Sachbericht

zum RePhoR - Verbundprojekt

Klimaneutrale und reststofffreie Klärschlammverwertung mit Phosphorsäureproduktion in Südost-Niedersachsen

KlimaPhoNds

Förderkennzeichen	Teilprojekt 4 - 02WPR1541D
Zuwendungsempfänger	PARFORCE Engineering & Consulting GmbH (PEC) Am St.-Niclas Schacht 13 09599 Freiberg info@parforce-technologie.de
Laufzeit:	01.10.2020 bis 30.09.2025
Erstellungsdatum:	30.03.2026

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt (BMFTR) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Gefördert durch:

Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt

Inhaltsverzeichnis

I. Teil I Kurzfassung 3
I.1 Aufgabenstellung 3
I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens 4
I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick 4
II. Teil II Eingehende Darstellung 6
II.1 Motivation und Aufgabenstellung 6
II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens 6
II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens 9
II.4 Erzielte Ergebnisse 10
II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen 17
II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insb. die Verwertbarkeit der Ergebnisse 17
II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes 17
II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc. 18
II.9 Literaturverzeichnis 18

I. Kurzfassung

Das Gesamtvorhaben beinhaltet die technische Untersuchung einer dezentralen Phosphat-Rückgewinnung direkt auf einer Kläranlage mit der Zielsetzung den Phosphorgehalt von 20 g/kg Trockenmasse zu unterschreiten. Das erzeugte Phosphat-Fällungsprodukt wurde durch thermische Vorbehandlung und chemische Aufbereitung zu Phosphorsäure, Ammoniakwasser und einem wiederverwendbaren Phosphatfällungsmittel umgesetzt. Der phosphatarme Klärschlamm wird in einem Wirbelschichtverdampfungsanlage getrocknet, um anschließend stofflich und energetisch reststofffrei genutzt werden zu können. Durch die beteiligten Partner erfolgt neben der technischen und ökologischen Bewertung auch eine wirtschaftliche Machbarkeit des Gesamtkonzepts.

Im Rahmen des Teilprojektes wurden die genehmigungsrechtlichen Voraussetzungen für den Bau und Betrieb einer Verarbeitungsanlage von kalziniertem MAP erarbeitet und sowie die behördlichen Dokumente für den Transport und die Lagerung der verwendeten Einsatzstoffe und Produkte aufgelistet.

Da keine ausreichenden Mengen an MAP aus der Kläranlage Northeim zur Verfügung standen, wurden erste Untersuchungen an vergleichbaren MAP-Proben aus anderen Kläranlagen in Niedersachsen (Braunschweig, Wolfsburg, Berlin) durchgeführt. Die vom Projektpartner zur Verfügung gestellten kalzinierten Proben besaßen eine ähnliche chemische Zusammensetzung bei den Hauptelementen P, Fe, Al, Ca und Mg. Es konnte gezeigt werden, dass beim nasschemischen Aufschluss Phosphorlaugungsraten > 90 % erreichbar sind, allerdings mit steigender Kalzinierungstemperatur die Rückstandsmenge, also der säureunlösliche Anteil, steigt.

Beim Aufschluss der Proben mit verdünnter Salzsäure fiel eine erhöhte Löslichkeit von Eisen (Fe) auf. Mit dem salzsauren Aufschluss konzentriert sich Fe in der Roh-Phosphorsäure und muss zwingend entfernt werden. Dazu wurden Kationenaustauscherharze systematisch untersucht und Eisenabtrennungsraten > 90 % bei gleichzeitig sehr geringen P-Verlusten von unter 5 % erreicht.

Auf Basis der Laboruntersuchungen wurde ein Stoffstrommodell erstellt und ein Verfahrensfließbild als Teil des Basic Engineering entworfen.

Abschließend wurde eine größere Charge (Tonnenmaßstab) an kalziniertem MAP in der Demonstrationsanlage (TRL 6) verarbeitet. Der Aufschluss verlief unproblematisch, allerdings zeigte die Aufschlusssuspension eine bisher nicht aufgetreten Schwarzfärbung und einen charakteristischen Geruch. Dieser ist vermutlich auf organischen Verunreinigungen infolge einer unvollständigen Kalzinierung zurückzuführen. Am Ende der Kampagnen wurde eine Magnesiumchlorid-Lösung im Tonnenmaßstab erzeugt, analysiert und der Kläranlage Northeim für zukünftige Fällungsversuche von Struvit angeliefert (Kreislaufführung). Die erzeugte Phosphorsäure erfüllt die Anforderungen für den Einsatz in der Düngemittelproduktion, und schließt damit den Stoffkreislauf.

I.1 Aufgabenstellung

Im Verbundprojekt sollte der im Klärschlamm gebundene Phosphor durch den Projektpartner CUTEC-AW mobilisiert und als schwerlösliches Magnesiumammoniumphosphat (MAP) abgetrennt werden. Nach der thermischen Behandlung durch den Partner CUTEC-TP sollte der Feststoff an PEC zur Aufbereitung nach dem PARFORCE-Verfahren übergeben werden. Neben den genehmigungs-rechtlichen Anforderungen für eine chemische Aufbereitung sowie den rechtlichen Anforderungen zur Produktzulassungen, lag der Arbeitsschwerpunkt in der zentralen MAP-Veredelung (AP4). Im Labormaßstab sollten die Verfahrensparameter des Aufschlusses, Produktausbeute und -reinheit sowie die Chemikalienbedarf optimiert werden, um auf dieser Datenbasis ein Energie- und Stoffmengendiagramm erstellen zu können. Darauf basiert die Konzeption einer kommerziellen Modellanlage. Im letzten Arbeitspakete war die Verarbeitung mehrerer Tonnen des kalzinierten MAP in der Demonstrationsanlage in Freiberg vorgesehen, um die Skalierbarkeit des Verfahrens zu beweisen. Mit den erzeugten Produkten sollte nachgewiesen werden, dass Magnesiumchlorid im Kreislauf geführt und auf der Kläranlage zur erneuten MAP-Fällung wieder eingesetzt werden kann. Bei der

Phosphorsäure sollte die Einsatzfähigkeit in der Düngemittelindustrie anhand der zu erfüllenden Reinheitsanforderungen nachgewiesen werden.

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Mit dem Förderprogramm Regionales Phosphor-Recycling (RePhoR) sollte die Phosphorrückgewinnung aus dem Forschungs- und Entwicklungsstand in den halbtechnischen Maßstab übertragen werden, um die gesetzlichen Anforderungen aus der novellierten Abfallklärschlammverordnung [1] (AbfKlärV) in Deutschland zu unterstützen. Die dabei geförderten Rückgewinnungsverfahren konzentrierten sich unter anderem auf die Phosphorextraktion aus der flüssigen Phase (z. B. Struvit-Fällung) als auch festen Phase in Form von Klärschlammasche. Trotz des technologischen Fortschritts bestanden signifikante Herausforderungen, wie z. B. der Mangel an ausreichenden Kapazitäten für die Klärschlamm-Monoverbrennung, als Voraussetzung für die aschebasierten Rückgewinnungsverfahren bzw. der Nachweis zur sicheren Erfüllung der P-Rückgewinnungsverpflichtung unter den gesetzlichen Grenzwert bei den Klärschlammverfahren. Zudem gab es rechtliche Unsicherheiten für die neuen Recyclingprodukte in Bezug auf das Abfall-, Düngemittel- und Chemikalienrecht.

