Hooman Mohammadi; Andreas Kolb; Prof. Dr.-Ing. Thomas Dockhorn; Jens-Christoph Siemers; Stefanie Meyer; Dr. Franziska Gromadecki; Janina Heinze

Nachhaltiges P-Recycling aus Klärschlamm – das Peco-Verfahren

Verfahrenstechniken zur nasschemischen P-Rückgewinnung als Struvit sind relativ einfach in die vorhandene Anlagentechnik zu implementieren. Zugleich wird am Kläranlagenstandort ein hochwertiger Dünger erzeugt – Vorbild für eine regionale Kreislaufwirtschaft.

Bild 1 Die Anlage zur Struvitfällung auf dem Klärwerk Steinhof in Braunschweig
Quelle: Thomas Dockhorn / ISWW, TU Braunschweig

Die 2017 novellierte Klärschlammverordnung (AbfKlärV) gilt als Katalysator für die Entwicklung und Optimierung von Phosphor(P)-Recyclingverfahren, um künftig den Anforderungen der AbfKlärV bzgl. der P-Rückgewinnungspflicht gerecht zu werden. Die technischen Ansätze hierfür sind vielfältig, dennoch lässt sich eine Vielzahl der entwickelten bzw. sich in Entwicklung befindenden Verfahren in zwei grundsätzliche Philosophien kategorisieren. Zum einen zählt dazu das P-Recycling aus dem Klärschlamm bzw. Schlammwasser und zum anderen die P-Rückgewinnung aus der Klärschlammasche.

P-Net
GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Beide Verfahrenskategorien haben einen unterschiedlichen Ansatz, jedoch auch einen sehr wichtigen Aspekt gemeinsam. Dieser betrifft den Bedarf nach einer effizienten Rücklösung bzw. Extraktion des hauptsächlich in gebundener Form vorliegenden Phosphats und das gemeinsame Ziel, Phosphor für die Rückgewinnung verfügbar zu machen. Die Höhe der P-Recyclingquote ist somit direkt von der Effizienz der P-Rücklösung abhängig. Da-

Projektdaten

Das Projekt „P-Net“ wird über fünf Jahre bis Mitte 2025 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) mit rund 3,46 Mio. € gefördert. Projektpartner im Verbund sind das Institut für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig, das Institut für sozial-ökologische Forschung, das Julius-Kühn-Institut, der Abwasserverband Braunschweig, die Stadtentwässerung Braunschweig GmbH, der Abwasser- und Straßenreinigungsbetrieb Stadt Gifhorn, die PFI Planungsgemeinschaft GmbH & Co. KG und die SF-Soepenberg GmbH.

rüber hinaus wird zumeist der Hauptteil des Chemikalien- bzw. Energiebedarfs der P-Recyclingverfahren für die P-Rücklösung aufgewendet. Somit bietet sich hier eine wichtige Stellschraube zur Optimierung der Ressourceneffizienz und Nachhaltigkeit von P-Recyclingverfahren.

Das Peco-Verfahren

Das am Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISWW) der Technischen Universität Braunschweig entwickelte Peco-Verfahren verzichtet bei der P-Rücklösung auf den Einsatz von mineralischen Säuren und Laugen, da das Verfahren nicht auf chemischen Extraktionsmethoden, sondern auf einer vermehrten anaerob-biologischen P-Remobilisierung basiert. Konzipiert nach dem Motto „Biology first“ werden die Stoffwechselprozesse verschiedener Mikroorganismengruppen in einem anaeroben Milieu genutzt, um hohe P-Rücklöseraten zu erreichen.

Da auf kommunalen Kläranlagen üblicherweise im Überschussschlamm (ÜS) die größte P-Senke zu erwarten ist, setzt das Peco-Verfahren hier an und zielt darauf ab, nach erfolgter P-Abreicherung der nachfolgenden Klärschlammfaulung einen möglichst P-armen Strom zuzuführen. Hierfür wird der ÜS zusammen mit einem geeigneten Cosubstrat mit leicht verfügbarem Kohlenstoffanteil (C-Quelle) anaerob inkubiert. Hierbei setzen unterschiedliche Mechanismen ein, die in Summe große Mengen des organisch und mineralisch gebundenen P in Lösung bringen /2, 3/.

