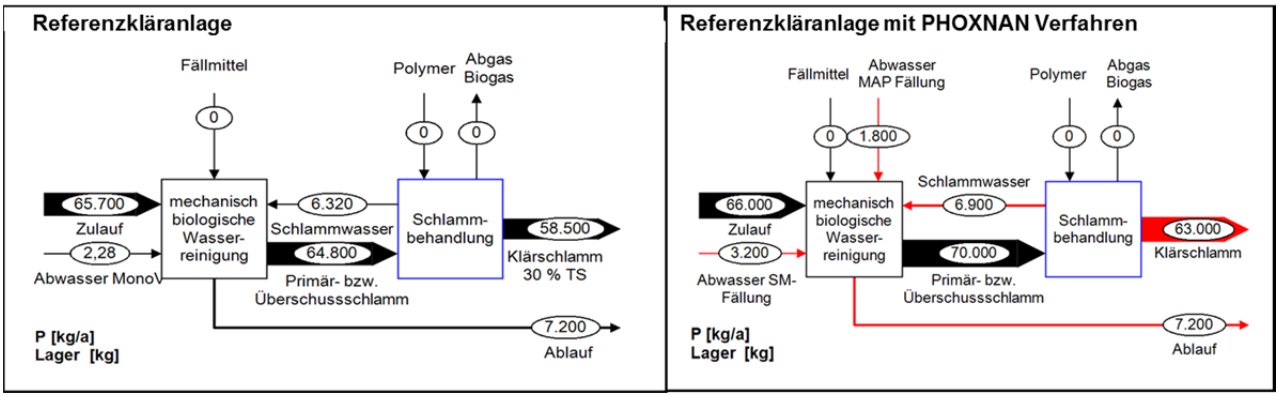


Abbildung 12: Einfluss PHOXNAN auf P-Emission Gewässer und P-Fracht Klärschlamm (2 signifikante Stellen)

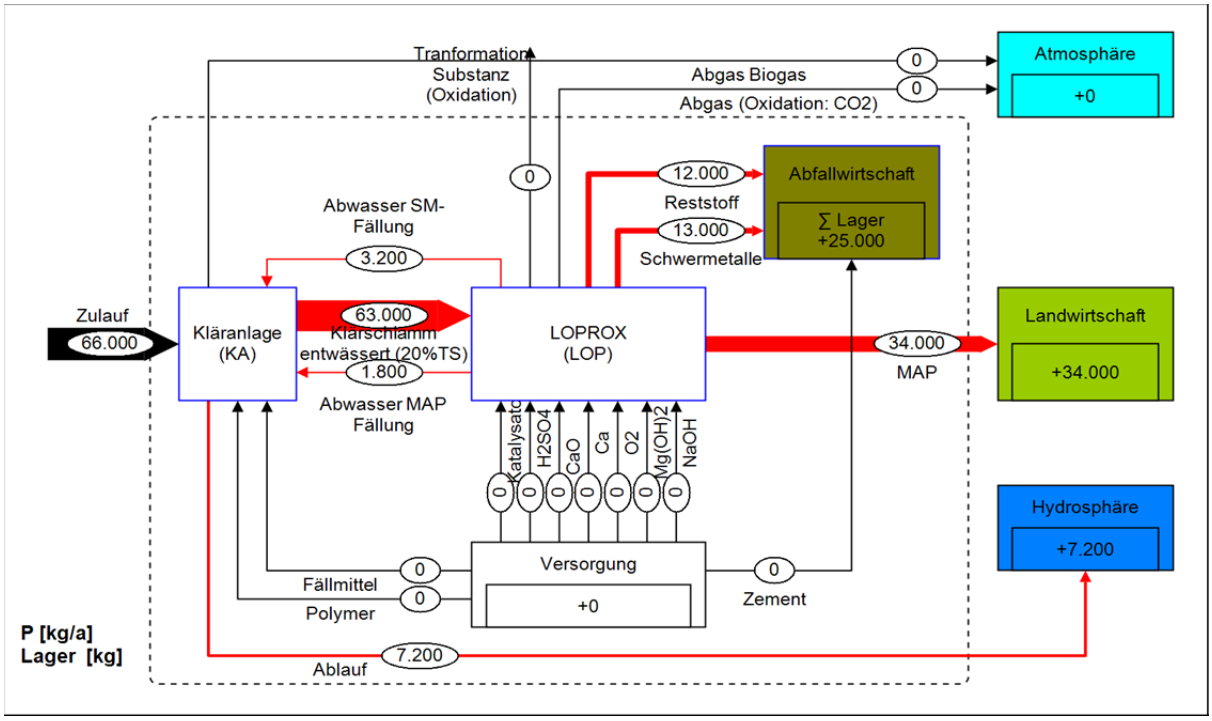


Abbildung 13: Stoffflussanalyse P: Gesamte Prozesskette

1.3.2.2 Stoffflussanalyse SM

Transfer Schwermetalle und org. Spurenstoffe

Auf Basis der Transferkoeffizienten

1.3.2.3 Entfrachtungsleistung

Die Entfrachtungsleistung wird auf Basis des Referenzklärschlammes und der Leistungsfähigkeit der Schwermetallabtrennung in der Ultrafiltration und vor allem in der Stufe der Nanofiltration ermittelt. Für die organischen Spurenstoffe können aufgrund der guten Datengrundlage fundierte Aussagen hinsichtlich der Entfrachtungsleistung getroffen werden.

Parameter	Klärschlamm [kg/a]	Endprodukt [kg/a]	Rückgewinnung bzw. Entfrachtung [%]	Tatsächliche Entfrachtung [% rel. zu P]
P	**59.100**	**33.600**	**~57%**	
As	8,0	0,07	99,1	98
Cd	2,5	0,05	97,9	96
Cr	75,0	0,96	98,7	98
Cu	450	5,83	98,7	98
Hg	1,2	0,01	99,1	98
Ni	60	0,05	99,9	99
Pb	95	0,82	99,1	99
Zn	1.660	7,08	99,6	99
AOX	223	>0	99,9	99,9
NPE	65,7	0	100	100
LAS	10.950	0	100	100
Bisphenol A	2	>0	99,9	99,9
Carbamazepin	unbekannt	0	100	100
Diclophenac	unbekannt	0	100	100
Ibuprofen	unbekannt	>0	99,9	99,9
Triclosan	unbekannt	0	100	100

Abbildung 14: Entfrachtungsleistung (Endprodukt:Klärschlamm)

1.3.2.4 Ergebnisse Güterflussanalyse

Magnesium, als limitierendes Element für die Fällung von MAP wird als $Mg(OH)_2$ im P:Mg Verhältnis von ca. 1:1,5 zu dosiert. Zur Entfernung der jährlich anfallenden P-Fracht von ~35.300 kg/a im Permeat der Nanofiltration müssen 99.700 kg reines $Mg(OH)_2$ bzw. 162.900 reines $MgCl_2$ zu dosiert werden. Für die ökologische Bewertung wird $MgCl_2$ als Fällmittel angenommen, da $Mg(OH)_2$ in der GEMIS-Datenbank fehlt. Natronlauge wird im Ausmaß von 152.900 kg für die pH Wert Einstellung zugegeben. Jährlich fallen rund 286.800 kg MAP an.

Fällmittelbedarf [kg/a]	
Input P	35.300
Mg Bedarf	41.600
$MgCl_2$ [100 %]	162.900
$Mg(OH)_2$ [100 %]	99.700
Basenbedarf [kg/a]	
NaOH [100 %]	152.900

Molare Masse [u]	
P	30,97
Mg	24,30
Cl	35,45
H	1,01
O	15,99

Magnesiumchlorid:
$MgCl_2$
Wasseranteil: 0 %
Molare Masse: 95,2
Magnesiumhydroxid:
$Mg(OH)_2$
Wasseranteil: 0 %
Molare Masse: 58,3

Tabelle 13: Ressourcenbedarf Fällung PHOXNAN und molare Masse Fällmittel

Für die Umsetzung des PHOXNAN Verfahren im Anschluss an die definierte Referenzkläranlage wird folgender Ressourcenbedarf angenommen (Tabelle 14). Basierende auf diesen Daten wird die ökologische und ökonomische Bewertung vorgenommen.

LOPROX Reaktor	kg/kg TS	kg/a
H_2SO_4	0,55	820.900
Sauerstoff	0,76	1.144.300
P-Rückgewinnung	**kg/t Brikett**	**kg/a**
$Mg(OH)_2$	0,07	99.700
NaOH	0,10	152.900
CaO	0,05	75.000

Tabelle 14: Ressourcenbedarf PHOXNAN

Als Endprodukt fallen rund 287 t MAP an. Abfallprodukt ist der zu behandelnde Schwermetallschlamm mit einer jährlichen Fracht von rund 79,4 t/a.

	Produktspez. [kg $P_{rückg.}$]	Einwohnerspez. [EW*a]
H_2SO_4	24,5	8,2
O_2	34,1	11,4
Katalysatoren	-	-
$Mg(OH)_2$	3,0	1,0
($MgCl_2$)	(4,9)	1,6
NaOH	4,6	1,5
CaO	2,2	0,8
kWh	9,5	3,2
MAP	8,5	2,8

Tabelle 15: Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf PHOXNAN

Während der nasschemischen Oxidation wird > 90 % des organischen Anteils zu CO_2 oxidiert. Die anorganische Substanz stellt somit den Großteil des Ascheoutputs. Abbildung 15 zeigt die Volumen-, Schwebstoff-, und Feststoffströme über den gesamten PHOXNAN-Prozess. In diesem Fall wurden über 77 % des Feststoffanteiles oxidiert. Im Falle des Referenzschlammes kann aufgrund des hohen anorganischen Anteils (50 %) maximal die Hälfte oxidiert werden.