Mit dem Teilprojekt sollte die rechtliche Bewertung der Edukte und Produkte hinsichtlich Produktzulassung sowie Transport und Lagerung konkretisiert werden. Ein weiterer Schwerpunkt war die nasschemische Umsetzung und Maßstabsskalierung auf TRL 7 des aus Klärschlamm abgetrennten und kalzinierten Struvit mit Salzsäure zu Magnesiumchlorid-Lösung und Phosphorsäure nach dem PARFORCE-Verfahren im Demonstrationsmaßstab.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Neben den technologischen Themen wurde bereits zu Projektbeginn die Genehmigungsbedürftigkeit einer MAP-Aufbereitungsanlage sowie alle damit zusammenhängenden rechtlich zu berücksichtigenden Anforderungen an Lagerung, Transport und Verarbeitung größerer MAP-Mengen aufgelistet, erörtert und bewertet. Dabei wurden insbesondere Anforderungen zum Ende der Abfalleigenschaft nach Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG [2]), Produktzulassungen nach der REACH-Verordnung [3] sowie die Erstellung von Sicherheitsdatenblättern [4] geprüft. Zusätzlich erfolgt eine Bewertung der Abfalleigenschaft der Stoffe, die rechtliche Prüfung der Transportanforderungen für beteiligte Unternehmen sowie die Anforderungen an Zwischenlagerung und Behandlung gemäß KrWG und BImSchG [5] . Die genehmigungsrechtlichen Grundlagen für den Bau und Betrieb einer großtechnischen Kalzinierungs- und MAP-Veredlungsanlage mit einer Kapazität von über 1.000 Tonnen pro Jahr wurden aufgeführt und beschrieben.

Im zweiten Arbeitspaket wurde die Optimierung und Bilanzierung des PARFORCE-Prozesses für MAP im Labormaßstab durchgeführt. Die verwendeten MAP-Proben stammten von den Kläranlagen Wolfsburg, Braunschweig und Berlin, da von der Kläranlage Northeim noch nicht ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand. Die vom Projektpartner CUTEC-TP bei 500 °C und 600 °C kalzinierten Proben wurde danach mit dem PARFORCE-Prozess im Labormaßstab aufgeschlossen. Die chemische Zusammensetzung der Aufschlusslösung hinsichtlich Elementgehalte wurde bestimmt. Die Phosphorlaugungsrate konnte durch Optimierungen von 93 % auf 96 % erhöht werden, später > 99 %. Auf Basis des erreichten hohen P-Aufschlussgrades konnten alle weiteren Aufbereitungsschritte angepasst und neu bilanziert werden. Mit diesen Daten konnte ein vollständiges Stoffstrommodell erstellt werden.

Für die Konzeption einer kommerzielle Modellanlage dienten die Daten aus dem Stoffstrommodell als Grundlage. Als Ergebnis entstand ein Verfahrensfließbild mit den Anlagenkomponenten als Bestandteil des Basic Engineerings für eine zukünftige Großanlage mit einer Anlagenkapazität von 750 t/a MP-Kalzinierungsprodukt (entspricht ca. 1.500 t/a MAP). Die Ergebnisse aus der Kalzinierung bei den Projektpartnern CUTEC-TP und LUK hinsichtlich des Energie- und Anlagenbedarfs der Kalzinierungseinheit konnten mitberücksichtigt werden. Zudem wurde ein alternatives Prozessdesign

bei Kalzinierungstemperaturen < 400 °C als auch ohne vorherige Kalzinierung des MAP geprüft und untersucht.

Auf Basis der gesammelten Daten konnte mit den Planungs- und Vorbereitungsarbeiten für die Versuche in der Demonstrationsanlage in Freiberg begonnen werden. Neben der Beschaffung von Chemikalien und Zubehör für die Elektrodialyse wurden die Anlagenkomponenten und deren Verschaltung an die Versuchsbedingungen angepasst. Mit den Versuchen konnte der Technologie-Reifegrade in den kontinuierlichen Betrieb von TRL 6 auf TRL 7 gebracht werden.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Vorhaben beinhaltet die technische Demonstration einer dezentralen Phosphorgewinnung auf Kläranlagen mit zentraler Veredelung der P-Fällungsprodukte zu Phosphorsäure, Ammoniakwasser und wiederverwendbaren P-Fällungsmitteln. Ziele des Gesamtprojektes sind, am Beispiel der Kläranlage Northeim nachzuweisen, dass (1) der P-Gehalt von 20 g P/kg Trockenmasse im entwässerten Klärschlamm sicher unterschritten, (2) die Veredelung des Phosphat-Fällungsproduktes zu Phosphorsäure effizient umgesetzt, (3) der getrocknete Klärschlamm (stofflich und energetisch) reststofffrei verwertet, (4) ein Stoffkreislauf für Magnesium als Fällmittel geschaffen und (5) die P-Gewinnung und Verwertung klimaneutral und auch für Kläranlagen mit lediglich anteiliger Bio-P-Elimination realisiert werden kann. Zentrale Bausteine dieser dezentralen P-Gewinnung sind (1) eine maximale P-Rücklösung aus Überschussschlamm und annähernd vollständige Rückgewinnung der rückgelösten P-Fracht als MAP, (2) eine nahezu wärmeneutrale Schlammtrocknung mittels einer bei Überdrück und in reiner Wasserdampfatmosphäre betriebenen Wirbelschichtverdampfungstrockners sowie (3) eine Veredelung des MAPs zu hochwertiger Phosphorsäure und Ammoniakwasser unter Rückgewinnung eines wiederverwendbaren Fällungsmittels. Das Projektkonsortium besteht aus drei Abteilungen der TU Clausthal/CUTEC: CUTEC-AW; CUTEC-TP; CUTEC-RT, dem Eigenbetrieb Abwasserbeseitigung der Stadt Northeim EBA, der Lukson LUK als Ingenieurbüro zur Planung, Konstruktion thermischer Apparate, der KIM zur Konstruktion, Fertigung und Montage des Wirbelschichtverdampfungstrockners sowie der PEC als Technologieanbieter zur Phosphor-rückgewinnung. Das interdisziplinäre Projektkonsortium bündelt seine Kompetenzen, um die Modellanlage zur dezentralen P-Gewinnung aufzubauen, zu untersuchen und zu bewerten und die technische, ökologische und wirtschaftliche Machbarkeit einer zentralen P-Verwertung zusammen mit einer stofflichen und energetischen Verwertung des phosphatarmen Klärschlamms nachzuweisen.

Das Teilprojektvorhaben von PEC zielte auf die Bewertung der eingesetzten Stoffe und erzeugten Produkte ab und schließt die Lücke vom Labormaßstab in den halbtechnischen Maßstab bei der Gewinnung von Magnesiumchlorid-Lösung und Phosphorsäure aus MAP. Durch die Rückführung des Magnesiumchlorids auf die Kläranlage zur erneuten MAP-Fällung soll die Schließung von Stoffkreisläufen nachgewiesen werden.

