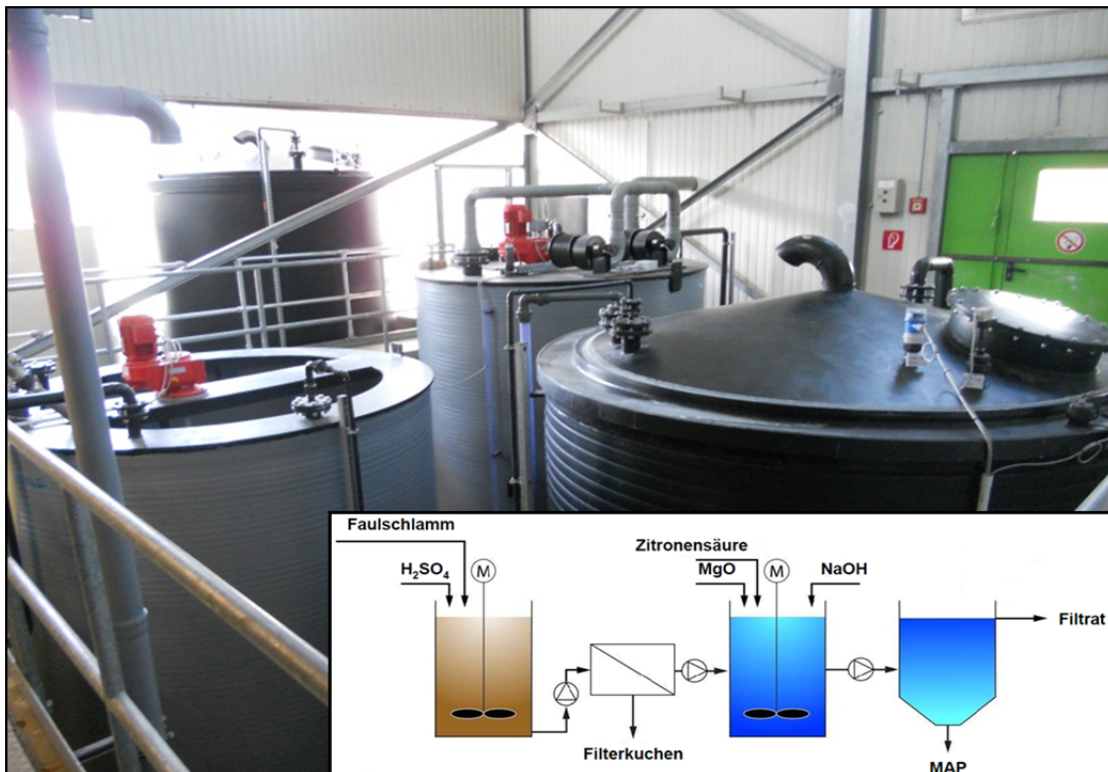


Detaillierte Verfahrensbeschreibung, Datengrundlage und Ergebnisse

Stuttgarter Verfahren



Inhaltsverzeichnis

Stuttgarter Verfahren	5
1.1 Grundlagen allgemein	5
1.1.1 Prozessskizze Stuttgarter Verfahren	5
1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell	5
1.1.3 Verfahrensbeschreibung	6
1.2 Betriebsparameter Stuttgarter Verfahren	8
1.2.1 Schwefelsäure	8
1.2.2 Zitronensäure	8
1.2.3 Basenbedarf	8
1.2.4 Fällung	8
1.3 Datengrundlage für Bewertung	9
1.3.1 Sachbilanz	9
1.3.2 Stoffflussanalyse	10
1.3.3 Charakteristik Endprodukt	10
1.3.4 Umsetzung	13
1.3.5 Flächenbedarf auf Kläranlage	13
1.3.6 Ökonomische Grundlagen	13
1.4 Ergebnis Stuttgarter Verfahren	14
1.4.1 Technologie Bewertung	14
1.4.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren)	14
1.4.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung Stuttgarter Verfahren	21
1.4.4 Ökonomische Bewertung	24
1.4.5 Literatur	29
1.5 Anhang	30
1.5.1 Stoffflussanalyse Stuttgarter Verfahren (Prozess mit pH 3)	30
1.5.2 Stoffflussanalyse Stuttgarter Verfahren gesamte Prozesskette (Prozess mit pH 3)	32

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozessskizze Stuttgarter Verfahren (Steinmetz, 2011)	5
Abbildung 2: STAN Modell Stuttgarter Verfahren	5
Abbildung 3: STAN Modell Stuttgarter Verfahren gesamte Prozesskette	6
Abbildung 4: Phosphorrücklösung in Abhängig des pH Wertes	6
Abbildung 5: Rücklösung von Nährstoffen (links) und Schwermetallen (rechts)	7
Abbildung 6: Variation der Rücklösung von Schwermetallen und Eisen bei pH 2	7
Abbildung 7: Stuttgarter Verfahren Endprodukt luftgetrocknet (links), gereinigt (rechts unten) (Egle, 2012)	12
Abbildung 8: Pilotanlage Kläranlage Offenburg (Egle, 2012)	13
Abbildung 9: P-Stoffflussanalyse Stuttgarter V. (2 signifikante Stellen)	15
Abbildung 10: Stoffflussanalyse gesamte Prozesskette Stuttgarter Verfahren	16

Abbildung 11: Verhalten von Schwermetallen bei pH 2 (oben) und pH 3 (unten)	16
Abbildung 12: Ergebnis Güterflussanalyse Stuttgarter Verfahren.....	18
Abbildung 13: CO ₂ bzw. SO ₂ -Äquivalente [kg bzw. g/kg P _{rückg.}] Stuttgarter Verfahren	18
Abbildung 14: CO ₂ -Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken	19
Abbildung 15: P- und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (Stuttgarter Verfahren).....	22
Abbildung 16: Nährstoffbezogener Schwermetallgehalt Endprodukt vergleich Handelsdünger (SSP)	23
Abbildung 17: Up- und Downscaling Faktoren Investitionskosten Stuttgarter Verfahren (Basis 100.000 EW).....	24
Abbildung 18: Produktspezifische Kosten Stuttgarter Verfahren; Variation Anlagengröße	26
Abbildung 19: Einwohnerspezifische Kosten Stuttgarter Verfahren; Variation Anlagengröße	27
Abbildung 20: Kostenaufgliederung Stuttgarter Verfahren 100.000 EW (links) und 500.000 EW (rechts)	27
Abbildung 21: Sensitivitätsanalyse Stuttgarter Verfahren	29

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Säurebedarf in Abhängigkeit des pH-Wertes	8
Tabelle 2: Optimale Betriebsparameter Stuttgarter Verfahren.....	9
Tabelle 3: Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren	9
Tabelle 4: Transferkoeffizienten Rücklösung	10
Tabelle 5: Nährstoff-, (Schwer-)metallgehalte und org. Spurenstoffe Stuttgarter Verfahren Endprodukt (Preyl, 2013).....	11
Tabelle 6: Mikrobiologische Untersuchung MAP Stuttgarter Verfahren (Weidelehner, 2010).....	11
Tabelle 7: Löslichkeit in % bezogen auf P _{ges} (Stuttgarter Verfahren)	11
Tabelle 8: Kosten und Bedarf Anlagenbau Seaborne	13
Tabelle 9: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential Stuttgarter Verfahren®.....	14
Tabelle 10: Zusammenfassung Einsparungen Abwasserreinigung Stuttgarter V.....	15
Tabelle 11: Entfrachtungsleistung (Endprodukt:Zulauf)	17
Tabelle 12: Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren und molare Masse Fällmittel	17
Tabelle 13: Klärschlamm-, Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren	17
Tabelle 14: Indirekte SM-Emissionen Stuttgarter Verfahren.....	19
Tabelle 15: Kumulierter Energieaufwand Stuttgarter Verfahren	19
Tabelle 16: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und Ecolvent Datenbank	20
Tabelle 17: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung Stuttgarter Verfahren.....	21
Tabelle 18: Transportwege Stuttgarter Verfahren	21
Tabelle 19: CO ₂ bzw. SO ₂ -Äquivalente Prozesskette Stuttgarter Verfahren	21
Tabelle 20: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette	22
Tabelle 21: Bewertung Endprodukt Stuttgarter Verfahren	23
Tabelle 22: Jahreskosten Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW).....	24
Tabelle 23: Einsparungen und Erlöse Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW).....	25
Tabelle 24: Spezifische Kosten Stuttgarter Verfahren (100.000 EW).....	25
Tabelle 25: Jahreskosten Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW).....	25
Tabelle 26: Einsparungen und Erlöse Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW).....	25
Tabelle 27: Spezifische Kosten Stuttgarter Verfahren (100.000 EW).....	25
Tabelle 28: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße (Upscaling Faktor.....	26
Tabelle 29: Amortisationszeit in Abhängigkeit der Anlagengröße.....	28
Tabelle 30: Jahreskosten gesamte Prozesskette Stuttgarter Verfahren.....	28





Stuttgarter Verfahren

1.1 Grundlagen allgemein

Das Stuttgarter Verfahren ist ein am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart entwickeltes Verfahren zur direkten Rückgewinnung von Phosphor aus dem ausgefaulten nicht eingedickten bzw. entwässerten Faulschlamm (Weidelehner et al, 2008; Weidelehner, 2010). Das Verfahren kann grundsätzlich in die drei Hauptprozesse nasschemische Rücklösung des Phosphors, Komplexierung der Störionen und abschließende Nährstofffällung unterteilt werden (Abbildung 1). Durch Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) wird der Klärschlamm sauer aufgeschlossen und Phosphor, Stickstoff sowie auch Ca und Mg in Lösung gebracht. Unerwünschte Störionen wie z.B. Eisen und Schwermetalle werden dabei simultan rückgelöst. In der anschließenden Fest-Flüssig-Trennung werden die festen Bestandteile abgeschieden. Störionen in der flüssigen Phase werden durch Zitronensäure komplexiert. Rückgelöste Metalle bzw. Schwermetalle werden durch Zugabe geeigneter Komplexbildner daran gehindert, im Prozess der Nährstofffällung mitauszufallen. Durch Zugabe von Fällmitteln und eine pH-Wert Anhebung wird der gelöst vorliegende Phosphor als MAP gefällt und im Absetzbehälter vom Überstand abgetrennt. Abhängig von der pH-Einstellung in der Rücklösung können unterschiedliche Rückgewinnungsquoten erreicht werden. Für frühere Versuche mit eine pH-Wert von 3 beim sauren Aufschluss lag das Rückgewinnungspotential bezogen auf den Faulschlamm bei ca. 60% (Meyer et al, 2012). Das entspricht einer rund 50 %igen Rückgewinnungsquote bezogen auf den Klärgenlagenzulauf. In der aktuellsten Anlagenkonfiguration wird der nasschemische Aufschluss des Faulschlammes in der Pilotanlage derzeit mit einem pH von 4 betrieben. Die Rückgewinnungsraten, wodurch die Rückgewinnungsrate bezogen auf den Faulschlamm bei rund 45–55 % liegt. Damit liegt das Rückgewinnungspotential bezogen auf den Zulauf der Kläranlage bei rund 40–50 %.

1.1.1 Prozessskizze Stuttgarter Verfahren

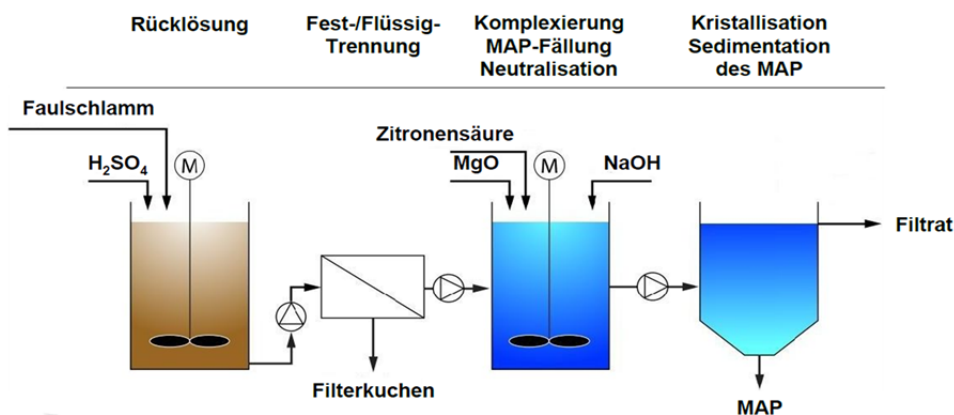


Abbildung 1: Prozessskizze Stuttgarter Verfahren (Steinmetz, 2011)

1.1.2 Prozessskizze als STAN Modell

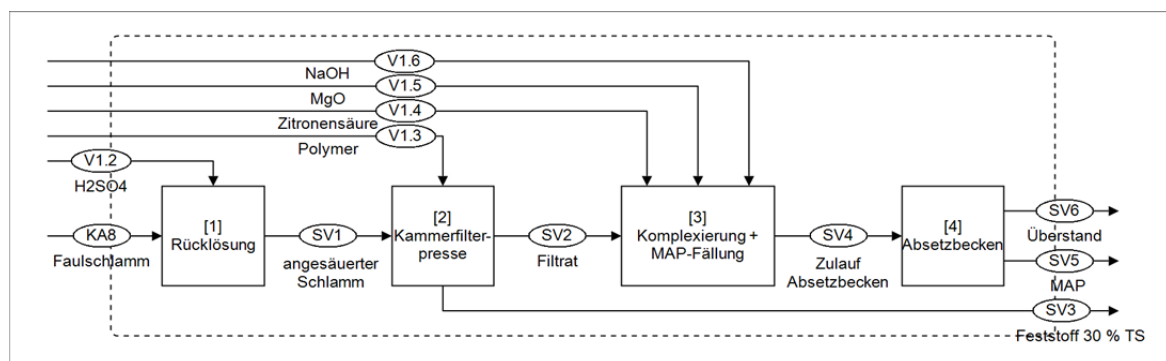


Abbildung 2: STAN Modell Stuttgarter Verfahren

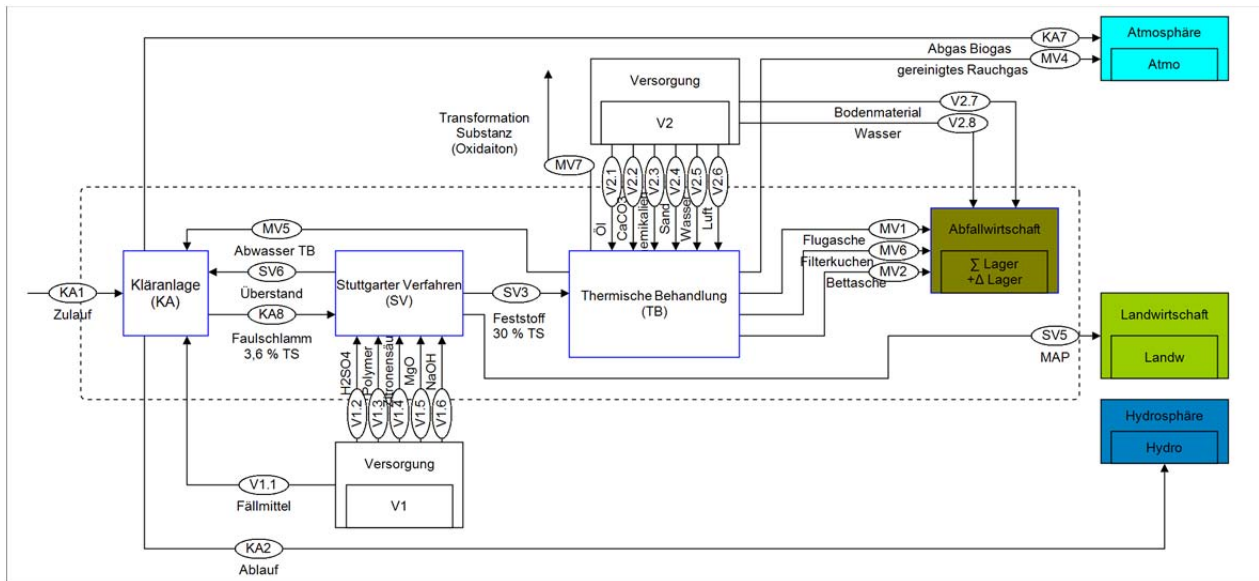


Abbildung 3: STAN Modell Stuttgarter Verfahren gesamte Prozesskette

1.1.3 Verfahrensbeschreibung

Die Entwässerung des angesäuerten Schlammes wird bei der Verfahrensbeschreibung mitberücksichtigt. Es handelt sich dabei um ein wesentliches Element für den Betrieb des Stuttgarter Verfahrens.