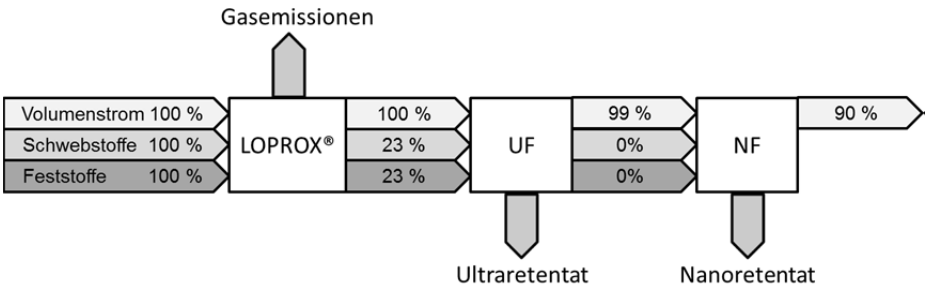


Abbildung 15: Volumen-, Schwebstoff- und Feststoffströme PHOXNAN Prozess

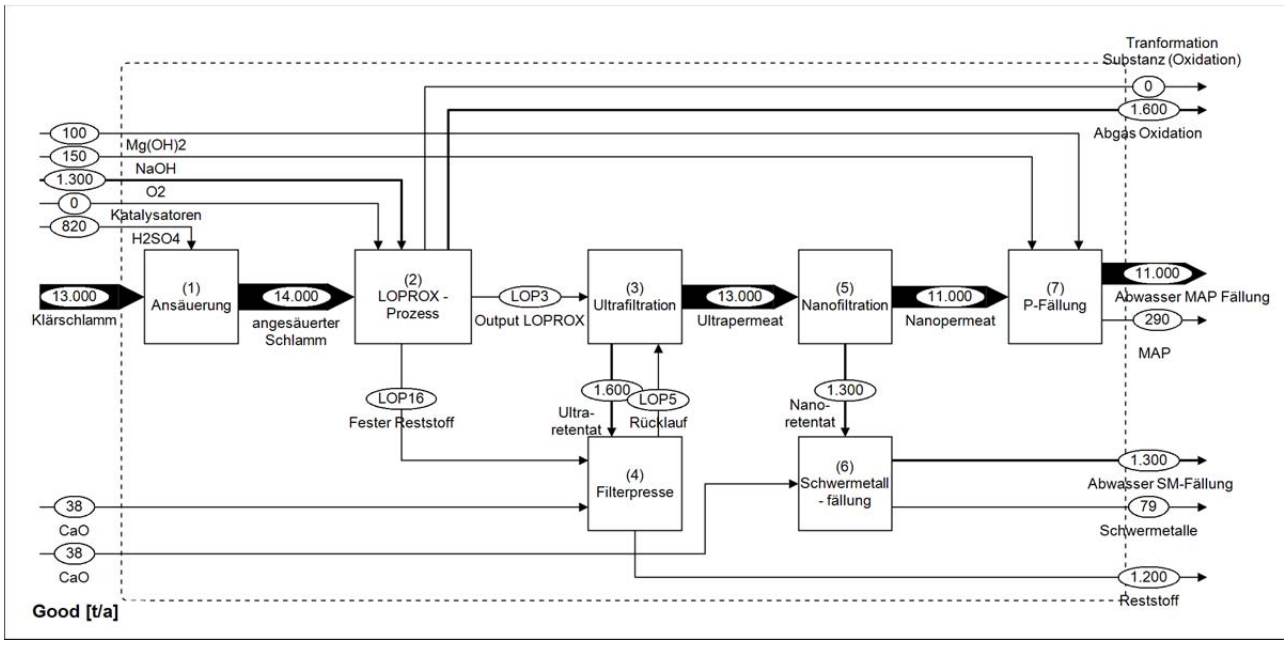


Abbildung 16: Ergebnis Güterflussanalyse PHOXNAN (auf 2 signifikante Stellen gerundet)

1.3.2.5 Ergebnisse Energieflussanalyse

Auf Basis der Kostenkalkulation von Eferding et al., 2011 wird der elektrische Energiebedarf für die Anlagenperipherie mit 320.000 kWh/a angenommen. (Tabelle 16).

	Produktspez. [kg $P_{rückg.}$]	Einwohnerspez. [EW*a]
kWh	9,5	3,2

Tabelle 16: Spezifischer Energiebedarf PHOXNAN

Wie bereits in Kapitel 1.2.1 dargestellt, ergeben sich für das PHOXNAN Verfahren, im speziellen für den LOPROX® Prozess sehr komplexe Energieflüsse die in Tabelle 17 und Abbildung 17 zusammenfassend dargestellt werden.

	kWh/a
Wärmeenergie Schlamm (90% Oxidation)	4.320.800
Energiebedarf Vorwärme	304.000
Energiebedarf Aufheizen	995.400
Überschüssige Wärmeenergie	3.061.500
Wirkungsgrad Wärmetauscher	85%
Überschüssige Wärmeenergie	**2.602.200**

Tabelle 17: Energiebilanz LOPROX® Reaktor

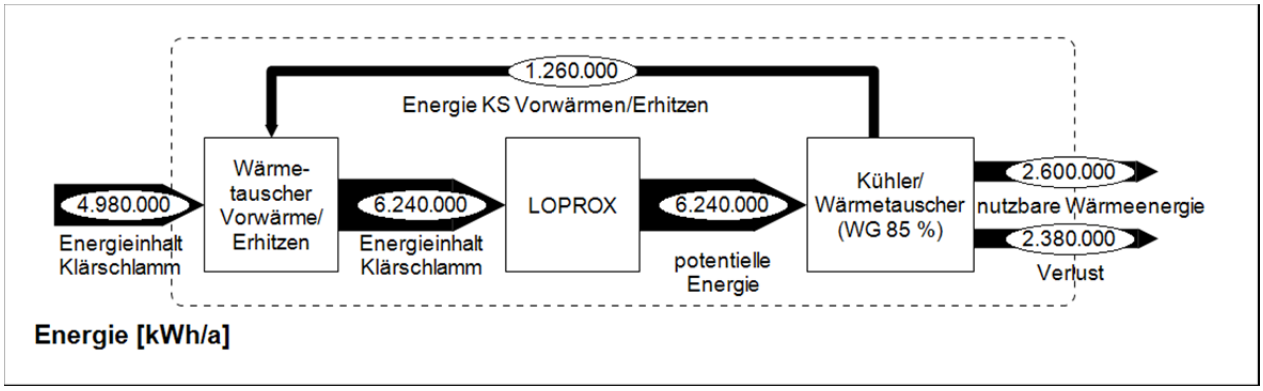


Abbildung 17: Energieflussanalyse LOPROX® Reaktor (auf 2 signifikante Stellen gerundet)

1.3.2.6 Ergebnis indirekte gasförmige Emissionen

Auf Basis der Annahme einer Implementierung des PHOXNAN Verfahrens auf der definierten Referenzkläranlage, der Ergebnisse der Güterflussanalyse und der indirekten Emissionen der notwendigen

Ressourcen (GEMIS-Datenbank) kann ein jährlicher Ausstoß an CO_2-Äquivalenten bzw. SO_2-Äquivalenten von 294.300 kg bzw. 144 kg ermittelt werden. Wird allerdings die Wärmegutschrift mitberücksichtigt so können mit dem PHOXNAN Verfahren CO_2-Emissionen mit -185.100 kg/a eingespart werden und die SO_2-Emissionen auf 114 kg/a reduziert werden.

Die Emissionen bezogen auf 1 kg $P_{rückg.}$ werden anhand der jährlichen Emissionen und der rückgewonnen P-Fracht von 33.500 kg/a ohne Berücksichtigung der Wärmegutschrift errechnet und sind aus Abbildung 18 zu entnehmen. Aus dem Prozess sind keine direkten gasförmigen Emissionen zu berücksichtigten. Dominierende CO_2-Emissionsquelle ist die Produktion des Mg-Fällmittels. Ein Benefit errechnet sich aus der Produktion der Schwefelsäure.

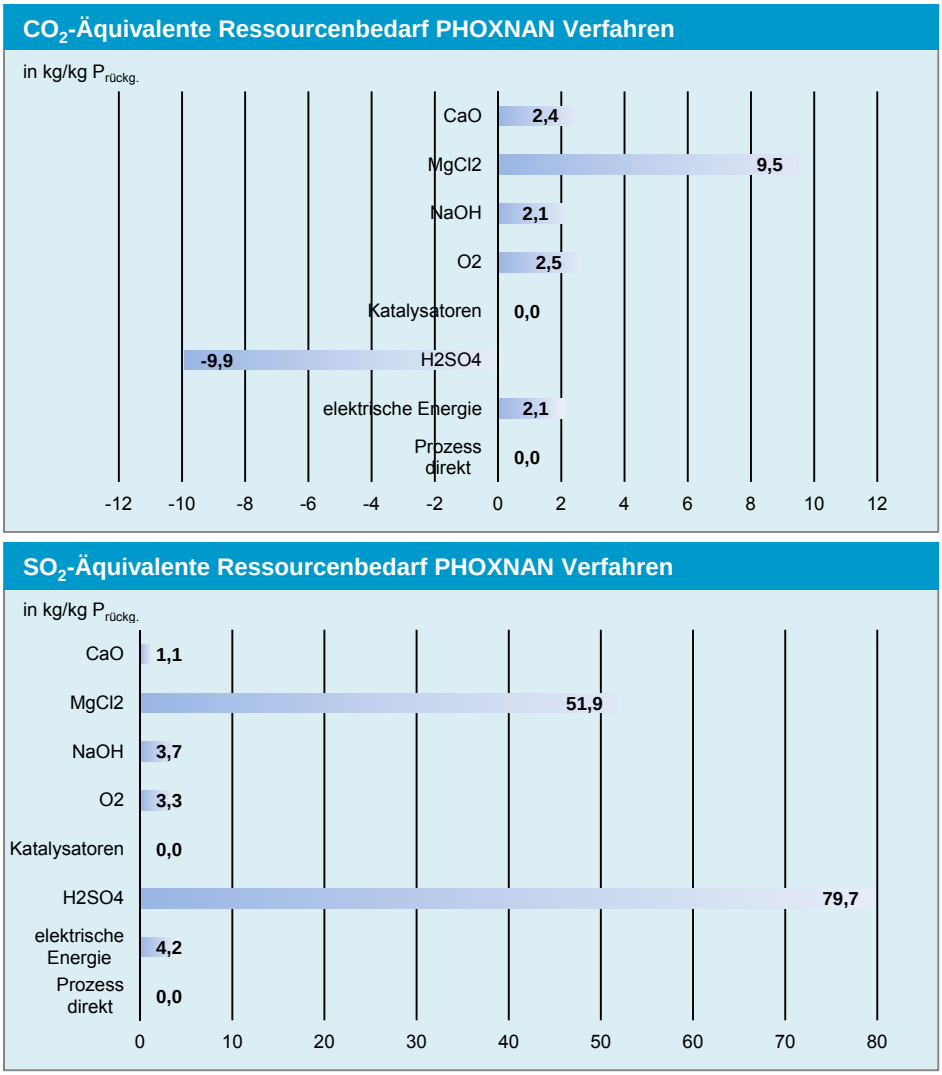


Abbildung 18: CO_2- bzw. SO_2- Äquivalente [kg bzw. g/kg $P_{rückg.}$] PHOXNAN

Allerdings weisen andere Datenbanken wie z.B. von EcoInvent deutlich abweichende gasförmige Emissionen und einen unterschiedlichen kumulierten Energieaufwand für die Schwefelsäure aus. Deshalb werden beide Varianten, einmal die Berechnung auf Basis der GEMIS-Datenbank und einmal auf Basis der EcoInvent Datenbank durchgeführt. Beispielhaft zeigt Abbildung 19 wie deutlich die Unterschiede z.B. für die CO_2-Emissionen ausfallen können. Tabelle 20 zeigt zusammenfassen die Ergebnisse der Gegenüberstellung für die ökologischen Bewertungsparameter CO_2- und SO_2– Emissionen sowie den kumulierten Energieaufwand.