Die PEC ist ein KMU, das als Ausgründung aus der TU Bergakademie Freiberg hervorgegangen ist. Das interdisziplinäre Gründerteam besteht aus einem Verfahrensingenieur, einem Betriebswirt und zwei Chemikern, die das Verfahren entwickelt haben. Die PEC hält auch das Verfahrenspatent. Im Rahmen einer EXIST-Forschungstransfer-Förderung wurde an der TU Freiberg das Verfahren in den Demonstrationsmaßstab skaliert. Die errichtete Anlage konnte für die Aufbereitung von Struvit verwendet werden.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Im Zeitraum von 2020 bis 2022 befand sich die Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm in einer Phase des Übergangs von Forschung und Pilotanlagen hin zu ersten industriellen Umsetzungen. Der Stand der Wissenschaft und Technik war durch eine Vielzahl konkurrierender Verfahren gekennzeichnet, während gleichzeitig erhebliche technische, wirtschaftliche und infrastrukturelle Defizite bestanden. Diese Defizite bildeten die Motivation für zahlreiche Forschungs- und Entwicklungsprojekte.

Im Folgenden wird der Stand der Technik, der wissenschaftliche Erkenntnisstand sowie die identifizierten Herausforderungen und Bedarfe systematisch dargestellt.

1. Ausgangssituation und Motivation für Phosphorrückgewinnung

Phosphor ist ein essenzieller Nährstoff für Pflanzen und damit für die Lebensmittelproduktion. Gleichzeitig handelt es sich um eine endliche, geopolitisch konzentrierte Ressource, deren natürliche Lagerstätten überwiegend außerhalb Europas liegen.

Aus diesem Grund wird Phosphor in der EU und Deutschland als kritischer Rohstoff betrachtet.[6] Ein wesentlicher sekundärer Rohstoffstrom ist kommunaler Klärschlamm, der erhebliche Mengen an Phosphor enthält.

In Deutschland fallen jährlich etwa 1,7 Mio. t Klärschlamm-Trockenmasse an, aus denen theoretisch rund 50.000 t Phosphor zurückgewonnen werden könnten – etwa 10 % des nationalen Bedarfs.

Die politische Bedeutung wurde durch die 2017 novellierte Klärschlammverordnung verstärkt, die große Kläranlagen verpflichtet, Phosphor bis spätestens 2029 bzw. 2032 zurückzugewinnen.

Parallel dazu nahm die landwirtschaftliche Nutzung von Klärschlamm aufgrund von Schadstoffbelastungen ab, während thermische Behandlungsverfahren zunahmen.

Damit entstand ein starker Innovationsdruck, geeignete Technologien für eine nachhaltige und wirtschaftliche Phosphorrückgewinnung zu entwickeln.

2. Stand der Wissenschaft und Technik (2020 bis 2022)

Die Phosphorrückgewinnung kann grundsätzlich an drei verschiedenen Punkten der Abwasser- und Klärschlammbehandlung erfolgen:

1. aus der flüssigen Phase (Abwasser oder Prozesswasser)
2. aus Klärschlamm
3. aus Klärschlammasche nach thermischer Behandlung

Im Zeitraum von 2020 bis 2022 wurden vor allem diese drei technologischen Ansätze untersucht. Nachfolgend soll nur auf die Struvit-Fällung (Magnesium-Ammonium-Phosphat, MAP) näher eingegangen werden. Ursprünglich sind diese Verfahren (z. B. Pearl-Verfahren, AirPrex, NuReSys) bereits auf Kläranlagen integriert, um spontane Struvitausfällungen zu verhindern. Sie zielen nicht auf die Phosphorrückgewinnung zur Unterschreitung des P-Grenzwerts im Klärschlamm ab, sondern sollen die Betriebssicherheit der Kläranlage steigern. Durchschnittlich liegt die P-Rückgewinnungsquote meist nur zwischen 10 % bis 30 % des Gesamtphosphors, was an der begrenzt abtrennbaren Menge an mineralisch gebundenem Phosphor im Faulschlamm liegt. Daher wurde Projekt KlimaPhoNds bereits vor der Faulung im Überschussschlamm angesetzt, um den biologisch-gebundenen und besser löslichen Phosphoranteil zu erhöhen. Das gelöste Phosphat soll aus der Flüssigphase als Struvit ausgefällt und abgetrennt werden, so dass letztendlich der P-Grenzwert im Klärschlamm dauerhaft unter 2 % Phosphor bleibt.

3. Ablauf und Arbeiten zur Zielerreichung - Spezifische Teilziele

Die spezifischen Teilziele der PEC umfassten:

- Zusammenstellung der behördlichen Dokumente und Genehmigungen zur Verarbeitung, Lagerung und Transport von MAP und Auflistung der Zulassungsvoraussetzungen für das Inverkehrbringen der Haupt- und Nebenprodukte aus dem PARFORCE-Verfahren
- Optimierung und Bilanzierung des PARFORCE-Verfahrens im Labormaßstab
- Erhöhung des Technologie-Reifegrades (TRL) in den kontinuierlichen Betrieb

Das Arbeitsprogramm unterteilte sich in 4 Arbeitspakete mit den jeweiligen Meilensteinen.

***AP 1:** Genehmigungsplanung, Produktzulassung und -vertrieb*

Bereits vor Beginn des Vorhabens wurde im Rahmen der Errichtung der Demonstrationsanlage an der TU Freiberg die Genehmigungsbedürftigkeit nach BImSchG für die Verarbeitung einer kontinuierlich anfallenden Teilmenge kalziniertem MAP mit dem Referat für Immissionsschutz geprüft.

Zu den rechtlichen Anforderungen an den Transport und die Lagerung von MAP, Magnesiumphosphat, Phosphorsäure und Magnesiumchlorid-Lösung im Rahmen der geplanten Großversuche bestanden vor Projektbeginn bisher keine Erfahrungen. Ebenso wurde die Notwendigkeit von Produktzulassungsverfahren für das Haupt- und die Nebenprodukte nach REACH als wichtiges Arbeitsziel definiert.

Meilenstein 1 (nach 12 Projektmonaten)
Produktzulassungen und -vertrieb von Stoffen des PARFORCE-Verfahrens

AP 2: *Optimierung und Bilanzierung des PARFORCE-Prozesses für MAP aus KA Northeim im Labormaßstab*

Es war vorgesehen, dass relativ zeitnah MAP von der KA Northeim bereitgestellt wird und nach vorheriger Kalzinierung durch den Projektpartner CUTEC-TP durch PEC zu Phosphorsäure im Labormaßstab aufgearbeitet werden soll. Der bestehende Prozess sollte unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten, insbesondere der Erhöhung der Prozessausbeute und der Produktreinheit sowie der Verringerung des Chemikalienbedarfs optimiert werden. Die Ergebnisse und die Energie- und Stoffmengendiagramme dienen als Grundlage zur Präzisierung des Business Planes einer PARFORCE-Anlage zur Veredelung von MAP sowie der Erstellung eines Lastenheftes zum Engineering und Errichtung.

Meilenstein 2 (nach 24 Projektmonaten)
Optimierte Ausbeuten des PARFORCE-Prozesses

AP 3: *Konzeption einer kommerziellen Modellanlage*

Im beantragten Vorhaben soll der Demonstrationscharakter durch ein Netzwerk von qualifizierten Partnern sichergestellt werden. Zur Minimierung von Investitionskosten werden in maximalem Umfang vorhandene Anlagen genutzt. Aus den verfügbaren Kapazitäten ergeben sich die projektspezifischen Mengen, z. B. an MAP, Magnesiumphosphat und Magnesiumchlorid.