Rücklösung [1]

Grundsätzlich eignet sich das Stuttgarter Verfahren zur P-Rückgewinnung aus anaerob stabilisiertem Klärschlamm. Das Verhältnis von physisch-chemisch gebundenem, biologisch gebunden und in Lösung vorliegendem Phosphat (PO_4^{3-}) liegt bei ca. 85:10:5. Der im Klärschlamm gebundene Phosphor muss für die Rückgewinnung gelöst vorliegen. Erste Laborversuche wurden mit einem pH von 2 durchgeführt. Nachteilig sind bei pH 2 der überproportionale Säureaufwand, das Versagen der Flockungsmittel in diesem sauren Milieu, die schlechte Entwässerbarkeit des anfallenden Feststoffes und die teils hohen Rücklösequoten von Schwermetallen. Dies veranlasste zu einer Umstellung auf einen höheren pH Wert. Bei der derzeitigen Anlagenkonfiguration wird ein pH-Wert von 4 eingestellt. Aufgrund der stark pH abhängigen P-Rücklösung liegt die maximale Rücklösung bei nur mehr 45–55 %, während bei einem pH von 2 mehr als 90 % des Phosphors in Lösung gebracht werden kann. Allerdings steigt der Säurebedarf zur Veränderung des pH von 3 auf 2 überproportional an.

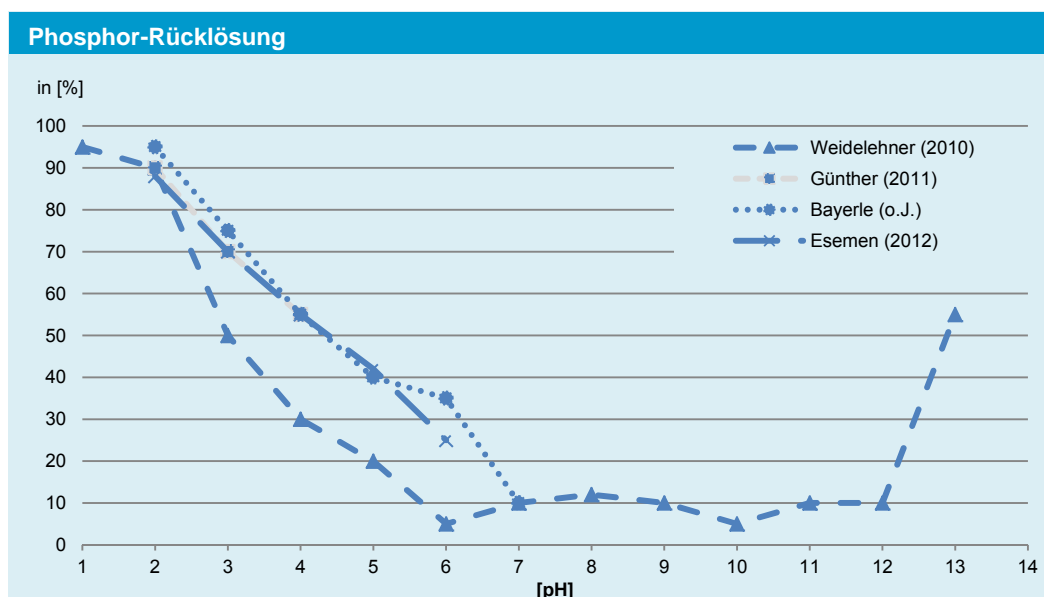


Abbildung 4: Phosphorrücklösung in Abhängig des pH Wertes

Neben den Phosphor werden gleichzeitig weitere Nährstoffe wie N, Ca und Mg sowie Störionen unterschiedlich stark rückgelöst (Esemen, 2012).

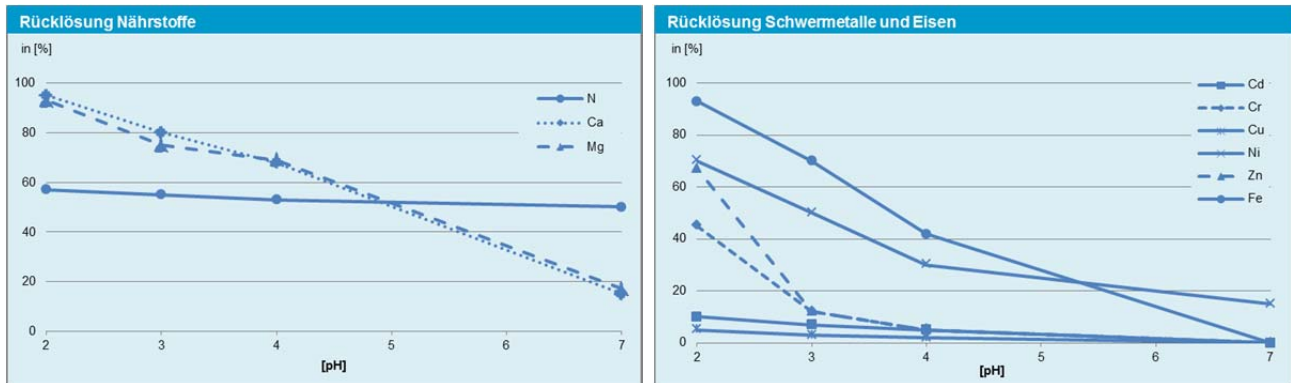


Abbildung 5: Rücklösung von Nährstoffen (links) und Schwermetallen (rechts)

Auf den Stickstoff hat die pH-Wert Veränderung keine Auswirkung während z.B. Calcium und Magnesium niedrigen pH-Werten signifikant rückgelöst werden und damit im späteren Fällungsprozess als potentielles Fällmittel gelöst vorliegen. Schwermetalle verhalten sich hinsichtlich der Rücklösung sehr unterschiedlich und können abhängig vom pH und Ausgangsschlamm stark variieren (Weidelehner, 2010; Günther, 2011; Esemen, 2012). Besonders auffällig ist der plötzliche Anstieg der Rücklösung zahlreicher Schwermetalle ab einem pH von 3. Bis dahin kann eine signifikante Rücklösung nur das Schwermetall Nickel und das Metall Eisen festgestellt werden.

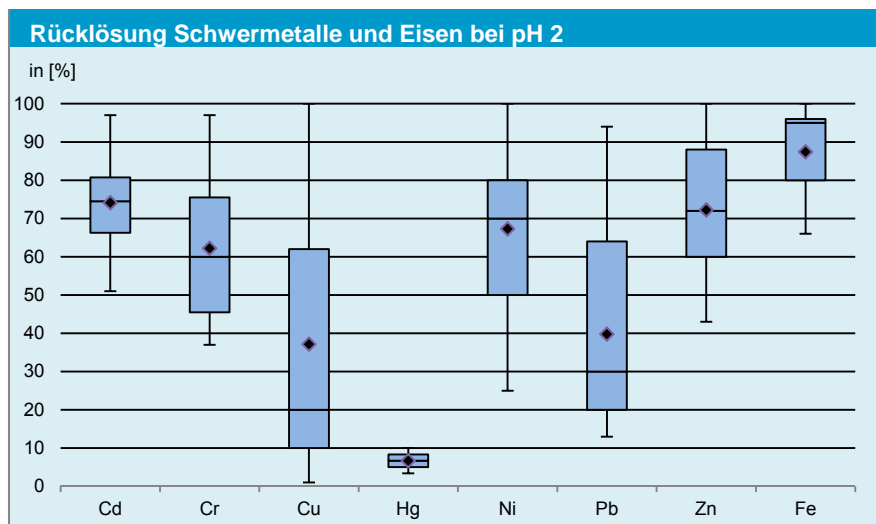


Abbildung 6: Variation der Rücklösung von Schwermetallen und Eisen bei pH 2

Fest-Flüssig-Trennung [2]

Durch die Zugabe von Polymeren werden die Feststoffe, inklusive des noch gebunden vorliegenden Phosphors zusammen mit den gebundenen Schwermetallen mittels Kammerfilterpresse abgetrennt. Der angesäuerte ausgefautete Schlamm lässt sich sehr gut entwässern. Die verbesserte Entwässerbarkeit ist auf die Säurebehandlung zurückzuführen. Der Polymerverbrauch liegt bei 2,5 - 3,5 g WS/kg TS, im Vergleich dazu „normaler“ unbehandelter Klärschlamm mit 9 - 10 g WS/kg TS im Falle von Kammerfilterpressen. Das entspricht Flockungsmiteinsparungen von bis zu 60 %.

Komplexierung [3]

Um eine gleichzeitige Ausfällung der Schwermetalle und Bildung von z.B. Eisenphosphaten in der Fällung zu vermeiden, werden die (Schwer-) Metalle mittels geeigneter Chemikalien komplexiert. Komplexbildner sind in der Lage (Schwer-)Metallionen und deren Reaktions- und Lösungseigenschaften zu verändern. In diesem Fall werden die (Schwer-)Metalle in Lösung gehalten und eine Ausfällung durch die pH-Wert Anhebung vermieden. Als Komplexbildner wird Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) eingesetzt. Der Bedarf an Zitronensäure wird auf die Metallfracht der flüssigen Phase abgestimmt und als Zitronensäurelösung (50%ig) zu dosiert. Der Zitronensäurebedarf (50%ig) liegt bei rund 11–12 L/m³ Filtrat

MAP-Fällung (4)

Zur Fällung des Phosphats als MAP wird mit Natriumhydroxid (NaOH) der pH-Wert im Rührbehälter auf 8,0 angehoben. Der Basenbedarf (21%ige Natronlauge) liegt 15–20 L/m³ Filtrat. Bei Mit MgO wird nach einer Reaktionszeit von ca. 120-180 min. rund 95 - 99 % des gelöste vorliegenden Phosphors ausgefällt. Üblicherweise verfügt MgO über schlechtes Lösungsverhalten in Wasser und ist folglich nicht für die MAP-Fällung geeignet. Die MgO-Beimengung erfolgt deshalb direkt in das saure Filtrat um eine Lösung des MgO zu gewährleisten. Rund 1–1,5 kg MgO (95%ig) werden pro m³ Filtrat benötigt. MAP setzt sich am Boden des Reaktionsbehälters ab und wird mittels einer Schlauchquetschpumpe abgezogen und anschließend luftgetrocknet.

1.2 Betriebsparameter Stuttgarter Verfahren

1.2.1 Schwefelsäure

Der von Weidelehner (2010) und Steinmetz (2012) ermittelte Säurebedarf für eine Rücklösung mit pH 2 liegt bei 0,36 kg H₂SO₄/kg TS und für pH 3 bei 0,33 kg H₂SO₄/kg TS. Um allerdings eine Vergleichbarkeit der Verfahren zu ermöglichen, wird der mittlere Säurebedarf aus einer zusammenfassenden Literaturstudie herangezogen (Tabelle 1). Der Schwefelsäurebedarf (98 %ige) wird in kg pro kg Trockensubstanz angegeben.

[kg H ₂ SO ₄ /kg TS]	MW	MIN	MAX
pH 2	0,48	0,3	0,59
pH 3	0,30	0,13	0,39
pH 4			

Tabelle 1: Säurebedarf in Abhängigkeit des pH-Wertes

Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass derzeit zur Rücklösung des Phosphors ein pH von 4 eingestellt wird (Preyl, 2013). Der Säurebedarf kann dadurch nochmals reduziert werden, wobei gleichzeitig die Rücklösung von P reduziert wird.

1.2.2 Zitronensäure

Der spezifische Zitronensäurebedarf (50 %) liegt im Mittel bei rund bei 11 - 12 L/m³ Filtrat (Weidelehner, 2010, Steinmetz, 2012, Preyl, 2013). Bei einer Dichte der Lösung von 1.250 g/L sind in der 50%igen Lösung 635 g Zitronensäure enthalten. Das entspricht rund 7 kg Zitronensäure/L Filtrat. Bezogen auf den Faulschlamm liegt Zitronensäurebedarf (100 %) bei rund 0,2 kg /kg TS.

1.2.3 Basenbedarf

Der Basenbedarf ist sehr stark von der vorangegangenen Rücklösung abhängig. Ziel ist ein pH-Wert von 8,0. Abhängig vom einzustellenden pH-Wert liegt der Bedarf an NaOH (21%ig) im Bereich von 15-20 L/m³ Filtrat. -8 - 43 g/kg TS.

1.2.4 Fällung

Im Vergleich zu den Kristallisationsverfahren ist ein deutlich weiteres molares Verhältnis von Fällmittel zu Phosphor nötig. Generell wird das Fällmittel, in diesem Fall MgO, im Verhältnis Mg:P von 1,5:1 zu dosiert. Obwohl MgO eigentlich kaum wasserlöslich ist, kann das MgO bereits im sauren Milieu zugegeben werden, wodurch Mg²⁺ freigesetzt wird. Bei der Fällung werden auch die bereits rückgelösten Erdmetalle wie Ca und Mg berücksichtigt, die im Fällprozess zur Verfügung stehen und damit den Bedarf an externen Fällmittel deutlich reduzierten. Der Wirkungsgrad der Fällung liegt bei bis zu 99 % des im Filtrat vorliegenden Phosphors. Aufgrund der zahlreichen weiteren vorliegenden Fällionen wird ein Endprodukt erzeugt, welches sich hauptsächlich aus MAP zusammensetzt, aber auch verschiedenen Calciumphosphate sowie auch Eisenphosphate enthält.