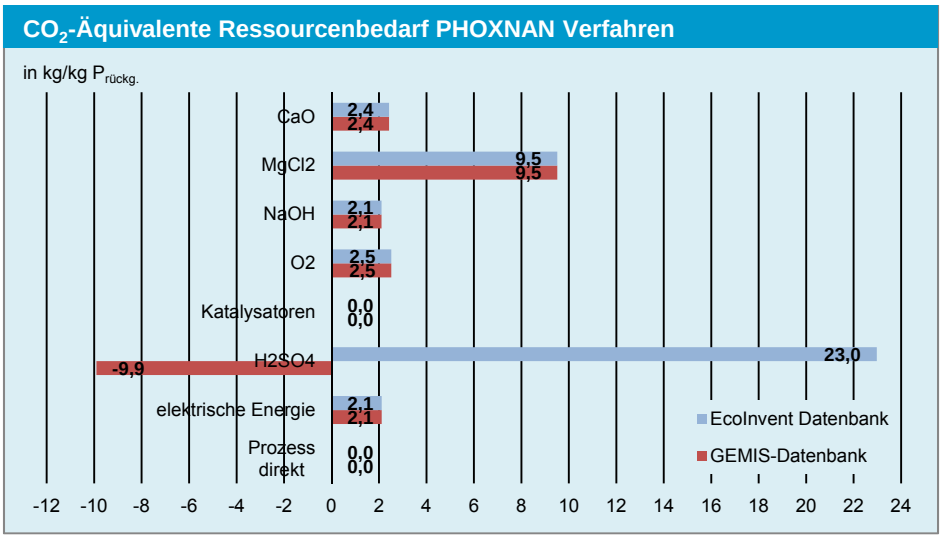


Abbildung 19: CO_2- Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken

1.3.2.7 Indirekte Schwermetallemissionen PHOXNAN

Die indirekten Schwermetallemissionen werden analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güterflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

Indirekt Emissionen	Atmosphäre [g/a]	Hydrosphäre [mg/a]
As	2,23	0,0003
Cd	0,73	0,0007
Cr	2,33	0,0007
Cu	-	-
Hg	-	0,0003
Ni	6,34	-
Pb	8,63	0,004
Zn	-	-
AOX	-	14,7
PAK	0,00056	-
PCDD/F	0,000007	-

Tabelle 18: Indirekte SM-Emissionen PHOXNAN

1.3.2.8 Kumulierter Energieaufwand (KEA)

Der kumulierte Energieaufwand wird analog zu den Gasemissionen auf Basis der Güter- und Energieflussanalyse und der GEMIS-Datenbank ermittelt.

KEA	[kWh]	[kWh/EW*a]	[kWh/kg $P_{rückg.}$]
Chemikalien	1.024.000	10,2	30,5
Elektrische Energie Betrieb PHOXNAN	613.000	6,1	18,3
Gesamt	**1.637.000**	**16,3**	**48,8**
Gutschrift Wärmeenergie	-2.764.500	-27,6	-82,4
Gesamt mit Wärmegutschrift	**-1.127.800**	**-11,3**	**-33,6**

Tabelle 19: Kumulierter Energieaufwand PHOXNAN

Gegenüberstellung der Ergebnisse unter Berücksichtigung unterschiedlicher Datengrundlagen (GEMIS und EcoInvent) zur ökologischen Bewertung. In dieser Darstellung bereits berücksichtigt ist die Gutschrift aus der Wärmeenergieerzeugung. Deutlich wird an dieser Stelle, dass auf Basis der größeren CO_2 – Emissionen der EcoInvent Datenbank trotz Berücksichtigung der Gutschriften aus der Wärmeenergie keine Einsparungen wie bei den Berechnungen auf Basis der GEMIS-Datenbank möglich ist.

CO_2	[kg]	[kg/EW*a]	[kg/kg $P_{rückg.}$]
GEMIS	-185.100	-19	-5,5
EcoInvent	918.300	91,8	30,6
SO_2	**[kg]**	**[kg/EW*a]**	**[g/kg $P_{rückg.}$]**
GEMIS	3.800	0,038	114
EcoInvent	14.200	0,14	472
KEA	**[kWh]**	**[kWh/EW*a]**	**[kWh/kg $P_{rückg.}$]**
GEMIS	-1.127.800	-11,3	-33,6
EcoInvent	347.400	3,5	10,4

Tabelle 20: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und EcoInvent Datenbank

Abbildung 20 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse jener Parameter die in die ökologische Bewertung des Rückgewinnungsverfahrens einfließen.

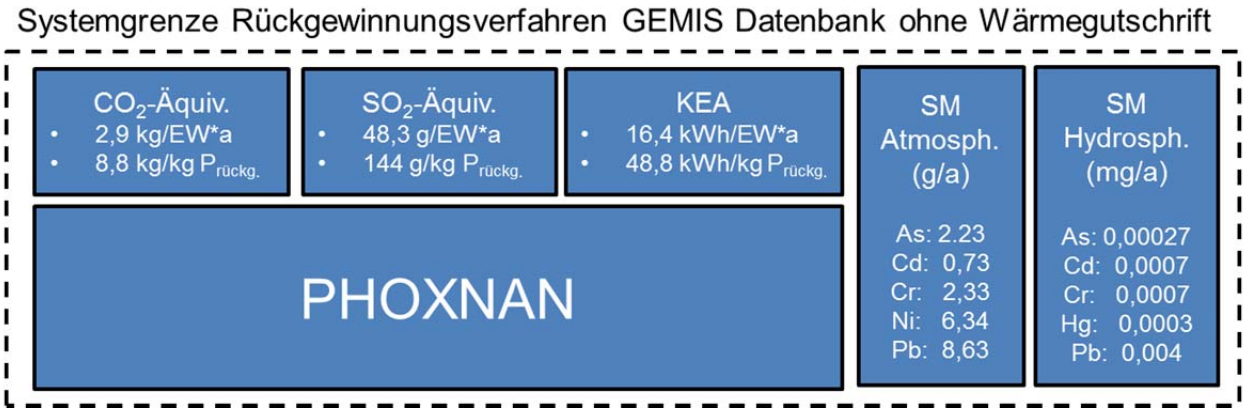


Abbildung 20: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung PHOXNAN ohne Wärmegutschrift (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren)

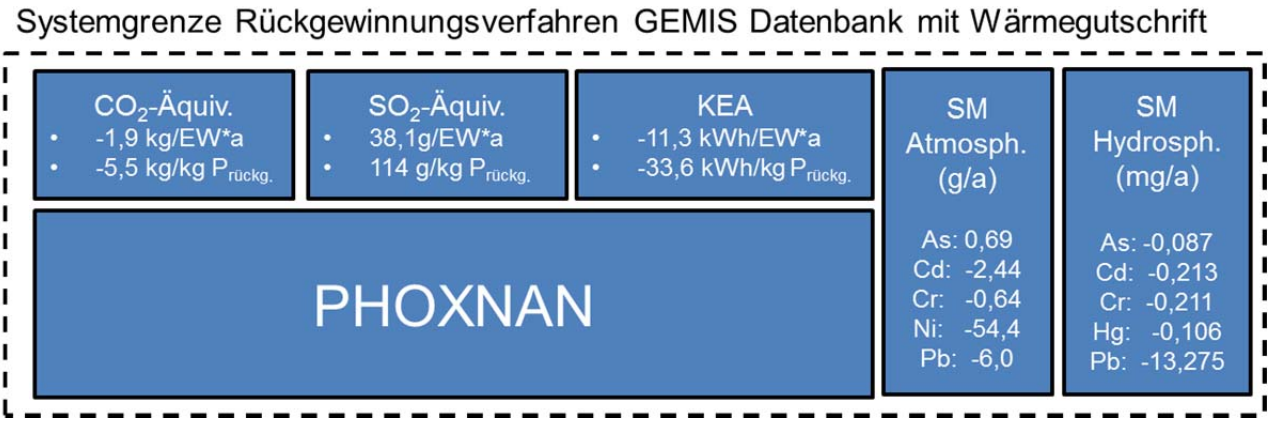


Abbildung 21: Zusammenfassung Parameter ökologische Bewertung PHOXNAN mit Wärmegutschrift (Systemgrenze Rückgewinnungsverfahren)

1.3.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung PHOXNAN

Die Implementierung des PHOXNAN Verfahrens Anlage hat Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess, der wiederum nachfolgende Prozesse beeinflussen, die im Rahmen der ganzheitlichen Bewertung berücksichtigt werden. Folgende Faktoren und deren Einfluss auf weitere Prozesse werden berücksichtigt:

Faktor	Einfluss auf
Zusätzlicher Fällmittelbedarf (+11%)	Erhöhte Rückbelastung aus MAP-Ablauf und Ablauf SM-Fällung, erhöhte indirekten Emissionen aus Fällmittelproduktion, Kosten Abwasserreinigung
Bio-P und Faulung	Erhöhte Rücklösung von P und SM ->Veränderung SFA
Verringerte N Rückbelastung	Reduktion Kosten Abwasserreinigung
LOPROX® Reaktor	Energieausbeute Klärschlamm Wärme, Gutschrift
Thermische Behandlung	Anfallender Reststoff Ablagerungsfähig, keine weitere thermische Behandlung notwendig, Reduktion Transportkosten, Entsorgungskosten, keine Ressourcenaufwand Verbrennung
Ressourcenaufwand PHOXNAN	Indirekte Emissionen, Kosten
MAP-Produktion	Kosten (Erlöse), Gutschrift P und N

Tabelle 21: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung PHOXNAN

Berücksichtigung Transport

Aufgrund der nahezu vollständigen Oxidation des Klärschlammes fällt eine zu entsorgende Feste-Reststoffmenge von rund 1.150 t/a (inkl. der CaO Fracht zur Neutralisierung des Reststoffes) an. Zusätzlich muss der anfallende Schwermetallschlamm zur Immobilisierung transportiert werden (Tabelle 22).