Alle gesammelten Erfahrungen der ersten drei Jahre sollen für die PARFORCE-Baugruppe für die Konzeptionierung einer Modellanlage genutzt werden, welche von der Qualität her über den Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung hinausgeht. Dies wird vom Projektpartner LUK und CUT-TP durchgeführt. Für die KA Northeim wird eine Modellanlage geplant, welche als Input die voraussichtlich zu erzielende Menge an MAP bekommt. Sollten im Projektverlauf weitere MAP-Mengen aus anderen Kläranlagen hinzukommen, vergrößert sich die Kapazität der Modellanlage. Aus der Verarbeitung der bereitgestellten Mengen werden Phosphorsäuremuster in verschiedener Qualität hergestellt und an Händler oder die chemische Industrie verschickt. Ziel ist eine Rückmeldung, ob die produzierten Qualitäten am Markt absetzbar sind und welcher Preis erzielt werden kann.

Meilenstein 3 a (nach 36 Projektmonaten)
Herstellung spezifikationskonformer Produktqualitäten für Händler bzw. die chemische Industrie
Meilenstein 3 b (nach 48 Projektmonaten)
Darstellung des alternativen Prozessdesigns ohne vorherige Kalzinierung

AP 4: *Kontinuierlicher Betrieb der PARFORCE-Anlage zur Aufarbeitung des kalzinierten Magnesiumphosphats zu Phosphorsäure und Magnesiumchlorid-Lösung und Anlagenoptimierung*

Aus dem Arbeitspaketen des Projektpartners CUTEC-TP fallen über die Projektlaufzeit voraussichtlich zwischen 1 bis 4 t/a des kalzinierten MAP an, die in der Demonstrationsanlage in Freiberg (TRL 6) über einen Zeitraum von 2 Jahren zu Phosphorsäure und Magnesiumchlorid-Lösung verarbeitet werden sollen. Ziel ist die Herstellung von Magnesiumchlorid- Lösungen im Tonnenmaßstab und Rückführung in die Kläranlage Northeim zur erneuten MAP-Kristallisation unter Bewertung der Eignung des Rezyklats. Die Kosten des Transportes trägt der jeweilige Produzent des Stoffes.

Der TRL-Level soll von TRL 6 auf TRL 7 auf Basis der Optimierungen aus AP2 sowie der Umstellung auf einen kontinuierlichen Betrieb erhöht werden. Hierzu soll die PARFORCE-Anlage erweitert und für eine Reihe von Optimierungsversuchen genutzt werden. Nach den Umbau- und Optimierungsarbeiten sollen insgesamt ca. 2 bis 3 Versuchskampagnen pro Jahr

angestrebt werden. Die Erkenntnisse hieraus werden für Auslegungs- und Planungsarbeiten für eine kostenoptimierte zentrale MAP-Aufbereitungsanlage genutzt.

Durch den Langzeitbetrieb der Demonstrationsanlage lassen sich die Membranstandzeiten im Prozessschritt der Elektrodialyse und Langzeiteinflussfaktoren auf den PARFORCE-Prozess ermitteln.

Die Phosphorsäure wird als Produkt bei Händlern oder der chemischen Industrie als Musterlieferung angeboten. Durch fortlaufende Qualitätsuntersuchungen werden ggf. Schwankungen im Produktionsprozess identifiziert und bewertet.

Meilenstein 4 (nach 60 Projektmonaten)
Verarbeitungsende von 1 bis 4 t Magnesiumphosphat zu $MgCl_2$-Lösung und P-Säure

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Der Arbeitsschwerpunkt der PEC war die zentrale MAP-Veredelung im Teilprojekt 4. Neben der chemischen Aufbereitung wurden auch rechtliche Aspekte bei Umgang mit Struvit aus Kläranlagen sowie der rechtlichen Einordnung der erzeugten Produkte bearbeitet (AP1). Diese Betrachtungen sind notwendig, um aus einem Reststoff wie Struvit ein Produkt machen zu können und anschließend auch in Verkehr zu bringen. Dabei werden verschiedene Rechtsgebiete tangiert, wie bspw. das Kreislaufwirtschaftsgesetz, Regularien rund um den Transport von Chemikalien und Abfällen, die REACH-Verordnung sowie genehmigungsrechtliche Randbedingungen im Rahmen des Bundesimmissionsschutzgesetzes. Für eine bessere Einordnung und tieferes Verständnis des Themas wurde externe Beratung durch einen Entsorgungsfachbetrieb hinzugezogen und als Unterauftrag vergeben. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Kapitel II.4 aufgeführt.

Ausgehend von grundlegenden chemischen Ausgangsanalysen der bereitgestellten kalzinierten Struvitproben wurde die Säurelaugung, die Produktausbeute und -reinheit sowie der Chemikalienbedarf optimiert (AP2). Für die Optimierung und Bilanzierung des PARFORCE-Prozesses für MAP wurde MAP aus Wolfsburg (MAP-WOB) und MAP aus Braunschweig (MAP-BS), dass vom Projektpartner bei verschiedenen Temperaturen zwischen 350 °C und 900 °C kalziniert wurde, verwendet. Mit einem Versuchsplan wurde der Phosphoraufschlussgrades in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur ermittelt. Unabhängig von der Kalzinierungstemperatur für alle MAP-Proben Phosphorlaugungsraten > 95 % erreicht wurden. Im Kalzinierungstemperaturbereich von 500 °C bis 600 °C wurden über 98 %, beim Probenmaterial BS sogar über 99 %, erreicht. Besonders beachtenswert ist, dass neben der deutlichen Erhöhung der Aufschlussraten auch der Salzsäurebedarf gesenkt wurde. Der stöchiometrische Überschuss von HCl bzgl. Mg, P, Ca, Fe und Al betrug nur noch 1,10, was einer Säureeinsparung von ca. 10 % gegenüber dem Stand vor Projektbeginn beträgt. Auf der Datenbasis konnte ein Energie- und Stoffmengendiagramm erstellen werden, das als Datenbasis zur Konzeption einer kommerziellen Modellanlage diente (AP3). Die Arbeiten und finanziellen Mittel wurden entsprechend der Arbeitspakete und an den im Verlauf des Projektes erhaltenen Ergebnisse ausgerichtet. Der beantragte personelle Aufwand war gerechtfertigt, was auch den vollständigen Bedarf der zugewiesenen Personenmonate zeigt. Aufgrund der deutlich höheren Anzahl bereitgestellter MAP-Proben aus verschiedenen Kläranlagen sowie des gestiegenen Probenaufkommens durch die verschiedenen Kalzinierungstemperaturen, entstand für die labortechnische Prozessierung der Proben und die Erstellung des Stoffstrommodells ein höherer Personalbedarf als ursprünglich geplant. Der höhere Arbeits- und Personalaufwand wurde teilweise mit der Mittelumwidmung nicht verausgabter Reisemittel in Personalkosten sowie der Verlängerung des Unterarbeitspakets AP 3 in die Projektphase II gedeckt.