Im Speziellen umfasst die anaerob-biologische P-Remobilisierung folgende Mechanismen:

- Die anaerob-fakultativen Bakterien produzieren durch das Verstoffwechseln der C-Quelle organische Säuren, was zu einer pH-Wert-Absenkung führt.
- Die phosphatakkumulierenden Organismen (PAOs) nehmen Kohlenstoffe auf und setzen einen Großteil ihrer biologisch gespeicherten Polyphosphate als ortho-Phosphat frei.
- Die eisenreduzierenden Bakterien favorisieren das saure Milieu sowie das tiefe Redoxpotenzial und reduzieren Fe-III- zu Fe-II-Ionen. Die Fe-II-Phosphate sind in diesem Milieu gut löslich, sodass auch die eisenfixierten Phosphate rückgelöst werden.
- Auch weitere anorganisch gebundene Phosphate (z. B. durch Calcium- oder Magnesium-Ionen) werden aufgrund des niedrigen pH-Werts in Lösung gebracht.

Tab. 1: **Kenndaten einiger Batch-Versuche im Labor- sowie Großmaßstab**

	Labormaßstab		Großmaßstab	
Versuchsreihe	L1 (ÜS + Saccharose)	L2 (ÜS + PS)	G1 (ÜS + PS)	G2 (ÜS + PS)
V Reaktor	40 l		1.000 m³	
HRT [d]	5	5	9	10
T Mittel [°C]	38	38	22	11
Cosubstrat	Saccharose	PS	PS	PS

In früheren Untersuchungen wurde die Eignung verschiedener Cosubstrate als C-Quelle getestet /4/. Basierend darauf wurde Sacharose als effektives Standard-Cosubstrat sowie Primärschlamm (PS) als auf der Kläranlage anfallendes Cosubstrat gewählt. Die Höhe der P-Rücklösequote, die P-Remobilisierungsrate (PRR), wird definiert als prozentuales Konzentrationsverhältnis zwischen dem gelösten Phosphat zum Gesamtphosphor.

Vom Laborversuch zu Full Scale

Die Batchversuche im Labor mit dem ÜS der kommunalen Kläranlage Braunschweig haben unter mesophilen Temperaturbedingungen gezeigt, dass die Zugabe von Saccharose nach einer hydraulischen Aufenthaltszeit (Hydraulic Retention Time – HRT) von fünf Tagen eine signifikante Erhöhung von PRR im ÜS bis über 70 % ermöglicht. Ähnlich hohe Werte konnten durch die Zugabe vom kläranlageneigenen PS als Cosubstrat erreicht werden, was im Vergleich zur Saccharose aus logistischer, ökonomischer und ökologischer Sicht einen klaren Vorteil bietet /6/.

Nach mehrjähriger Entwicklung und basierend auf den Erfahrungen aus zahlreichen Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab, u. a. im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Forschungsprojekts „P-Net“ (Förderkennzeichen O2WPR1542A-H), wurde in Kooperation mit den Projektpartnern Abwasserverband Braunschweig (AVB) und Stadtentwässerung Braunschweig (SEIBS) erstmalig im November 2022 ein Testbetrieb im großtechnischen Maßstab auf der kommunalen Kläranlage Braunschweig erfolgreich durchgeführt. Die beiden in einem Schlammspeicher mit 1.000 m³ Arbeitsvolumen durchgeführten Versuche haben die Ergebnisse der Laboruntersuchungen bestätigt. Hierbei zeigte sich, dass sogar ohne Beheizung des Remobilisierungsreaktors selbst in den Wintermonaten ähnlich hohe PPR wie bei mesophilen Reaktortemperaturen durch eine verlängerte HRT zu erreichen sind (Tab. 1, Bild 2). Diese Erfahrungen und Erkenntnisse aus den Untersuchungen im Labor- und Großmaßstab waren die Grundlage für den nächsten Schritt in Richtung eines kontinuierlichen Testbetriebs in Full Scale. Im November 2023 wurde einer der drei Faulbehälter der Kläranlage Braunschweig probeweise durch eine entsprechende Betriebsumstellung für die anaerob-biologische P-Remobilisierung verwendet. Der Remobilisierungsreaktor umfasste ein Volumen von 2.100 m³ (Bild 3).