Transportwege	[t/a]	[tkm]	[€/EW*a]
Fest-Restostoff - Reststoffdeponie	1.150	115.300	0,16
SM Schlamm - Immobilisierung	79	7.900	0,01
Gesamt Transport		**123.200**	**0,17**

Tabelle 22: Transportwege PHOXNAN

1.3.3.1 Ergebnis Gasemissionen

Im Vergleich zur Referenzsituation sind deutliche Veränderung hinsichtlich der treibhausrelevanten Gase (-116 %), sowie der Gase mit Versauerungspotential (+201 %) zu beobachten (Tabelle 23). Die Berechnung erfolge auf Basis des GEMIS-Datensatzes. Auffallend ist die sind deutlich voneinander abweichenden Veränderungen. Grund für die deutliche Reduktion der CO_2-Emissionen sind zum einen die Gutschrift aus der Nutzung des energetischen Wärmepotentials des Klärschlammes und die Gutschrift aus dem P und N-haltigen Endprodukt. Die CO_2-Emissionen der gesonderten Immobilisierung der anfallenden SM-Schlämme und Ablagerung der anfallenden Reststoffe liegen bei rund 20 % der CO_2-Emissionen aus dem Ressourcenbedarf des PHOXNAN Verfahrens an sich. In Relation zur Gutschrift aus der Wärmenutzung (rund 480.000 kg CO_2) ist dieser Anteil allerdings gering. Der Schwefelsäurebedarf ist hauptverantwortlich für die deutliche Zunahme der SO_2-Emissionen im Verglich zur Referenz. Dieser kann auch nicht durch die Gutschrift aus der Wärmenutzung und Düngemittelproduktion ausgeglichen werden.

CO_2-Äquivalente	[kg]	[CO_2-Äquiv./EW*a]
PHOXNAN	-57.800	-0,6
Referenz	368.600	3,7
Δ	-116%	
SO_2-Äquivalente	**[kg]**	**[SO_2-Äquiv./EW*a]**
PHOXNAN	3.800	0,003
Referenz	1.260	0,013
Δ	+201 %	

Tabelle 23: CO_2 bzw. SO_2-Äquivalente Prozesskette PHOXNAN

1.3.3.2 Ergebnis kumulierter Energieaufwand

KEA	Rohstoffe	Energie	Mit Wärmeenergie [kWh/EW*a]	Ohne Wärmeenergie [kWh/EW*a]
Kläranlage	701.00*	1.006.000	17,1	17,1
PHOXNAN	1.024.000	613.000	16,4	16,4
Thermische Behandlung	0	0	0	0
Deponie	330.000		3,3	3,3
Transport	19.300		0,2	0,2
Gesamt	**3.693.700**		36,9	36,9
Substitution Strom	0		0	0
Substitution Wärme	-2.848.000		-28,5	0
Substitution P+N-Dünger	-725.100		-7,3	-7,3
Gesamt	**209.100**		**2,1**	**29,7**
1.131.700	11,3		11,3	1.131.700
Δ			-82 %	+163 %

Tabelle 24: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette

In Abbildung 23 werden die ökologisch relevanten Bewertungsparameter CO_2- und SO_2-Emissionen sowie der kumulierte Energieaufwand in Relation zur Referenzsituation zusammenfassend bezogen auf EW*a dargestellt. Die ökologische Bewertung verdeutlicht, dass infolge der Implementierung des PHOXNAN Verfahrens deutliche Reduktionen der CO_2- bzw. SO_2-Emissionen zu erwarten sind.

1.3.3.3 Ergebnisse Stoffflussanalyse Schwermetalle und organische Verunreinigungen

Auf Basis der Stoffflussanalysen können die Pfade von P und den ausgewählten Schwermetallen zu den Zielprozessen nachvollzogen werden (Abbildung 22). Im Vergleich zur Referenzsituation sind keine erhöhten Schwermetallfrachten in die Hydrosphäre zu erwarten. Infolge des nicht benötigten thermischen Behandlungsschrittes werden die Emissionen in die Atmosphäre um die Fracht aus der Verbrennung reduziert. Im Falle einer Ausbringung des Endproduktes nimmt die P- und Schwermetallfracht in die Landwirtschaft im Ausmaß der rückgewonnen P-Fracht bzw. der SM-Fracht im Endprodukt zu. Organische Spurenstoffe sind im Endprodukt so gut wie nicht nachweisbar, womit auch keine Spurenstoffe über das Endprodukt in die Landwirtschaft gelangen.

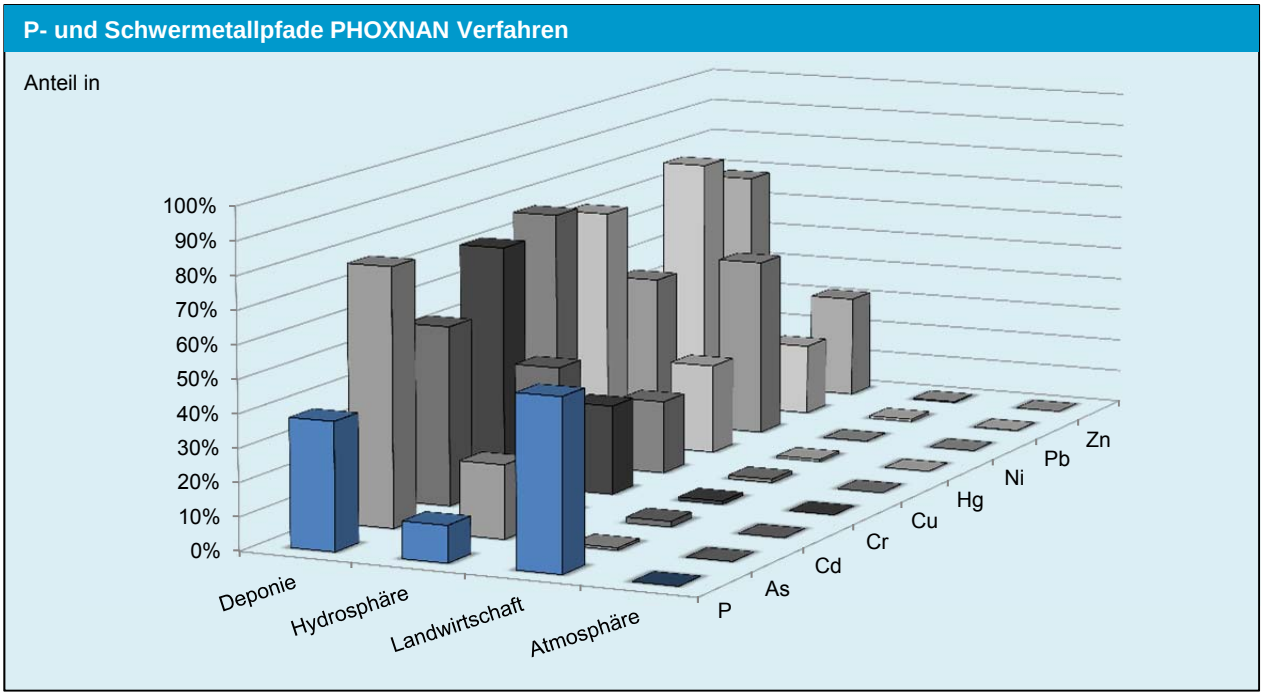


Abbildung 22: P-und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (PHOXNAN)

Verglichen mit den direkten SM-Emissionen haben die indirekten SM-Emissionen (Tabelle 18) nur einen sehr geringen Anteil an den Gesamt-Schwermetallemissionen.

1.3.3.4 Ergebnis Endprodukt

Endprodukt ist ein sehr reines MAP mit geringen Schwermetallgehalten, die deutlich unter den Anforderungen der Düngemittelverordnung liegen. Bezogen auf den Hauptnähstoff Phosphor liegen alle Schwermetallkonzentrationen deutlich unter jenen eines handelsüblichen Mineraldüngers (SSP).

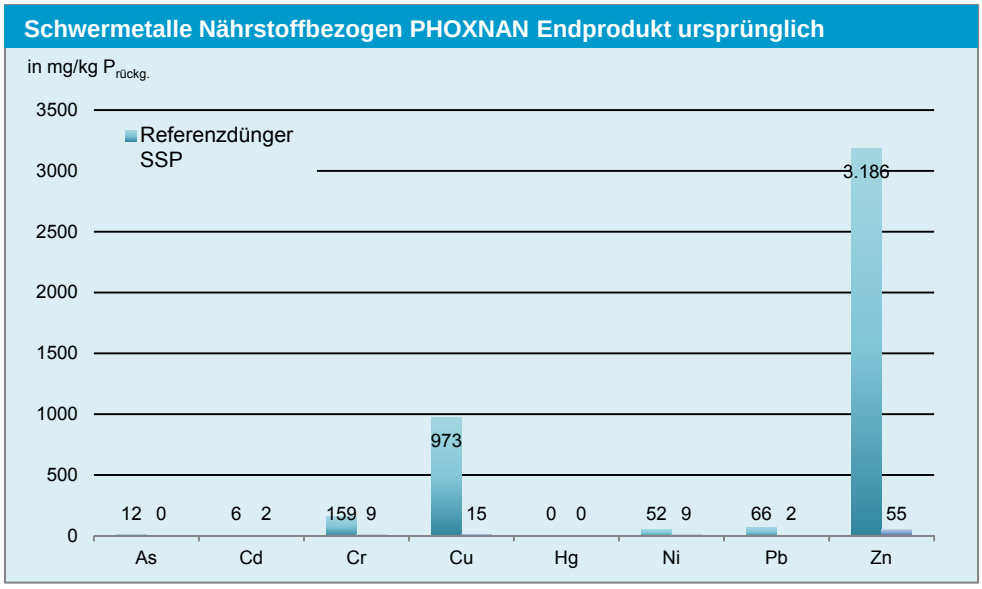


Abbildung 23: Nährstoffbezogene Schwermetallaufbringung PHOXNAN Endprodukt Vergleich Handelsdünger (SSP)