Aus den Laboruntersuchungen zeigte sich, dass im MAP Störstoffe wie Eisen und Aluminium enthalten sein können, die genauso wie Phosphor und Magnesium gelöst werden. Allerdings können zu hohe

Konzentrationen beider Elemente zur Verblockung der Elektrodialysemembranen (Scaling) führen. Es wurden zusätzliche Laboruntersuchungen zur Abtrennung mit Ionenaustauschern durchgeführt, was zu einem deutlich höheren Personalaufwand als ursprünglich geplant geführt hat. Zusätzlich wurde für systematischen FuE-Untersuchungen ein Unterauftrag bei einer spezialisierten Fremdfirma vergeben. Die dafür benötigten Mittel wurden durch Umwidmung aus der Kostenposition Material in die Kostenposition Fremdleistungen zur Verfügung gestellt. Ein finanzieller Mehraufwand über die bewilligten Mittel hinaus, entstand dadurch nicht.

Aufbauend auf den rechtlichen Grundlagen und den Ergebnissen aus dem Labormaßstab fand die Verarbeitung mehrerer Tonnen des kalzinierten MAP in der Demonstrationsanlage in Freiberg statt (AP4). Bei der Kampagnenplanung ergaben sich für Salzsäure und Natronlauge deutlich höhere Chemikalienpreise als in der ursprünglichen Kalkulation angenommen. Die Mehrkosten für die in den Kampagnen benötigten Mengen wurden anteilig aus den Verbrauchsmitteln gedeckt, die von Phase I in Phase II verschoben wurden.

II.4 Erzielte Ergebnisse

Die Arbeiten haben sich auf 4 Arbeitspakete aufgeteilt:

AP1: Genehmigungsplanung, Produktzulassung und -vertrieb

Für die Prüfung der immissionsschutzrechtlichen Genehmigungsbedürftigkeit nach BImSchG für die Verarbeitung einer kontinuierlich anfallenden Teilmenge kalziniertem MAP auf der Demonstrationsanlage in Freiberg wurde in Ergänzung zu eigenen Arbeiten ein Unterauftrag an einen Entsorgungsfachbetrieb vergeben. Dieser wurde im Laufe der Projektlaufzeit abgeschlossen und umfangreich ausgewertet. Dabei erfolgte auch eine Diskussion und Zusammenfassung der abfall-, lagerungs- und transportrechtlichen Anforderungen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Abgleich der erzeugten Stoffe mit den Anforderungen gemäß §§ 4, 5 KrWG zur Definition des Endes der Abfalleigenschaft
- Erstellung aller Sicherheitsdatenblätter (nach TRGS 220) für die anfallenden Stoffe: Phosphorsäure, Magnesiumchlorid-Lösung, Ammoniakwasser, Sandfraktion
- Erstellung der Anforderungen für Produktzulassung nach Verordnung REACH (EG) Nr. 1907/2006
- Grundlagen genehmigungsrechtlicher Fragestellungen zur Großanlage

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser einzelnen Punkte zusammen-gefasst. Das auf der Kläranlage erzeugte MAP wird zunächst prinzipiell als Abfall deklariert. Für das Zwischenprodukt bzw. Intermediat Magnesiumphosphat ist laut § 5 KrWG das Ende der Abfalleigenschaft nicht erreicht, da er zwar nach 1. „üblicherweise für bestimmte Zwecke verwendet wird“ (Prinzipielle Verwendung in Düngemittelindustrie möglich) aber für Ihn nach aktueller Einschätzung nach 2. kein „Markt für ihn oder eine Nachfrage nach ihm besteht“. Für Phosphorsäure sieht dieses Bild anders aus. Nach § 5 KrWG ist „1. er üblicherweise für bestimmte Zwecke verwendet wird“ mit dem geplanten Einsatzort Düngemittelindustrie, ein etablierter Markt“ gegeben. Gleiches gilt für 2. Ob für Phosphorsäure „ein Markt für ihn oder eine Nachfrage nach ihm besteht“. Dieser ist für Phosphorsäure etabliert. Die Nachfrage ist als sehr hoch einzuschätzen.

Für die Punkte 3. „er alle für seine jeweilige Zweckbestimmung geltenden technischen Anforderungen sowie alle Rechtsvorschriften und anwendbaren Normen für Erzeugnisse erfüllt sowie 4. seine Verwendung insgesamt nicht zu schädlichen Auswirkungen auf Mensch oder Umwelt führt“

Punkt 4. ist bei ordnungsgemäßer Verwendung in der Düngemittelindustrie gegeben. Die Anforderungen, insbesondere bzgl. schädlicher Auswirkungen ist über die Analytik der Schwermetallgehalte und organischer Schadstoffe einzuhalten. Die Werte müssen in Form einer Konformitätserklärung dokumentiert werden. Zudem muss die Einhaltung der Grenzwerte bei jeder ausgelieferten Charge gemäß den aufgeführten Bedingungen nachgehalten und aufgezeichnet werden.

Darüber hinaus sind im Rahmen der Produktverantwortung weitere Gesetzlichkeiten zu berücksichtigen, sobald Wirtschaftsgüter (Produkte) in Verkehr gebracht werden.

In dem zu bewertenden Sachverhalt sind es insbesondere das Chemikaliengesetz und die Gefahrstoffverordnung. Auf Grundlage des Chemikaliengesetzes sind die Anforderungen nach REACH Verordnung zu erfüllen.

Dafür ist die Registrierung der im PARFORCE-Prozess erzeugten Phosphorsäure nach dem REACH-Verfahren notwendig. Eine identische Einschätzung ist für die Fraktionen Magnesiumchlorid-Lösung und Ammoniakwasser ist gemäß KrWG §§ 4, 5 zur Definition zum Ende der Abfalleigenschaft vorzunehmen.

Struvite/MAP haben nach Recherchen keine gesonderte, eigene Abfallschlüsselnummer (ASN). In jedem Falle müssen aber die Kriterien zur Entlassung aus dem Abfallrecht geprüft werden.

Für Gefahrguttransporte in der Europäischen Union gelten die Bestimmungen des ADR[7] (Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route) und steht für das Europäische Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße

Im nachfolgenden sollen die Informationen für die einzelnen Projektpartner und notwendigen Transporte im Rahmen des Projektes als Probentransporte aber auch in einem späteren kommerziellen Verarbeitungsprozess zusammengetragen werden. Bis auf Phosphorsäure und Ammoniakwasser muss keine Gefahrgutkennzeichnung beim Transport angebracht werden.

Für die Anforderungen zur Zwischenlagerung und Behandlung sind die Durchsatzkapazität und der Zweck der Anlage entscheidend. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde von einer Durchsatzkapazität für die Kalzinierung an der TU Clausthal und die Phosphorrückgewinnung an der von weniger als 10 t/a ausgegangen, da es sich bei allen Projektpartnern und Erzeugern um reine Forschung und Entwicklung (FuE) handelt. Eine Vermarktung der Produkte war nicht geplant. Daher handelt sich um eine immissionsschutzrechtlich nicht genehmigungsbedürftige Anlage (FuE). Die Kriterien und Mengenschwellen nach 4. BImSchV Anhang 1 sind nicht erfüllt bzw. erreicht.

Für die Lagerung der Stoffe b) bis e) ist in Abhängigkeit der ausgehenden Gefährdungspotentials und der Stoffgruppe ein entsprechendes Säure- (b) Phosphorsäure) und getrenntes Basen-Lager (d) Ammoniakwasser) vorzusehen. Magnesiumammonium-phosphat, a) Magnesiumphosphat und e) Sand sind nicht als Gefahrgut deklariert und bedarf keiner besonderen Anforderungen an Transport und Lagerung.