Parameter	
Schwefelsäurebedarf pH 3	0,13-0,39 kg H ₂ SO ₄ /kg TS
Aufenthaltszeit Rücklösung	60-90 min
Feststoffabtrennung	Kammerfilterpresse
Komplexbildnerbedarf	0,26-0,3 kg/kg TS
Mg:P	1,5:1
pH	8,0
Aufenthaltszeit Fällung	90-120 min

Tabelle 2: Optimale Betriebsparameter Stuttgarter Verfahren

Mögliche Betriebsprobleme

1. In früheren Versuchen bei pH-Wert 2 Rückführung signifikanter Mengen an komplexierten Schwermetallen in die Kläranlage durch den Überstand. Problem behoben durch höhere pH-Werte.
2. Aufgrund der Ansäuerung des Schlammes ist mit massiver Schaumbildungen (CO₂-Ausgasung) zu rechnen. Zudem entsteht bei der Reaktion Schwefelwasserstoff (H₂S) der zum einen stark reizwirkend ist und zum anderen ab bestimmten Konzentrationen toxisch auf den menschlichen Körper wirken kann. Der Schaumbildung muss mit einem Freivolumen entgegengewirkt werden, der Geruchsproblematik eventuell mit Filtern/Abluftanlage.
3. Durch den Einsatz von Schwefelsäure sind stark korrosive Effekte auf alle Anlagenteile in der Rücklösung und der Fest-Flüssigtrennung zu erwarten. Anlage daher säurebeständig ausgelegt.
4. Versagen der Polymere bei der Fest-Flüssig-Trennung bei sehr niedrigen pH Werten (pH 2). Mit ein Grund warum ein pH-Wert von 4 ausgewählt wurde.

1.3 Datengrundlage für Bewertung

1.3.1 Sachbilanz

Die erforderliche Schwefelsäure zur Ansäuerung auf pH 4 wird auf Basis der Literaturrecherche mit 0,35 kg/kg TS angenommen (+). Der Polymerbedarf für die FFT entspricht dem Polymerbedarf der für die Entwässerung des Referenzklärschlammes benötigt wird. Der Zitronensäurebedarf wird mit 0,25 kg/kg TS festgelegt. Für den Zitronensäurebedarf müssen höhere Unsicherheiten berücksichtigt werden (-). Der Basenbedarf wird auf Basis der Angaben von Steinmetz (2012) abgeleitet und dient als Orientierungswert der abhängig von der vorangegangenen Rücklösung stark variieren kann (-). Der Fällmittelbedarf wird aus der Stoffflussbilanz für P auf Basis des P-Input ins den Fällreaktor ermittelt. Die Zugabe erfolgt im überstöchiometrischen Mg:P-Verhältnis von rund 1,5:1 (+). Aufgrund der fehlenden Datensätze in der GEMIS-Datenbank, wird statt dem normalerweise zum Einsatz kommenden MgO, MgCl₂ als Fällmitteln angenommen. Für das Stuttgarter Verfahren liegen keine gesonderten Daten zum Energieverbrauch vor. Aufgrund der annähernd gleichen Ausrüstung an Reaktoren und Anlagenteilen wird der Energiebedarf von rund 210.000 kWh aus dem modifizierten Seaborne Verfahren abgeleitet (-).

Input [kg/kg TS]	Stuttgarter V.
Prozess Rücklösung	
H ₂ SO ₄ (96 %)	0,35
Polymer (50 % WS)	Siehe Referenzanlage
Prozess Fällung	
Zitronensäure	0,25
NaOH	0,15
MgCl ₂ *	0,08

*MgCl₂ statt MgO da in der GEMIS-Datenbank kein MgO vorliegt

Tabelle 3: Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren

1.3.2 Stoffflussanalyse

Transferkoeffizienten (TK) Rücklösung und TK Fest-Flüssigtrennung

Hinsichtlich der theoretisch möglichen Rücklösung und dem tatsächlichen Transfer in das Filtrat sind teils deutliche Unterschiede von bis zu 10 % Punkten zu erwarten. Zum Beispiel liegt die theoretisch mögliche Rücklösung von P bei 90 %, der tatsächliche Transfer in das Filtrat bei rund 80 % (+). Die Rücklösung der Schwermetalle kann speziell bei einem pH von 2 teilweise sehr stark variieren (siehe Cu, Pb, Ni) weshalb eine höhere Unsicherheit angenommen werden muss (-). Bei pH 3 sind nur geringe Rücklösungen zu erwarten, weshalb eine geringe Unsicherheit der Daten berücksichtigt wird (+). Der angenommene Transfer von P von 60 % bei pH 3 ist nach derzeitigen Erkenntnissen das Maximum. In vielen Fällen liegt der Transfer jedoch darunter und damit auch die rückgewinnbare P-Fracht. Mit der aktuellen Anlagenkonfiguration ist von noch geringeren Schwermetalltransfers in das Filtrat auszugehen.

	pH 3		pH 2	
	Filtrat [SV2]	Feststoff [SV3]	Filtrat [SV2]	Feststoff [SV3]
P	60	40	80	20
As	5	95	50	50
Cd	1	99	75	25
Cr	3	97	60	40
Cu	1	99	20	80
Hg	1	99	7	93
Ni	24	76	70	30
Pb	4	96	30	70
Zn	2	98	72	28
AOX	1	99	1	99
PAK	1	99	1	99
PCDD/F	1	99	1	99

Tabelle 4: Transferkoeffizienten Rücklösung

TK Fällung

Hinsichtlich des Verhaltens von komplexierten Schwermetallen während der Fällung liegen keine Daten vor. Die Transferkoeffizienten aus der Fällung basieren daher auf den angenommenen Transferkoeffizienten der Rücklösung und Fest-Flüssigtrennung sowie den Schwermetallgehalten im MAP Endprodukt (siehe Literatur). Folglich müssen erhöhte Unsicherheit der Schwermetall-Transferkoeffizienten im Fällreaktor angenommen werden. Aufgrund der hohen Unsicherheiten kann der Verbleib der Schwermetalle nicht eindeutig geklärt werden.

1.3.3 Charakteristik Endprodukt

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

Bei der Fällung mit Magnesiumoxid fällt hauptsächlich ein Magnesiumammoniumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aber auch Calcium- und Eisenphosphate mit einem P-Gehalten von rund $11,3 \pm 0,5\%$ (+) an. Die P, N und Mg Gehalte liegen etwas unter dem Niveau eines reinen MAP (+). Unabhängige Laborversuche bestätigen, dass die Schwermetallgehalte sowohl deutlich unter den rechtlich vorgegebenen Grenzwerten als auch deutlich unter den Schwermetallgehalten vergleichbarer Mineraldünger liegen (+). Hinsichtlich der Schwermetallgehalte im Endprodukt sind hohe Schwankungen zu erwarten. Dieser Schluss ergibt sich aus der Durchsicht von zwei Literaturquellen, die teils stark voneinander abweichende SM-Gehalte aufgrund unterschiedlicher Klärschlamme angeben (Weidelehner, 2010 und Preyl, 2013). Auffällig sind die hohen Eisen und Aluminiumgehalte, die trotz angestrebter Komplexbildung im Endprodukt nachweisbar sind (Tabelle 5). Zudem könne im Endprodukt geringe Gehalte an organischen Verunreinigungen wie z.B. für PAK, LAS, NPE oder PCB nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchung an zwei Endprodukten weisen eine Belastung koloniebildender Einheit auf. Diese Gesamtkeimzahlen sind vergleichbar mit jenen eines Kompostes und ist als nicht gesundheitsgefährdend einzustufen (+).

	Nährstoffe [g/kg TS]	Schwermetalle [mg/kg TS]	Org. Verunreinigungen [mg/kg TS]
P	10,8-11,8	As 1,4-3,5	AOX -
N	42	Cd <0,1	PAK 0,06
Mg	78	Cr 5-18	PCDD/F -
Ca	3,5	Cu 10-110	LAS 0,7
K		Hg <0,05	NPE 1-2,1
	Metalle [mg/kg TS]	Ni 6-85	Σ 6 DIN PCB <0,001
Al	4.000	Pb 7,5-31	
Fe	252.500	Zn 210-360	

Tabelle 5: Nährstoff-, (Schwer)-metallgehalte und org. Spurenstoffe Stuttgarter Verfahren Endprodukt (Preyl, 2013)

Parameter	Gehalte
Koloniebildende Einheiten (KBE) 30°C Probe 1	3.600/1ml
Koloniebildende Einheiten (KBE) 30°C Probe 2	69.000/1ml
Schimmelpilze	5.500/g
Escherichia coli	-
Clostridium perfringens	-
Enterokokken	-
Pseudomonas aeruginosa	-
Koloniebildende Einheiten (KBE) 30°C Probe 1	3.600/1ml

Tabelle 6: Mikrobiologische Untersuchung MAP Stuttgarter Verfahren (Weidelehner, 2010)

1.3.3.2 P-Löslichkeit und Pflanzenaufnahme

Unabhängige Laboruntersuchungen zeigen eine schlechte Wasserlöslichkeit und eine mäßige Zitronenlöslichkeit (43 - 60 %) (Römer, 2013). Die Löslichkeit mit Ameisen- und Mineralsäure sowie Ammoncitrat liegen im Bereich von 50 - 70 % (+) (Tabelle 7). Zudem liegen detaillierte Ergebnisse aus Gefäß- und Feldversuchen vor. Feldversuche zeigen, dass der CAL-P Gehalt* im Boden infolge der Aufbringung von MAP aus dem Stuttgarter Verfahren signifikant gesteigert werden kann und auf dem Niveau eines handelsüblichen Triplesuperphosphat (TSP) Dünger liegt. Bei den Korn- und Stroherträgen kann keine signifikante Erhöhung nachgewiesen werden. Die P-Aufnahme der mit MAP gedüngten Pflanzen ist im Vergleich zu handelsüblichen TSP-Düngern höher. Bei den Gefäßversuchen kann der CAL-P Gehalt mithilfe des MAP Düngers im Vergleich zur Kontrolle signifikant gesteigert werden und liegt auch in diesem Fall im Bereich handelsüblicher Triplesuperphosphate. Die Sprosserträge konnten mit MAP im Gegensatz zu den Feldversuchen gesteigert werden. Die Düngereffizienz liegt teilweise über jenen der Triplesuperphosphate (+) (Weidelehner, 2010)

*P-Gehalt nach Calcium-Acetat-Lactat Lösung – Aussage über die Pflanzenverfügbarkeit

Extraktionsmittel	Löslichkeit [%]
Wasser	<1
Zitronensäure	43-60
Ameisensäure	70
Mineralsäure	75
Ammoncitrat	50

Tabelle 7: Löslichkeit in % bezogen auf P_{ges} (Stuttgarter Verfahren)

1.3.3.3 Eignung als Sekundärdünger

Das MAP Endprodukt des Stuttgarter Verfahrens entspricht den Anforderungen der Düngemittelverordnung. Es fällt ein pulverförmiges Endprodukt an (Abbildung 7). Das Endprodukt staubt im getrockneten Zustand und kann in dieser Form nicht direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Das Endprodukt ist gut zu Handeln und mit geeigneten Verpackungsmöglichkeiten ist eine gute Lagerbarkeit gegeben (+). Um eine Ausbringung in der Landwirtschaft zu ermöglichen, muss das Endprodukt noch weiter aufbereitet (z.B. Pelletiert) werden.



Abbildung 7: Stuttgarter Verfahren Endprodukt luftgetrocknet (links), gereinigt (rechts unten) (Egle, 2012)

1.3.3.4 Einfluss auf Abwasserreinigung und Schammlinie sowie berücksichtigende Abfallstoffe

- Die Rückbelastung von P im Schlammwasser aus der Entwässerung entfällt. Es sind positive Auswirkungen auf den Fällmittelbedarf bzw. den Energiebedarf für die Entfernung der Stickstoffverbindungen zu erwarten.
- Eisen und Calcium werden bei einem pH von 3 zu rund 70 % rückgelöst. In erster Linie das Eisen wird bei der Fällung komplexiert und gelangt über die Rückführung des Überstandes in die Kläranlage. Dort entfaltet das Eisen nach dem biologischen Abbau des Komplexbildners seine Funktion als Fällmittel. Somit kann der Komplexierungsprozess als eine Art von „Fällmittelrecycling“ betrachtet werden.
- Die nasschemische Extraktion des Faulschlammes hat eine Reduktion des Trockensubstanzgehaltes zur Folge. Der TS-Anteil kann um bis zu 7 % abnehmen. Gleichzeitig lässt sich der angesäuerte Schlamm bei deutlich reduziertem Flockungsmittelbedarf besser entwässern.
- Der Überstand muss einer Abwasserreinigung zugeführt werden und führt zu einer merklichen Erhöhung der Schwermetallfracht im Zulauf. Unter der Annahme eines konstanten Transfers der Schwermetalle in den Klärschlamm (bestätigt durch Daten aus der Literatur) findet eine stetige Anreicherung der Schwermetalle in der Kläranlage und dem Rückgewinnungsverfahren statt. Es gilt zu klären, wie sich die erhöhten Schwermetallfrachten in der Kläranlagen auswirken, wie die Abfallströme umgegangen werden soll und ob dadurch negative Einflüsse auf das Endprodukt zu erwarten sind.
- Problematisch kann die Rückführung des Überstandes mit den gelösten Schwermetallen sein. Speziell bei pH 2 werden Schwermetalle unterschiedlich stark rückgelöst, anschließend komplexiert und am Ende des Rückgewinnungsprozesses zurück in die Kläranlage geleitet. Damit ist eine Erhöhung der Schwermetallfrachten im Klärschlamm, Ablauf der Kläranlage und/oder eventuell im Endprodukt zu erwarten. Durch den aktuell veränderten pH von 4 statt 2 werden Schwermetalle kaum bis gar nicht rückgelöst, verbleiben im Filterkuchen der Fest-Flüssig-Trennung, wodurch die SM-Problematik gelöst ist.

Zu berücksichtigende Abfallstoffe

Aus der Fest-Flüssig-Trennung im Anschluss an die nasschemische Schlammbehandlung fallen Feststoffe mit stark saurem pH-Wert an. Aufgrund des Schwefelsäureeinsatzes ist eine deutliche Erhöhung der Schwefelfracht bzw. des Schwefelgehaltes in den festen Rückständen der Entwässerung zu erwarten. Aufgrund seiner Eigenschaften, primär aufgrund des pH-Wertes und des Geruches ist eine direkte oder



indirekte landwirtschaftliche Verwertung definitiv ausgeschlossen. Bei der Verbrennung ist Schwefel aufgrund seiner korrosiven Wirkung problematisch. Wie im Falle einer großtechnischen Umsetzung mit den großen Frachten an saurem Schlamm weiter verfahren wird ist derzeit nicht bekannt.