Bewertung Endprodukt	MAP PHOXNAN	SSP
Löslichkeit	Gut	Sehr Gut
Düngewirksamkeit	Sehr Gut	Sehr Gut
Monetäre Wert [€/t Endprodukt]	361	230
Anorganische Verunreinigungen		
SM:P [mg Cd/kg P]	2,1	118
Schadeinheit [SE/kg P]	0,004	1,26
Referenzbodenmethode [*limitierendes Element)	80.600 (Cd*)	1.450 (Cd*)
Tolerierbare Menge bezogen auf Cd	22,6	-
Organische Verunreinigungen		
Keine organische Spurenstoffe	5[1]	5
Keine hygienischen Bedenken	5[1]	5
Handhabung		
Einfache Lagerung möglich	5	5
Direkter Einsatz in LW möglich	3	5

Tabelle 25: Bewertung PHOXNAN

Das Cd:P Verhältnis ist mit 2,1 mg Cd/kg P sehr gering und liegt deutlich unter jenem eines handelsüblichen Düngers (SSP). Das Schadeinheitenmodell und die Referenzbodenmethode verdeutlichen die geringen Gehalte an Schwermetallen. Theoretisch kann das MAP-Endprodukt aus dem PHOXNAN Prozess rund 80.600 Jahre aufgebracht werden bis die tolerierbare Konzentration des ersten begrenzenden Schwermetalls erreicht wird. In diesem Fall ist Cadmium das limitierende Element. Bei der Betrachtung der maximal tolerierbaren Menge bezogen auf den Cd, könnte das PHOXNAN Endprodukt im Vergleich zum SSP um den Faktor 22,6 häufiger ausgebracht werden. Organische Spurenstoffe bzw. hygienische Bedenken sind nach Angaben des Herstellers keine nachweisbar bzw. aufgrund der Prozessführung (Nassoxidation) nicht gegeben. Aufgrund der Verfahrenstechnik (Fällung) fällt ein lagerbares, pulverförmiges Endprodukt an, welches nicht direkt mithilfe moderner Ausbringungsgeräte in der Landwirtschaft ausgebracht werden kann.

1.3.4 Ökonomische Bewertung

1.3.4.1 Upscaling Investitionskosten PHOXNAN

Wesentliche Voraussetzung für größenabhängige Kostenkalkulationen ist die Annahme und Festlegung von Up- und Downscalingfaktoren. Auf Basis der vorliegenden Investitionskosten für das PHOXNAN Verfahren und detaillierten Auskünften von Bayer Technology Service kann einen ausführliche Beziehung zum jährlichen Klärschlammdurchsatz und den entsprechenden Kosten hergestellt werden (Abbildung 24). Bei einer Belastung von 1.000.000 EW wird angenommen, dass zwei idente Reaktoren mit einer Ausbaukapazität für 500.000 EW errichtet werden.

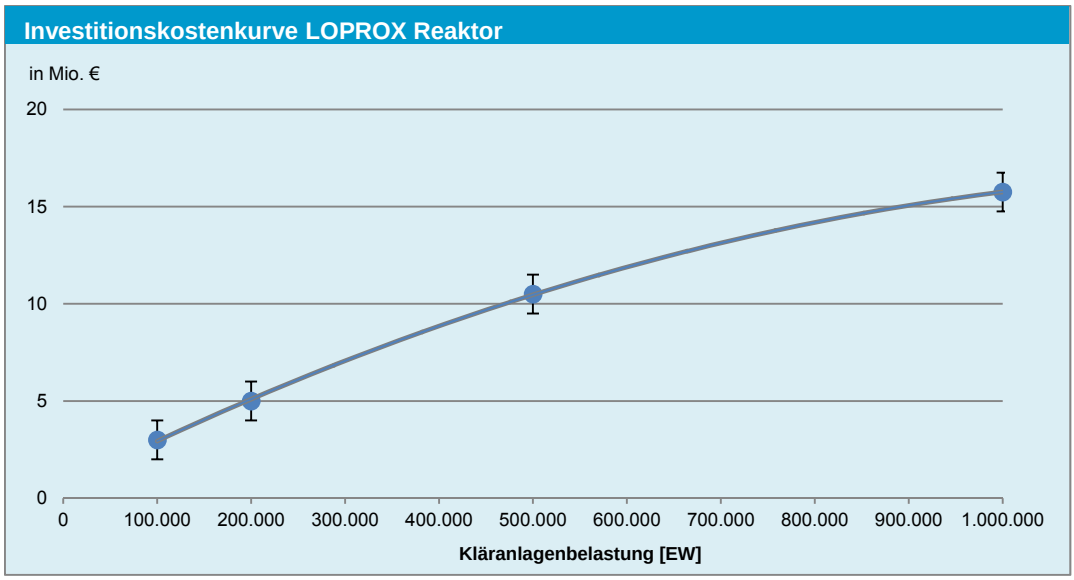


Abbildung 24:Investitionskostenkurve LOPROX® Reaktor

Zusätzlich zum LOPROX® Reaktor ist der eigentliche Rückgewinnungsprozess nötig. Die Investitionskosten werden mit 0,5 Mio. Euro im Falle einer Umsetzung auf eine Kläranlage mit einer Belastung von 100.000 EW angenommen. Folgende Investitionskostenkurve wird für den Rückgewinnungsprozess angenommen (Abbildung 25):

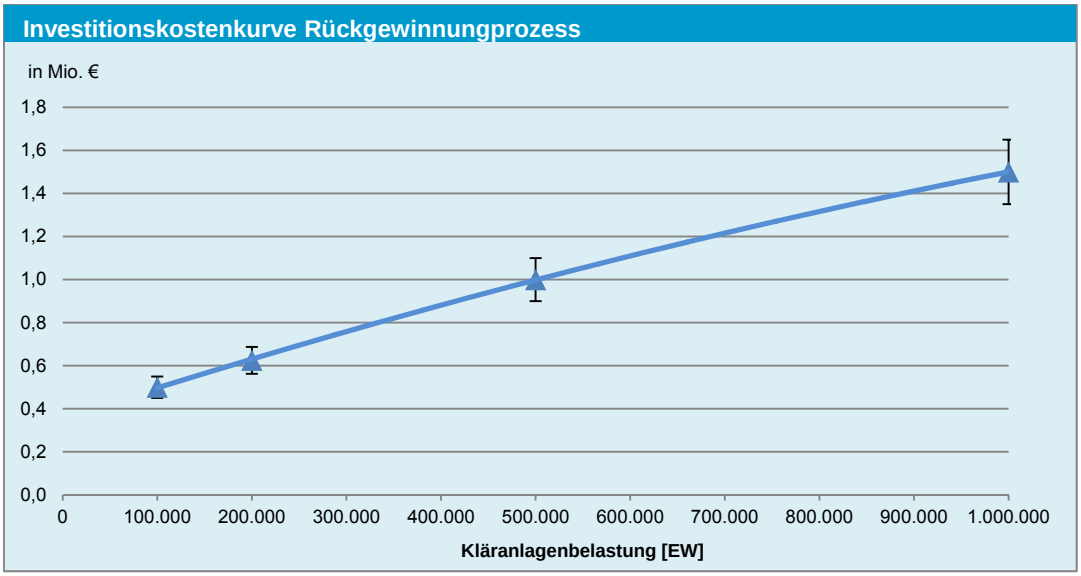


Abbildung 25:Investitionskostenkurve Rückgewinnungsprozess PHOXNAN

Zusammenfassend ergeben sich folgende Investitionskosten für das PHOXNAN Verfahren. Die Unsicherheit der Daten liegt bei rund +/-10 %.

Klärschlamm durchsatz [t TS/a]	Einwohnerwerte [EW]	Investitionskosten [Mio. €]
1.492	100.000 EW	3,5
~3.000	200.000 EW	5,6
~10.000	500.000 EW	11,5
20.000	1.000.000 EW	17,3

Tabelle 26: Investitionskosten PHOXNAN in Relation Kläranlagenbelastung

1.3.4.2 Jahreskosten

Die Investitionskosten für einen LOPROX® Reaktor für eine Referenzkläranlage liegt bei rund 3,0 Mio. €. Mit angeschlossener P-Rückgewinnung können Investitionskosten von rund 3,5 Mio. Euro angesetzt werden (Endbericht PHOXNAN). Everding et al. 2011 kalkulieren mit Investitionskosten von rund 2,5 Mio. Euro für den gesamten Rückgewinnungsprozess. Als Berechnungsgrundlage werden daher Investitionskosten von 3,0 Mio. Euro angenommen. 40 % der Kosten entfallen auf die Bautechnik (ND 30 Jahre) und 60 % auf die Maschinentechnik (ND 15 Jahre). Aufgrund des wartungsintensiven Betriebes werden die Wartungskosten mit 2,5 % der Investitionskosten festgelegt. Der Personalaufwand ist hoch und wird mit 3 MA/Jahr angenommen werden.

Jahreskosten	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a
Kapitalkosten			**231.000**
Wartung + Reparaturen			75.000
$Mg(OH)_2$	99.980	350 €/t	99.700
NaOH	153.000	330 €/t	900
Energie	320.000	0,1 €/kWh	32.000
Personal	3	50.000 €/MA	75.000
Sonstiges	-	-	-
Entsorgung	-	-	97.300
Betriebskosten			**660.900**
Gesamt			**891.700**

Tabelle 27: Jahreskosten PHOXNAN (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Einsparungen/Erlöse	Menge (kg bzw. kWh)	Preis/Einheit	€/a
MAP Erlöse	276.100	361	99.700
Reduktion Entsorgungskosten	-	-	375.100
Fernwärme	**1.950.000**	**0,065**	**128.500**
Gesamt			**603.300**

Tabelle 28: Einsparungen und Erlöse PHOXNAN (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Spezifische Kosten	€ (ohne Erlöse)	€ (mit Erlöse)
€/kg $P_{rückgewonnen}$	26,6	8,6
€/EW*a	8,9	2,9
€/E*a	17,8	5,8

Tabelle 29: Spezifische Kosten PHOXNAN (100.000 EW)

1.3.4.3 Variantenrechnung

Die Berechnungen zeigen, dass das PHOXNAN bei alleiniger Betrachtung der Jahreskosten und unter den gegebenen Voraussetzungen (Referenzkläranlage 100.000 EW) sehr teuer ist und nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Ein wesentlicher Grund dafür ist die geringe Belastung der Referenzkläranlage und das notwendige Downscaling des LOPROX® Reaktors. Nach Auskunft von Birkenbeul (2013) können folgende Investitionskosten im Falle einer Umsetzung auf einer größeren Kläranlage angenommen werden.