Für die Skalierung des Gesamtverfahrens als Großanlage sind genehmigungsrechtliche Fragestellungen zu berücksichtigen. Ein wichtiger Punkt für das Genehmigungsverfahren gemäß § 10 BImSchG ist die Notwendigkeit einer Öffentlichkeitsbeteiligung. Ob das Genehmigungsverfahren mit oder ohne Öffentlichkeitsbeteiligung durchgeführt wird, hängt von der Durchsatzkapazität an Magnesiumphosphat ab. Das vereinfachte Verfahren gemäß § 19 BImSchG (ohne Öffentlichkeits-beteiligung) kann bis zu einem Maximaljahresdurchsatz von 18.250 t herangezogen werden, da es sich bei Magnesiumphosphat um keinen gefährlichen Abfallstoff handelt. Bei einem gefährlichen Abfall ist diese Schwelle nicht vorhanden und auch bei geringeren Durchsätzen < 10 t/a ein Genehmigungs-verfahren gemäß § 10 BImSchG mit Öffentlichkeitsbeteiligung notwendig.

<u>AP2: Optimierung und Bilanzierung des PARFORCE-Prozesses für MAP aus Kläranlagen im Labormaßstab</u>

Bei der Bereitstellung von MAP aus der Kläranlage Northeim kam es zu Verzögerungen, daher wurde mit MAP aus den Kläranlagen Wolfsburg (MAP-WOB), Berlin (MAP-Berlin) und Braunschweig (MAP-BS) gearbeitet. Diese wurden zuerst beim CUTEC-TP bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 °C und 900 °C kalziniert, wobei Ammoniakwasser gewonnen wurde. Bei allen Temperaturen (außer 900°C) wurden Phosphorlaugungsraten > 90 % erreicht. Im Temperaturbereich von 500 °C bis 600 °C wurden für das grobkörnige MAP-WOB ca. 93 % und für MAP-BS ein etwas höherer Wert von ca. 95 % bis 98 % erreicht. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 900 °C wurden jedoch nur noch etwa 60 %

des enthaltenen Phosphats unter diesen Reaktionsbedingungen aufgeschlossen (Abbildung 1). Das liegt an der Bildung eines schwerlöslichen Magnesiumphosphats.

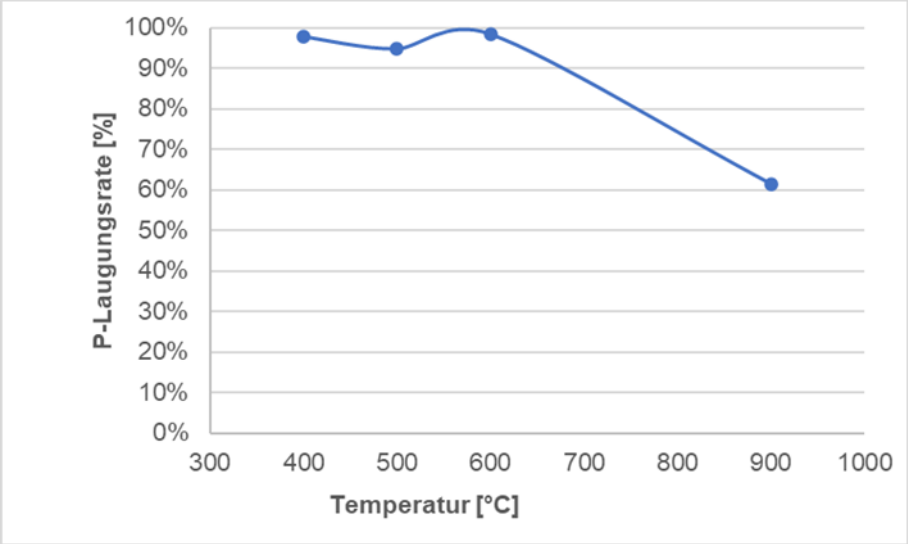

Abbildung 1: Abhängigkeit der P-Aufschlussgrad von der Kalzinierungstemperatur für MAP-BS

Auf der anderen Seite wurden vom Projektpartner CUTEC-TP unter dem Aspekt der Verringerung des Energiebedarfs für die Kalzinierung auch Versuche bei deutlich niedrigeren Temperaturen (30 min bei 200 °C und 400 °C) durchgeführt (siehe Ergebnisse AP3). Die P-Aufschlussraten waren bei einer Kalzinierungstemperatur von 200 °C mit 98,7 % nur geringfügig niedriger als bei der Kalzinierungstemperatur von 400 °C mit 99,1 %. Somit wäre eine Verringerung der Kalzinierungstemperatur auf 200 °C wäre in Bezug auf den P-Aufschlussgrad grundsätzlich möglich. Allerdings führte die abnehmende Kalzinierungstemperatur zu einem deutlichen Anstieg des Stickstoffgehaltes im Kalzinierungsprodukt und der resultierender Laugungslösung bzw. Magnesiumchlorid-Lösung.

Bei der Laugung der MAP-Proben aus verschiedenen Kläranlagen wurden neben Phosphor und Magnesium auch Eisen und Aluminium in der Aufschlusslösung analysiert. Es wird davon ausgegangen, dass sich Eisen und teilweise auch Aluminium in die Gitterstruktur des MAP einbauen und durch die Salzsäure ebenfalls mobilisiert werden. Daher wurden systematische Testreihen zum Einsatz von Ionenaustauschern für eine effektive Eisenabtrennung durchgeführt. Auffällig war die unterschiedliche Löslichkeit von Eisen aus dem kalziniertem MAP je nach Probenherkunft. Während für das MAP-WOB in der Laugungslösung hohe Fe-Gehalte von 2.250 bis 2.800 mg/L analysiert wurden, sind diese Gehalte bei den Braunschweiger Proben nur zwischen 140 bis 190 mg/L. In diesem Fall wäre keine Fe-Abtrennung mittels Ionenaustauscher erforderlich. Es zeigt jedoch, dass eine Abtrennung von Eisen im Verfahren vorzusehen ist, wenn MAP aus verschiedenen Kläranlagen in einer Veredelungsanlage zusammenverarbeitet werden. Hauptaugenmerk für die Abtrennung war eine möglichst selektive Eisenbindung unter Minimierung der P-Verluste, die auf einer unerwünschten Bindung von Phosphor am Trägermaterial beruht. Eine weitere Anforderung an die Ionenaustauscher war eine möglichst hohe Gesamtbindungskapazität bei niedrigen pH-Werten und eine effektive Regenerierbarkeit.

Das Abtrennverhalten wurde intensiv für über 10 verschiedene Ionenaustauscher, gelöst in einem organischen Lösungsmittel untersucht. Die besten Ergebnisse lieferte dabei ein Ionenaustauscher-prozess unter Verwendung eines imprägnierten, makroporösen Ionenaustauschers mit Fe-Abtrennungsgrade > 90 %. Die Regeneration des Ionenaustauschers wurde mit unterschiedlich konzentrierter Salzsäure untersucht, da diese bereits für den Aufschluss des kalzinierten MAP eingesetzt wird und dadurch keine anderen Chemikalien benötigt werden. Als Produkt entsteht bei der Regeneration mit Salzsäure (eine 7 bis 15 %ige Eisen(III)-chlorid-Lösung, welche als Fällsalz-Lösung ins Klärwerk zurückgeführt werden kann (vor allem bei chemischer P-Eliminierung erforderlich). Das wird sich positiv auf den Fällmittelbedarf der Kläranlage auswirken.