1.3.4 Umsetzung

Das Stuttgarter Verfahren wurde im Nov. 2011 auf der Kläranlage in Offenburg (200.000 EW) als Pilotanlage zur Behandlung einer Faulschlammfracht von umgerechnet 5.000 – 10.000 EW in Betrieb genommen. Das entspricht einem Anteil des Schlammmanfalles von 5 - 10 %. Aus dem Betrieb sollen die Erfahrungen und Optimierungsmöglichkeiten für eine großtechnische Umsetzung einfließen.



Abbildung 8: Pilotanlage Kläranlage Offenburg (Egle, 2012)

1.3.5 Flächenbedarf auf Kläranlage

Der Flächenbedarf für eine großtechnische Umsetzung ist derzeit noch schwer abzuschätzen. Aufgrund der benötigten Behälter und Reaktoren kann ein Flächenbedarf von rund 1.600 m², ähnlich der Seaborne-Anlage angenommen werden (-).

1.3.6 Ökonomische Grundlagen

Die Investitionskosten dieser Anlage für Reaktoren und Kammerfilterpresse belaufen sich, exkl. der wissenschaftlichen Begleitung auf rund 650.000 – 750.000 €. Eine detaillierte Aufgliederung auf die einzelnen Prozesse und Anlagenteile ist nicht möglich.

Stufe	Aggregate [€/Stk.]	Stuttgarter V.
Prozessbehälter	20.000	12
Chemikalienbehälter	15.000	4
Pumpen	3.000	12
Beschickungspumpen	6.000	3
Dosierstation	1.500	4

Tabelle 8: Kosten und Bedarf Anlagenbau Seaborne

Bei der ökonomischen Bewertung werden daher die bekannten Kosten für die Behälter, Pumpen usw. aus dem Seaborne Verfahren herangezogen. Durch Annahme eben dieser Daten ist eine vergleichende

Bewertung der beiden Verfahren realisierbar. Weidelehner (2010) errechnete in seiner Dissertation alleinig für den Betriebsmittelaufwand produktspezifische Kosten von rund 49,5 €/kg P rückgewonnen.

1.4 Ergebnis Stuttgarter Verfahren

Die Bewertung des Stuttgarter Verfahrens erfolgt auf Basis der Prozesskonfiguration mit einem nasschemischen Aufschluss bei pH 3.

1.4.1 Technologie Bewertung

Das Stuttgarter Verfahren lässt sich direkt im Anschluss an die anaerobe Schlammstabilisierung im nicht entwässerten Faulschlamm implementieren. Aufgrund der zahlreichen erforderlichen Prozessschritte und notwendigen komplexen Überwachung der Betriebsparameter wird diese Technologie als eher komplex eingestuft. Dieser technologische Ansatz wurde bisher auf einer Pilotanlage umgesetzt.

Stuttgarter Verfahren	
Entwicklungsstand	Pilotanlage
Komplexität Technologie	Saure nasschemische P-Rücklösung, Fest-Flüssigtrennung, Komplexierung, Fällung (MAP)
Implementierung	Schlammlinie, Faulschlamm
Wartungsaufwand	mäßig
Veränderung Schlammbehandlung	mäßig
Effektivität des Verfahrens	Max. 60 %, aktuelle Anlagenkonfiguration deutlich geringer (40-50 %)
Potential bezogen auf KA-Zulauf	50 %
Qualitativer Ressourcenaufwand	H ₂ SO ₄ , Zitronensäure, NaOH, MgO, Energie (elektrisch)
Abfallstoffe	Angesäuerter Schlamm, Schwermetallhaltiger Überstand
Effekte auf Abwasserreinigung	Zusätzliche Schwermetallbelastung aus Überstand, Fällmittelrecycling

Tabelle 9: Komplexität, Umsetzung und Rückgewinnungspotential Stuttgarter Verfahren®

Basierend auf dem Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess können erst Auswirkungen, Einsparungen und Erlöse abgeleitet werden.

1.4.2 Ökologische Bewertung (Systemgrenze Verfahren)

1.4.2.1 Stoffflussanalyse P

Die potentielle P-Fracht zur Rückgewinnung im Faulschlamm liegt bei rund 60.000 kg P/a. Unter der Annahme eines Wirkungsgrades bei der Rücklösung und Fest-Flüssigtrennung von 60 % und einer Fällung von 99 % des gelösten Phosphors können jährlich 34.400 kg P rückgewonnen werden, womit jährlich 303.700 kg MAP anfallen (P-Gehalt im MAP = 11,3 %). Damit liegt das Rückgewinnungspotential bezogen auf den Kläranlagenzulauf im Optimalfall bei rund 50 %. Tatsächlich kann das Rückgewinnungspotential ein wenig darunter, bei 40 - 45 % liegen (Preyl, 2013). Der Reaktorablauf mit einer P-Fracht von 1.800 kg P gelang zurück in den Kläranlagenzulauf. Der N-Gehalt im Endprodukt beträgt ~4 % und entspricht einer jährlichen Fracht von 12.700 kg N die aus dem Schlammwasser entfernt werden.

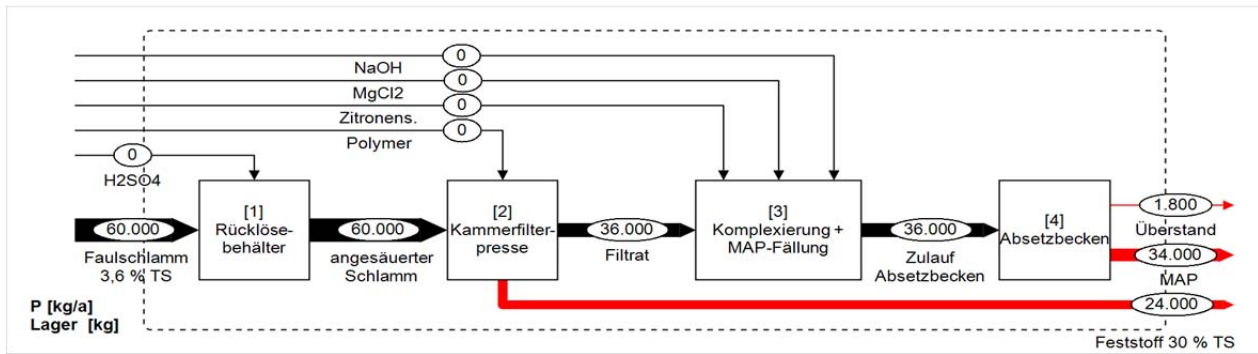


Abbildung 9: P-Stoffflussanalyse Stuttgarter V. (2 signifikante Stellen)

Einsparung P- und N-Rückbelastung sowie Schlammreduktion

Im Vergleich zur Referenzkläranlage mit einer P-Rückbelastung im Schlammwasser von rund 6.320 kg/ kann diese durch den direkten Ansatz des Stuttgarter Verfahrens am nicht entwässerten Faulschlamm und der nahezu vollständigen Rückgewinnung aus dem Filtrat um 1.300 kg P reduziert werden. Zusätzlich wird die Stickstoffrückbelastung um 12.700 reduziert. Infolge der verringerten P-Rückbelastung wird der Schlammanfall um 0,6 % und damit auch die Entsorgungskosten reduziert.

Schlammreduktion aus Rücklösung Trockensubstanz

Aufgrund der sauren Behandlung des Schlammes wird rund 7 % der Trockensubstanz des Klärschlammes zersetzt. Im Falle des Referenzklärschlammes verringert sich die zu entsorgende TS Fracht um rund 104 t.

Fällmittel + und Flockungsmiteleinparungen

Unter der Annahme einer Fe-Konzentration von 12 – 17 g/kg TS liegt im Referenzklärschlamm im Mittel eine Eisenfracht von rund 21.500 kg vor. Eisen wird beim sauren Aufschluss (pH 3) zu rund 70 % rückgelöst. Das entspricht einer Fracht von 15.000 kg, die zum Großteil komplexiert wird und mit dem Überstand zurück in den Zulauf der Kläranlage geleitet wird. Das entspricht rund 13 % des notwendigen jährlichen Eisenbedarfs, die damit als Gutschrift berücksichtigt werden.

Infolge der Ansäuerung auf pH 3 verbessert sich die Entwässerbarkeit des Klärschlammes signifikant. Untersuchungen zeigen, dass die benötigten Flockungsmittel um bis zu 30 % reduziert werden können. Im Falle des Referenzschlammes entspricht dies rund 19.500 €/a.

	Reduktion [kg/a]	[€/kg Nährstoff] bzw. [€/t KS TS]	Einsparung [€/a]
Phosphor (P)	1.300	-	16.800
Stickstoff (N)	12.700	0,75	3.890
Schlammanfall aus P-Rückb.	8.900	290	2.600
Schlammanfall aus Ansäuern	104.000	290	30.300
Fällmitteleinsparung	15.000		14.000
Konditionierungsmittel			19.500
Gesamt			50.530

Tabelle 10: Zusammenfassung Einsparungen Abwasserreinigung Stuttgarter V.

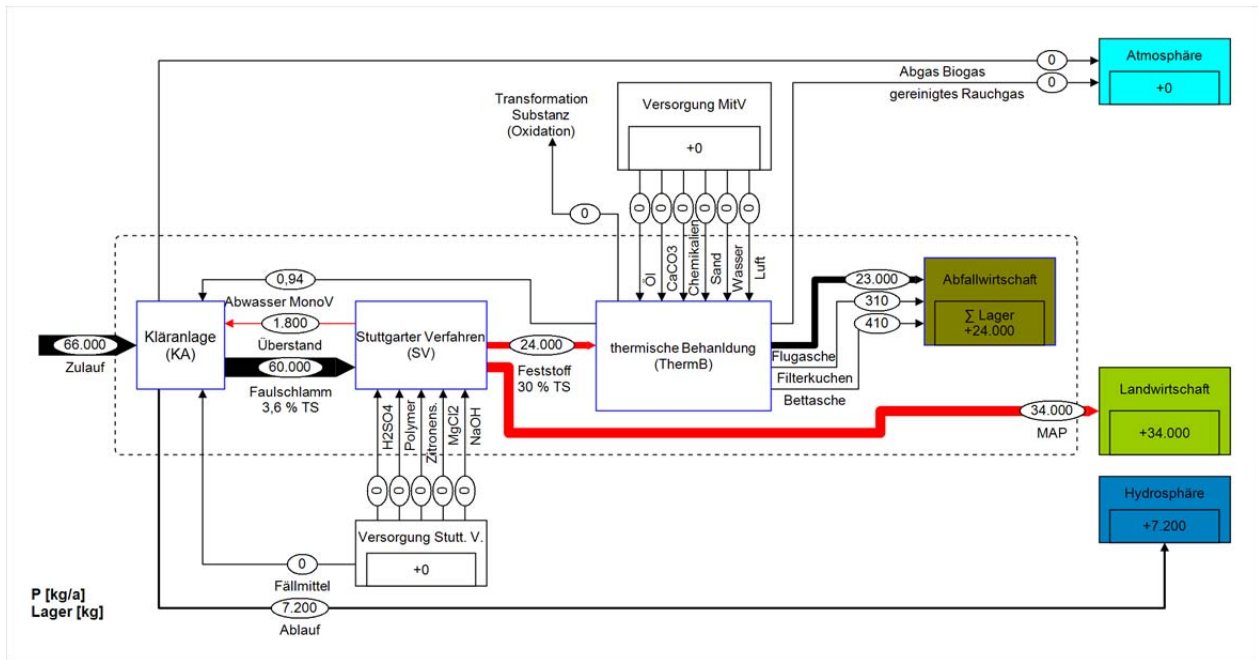


Abbildung 10: Stoffflussanalyse gesamte Prozesskette Stuttgarter Verfahren

1.4.2.2 Stoffflussanalyse SM und Entfrachtungsleistung

Auf Basis der Erkenntnisse des Schwermetallverhaltens während der nasschemischen P-Rücklösung und den bekannten Schwermetallgehalten im Endprodukt können relativ aussagekräftige Stoffflussanalysen erstellt werden. Augenscheinlich weichen die Ergebnisse der SFA des Stuttgarter Verfahren bei einer Rücklösung mit pH von 2 deutlich von den Ergebnisse der SFA mit einer Rücklösung von pH 3 ab. Zu den organischen Spurenstoffen liegen Daten zu den Gehalten im Endprodukt für B(a)P, NPE, LAS und Phthalat vor. Exemplarisch wird für Cd die Stoffflussanalyse bei unterschiedlichen pH Werten betrachtet.

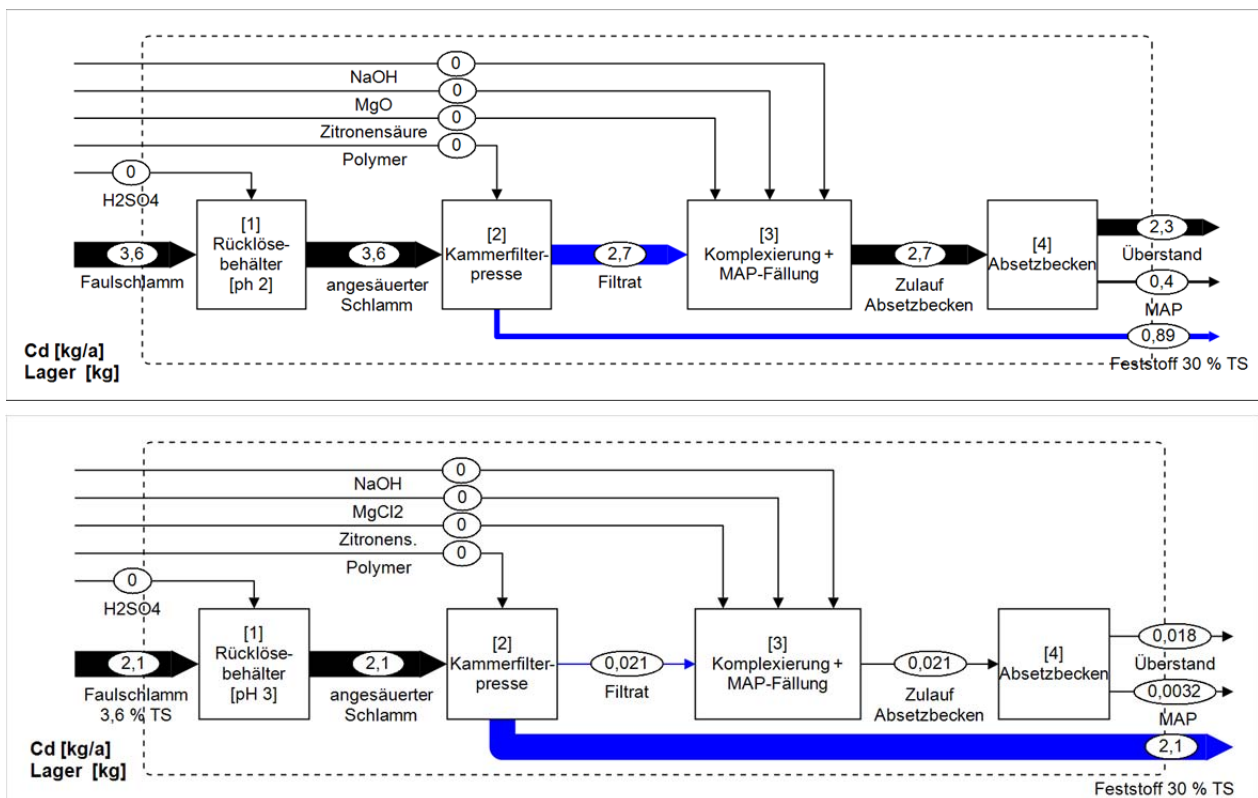


Abbildung 11: Verhalten von Schwermetallen bei pH 2 (oben) und pH 3 (unten)



Abbildung 11 verdeutlicht, dass eine Anreicherung unter Annahme der Rückführung des Überstand in die Kläranlage und gleichbleibender SM-Entfernung anzunehmen ist. In wie weit eine Anreicherung zu beobachten ist, ist noch Gegenstand von Untersuchungen

Die Entfrachtungsleistung des Stuttgarter Verfahrens bezogen auf den Faulschlamm liegt für alle Schwermetalle im Bereich > 99 %. Die Betrachtung der tatsächlichen Entfrachtungsleistung in Relation zum rückgewonnen Phosphor liegt für die Schwermetalle ebenfalls in diesem Bereich. Organische Spurenstoffe sind im Endprodukt zwar nachweisbar, aber die Konzentrationen sind so gering, dass für alle in Tabelle 11 dargestellten Spurenstoffe eine 99,99 %ige Entfrachtung möglich ist.