Die vorhandene Anlagentechnik samt Komponenten hat in Braunschweig die Realisierung einer solchen Betriebsumstellung ohne zusätzliche Baumaßnahmen ermöglicht. Die erste stabile Phase des Full-Scale-Betriebs (23.11.–23.12.2023) hat gezeigt, dass auch in der kontinuierlichen Betriebsweise PRR bis zu über 70 % zu erreichen sind. Die Reaktortemperaturen variierten in dieser Phase zwischen 20 und 28 °C. Unter Zugabe von einem Viertel bis einem Drittel der Gesamtmenge des kläranlageneigenen PS als Cosubstrat betrug die PRR im Schlammgemisch (ÜS+PS) im Mittel 63 %. Die mittlere HRT lag bei etwa sieben Tagen und der Durchschnitts-pH-Wert im remobilisierten Schlamm (Remobilisat,

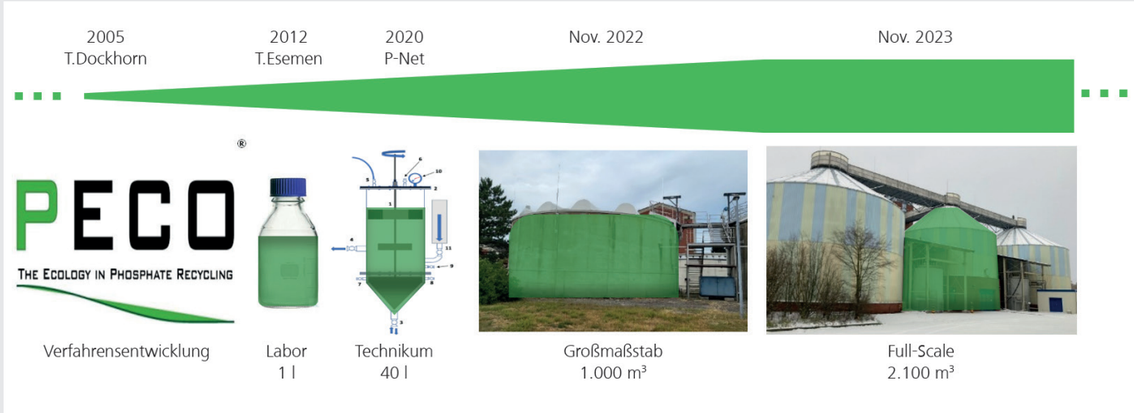

Bild 3 Die Entwicklung des Peco-Verfahrens von der Idee bis zur großtechnischen Implementierung

Quelle: TU Braunschweig

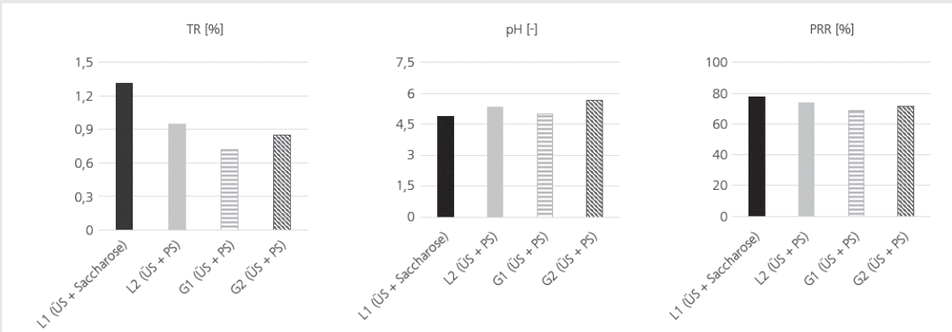

Bild 2 Analyseergebnisse von Versuchen im Labor- sowie im Großmaßstab (Hydraulic Retention Time HRT entsprechend Tab. 1)

Quelle: TU Braunschweig

DOOSAN Lentjes

Ihr zuverlässiger Partner für die thermische Verwertung von Abfall und Klärschlamm

Wir unterstützen unsere Kunden bei der thermischen Verwertung von Abfall und Klärschlamm. Mit unseren firmeneigenen Verfahren für Verbrennung, Dampferzeugung sowie Rauchgasreinigung liefern wir maßgeschneiderte Teilanlagen und führen Ihr Projekt zum Erfolg.