Ausbeute und Reinheit Phosphorsäure

Für die Ausbeuteoptimierung wurden Versuche mit MAP nach vorheriger Kalzinierung durch den Projektpartner CUTEC-TP (Thermische Prozesstechnik) durchgeführt. Hauptaugenmerk lag insbesondere auf der Erhöhung der Prozessausbeute und der Produktreinheit sowie der Verringerung des Chemikalienbedarfs.

Die P-Prozessausbeute über den Gesamtprozess konnte im Laufe des Projektes von ca. 90 % auf 95 % gesteigert und die Reinheit der Phosphorsäure auf bis zu 98 % erhöht werden. Die Punkte hierfür sind:

- Erhöhung der P-Aufschlussrate auf mindestens 98 %
- Geringere Betriebsdauer der Elektrodialyse durch Senken der eingesetzten überstöchiometrischen Säuremenge führt zum Absenken von P-Verlust im Elektrodialyseprozess (Ionenleckage)
- Durch den optionalen Ionenaustauscherschritt wird in der Laugungslösung enthaltenes Eisen abgetrennt und somit die Reinheit der erhaltenen, gerade für eisenreiche MAP bzw. daraus resultierende MP, signifikant gesteigert werden

Bei der Reinigung der Phosphorsäure im Verfahrensschritt der Elektrodialyse wurden die Membranstandzeiten untersucht, da dies ein wichtiger Parameter für den zukünftigen Betrieb der Großanlage darstellt. Die Standzeit wird im hauptsächlich durch Ablagerungen schwerlöslicher Verbindungen während der diffusiven Stofftransports durch die Kat- und Anionenaustauscher-membranen verursacht [8] . In den Laborversuchen nahm die Transportgeschwindigkeit [9] der nichtphosphathaltigen Komponenten durch die Membranen über die Versuchsdauer ab. Als Indikator diente hier die abnehmende Phosphorsäurereinheit im Diluat infolge der Verblockung der Membranen mit den Verunreinigungen (Membranscaling)[10] aus den verschiedenen MAP-Aufschlusslösungen. Mit der chemischen Analyse wurde bestätigt, dass die Verblockungen überwiegend durch hohe Fe(III)-Konzentration verursacht werden, die zur Ablagerung von schwerlöslichem Eisen(III)-phosphat auf den Membranen führt. Als Gegenmaßnahmen wurden wie bereits im vorhergehenden Kapitel aufgeführt, Untersuchungen zur Entfernung von Fe(III)-Ionen durch Einsatz von Ionenaustauschern durchgeführt. Andererseits wurde die Regenerierung der Membranen durch Auflösen der Ablagerungen näher betrachtet. Letztlich ist es durch Rückspülen der Membran mit konzentrierter Salzsäure gelungen, die Verblockungen zu lösen und die nahezu ursprüngliche Leistungsfähigkeit der Membranen wieder herzustellen. Allerdings muss für die Regeneration der eigentliche Verfahrensschritt unterbrochen werden, das System mit konzentrierter Salzsäure befüllt und für mindestens eine Stunde gespült werden, bevor es nach Reinigung der Vorlagegefäße wieder mit Roh-Phosphorsäure befüllt werden kann.

Die Hauptergebnisse im Vergleich zum Stand vor Projektbeginn sind nachfolgend zusammengefasst.

Parameter	Vor Projektbeginn	Aktueller Stand
Stöchiometrischer Überschuss HCl-Aufschluss	1,20	1,10
HCl-Bedarf-Aufschluss (36 %ig)	1.805 kg/t MAP	1.655 kg/t MAP
P-Aufschlussgrad (Mobilisierung während Aufschluss)	ca. 95 % (bei makrokristallinen MAP)	> 98 % (bei mikro- und makrokristallinen MAP)
$Mg(OH)_2$-Bedarf zur Neutralisation Konzentratlösung	53,5 kg/t MAP	43,3 kg/t MAP
P-Prozessausbeute (über Gesamtprozess)	ca. 90 %	ca. 95 %
Reinheit Phosphorsäure	Bis zu 97 %	Bis zu 99 % (bei optionaler Fe-Abtrennung)

AP3: Konzeption einer kommerziellen Modellanlage und Prüfung eines alternativen Prozessdesigns ohne vorherige Kalzinierung des MAP

Im AP3 wurden die Grundlagen für Konzeption einer Modellanlage erarbeitet. Das Stoffstrommodell für die Aufarbeitung von MAP nach dem PARFORCE-Verfahren basierte auf der Modellierung:

- der Parameter der erzeugten Produkte Magnesiumchlorid-Lösung, Phosphorsäure, Sandfraktion in Bezug auf die Verarbeitungsmenge und der chemischen Zusammensetzung des Edukts
- Modellierung des Chemikalien- und Energiebedarfs in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Verarbeitungsmenge
- Modellierung der Anlagenteile und jeweiligen Kapazitäten der PARFORCE-Anlage in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Verarbeitungsmenge und Zusammensetzung des Edukts (ggfs. mit Ionenaustauscherprozess zur Eisenabtrennung)

Das vereinfachte R&I-Fließschema wurde als Teil des Basic Engineering für die Aufbereitung von 1.000 kg kalziniertem MAP erstellt und ist in Abbildung 2 dargestellt.

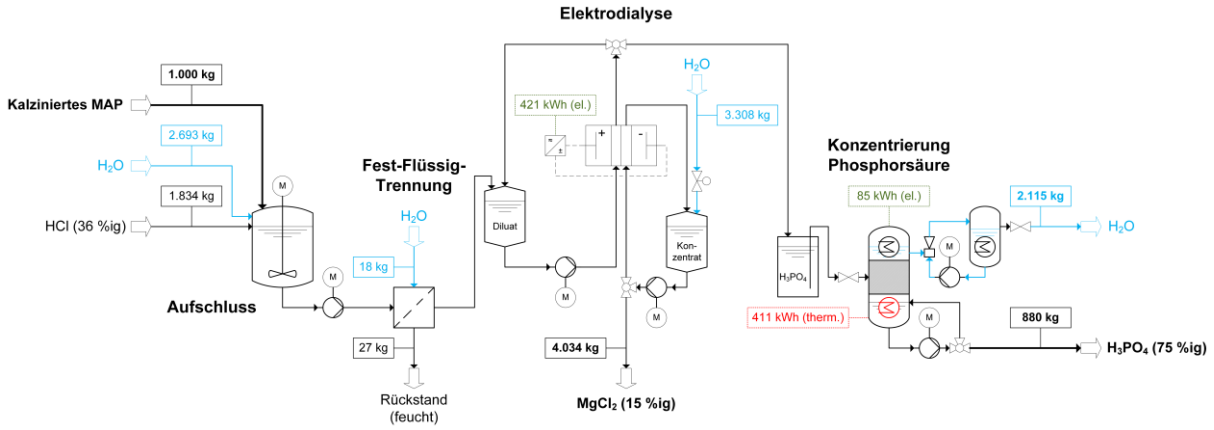

Abbildung 2: Vereinfachtes R&I-Fließschema für die Aufbereitung von 1.000 kg kalziniertem MAP

Darauf aufbauend konnte ein Aufstellungsplan für eine Anlagenkapazität von 750 t/a Kalzinierungsprodukt (ca. 1.500 t/a MAP) erstellt werden.