Parameter	Faulschlamm KA [kg/a]	Endprodukt [kg/a]	Rückgewinnung bzw. Entfrachtung [%]	Tatsächliche Entfrachtung [% rel. zu P]
P	65.700	34.400	57	
As	8,3	0,05	99	99
Cd	2,1	0,0	99,9	99,9
Cr	77,1	0,4	99	99
Cu	460	2,2	99	99
Hg	1,4	0,0	99,9	99,9
Ni	70,0	0,8	99	98
Pb	99	0,4	99,9	99
Zn	1680	4,0	99,9	99,9
AOX	-	-		-
NPE	65,7	0,0003	99,99	99,99
LAS	10.950	0,0002	99,99	99,9
B(a)P	2,2	<0,0001	99,99	99,9

Tabelle 11: Entfrachtungsleistung (Endprodukt:Zulauf)

1.4.2.3 Ergebnisse Güterflussanalyse

Magnesium, als limitierendes Element für die Fällung von MAP wird auf der Pilotanlage in Offenburg als MgO, für die vergleichende Bewertung aber als $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im P:Mg Verhältnis von ca. 1:1,2 zu dosiert. Zur Entfernung der jährlich P-Fracht im Filtrat von ~36.200 kg der Referenzkläranlage müssen 129.000 kg reines MgCl_2 zu dosiert werden.. Im Falle der Referenzkläranlage werden 2.800 kg reines NaOH eingesetzt. Jährlich fallen rund 303.700 kg MAP an. Aufgrund der Rücklösung organischer Bestandteile infolge des Säureaufschlusses kann der Feststoffanteil um rund 7 % reduziert werden. Dementsprechend wird die zu entsorgende TS Fracht von 1.492 auf 1.390 t/a bzw. bei einem Entwässerungsgrad von 30 % von 4.975 auf 4.625 t FS reduziert.

Fällmittelbedarf [kg/a]		Molare Masse [u]		<u>Magnesiumchloridhexahydrat:</u> $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Wasseranteil: 43 % Molare Masse: 203,3 <u>Magnesiumchlorid:</u> MgCl_2 Wasseranteil: 0 % Molare Masse: 95,2
Input P	36.200	P	30,97	
Mg Bedarf	33.200	Mg	24,30	
MgCl_2 [100 %]	129.000	Cl	35,45	
		H	1,01	
		O	15,99	

Tabelle 12: Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren und molare Masse Fällmittel

	Gesamt [t/a]	Klärschlammsspezifisch [kg/kg TS]	Produktspezifisch [kg P _{rückg.}]	Einwohnerspezifisch [EW*a]
H_2SO_4	522,2	0,35	15,2	5,2
Zitronensäure	301,1	0,20	8,6	3,0
MgCl_2	129,0	0,09	3,8	1,3
NaOH	230	0,15	6,7	2,3
kWh	212.800	0,14	6,2	2,1
MAP	303.700	0,2	8,8	3,0

Tabelle 13: Klärschlamm-, Produkt- und einwohnerspezifischer Ressourcenbedarf Stuttgarter Verfahren

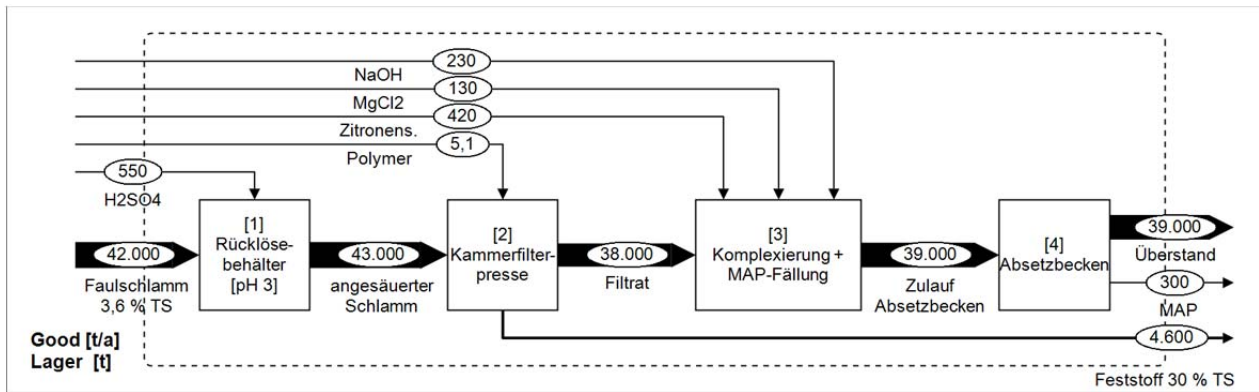


Abbildung 12: Ergebnis Güterflussanalyse Stuttgarter Verfahren

1.4.2.4 Ergebnis indirekte gasförmige Emissionen

Der jährliche Ausstoß an CO₂-Äquivalenten bzw. SO₂-Äquivalenten beträgt 974.630 kg bzw. 4.200 kg. Die Emissionen bezogen auf 1 kg P_{rückg.} sind aus Abbildung 13 zu entnehmen. Aus dem Prozess sind keine direkten gasförmigen Emissionen zu berücksichtigen. Dominierende Emissionsquelle ist die Zitronensäure. Aus dem Einsatz der Schwefelsäure ergibt sich eine Einsparung der CO₂-Emissionen, die in der Gesamtberechnung berücksichtigt wird.

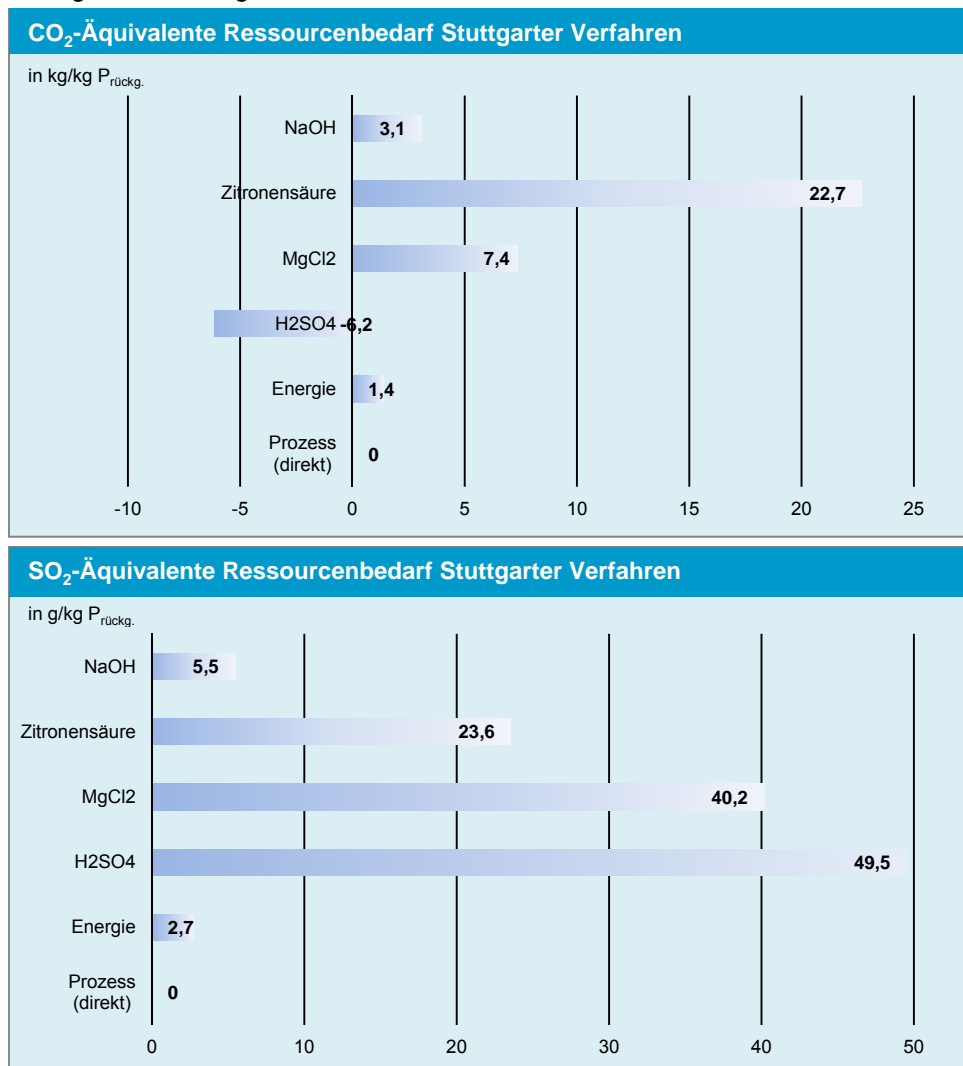


Abbildung 13: CO₂ bzw. SO₂-Äquivalente [kg bzw. g/kg P_{rückg.}] Stuttgarter Verfahren

Allerdings weisen andere Datenbanken wie z.B. von Ecolnvent 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 14 wie deutlich die Unterschiede z.B. für die CO₂-Emissionen ausfallen können. zeigt zusammenfassen die Ergebnisse der Gegenüberstellung für die ökologischen Bewertungsparameter CO₂- und SO₂- Emissionen sowie den kumulierten Energieaufwand.

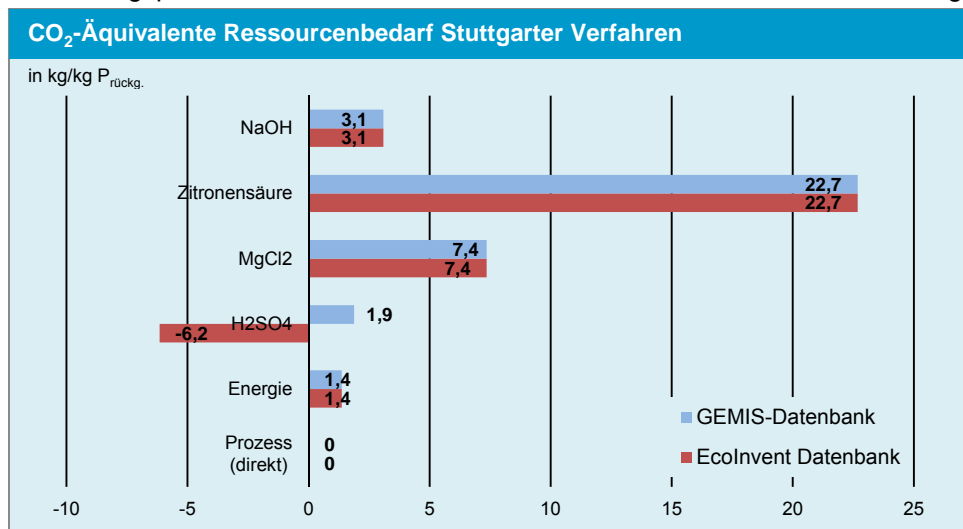


Abbildung 14: CO₂- Äquivalente unter Berücksichtigung verschiedener LCA Datenbanken

1.4.2.5 Indirekte Schwermetallemissionen Stuttgarter Verfahren

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	-2,6	0,017
Cd	1,0	0,042
Cr	2,5	0,041
Cu	-	-
Hg	-	0,021
Ni	1,2	-
Pb	4,4	0,2713
Zn	-	-
AOX	-	-
PAK	0,00007	-
PCDD/F	0,000001	-

Tabelle 14: Indirekte SM-Emissionen Stuttgarter Verfahren

1.4.2.6 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	8.883.100	88,3	258,4
Elektrische Energie	407.000	4,1	11,9
Gesamt	10.405.000	104,1	302,7

Tabelle 15: Kumulierter Energieaufwand Stuttgarter Verfahren

Gegenüberstellung der Ergebnisse unter Berücksichtigung unterschiedlicher Datengrundlagen (GEMIS und EcoInvent) zur ökologischen Bewertung.