Erfahren Sie mehr – kontaktieren Sie uns unter:
Tel: +49 2102 166 0 Email: DL.Info@doosan.com
www.doosanlentjes.com

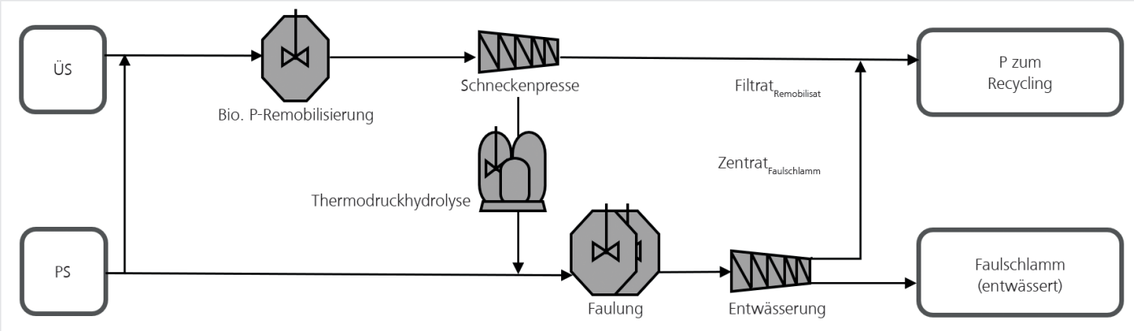

Bild 4 Schematische Darstellung des Peco-Verfahrens auf der Kläranlage Braunschweig (vereinfacht)

Quelle: TU Braunschweig

REM) bei 5,2. Auch diese Ergebnisse wiesen eine sehr hohe Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen auf (Tab. 1 und Bild 2).

Struvitfällung vorteilhaft

Das Peco-Verfahren setzt auf die P-Rückgewinnung in Form von Struvit, eine Verbindung mit der chemischen Formel $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Neben den guten agronomischen Eigenschaften des Mehrkomponentendüngers Struvit wie der guten Pflanzenverfügbarkeit und dem sehr geringen Schadstoffgehalt sprechen aus betrieblicher Sicht mehrere Gründe für die gezielte Struvitfällung auf Kläranlagen. Hierzu zählen die Reduzierung der P-Rückbelastung sowie der Schutz der Anlagenteile wie Zentrifugen, Pumpen und Leitungen vor unkontrollierten Ausfällungen und Inkrustationen /1, 5, 6, 7/.

Im Zuge der Full-Scale-Versuche auf der Kläranlage Braunschweig wurden im zweiten Testbetrieb im Mai 2024 zusätzlich die kontinuierliche Entwässerung des Remobilisats sowie die Struvitfällung mit dem Filtrat des Remobilisats ($Filt_{REM}$) erprobt. Das Remobilisat wurde mittels einer vorhandenen Schneckenpresse entwässert und die Festphase nach einer Thermodruckhydrolysebehandlung der Faulung zugeführt. Eine großtechnische Fällungsanlage ist am Standort bereits vorhanden, sodass die Struvitfällung mit $Filt_{REM}$ ohne Weiteres in den Betriebsablauf integriert werden konnte.

Tabelle 2 stellt die Zusammensetzung des erzeugten $Filt_{REM}$ sowie des geernteten Fällprodukts beispielhaft für die Proben vom 10. Juni 2024 dar. Das $Filt_{REM}$ enthält ausreichend Ammonium zur Fällung des gesamten zurückgelösten Phosphats als Struvit, da das molare Verhältnis von N:P überstöchiometrisch bei 2,5:1 liegt.

Während der anaerob-biologischen P-Remobilisierung zeigte sich weiterhin eine signifikante Rücklösung von Magnesium, sodass ein Teil der für die Struvitfällung benötigten Menge an zudosiertem Magnesium (ca. 40 %) eingespart werden kann. Zudem haben die Untersuchungen gezeigt, dass das $Filt_{REM}$ ein schwach gepuffertes System darstellt und die für eine Struvitfällung erforderliche pH-Wertanhebung des $Filt_{REM}$ mit relativ geringen Mengen an Laugendosierung erzielbar ist. Die Zusammensetzung des erzeugten Fällprodukts zeigt, dass das Produkt hauptsächlich aus reinem Struvit besteht, da die molaren Verhältnisse für Stickstoff und Magnesium zu Phosphor bei 0,9:1,0 bzw. 1,0:1,0 liegen (Tab. 2).