KA Belastung	Investitionskosten PHoxnan
100.000 EW	ca. 3.000.000
200.000 EW	ca. 5.000.000
500.000 EW	ca. 10.500.000
1.000.000 EW	ca. 20.000.000

Tabelle 30: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße

Anhand der Annahme unterschiedlicher Kläranlagengrößen und möglicher Einsparungen und Erlöse können die spezifischen Kosten des Verfahrens deutlich gesenkt werden. Allerdings können die Jahreskosten durch Berücksichtigung des Kostenfaktors und der Einsparungen und Erlöse nicht wirtschaftlich betrieben werden (Abbildung 27). Das heißt, die Jahreskosten werden durch die möglichen Einsparungen und Erlöse nicht gedeckt bzw. es kann kein Überschuss erwirtschaftet werden. Allerdings können die Kosten mit zunehmender Kläranlagengröße reduziert werden. Grund dafür ist der Einsatz größerer LOPROX® Reaktoren, deren Investitionskosten nicht proportional mit der Kläranlagengröße steigen. Direkt proportional steigen die Kosten für die Chemikalien an, während die Kosten für Energie, Wartung und Personal nicht proportional ansteigen.

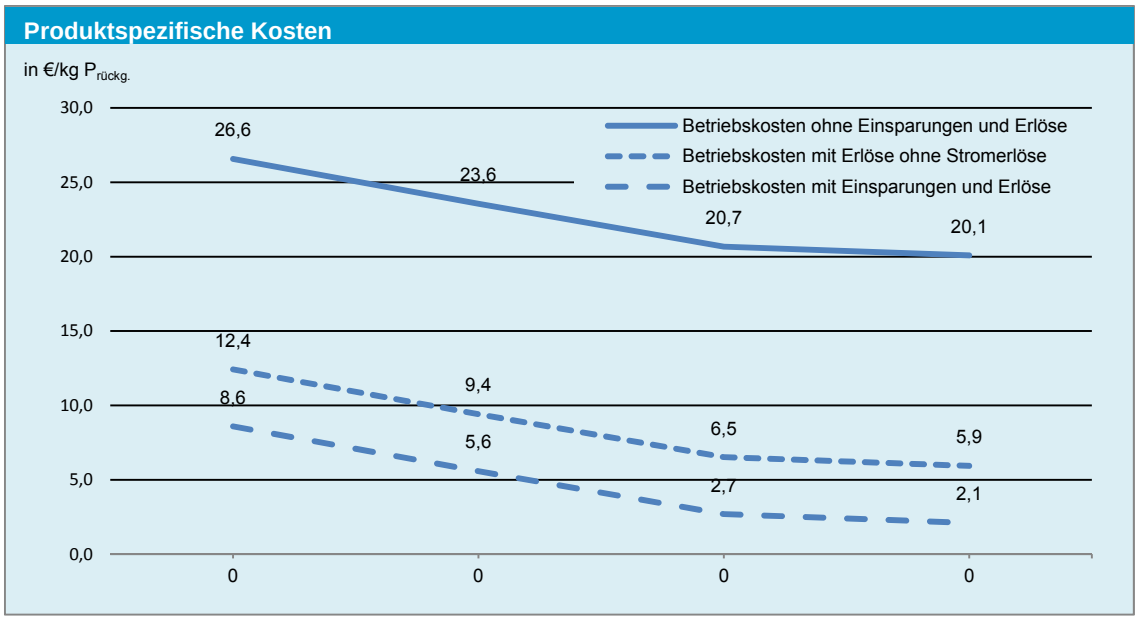


Abbildung 26: Einwohnerspezifische Kosten PHOXNAN; Variation Anlagengröße inkl. Einsparungen und Erlöse

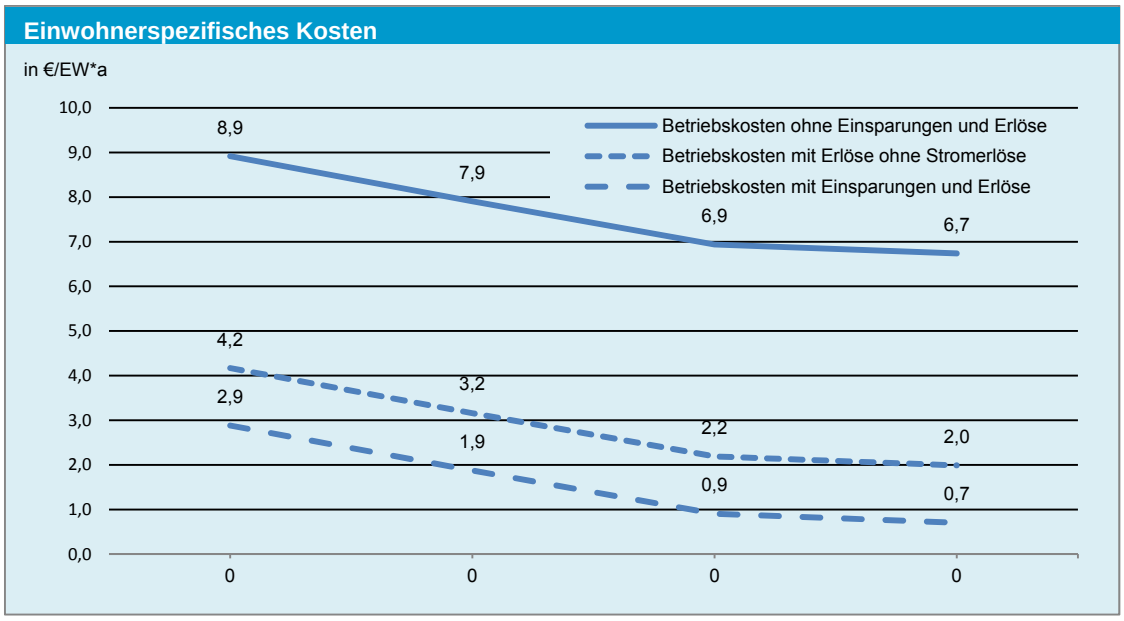


Abbildung 27: Einwohnerspezifische Kosten PHOXNAN; Variation Anlagengröße inkl. Einsparungen und Erlöse

1.3.4.4 Kostenaufgliederung

Anhand der Kostenaufgliederung wird deutlich, dass trotz der hohen Investitionskosten, die Kosten für Chemikalien die Gesamtkosten dominieren und damit auch Hauptverantwortlich für den unwirtschaftlichen Betrieb in Hinblick auf die P-Rückgewinnung ist. Im Fall des Einsatzes eines größeren PHOXNAN Reaktors kann der Anteil der Kapitalkosten nur geringfügig von 26 auf 23% reduziert werden.

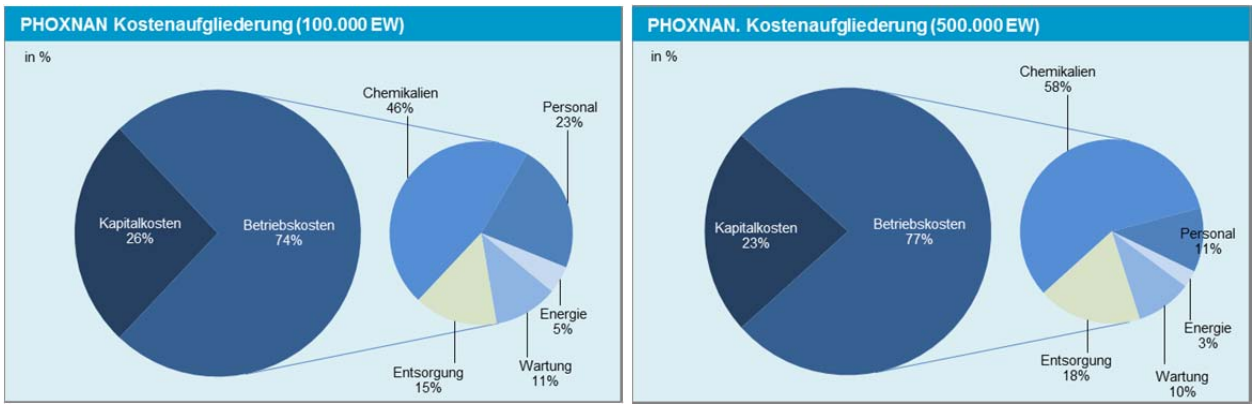


Abbildung 28: Kostenaufgliederung PHOXNAN 100.000 EW (links) und 500.000 EW (rechts)

1.3.4.5 Amortisation

Anhand der Kapitalwertmethode (Jahreskosten ohne Kapitalkosten abzüglich sämtlicher Einsparungen bzw. Erlöse) wird für sämtliche Ausbaugrößen der Kläranlage keine Amortisation der Anlage vor 15 Jahren erreicht.

Anlagengröße	Amortisationszeit [a]
100.000 EW	>15
200.000 EW	>15
500.000 EW	>15
1.000.000 EW	>15

Tabelle 31: Amortisationszeit in Abhängigkeit der Anlagengröße

1.3.4.6 Kosten gesamte Prozesskette

Die Umsetzung des LOPROX® Reaktors hat in erster Linie positiven Einfluss auf die Schlammbehandlung. Aufgrund der nahezu vollständigen Oxidation der organischen Substanz des Klärschlammes fällt ein fester Reststoff an, der ohne weitere Behandlung auf einer Reststoffdeponie abgelagert werden kann. Das bedeutet, dass keine kostenintensive Verbrennung, sowie die Entsorgung der anfallenden Filterkuchen und die höheren Transportkosten aufgrund der größeren Volumenströme z.B. aufgrund des Wassergehaltes im Schlamm nötig sind. Allerdings fallen Schwermetallschlämme an, die gesondert behandelt und entsorgt werden müssen (~0,4 €/EW*a).

Unter der Berücksichtigung der Einsparungen aufgrund der entfallenden Klärschlammverbrennung, dem Verkauf des MAP und dem Erlös aus dem Wärmeenergieverkauf liegen die Kosten bei Betrachtung der gesamten Prozesskette für das PHOXNAN-Verfahren mit 13,8 €/a um 24 % über den Kosten der Referenzsituation. Ob die Erlöse aus dem Wärmeenergieverkauf tatsächlich miteingerechnet werden dürfen, sollte noch diskutiert werden. Mit rund 1,3 €/EW*a ist ein großer Anteil der Einsparungen auf die Erlöse aus dem Fernwärmeverkauf zurückzuführe. Im Fall einer Umsetzung auf einer Kläranlage mit größerer Belastung, können aufgrund der verhältnismäßig geringeren Investitionskosten die zusätzlichen Kosten im Vergleich zur Referenzsituation auf 6 – 15 % reduziert werden.