CO ₂	[kg]	[kg/EW*a]	[kg/kg P _{rückg.}]
GEMIS	1.081.000	108,1	31,5
EcoInvent	1.250.800	125,8	36,4

SO ₂	[kg]	[kg/EW*a]	[kg/kg P _{rückg.}]
GEMIS	4.200	0,042	121,4
EcolInvent	10.800	0,108	313,0
KEA	[kWh]	[kWh/EW*a]	[kWh/kg P _{rückg.}]
GEMIS	9.290.700	92,9	270,3
EcolInvent	10.230.200	102,3	297,6

Tabelle 16: Gegenüberstellung der ökologischen Bewertungskriterien nach GEMIS und EcolInvent Datenbank

1.4.3 Ganzheitliche ökologische Bewertung Stuttgarter Verfahren

Die Implementierung des Stuttgarter Verfahrensdirekt im Anschluss an die Faulung hat zum einen Einfluss auf den Abwasserreinigungsprozess und zum anderen auf nachfolgende Prozesse wie z.B. den Transport oder die thermische Behandlung der anfallenden Reststoffe, die im Rahmen der ganzheitlichen Bewertung berücksichtigt werden. Folgende Faktoren und deren Einfluss auf weitere Prozesse werden berücksichtigt:

Faktor	Einfluss auf
Verringerter Fällmittelbedarf (-13%)	geringere indirekten Emissionen aus Fällmittel, Kosten Abwasserreinigung
Verringerte P und N Rückbelastung	Fällmittelbedarf, Kosten Abwasserreinigung, Schlammanfall, Transport Klärschlamm,
Verringerter Schlammanfall (-7%)	Energieausbeute Verbrennung, Ascheanfall, Transportkosten, Entsorgungskosten Ressourcenaufwand Verbrennung
Verringerter Polymereinsatz (-30 %)	Indirekte Emissionen, Kosten
Ressourcenaufwand Stuttgarter Verfahren	Indirekte Emissionen, Kosten
MAP-Produktion	Kosten (Erlöse)

Tabelle 17: Einflussfaktoren ganzheitliche Bewertung Stuttgarter Verfahren

Berücksichtigung Transport

Infolge des verringerten Klärschlammmanfalles (-7 %) verringert sich die Klärschlammfracht zur Verbrennung. Da es sich bei der verringerten Fracht überwiegend um den organischen Anteil des Klärschlammes handelt, bleibt die zu entsorgende Flug- und Bettasche fracht annähernd gleich.

Transportwege	[t/a]	[tkm]	[€EW*a]
Klärschlamm thermische Behandlung	4.630	647.700	0,91
Flug- und Bettasche - Reststoffdeponie	716	71.600	0,10
Filterkuchen - Untertagedeponie	32	32.000	0,04
Gesamt Transport		751.400	1,06

Tabelle 18: Transportwege Stuttgarter Verfahren

1.4.3.1 Ergebnis Gasemissionen

Im Vergleich zur Referenzsituation ist eine deutliche Erhöhung der treibhausrelevante Gase (+250 %), sowie der Gase mit Versauerungspotential (+254 %) zu beobachten (Tabelle 19). Der dominante Anteil ist auf den Zitronensäurebedarf zurückzuführen.

CO ₂ -Äquivalente	[kg]	[CO ₂ -Äquiv./EW*a]
Stuttgarter Verfahren	1.182.000	11,8
Referenz	368.600	3,7
Δ	+221 %	
SO ₂ -Äquivalente	[kg]	[SO ₂ -Äquiv./EW*a]
Stuttgarter Verfahren	4.345	0,043
Referenz	1.260	0,013
Δ	+245 %	

Tabelle 19: CO₂ bzw. SO₂-Äquivalente Prozesskette Stuttgarter Verfahren

1.4.3.2 Ergebnis kumulierter Energieaufwand

KEA	Rohstoffe	Energie	[kWh/EW*a]
Kläranlage	654.600	1.006.000	16,6
Stuttgarter Verfahren	8.883.100	407.600	92,9
Monoverbrennung	135.500	880.400	10,8
Deponie	13.100*		0,1
Transport	124.400**		1,2
Gesamt	12.108.000		121,1
Substitution Strom	-448.111		-4,8

Substitution Wärme	-1.224.800	-12,2
Substitution P+N-Dünger	-363.000	-3,6
Gesamt	10.072.800	100,7
Referenz	1.131.700	11,32
Δ	+790%	

*KEA auf kg Reststoff bezogen; **KEA auf 1 tkm Transport bezogen. Unterteilung nach Rohstoff und Energie nicht möglich

Tabelle 20: Kumulierter Energieaufwand gesamte Prozesskette

1.4.3.3 Ergebnis Schwermetallemissionen

Auf Basis der Stoffflussanalysen können die Pfade von P und den ausgewählten Schwermetallen zu den Zielprozessen nachvollzogen werden (Abbildung 15). 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.

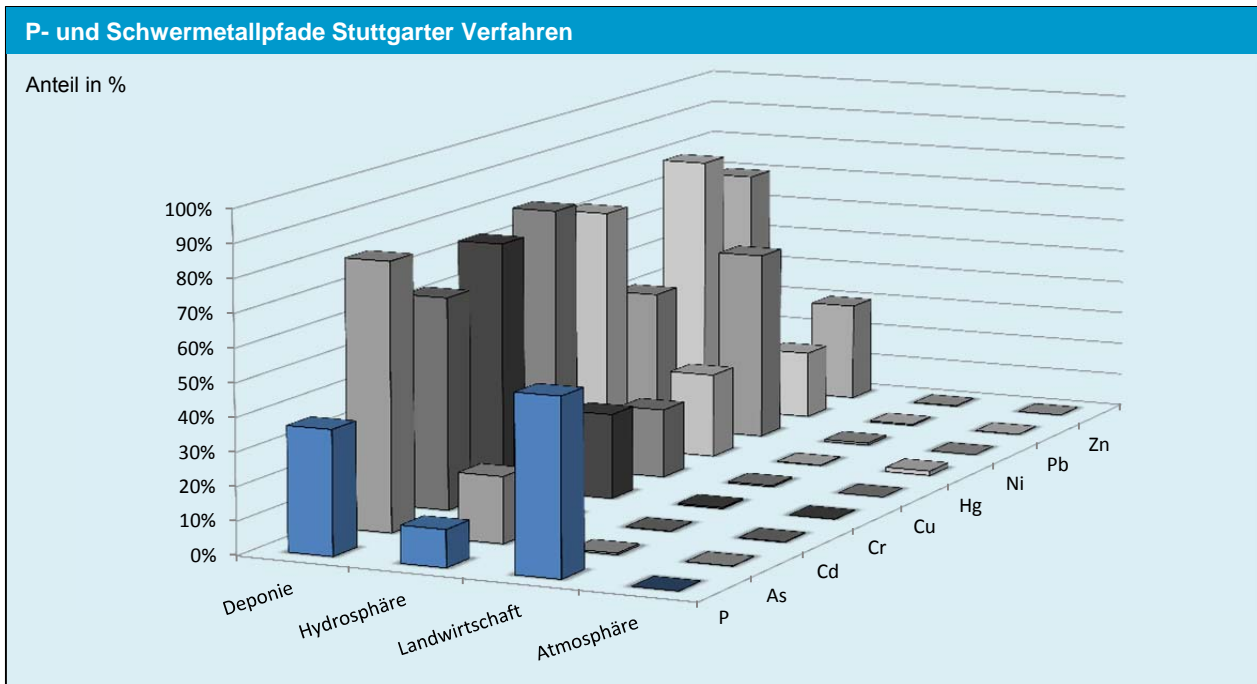


Abbildung 15: P- und Schwermetallpfade in % bezogen auf Zulauf der Referenzkläranlage (Stuttgarter Verfahren)

Verglichen mit den direkten SM-Emissionen haben die indirekten SM-Emissionen (Tabelle 14) nur einen sehr geringen Anteil an den Gesamt-Schwermetallemissionen.

1.4.3.4 Ergebnis Endprodukt

Mit dem Stuttgarter Verfahren wird ein Endprodukt erzeugt, das MAP-, CaP- und FeP-Verbindungen mit unbekanntem Verhältnis enthält. Die Schwermetallgehalte liegen deutlich unter den Anforderungen der Düngemittelverordnung. Bezogen auf den Hauptnähstoff Phosphor liegen die Schwermetallkonzentrationen teils deutlich unter jenen eines handelsüblichen Mineraldüngers (SSP). Dies gilt vor allem für Cadmium, Chrom, Nickel und Blei. Lediglich beim Kupfer und Zink schneidet das Endprodukt schlechter ab.

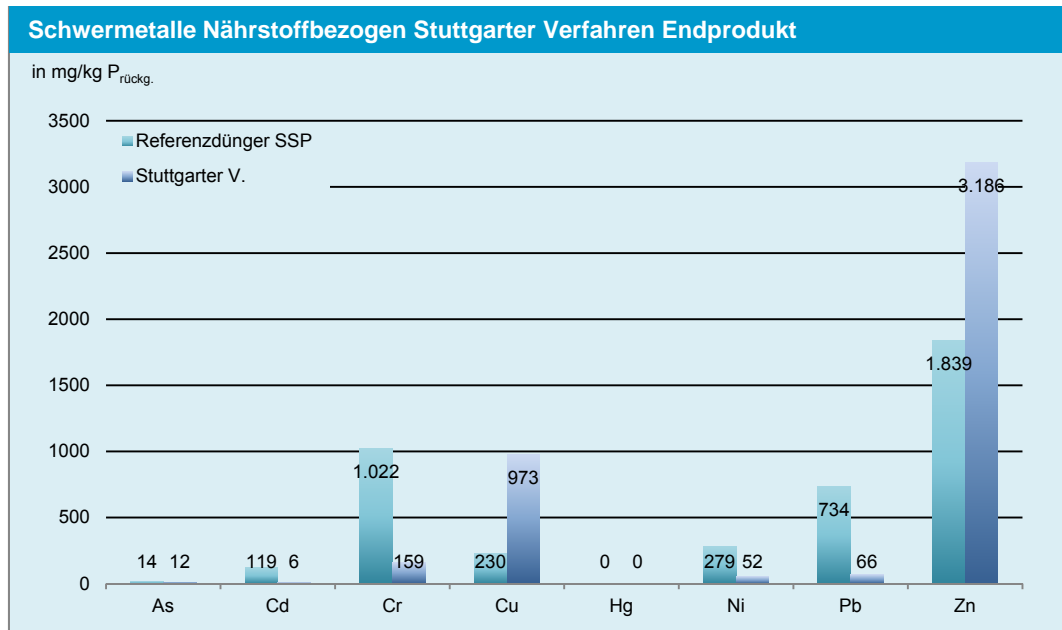


Abbildung 16: Nährstoffbezogener Schwermetallgehalt Endprodukt vergleicht Handelsdünger (SSP)

Bewertung Endprodukt	Stuttgarter Verfahren	SSP
Löslichkeit	Gut/mäßig	Sehr Gut
Düngewirksamkeit	Gut/Sehr Gut	Sehr Gut
Monetäre Wert [€/t Endprodukt]	340	230
Anorganische Verunreinigungen		
SM:P [mg Cd/kg P]	5,8	118
Schadeinheit [SE/kg P]	0,04	1,26
Referenzbodenmethode [*]	4.000 (Ni*)	1.450 (Cd*)
Organische Verunreinigungen		
Keine organische Spurenstoffe	3 ¹	5
Keine hygienischen Bedenken	5 ¹	5
Handhabung		
Einfache Lagerung möglich	5	5
Direkter Einsatz in LW möglich	3	5

Tabelle 21: Bewertung Endprodukt Stuttgarter Verfahren

Im Vergleich zu vielen anderen MAP-Endprodukte liegt die Zitronensäurelöslichkeit des Stuttgarter Verfahren Endproduktes mit max. 60 %, deutlich niedriger. Auch bei den weiteren Extraktionsmitteln wie Ameisen oder Mineralsäure liegt die max. P-Löslichkeit bei max. 75 %, bei Ammoncitrat bei nur 50 %. Allerdings zeigen Topfversuche eine gute Pflanzenverfügbarkeit, ähnlich einem SSP. Das Cd:P Verhältnis ist mit 5,8 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 rund 4.000 mal aufgebracht werden bis die tolerierbare Konzentration des ersten begrenzenden Schwermetalls erreicht wird. In diesem Fall ist Nickel das limitierende Element. Bei der Betrachtung der maximal tolerierbaren Menge bezogen auf den Cd, könnte das Stuttgarter Verfahren Endprodukt im Vergleich zum SSP um den Faktor 8,7 häufiger ausgebracht werden. Organische Spurenstoffe können in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden, liegen aber deutlich unter den Konzentration eines Klärschlammes. Mikrobiologische Untersuchungen zeigen dass von diesem Endprodukt keine hygienischen Bedenken ausgehen. Aufgrund der Verfahrenstechnik (Fällung) fällt ein fein kristallines pulverförmiges Endprodukt an, das zwar gut lagerbar ist, aber ohne weitere Aufbereitung zu Pellets nicht direkt in der Landwirtschaft ausgebracht werden kann.

1.4.4 Ökonomische Bewertung

1.4.4.1 Upscaling Investitionskosten Stuttgarter Verfahren

Wesentliche Voraussetzung für größenabhängige Kostenkalkulationen ist die Annahme und Festlegung von Upscalingfaktoren. Auf Basis der vorliegenden Investitionskosten für das Seaborne Verfahren (v.a. Kosten für Behälter, Pumpen und Anlageperipherie) und der Annahme geeigneter Upscaling- Faktoren, wird eine Beziehung zwischen den zu erwartenden Investitionskosten und dem rückgewinnbaren P-Potential hergestellt (Abbildung 17).

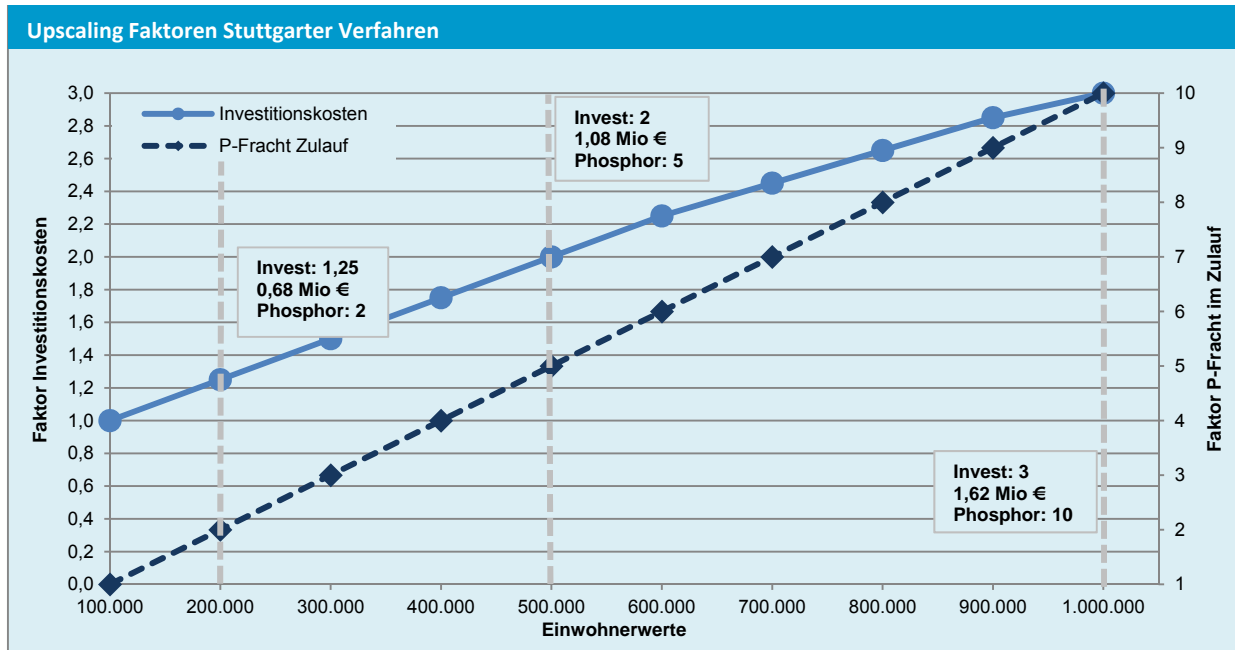


Abbildung 17: Up- and Downscaling Faktoren Investitionskosten Stuttgarter Verfahren (Basis 100.000 EW)

1.4.4.2 Jahreskosten

Die Investitionskosten für eine Anlage für 100.000 EW liegen im Bereich von 540.000 Euro. 60 % der Kosten entfallen auf die Bautechnik (ND 30 Jahre) und 40 % auf die Maschinentechnik (ND 15 Jahre). Aufgrund des wartungsintensiven Betriebes werden die Wartungskosten mit 5 % der Investitionskosten festgelegt. Der Personalaufwand ist gering und kann mit 1 – 1,5 MA/Jahr angenommen werden.