Reduktion der P-Importabhängigkeit

Die anaerob-biologische P-Remobilsierung kombiniert mit einer Struvitfällung stellt eine Möglichkeit zum nachhaltigen und ressourceneffizienten P-Recycling aus Klärschlamm dar. Die bestehenden Struvit-Anlagen können somit zur Einhaltung der P-Rückgewinnungspflicht der AbfKlärV optimiert werden. Außerdem bleiben die bereits bekannten betriebstechnischen Vorteile der Struvit-Anlagen wie die Vermeidung von unkontrollierten Ausfällungen und Inkrustationen sowie die Reduktion der kläranlageninternen P- und N-Rückbelastung erhalten. Das zurückgewonnene Struvit dient als Grundlage zur Herstellung von Düngemitteln und kann als Granulat mit herkömmlicher Düngertechnik ausgebracht werden. Das schlecht wasserlösliche, aber trotzdem gut pflanzenverfügbare Struvit weist hervorragende Eigenschaften für einen Langzeitdünger auf und bietet damit ein Potenzial zur P-Kreislaufschließung und somit zur Reduktion der P-Importabhängigkeit Deutschlands in der Zukunft.

Tab. 2: **Analyseergebnisse der Proben aus dem Full-Scale-Betrieb in Braunschweig (Proben vom 10. Juni 2024)**

$Filt_{REM}$		Struvit		
Konzentrationen [mg/l]		Konzentrationen [g/kg TS]		Verhältnis zu P [mol/mol]
NH_4-N	530	N gesamt	53,2	0,91
PO_4-P	469	P gesamt	129	1,00
Ca	368	Ca	3,98	0,02
Mg	143	Mg	106	1,05
K	250	K	2,51	0,02
Fe	179	Fe	1,61	0,01
Al	2,1	Al	0,02	0,00

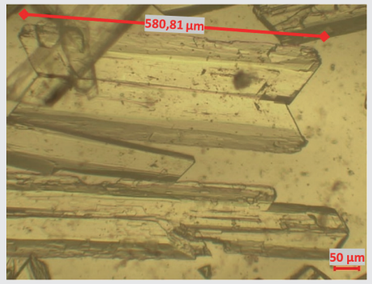

Bild 5 Mikroskopische Aufnahme des erzeugten Struvits aus dem $Filt_{REM}$

Quelle: TU Braunschweig

Bild 6 Zu Pellets verarbeitetes Struvit

Quelle: Agrarmarketing Detailreich

■ *Hooman Mohammadi, Andreas Kolb, Prof. Dr.-Ing. Thomas Dockhorn*
Technische Universität Braunschweig
Institut für Siedlungswasserwirtschaft
h.mohammadi@tu-bs.de
www.p-net.tech
■ *Jens-Christoph Siemers, Stefanie Meyer*
Stadtentwässerung Braunschweig
www.stadtentwaesserung-braunschweig.de
■ *Dr. Franziska Gromadecki, Janina Heinze*
Abwasserverband Braunschweig
www.abwasserverband-bs.de

Literatur:

/1/ Bloem, E.; Albert, S.; Thiel, M.; Keßeler, P.; Clemens, J.; Kolb, A.; Dockhorn, T. (2024): Process factors affecting the contamination of struvite by selected antibiotics. In: Sustainability, 16, S. 5726, 2024
/2/ Dockhorn, T. (2005): Offenlegungsschrift DE 10 2005 040 018 A1
/3/ Dockhorn, T. (2007): Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. In: Müll und Abfall, Nr. 8 (2007), S. 380–386
/4/ Esemen, T. (2012): Untersuchungen zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung der Nährstoffrückgewinnung aus Klärschlamm. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der TU Braunschweig, Heft 83, Braunschweig
/5/ Kratz, S.; Haneklaus, S.; Schnug, E. (2010): Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. In: Landbauforschung – vTI Agriculture and Forestry Research 60 (4), S. 227–240
/6/ Mohammadi, H; Kolb, A.; Dockhorn, T. (2023): Optimierte P-Rücklösung und Struvitfällung zum nachhaltigen P-Recycling. DWA-Klärschlammtage, 23.–25.05.2023, Würzburg
/7/ Antonini, S.; Arias, M. A.; Eichert, T; Clemens, J. (2012): Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urine-derived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. In: Chemosphere 89 (2012), S. 1202–1210