Kostenstellen (Kosten in €/EW*a)	100.000 EW	200.000 EW	500.000 EW
Kläranlage			
Abwasserreinigung	4,50	4,50	4,50
Schlammbeh. inkl. Entwässerung	1,50	1,50	1,50
Kosten Kläranlage	6,00	6,00	6,00
Rückgewinnungsverfahren	8,92	7,91	6,94
Thermische Schlammbehandlung	-	-	-
Entsorgung			
Fest-Reststoff PHOXNAN Prozess	0,58	0,58	0,58
Behandlung Schwermetallschlamm	0,40	0,40	0,40
Sonstiges Abfälle	-	-	-
Transport			
Fest-Reststoff zu Deponie	0,16	0,16	0,16
SM-Schlamm zu Immobilisierung	0,01	0,01	0,01
Summe Kosten	16,06	15,05	14,08
Einsparungen und Erlöse			
Verkauf MAP	1,00	1,00	1,00
Erlös Fernwärme	1,29	1,29	1,29
Summe Einsparungen und Erlöse	2,28	2,28	2,28
Gesamtkosten	13,76	12,77	11,80
Δ zu Referenz	**+24%**	**+15%**	**+6%**

Tabelle 32: Jahreskosten gesamte Prozesskette PHOXNAN

Kläranlage	Verbrennung	PHOXNAN	Entsorgung Asche, SM-Schlamm	Transport	Einsparungen Energie, Reststoffentsorgung, Verkauf MAP
6,0 €	0,0 €	8,9 €	1,0 €	0,2 €	2,3 €
Gesamt: 13,8 €/EW*a					
Vergleich zur Referenz: Δ absolut: +2,7 €/EW*a; Δ %: +24 %					

Abbildung 29: Kosten gesamte Prozesskette PHOXNAN Verfahren 100.000 EW Anlage

Kläranlage	Verbrennung	PHOXNAN	Entsorgung Asche, SM-Schlamm	Transport	Einsparungen Energie, Reststoffentsorgung, Verkauf MAP
6,0 €	0,0 €	6,9 €	1,0 €	0,2 €	2,3 €
Gesamt: 11,8 €/EW*a					
Vergleich zur Referenz: Δ absolut: +0,7 €/EW*a; Δ %: 6 %					

Abbildung 30: Kosten gesamte Prozesskette PHOXNAN Verfahren 500.000 EW Anlage

1.3.4.7 Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 31 verdeutlicht, dass die Preisänderung für Rohstoffe (+20 %) bzw. ein Anstieg der Säurepreise einen deutlichen Einfluss auf die Gesamtkosten dieses ressourcenintensiven Verfahren haben. Aber auch höheren Investitionskosten (+20 %) haben signifikanten Einfluss auf die Gesamtkosten, die in der gleichen Größenordnung wie bei den Preisänderungen der Rohstoffe haben.

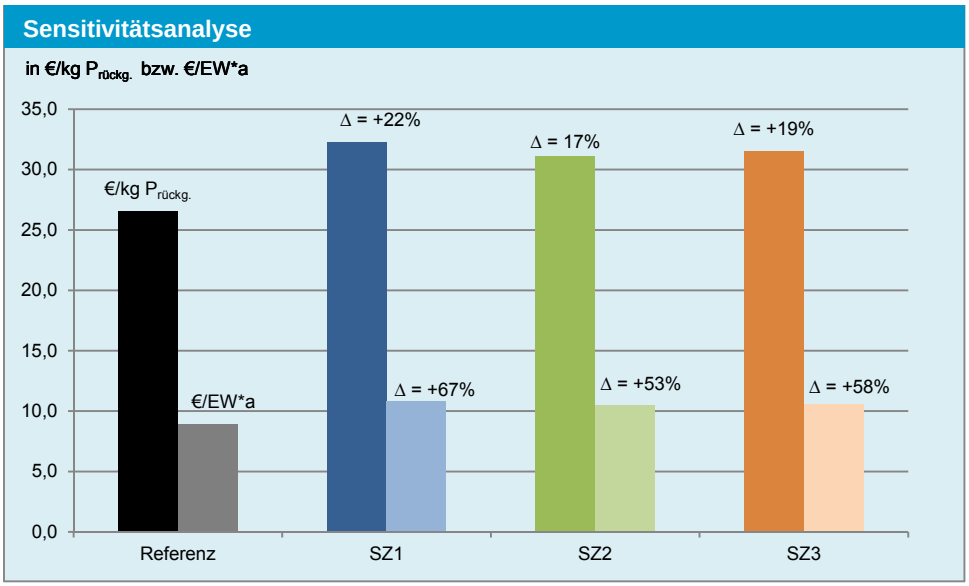


Abbildung 31: Sensitivitätsanalyse PHOXNAN

1.3.5 Literatur

Bayer Technology Service (o.J.) LOPROX® – Niederdruck-Nassoxidation zur Abwasservorreinigung und Schlammbehandlung. Produktdatenblatt.

Betrams Chemieanlagen (o.J.) Nassoxidation von bioresistenten Abwasserstoffen. Produktdatenblatt.

Blöcher, Chr.,Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N.K., Matis, K.A. (2003) Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metalions from wastewater. Water Research 37, pp. 4018-4026.

Blöcher, Chr., Niewersch, C., Schröder, H. Fr., Gebhardt, W. (2009) Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch ein Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration (Verbundprojekt PHOXNAN). Teilprojekt zur BMBF/BMU Förderinitiative "Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor".

Blöcher, Chr., Niewersch, C., Schröder, H. Fr., Gebhardt, W., Melin, T. (2011) Optimierte Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlämmen durch Hybridverfahren aus Niederdruck-Nassoxidation und Nanofiltration. In: Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, Band 228. Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation, 14.9.2011 Berlin.

Blöcher, Chr., Niewersch, C., Melin, T. (2012) Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. Water Research 46, pp. 2009-2019.

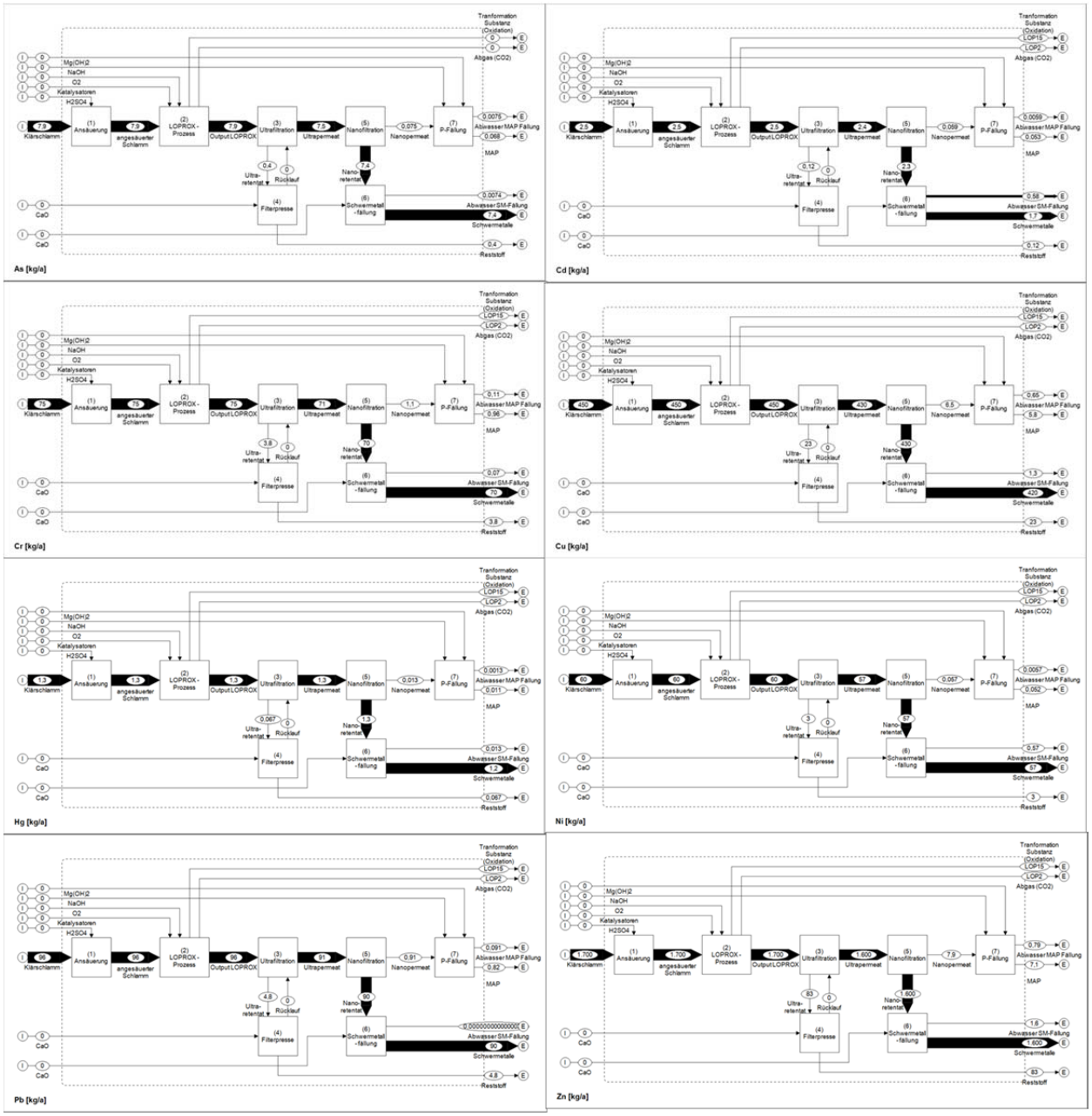
Debellefontaine, H., Foussard, J.N. (2000) Wet air oxidation for the treatment of industrial wastes. Chemical aspects, reactor design and industrial applications in Europe. Waste Management 20, pp. 15-25.