Jahreskosten	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a (gerundet)
Kapitalkosten			38.200
Wartung + Reparaturen			25.700
H ₂ SO ₄	522.200	150 €/t	78.300
Zitronensäure	374.300	630 €/t	235.800
NaOH	229.900	330 €/t	75.900
MgCl ₂ * 6H ₂ O	275.300	110 €/t	30.300
Energie	212.800	0,1 €/kWh	21.300
Personal	1,5	50.000 €/MA	75.000
Sonstiges	-	-	-
Entsorgung	-	-	-
Betriebskosten			543.500
Gesamt			581.700

Tabelle 22: Jahreskosten Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Einsparungen/Erlöse	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a
Einsparung Fällmittel			14.000
MAP Erlöse	303.000	341	103.400
P-Reduktion	1.300		3.100
N-Reduktion	12.800	0,75	9.600
Schlammreduktion	113.400	290	32.900
Einsparung Konditionierungsmittel			19.500
Gesamt			182.500

Tabelle 23: Einsparungen und Erlöse Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Spezifische Kosten	€(ohne Erlöse)	€(mit Erlöse)
€/kg P _{rückgewonnen}	16,9	11,6
€/EW*a	5,8	4,2
€/E*a	11,6	8,4

Tabelle 24: Spezifische Kosten Stuttgarter Verfahren (100.000 EW)

Die Kostenrechnung zeigt, dass das Stuttgarter Verfahren unter den gegebenen Voraussetzungen (Referenzkläranlage 100.000 EW) eindeutig nicht wirtschaftlich betrieben werden kann. Grund dafür sind in erster Linie die hohen Chemikalienkosten, die vor allem auf den Zitronensäureeinsatzes zurückzuführen sind. Über 50 % der Chemikalienkosten entfallen auf die Zitronensäure.

Auf Basis aktuellerer Daten (ca. -50% Schwefelsäurebedarf, -25% Zitronensäurebedarf, -33% Personal, -50% Wartung) die erst kurz vor Beendigung des Projektes eingetroffen sind, werden die optimierten Kosten dargestellt.

Jahreskosten	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a (gerundet)
Kapitalkosten			38.200
Wartung + Reparaturen			13.500
H ₂ SO ₄	257.200	150 €/t	38.600
Zitronensäure	301.100	630 €/t	189.700
NaOH	229.900	330 €/t	75.900
MgCl ₂ * 6H ₂ O	275.300	110 €/t	30.300
Energie	212.800	0,1 €/kWh	21.300
Personal	1,0	50.000 €/MA	50.000
Sonstiges	-	-	-
Entsorgung	-	-	-
Betriebskosten			419.200
Gesamt			457.400

Tabelle 25: Jahreskosten Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Einsparungen/Erlöse	Menge (kg)	Preis/Einheit	€/a
Einsparung Fällmittel			14.000
MAP Erlöse	303.000	341	103.400
P-Reduktion	1.300		3.100
N-Reduktion	12.800	0,75	9.600
Schlammreduktion	113.400	290	32.900
Einsparung Konditionierungsmittel			19.500
Gesamt			182.500

Tabelle 26: Einsparungen und Erlöse Stuttgarter Verfahren (Referenzkläranlage 100.000 EW)

Spezifische Kosten	€(ohne Erlöse)	€(mit Erlöse)
€/kg P _{rückgewonnen}	13,3	8,0
€/EW*a	4,6	3,0
€/E*a	9,2	6,0

Tabelle 27: Spezifische Kosten Stuttgarter Verfahren (100.000 EW)

Trotz der Optimierung des Prozesses liegen die Kosten mit 13,3 €/kg P zwar deutlich geringer als die vormals berechneten ~16 €/kg, jedoch noch immer deutlich über dem Preis für ein Kilogramm handelsüblichen Mineraldünger.

Der große Anteil der Kosten für Chemikalien an den Gesamtkosten kann verdeutlicht werden, wenn angenommen wird, dass die Investitionskosten des Verfahrens auf rund ~1 Mio. € verdoppelt werden. Die Gesamtkosten steigen trotz dieser Verdoppelung um nur 9 % auf 19,4 €/kg P. Daraus lässt sich ableiten, dass auch im Falle einer Umsetzung auf einer größeren Kläranlage keine signifikanten Reduktionen zu erwarten sind (Abbildung 19). Folgende Investitionskosten werden auf Basis definierter Upscaling Faktoren angenommen (Tabelle 28).

KA Belastung	Investitionskosten	Upscaling Faktor
100.000 EW	540.000	1
200.000 EW	675.000	1,25
500.000 EW	1.080.000	2
1.000.000 EW	1.620.000	3

Tabelle 28: Investitionskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße (Upscaling Faktor)

1.4.4.3 Variantenrechnung

Einsparungen an den Chemikalien sind mit hoher Wahrscheinlichkeit nur im geringen Umfang möglich. Grund ist die direkt proportionale Zunahme des Chemikalienbedarfs mit der Schlammmenge und damit der Kläranlagengröße. Nicht direkt proportional steigen nur die Investmentkosten sowie die Kosten für Personal und Energie.

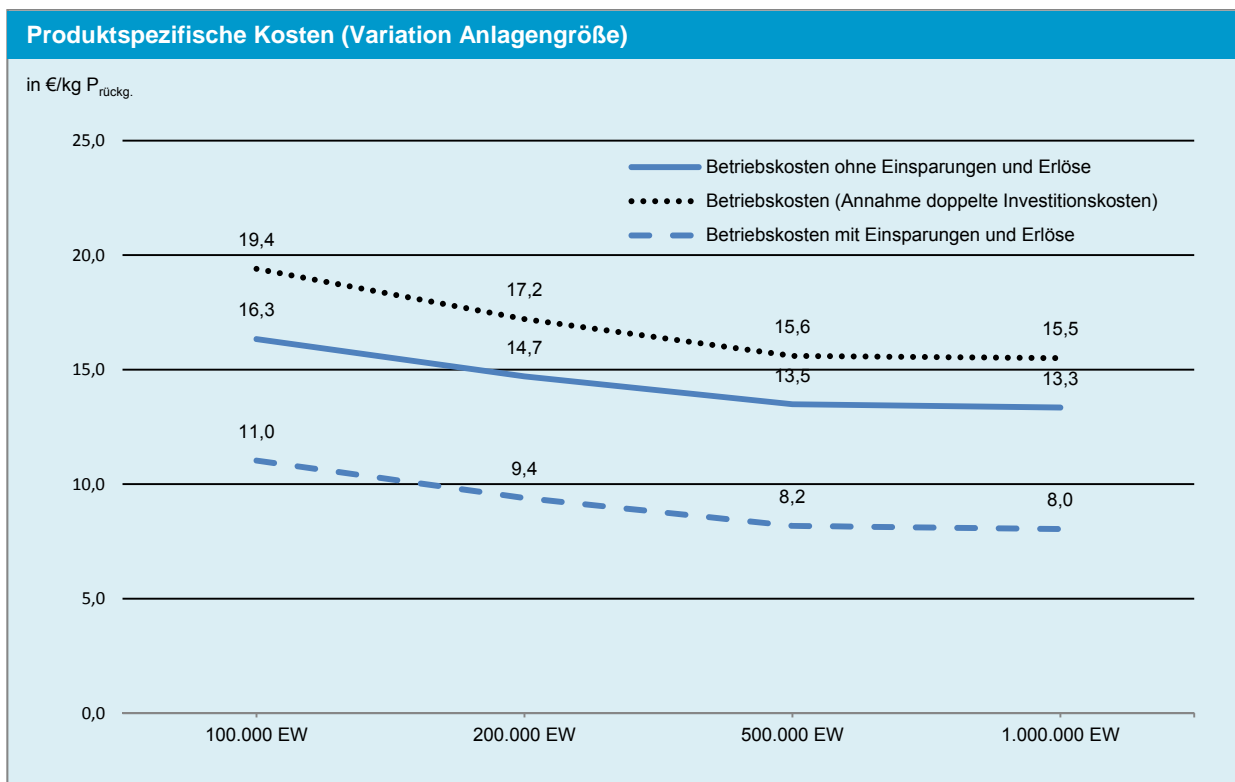


Abbildung 18: Produktspezifische Kosten Stuttgarter Verfahren; Variation Anlagengröße

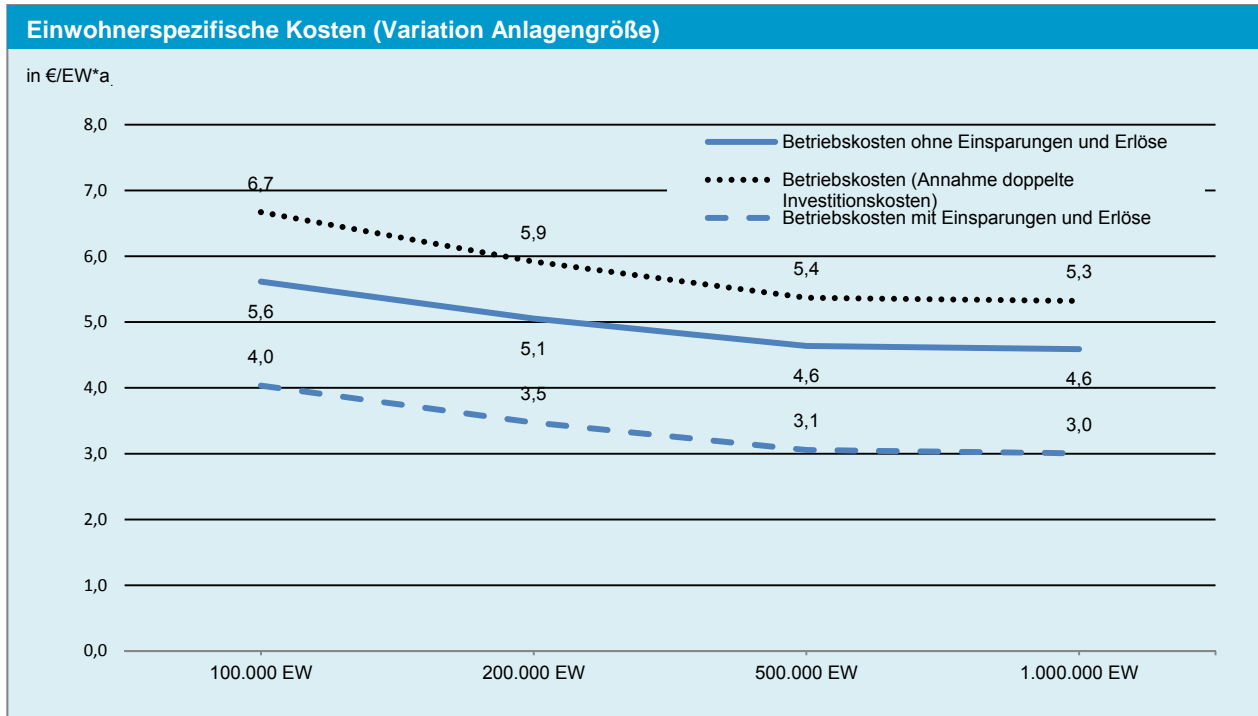


Abbildung 19: Einwohnerspezifische Kosten Stuttgarter Verfahren; Variation Anlagengröße

Anhand der Kostenaufgliederung wird deutlich, dass die Betriebskosten die Gesamtkosten dominieren und damit auch Hauptverantwortlich für den unwirtschaftlichen Betrieb sind. Im Fall des Einsatzes auf einer größeren Kläranlage sind aufgrund der Betriebskosten dominierten Jahreskosten kaum Veränderungen zu erwarten.

1.4.4.4 Kostenaufgliederung

Abbildung 20 zeigt die deutlich wie die Kosten von den Betriebsmitteln und dabei allen voran von den Chemikalien dominiert werden. Die Kapitalkosten liegen bei maximal 6 %. Das bedeutet, dass auch im Falle einer Umsetzung mit höherem Durchsatz auf einer größeren Kläranlage kaum eine Reduktion der Kosten möglich ist.

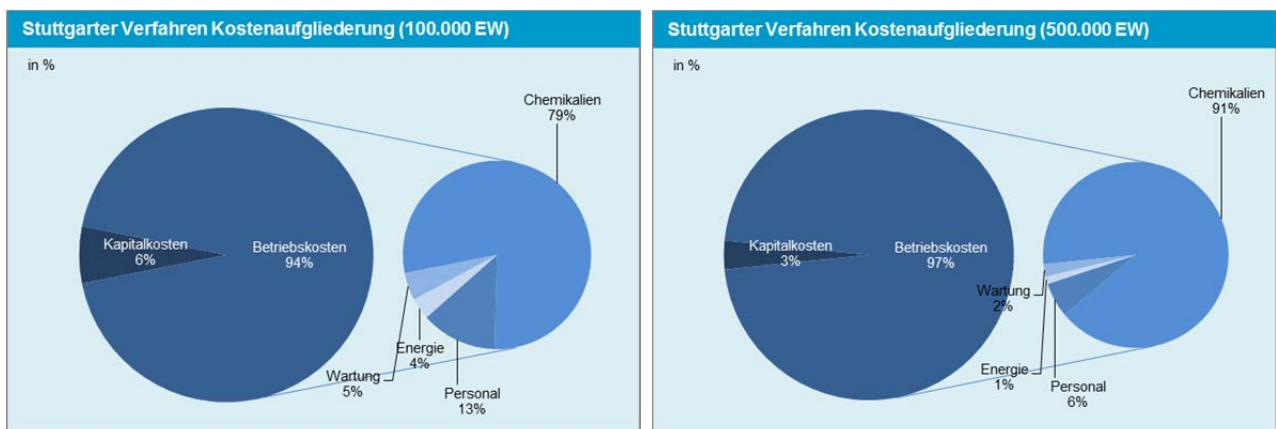


Abbildung 20: Kostenaufgliederung Stuttgarter Verfahren 100.000 EW (links) und 500.000 EW (rechts)

1.4.4.5 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 29: Amortisationszeit in Abhängigkeit der Anlagengröße

1.4.4.6 Kosten gesamte Prozesskette

Die Umsetzung des Stuttgarter Verfahrens hat einen geringfügig positiven Einfluss auf die P und N Rückbelastung und damit die Kosten zur Entfernung der Nährstoffe. Zudem kann aufgrund der komplexierten Eisenverbindungen Fällmittel eingespart werden. Die Ansäuerung des Schlammes verbessert die Entwässerbarkeit des Schlammes bei gleichzeitig vermindertem Bedarf an Konditionierungsmitteln. Dadurch sinken zum einen die Kosten für Verbrennung und Transport des Klärschlammes. Etwaige mögliche Probleme bei der Verbrennung des sauren und schwefelhaltigen Schlammes werden in dieser Kostenrechnung nicht berücksichtigt. Im Vergleich zur Referenzsituation ist trotz der zahlreichen Einsparungsmöglichkeiten mit deutlich höheren Kosten von 14,60 €/EW*a zu rechnen. Das entspricht absoluten Mehrkosten von 3,5 €/EW*a bzw. +31 %. Im Fall einer Umsetzung auf Kläranlagen mit größerer Belastung sind aufgrund der ressourcendominierten Verfahrenskosten nur geringfügige Reduktionen möglich. Für eine Umsetzung auf Kläranlagen mit doppelter bzw. fünffacher Belastung sind zusätzliche Kosten im Vergleich zur Referenz von 26 bzw. 22 % zu erwarten.

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	5,82	5,26	4,84
Verbrennung (Mitverbrennung)	3,33	3,33	3,33
Entsorgung			
Asche/Schlacke/Flugasche	0,36	0,36	0,36
Filterkuchen	0,06	0,06	0,06
Transport			
Schlamm zu Verbrennung	0,91	0,91	0,91
Asche zu Deponie	0,10	0,10	0,10
Filterkuchen zu Untertagedeponie	0,04	0,04	0,04
Summe Kosten	16,62	16,06	15,64
Einsparungen und Erlöse			
Verringerte P+N Rückbelastung	0,13	0,13	0,13
Einsparung Fällmittel	0,14	0,14	0,14
Einsparung Schlamm	0,33	0,33	0,33
Einsparung Konditionierung	0,19	0,19	0,19
Erlös MAP	1,03	1,03	1,03
Gesamtkosten	14,60	14,04	13,62
Δ zu Referenz	+33%	+28%	+24%

Tabelle 30: Jahreskosten gesamte Prozesskette Stuttgarter Verfahren

Sensitivitätsanalyse

Die Sensitivitätsanalyse in Abbildung 21 verdeutlicht, dass die Preisänderung für Rohstoffe (+20 %) bzw. ein Anstieg der Säurepreise einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtkosten dieses ressourcenintensiven Verfahrens haben. Die Erhöhung der Investitionskosten hat hingegen nur geringen Einfluss auf die Gesamtkosten (+6 %).

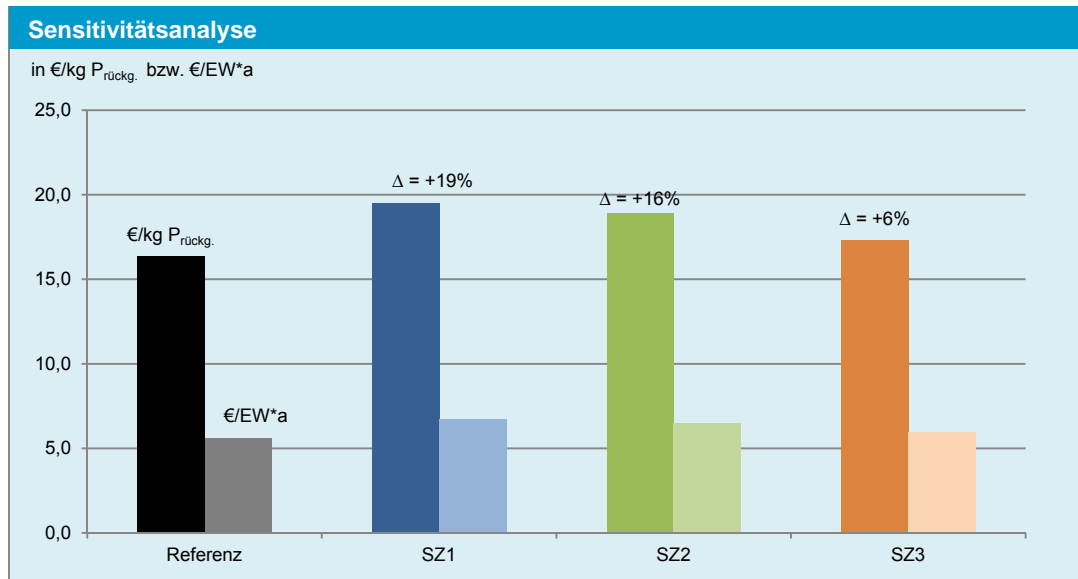


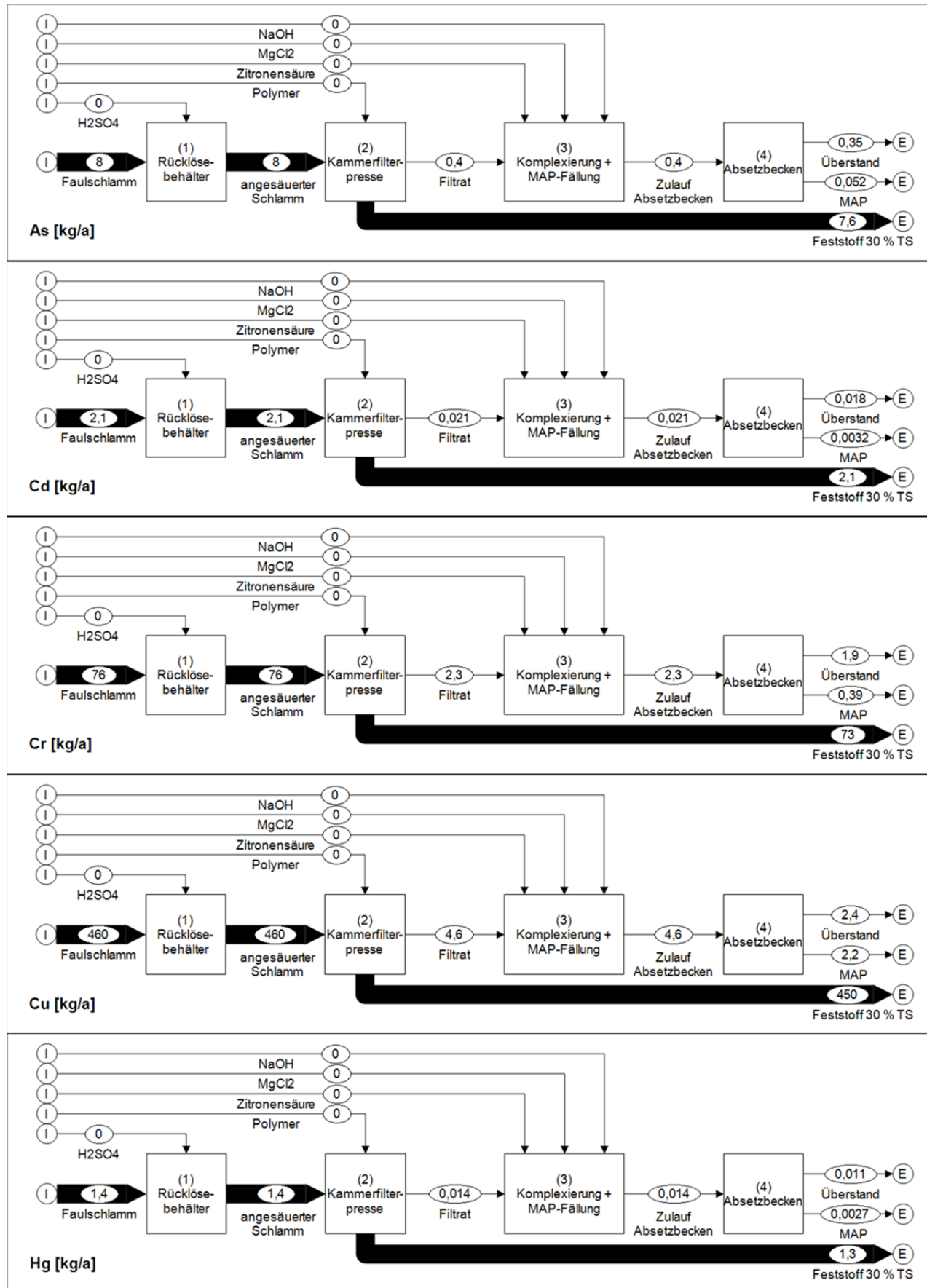
Abbildung 21: Sensitivitätsanalyse Stuttgarter Verfahren

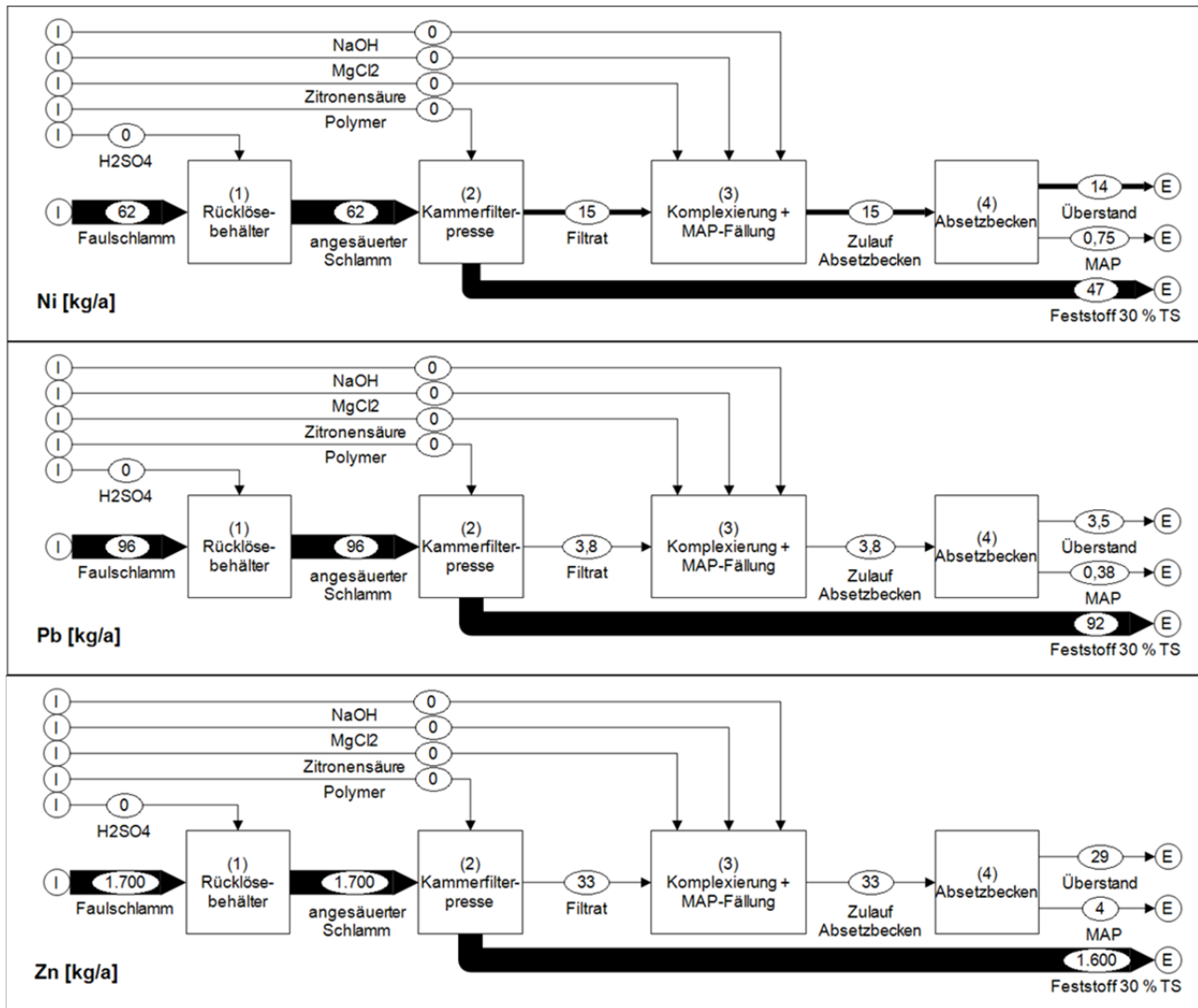
1.4.5 Literatur

- Esemen, T. (2012) Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm. Dissertation. Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig 83.
- Günther, L. (2011) Großtechnische Nährstoffrückgewinnung und Schadstoffausschleusung aus kommunalen Kläranlagen. Dissertation. Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig 79.
- Maier, W., Weidelehner, A., Krampe, J., Rott, U. (2005) Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP).
- Meyer, C., Preyl, V., Steinmetz, H. (2012a) Pilotanlage zur großtechnischen Phosphorrückgewinnung (MAP) aus Klärschlämmen von Kläranlagen mit simultaner Phosphat-Elimination mittels Eiseneinsatz. In: 3. Internationales Symposium „Re-Water Braunschweig“. 21 - 22 November 2011. Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig 81.
- Meyer, C., Preyl, V., Steinmetz, H. (2012b) Großtechnische Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. Präsentation im Rahmen des 3. Internationalen Symposiums „Re-Water Braunschweig“. 21 - 22 November 2011.
- Meyer, C. (2012) Besichtigung der Anlage in Offenbach am 23.4.12 mit Christian Meyer.
- Preyl, V. (2013) Phosphorrückgewinnung im großtechnischen Maßstab. Vortrag im Rahmen des kleinen Institutstreffens in Dresden. 5.3.2013.
- Steinmetz, H. (2011) Großtechnische In-situ-Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen. Vortrag. Internationales Symposium Re-Water Braunschweig am 21./22.11.2011. Braunschweig.
- Weidelehner, A., Krampe, J., Steinmetz, H. (2008) Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Wasser und Abfall 1-2, pp. 23 - 26.
- Weidelehner, A. (2010) Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Klärschlamm als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 202, Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft E.V. Stuttgart.

1.5 Anhang

1.5.1 Stoffflussanalyse Stuttgarter Verfahren (Prozess mit pH 3)





1.5.2 Stoffflussanalyse Stuttgarter Verfahren gesamte Prozesskette (Prozess mit pH 3)