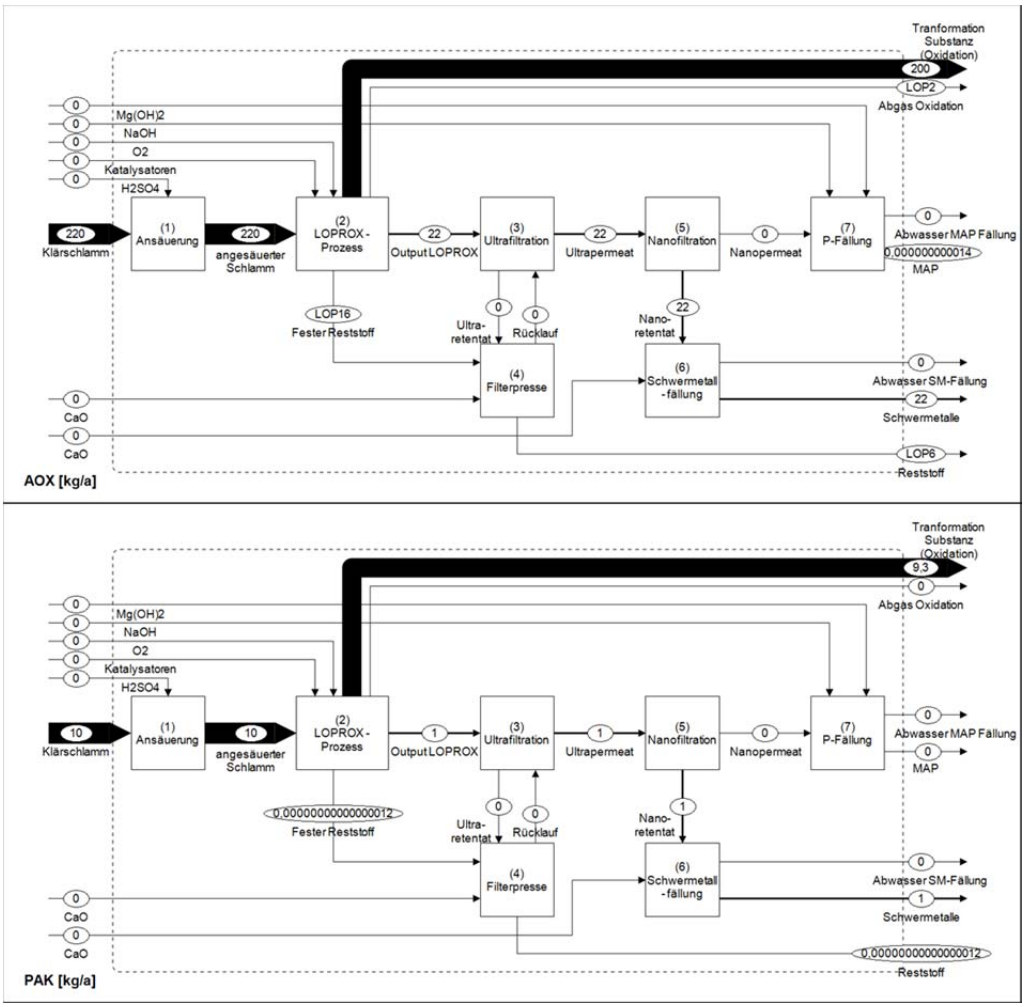
Muthukrishnan, M., Guha, B.K. (2006) Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane. Desalination 200, pp. 351-353.

Qdais, H.A., Moussa, H. (2004) Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study. Desalination 164, pp. 105-110.

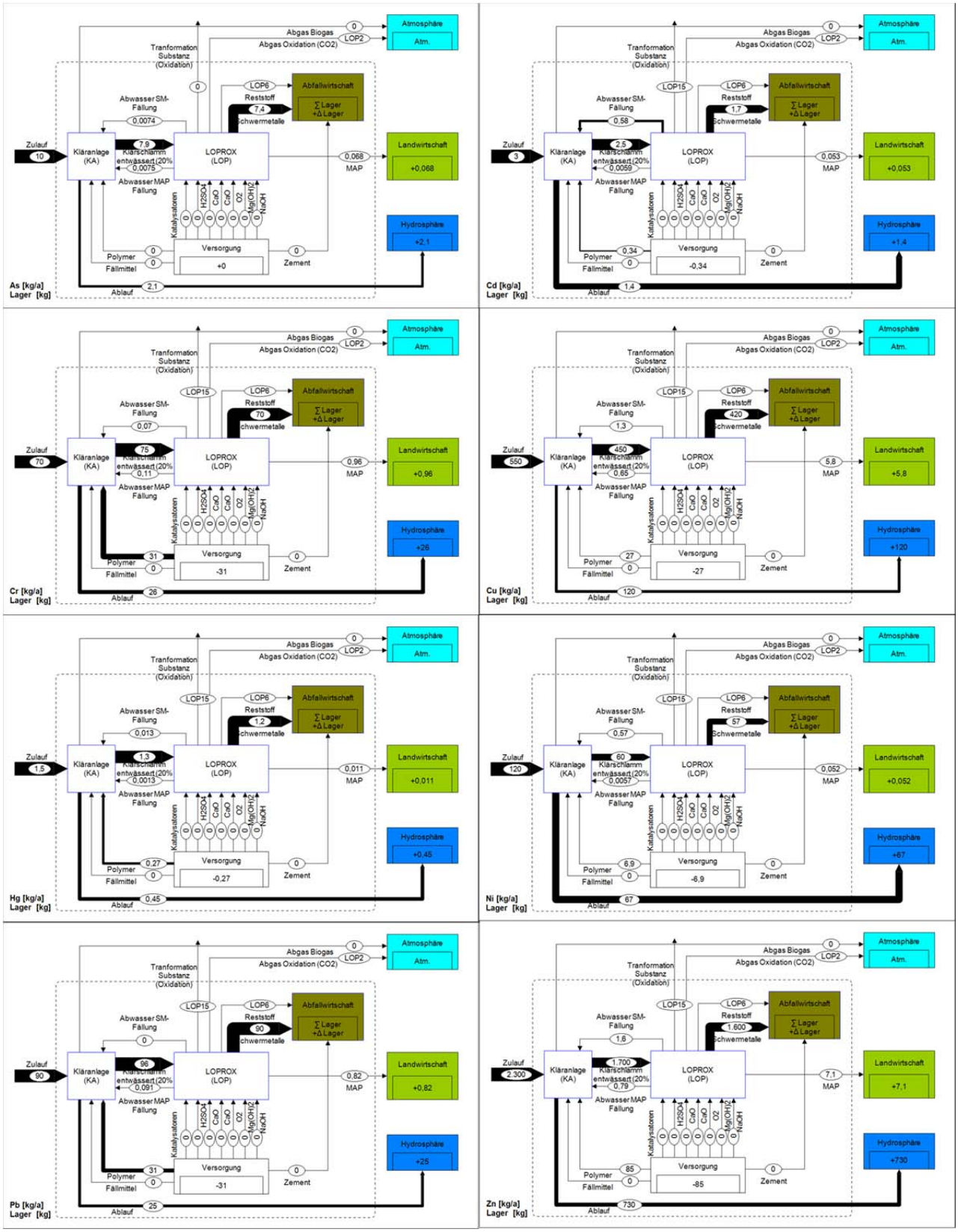
1.4 Anhang

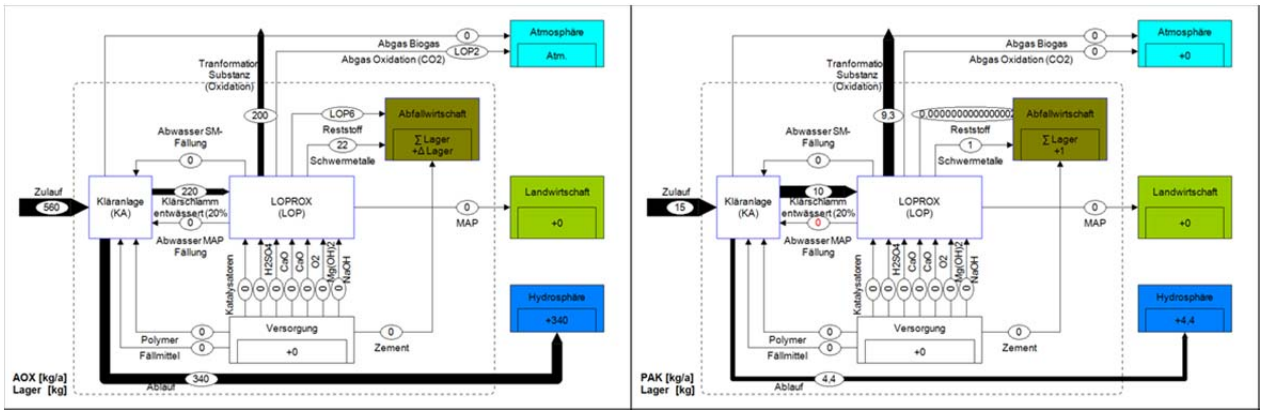
1.4.1 Stoffflussanalyse PHOXNAN




Tranformation Substanz (Oxidation)
200
LOP2
Abgas Oxidation
0
Mg(OH)2
NaOH
O2
Katalysatoren
H2SO4
220
Klärschlamm
(1) Ansäuerung
220
angesäuerter Schlamm
(2) LOPROX-Prozess
22
Output LOPROX
(3) Ultrafiltration
22
Ultrapermeat
(5) Nanofiltration
0
Nanopermeat
(7) P-Fällung
Abwasser MAP Fällung
0,000000000014
MAP
LOP16
Fester Reststoff
Ultra-retentat
Rücklauf
Nano-retentat
(4) Filterpresse
(6) Schwermetall-fällung
Abwasser SM-Fällung
22
Schwermetalle
CaO
LOP6
Reststoff
AOX [kg/a]
9,3
10
1
0,00000000000000012
PAK [kg/a]

1.4.2 Stoffflussanalyse Gesamtprozess PHOXNAN




Abgas Biogas
Abgas Oxidation (CO2)
Atmosphäre
Atm.
Tranformation Substanz (Oxidation)
Abwasser SM-Fällung
Reststoff
Schwermetalle
Abfallwirtschaft
∑ Lager +Δ Lager
Zulauf
Kläranlage (KA)
Klärschlamm entwässert (20%
Abwasser MAP Fällung
LOPROX (LOP)
MAP
Landwirtschaft
Katalysatoren
H2SO4
CaO
O2
Mg(OH)2
NaOH
Hydrosphäre
Polymer
Fällmittel
Versorgung
Zement
AOX [kg/a]
Lager [kg]
Ablauf
PAK [kg/a]