Ohne Kalzinierung

Aufgrund hohen Primärenergiebedarf und hohen Investitionskosten für die Anlagentechnik für den Kalzinierungsschritt wurde ein alternatives Prozessdesign ohne vorherige Kalzinierung des MAP im Labormaßstab untersucht. Für die Untersuchungen wurde MAP-WOB verwendet und aufgeschlossen. Der P-Gehalt lag bei 37,1 g/L und der Fe-Gehalt bei 1,2 g/L, was allerdings den bisherigen Richtwert für die Verarbeitung in der Elektrodialyse mit ca. 1 g/L überschreitet. Um Störungen innerhalb der Elektrodialyse durch gelöste organische Verunreinigungen zu verhindern, wurde granulierte Aktivkohle zugesetzt. Das führt allerdings auch zur Abnahme der P-Konzentration um 13 %, während die restlichen Elemente keine signifikante Abnahme durch Aktivkohleeinsatz zeigten. Da keine Kalzinierung des Ausgangsmaterials vorgenommen wurde, verblieb der im Struvit gebundene Stickstoff als Ammonium (NH_4^+) in der Lösung. Im Konzentratkreislauf der Elektrodialyse konzentrierte sich dieser und wurde durch eine nachgeschaltete MAP-Fällung im alkalischen pH-Bereich reduziert. Das gebildete MAP kann grundsätzlich wieder in den Aufschluss zurückgeführt werden, so dass keine P-Verluste auftreten. Allerdings enthielt die neutralisierte Konzentratlösung noch ca. 3 g/L NH_4-N, der auch durch pH-Anhebung und Strippen mit Luft nicht weiter reduziert werden konnte. Als Ergebnis würde nach der Elektrodialyse immer eine Magnesiumchlorid-Lösung mit einem hohen Gehalt an Ammonium entstehen. Sofern diese nur zur erneuten MAP-Fällung auf eine Kläranlage zurückgeführt wird, wäre das sicherlich unproblematisch. Besteht das Ziel jedoch in der Erzeugung einer hochwertigen und verkaufsfähigen Ammoniaklösung, ist dieser Ansatz ungeeignet.

AP4: Skalierung

Die Versuche wurden in der Demonstrationsanlage im Technikum der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Das vom Projektpartner angelieferte MP (BigBag 1 – 3) wurde in 200 kg Chargen aus dem BigBag entnommen, abgewogen und über ein Feststoffördersystem in den Aufschlussreaktor transportiert. Im Rührbehälter wurde zuvor eine 15 %ige Salzsäure vorgelegt. Der Aufschluss verlief recht unproblematisch. Es bildete sich nach der MP-Zugabe eine schwarze, leicht schäumende Aufschlusssuspension mit einem charakteristischen Geruch, welcher vermutlich auf organischen Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Schwarzfärbung entstand durch die am MP noch anhaftenden Kohlenstoffpartikel, die mit der Aufschlusssäure nicht gelöst werden. Der Kohlenstoffanteil ist auf die unvollständige Verbrennung anhaftender organischer Stoffe bei der thermischen Vorbehandlung zurückzuführen. Die Fest-Flüssig-Trennung verlief für alle Magnesiumphosphate problematisch. Es konnte nur mit sehr großem Aufwand in einer mehrstufigen Mikrofiltration eine verarbeitbare Lösung erzeugt werden. Für eine großtechnische Anlage wäre der Aufwand nicht verhältnismäßig. Die durch die Feinpartikel stark getrübte Lösung konnte ohne weitere Behandlung nicht in der sich anschließenden Elektrodialyse verwendet werden. Es wurden unterschiedliche Methoden untersucht, um die Feinpartikel abzutrennen. Darunter wurde Eisen- und Aluminiumchlorid als anorganische Flockungsmittel getestet, um die Feinstpartikel an den sich bildenden voluminösen Hydroxiden zu binden und zu sedimentieren. Allerdings war aufgrund des niedrigen pH-Werts der Aufschlusslösung keine Flockenbildung möglich. Weiterhin wurden Filtrations- und Flockungshilfsmittel wie Glaskugelgranulate und biogene Flockungsmittel auf Chitosanbasis untersucht. Die verwendeten Glaskugeln zeigten keine höhere Schmutzaufnahmekapazität und demzufolge auch keine effektive Filterwirkung für die trübe Lösung. Zum Vergleich wurden umfassende Untersuchungen mit Flockungsmitteln auf Basis von Polyacrylamid zur Bildung schnell sedimentierender Flocken durchgeführt. Zum Einsatz kamen kationische, anionische und nichtionische Polymere als 0,1 %ige Lösung in entionisiertem Wasser. Die Untersuchungen wurden als Jar-Test durchgeführt. Bei den kationischen Flockungsmitteln zeigte sich eine stabile Flockenbildung und schnelle Sedimentation unter Ausbildung einer klaren Phase. Die anionischen Flockungsmittel hatten aufgrund der Vernetzung eine geringere Viskosität als die kationischen, was sich förderlich auf die Sedimentation auswirkte. Unter Reduzierung der Dosiermenge wurden mit einem Flockungsmittel auf Polyacrylamid-Basis die besten Ergebnisse mit einer schnelleren Sedimentationszeit und einer höheren Flocken-Scherfestigkeit erzielt. Es ermöglichte die Filtration der kohlenstoffhaltigen Aufschlusssuspension. Ohne Zugabe des FM ist die Filtration mit dem zur Verfügung gestelltem und unvollständig kalziniertem MAP technisch nicht durchführbar. Von den erzeugten Klarfiltraten wurde die chemische Elementzusammensetzung mittels ICP-OES bestimmt. Der höchste P-Gehalt mit ca. 44 g/L wurde aus der Verarbeitung von des MP aus BigBag 1 erreicht. Mit sinkendem P-Gehalt im Ausgangsstoff (BigBag 1: 25,9 Gew.-%; BigBag 2: 25,7 Gew.-%; BigBag 3: 22,6 Gew.-%) nimmt auch der P-Gehalt im Filtrat ab (MP BigBag 3: ~ 36,7 g/L). Es wurde ein nahezu vollständiger Aufschlussgrad > 98,9 Gew.-% der beiden Zielelemente P und Mg für alle drei MP-Chargen erreicht. Die Eisengehalte aus der Umsetzung von MP aus BigBag 1 und 2 waren mit ca. 300 mg/L gering, während mit dem MP aus BigBag 3 der höchste Fe-Gehalt von 3.675 mg/L im Filtrat analysiert wurde. In den Laboruntersuchungen (AP2) hatte sich gezeigt, dass hohe Eisengehalte zu Ausfällungen an den Membranen in der nachgeschalteten Elektrodialyse führen können. Um das zu verhindern, sollte die Konzentration an Eisen sich oberhalb der Löslichkeitsgrenze befinden bzw. durch einen optionalen Ionenaustauschprozess Eisen abgetrennt werden.

Die Menge an Rückstand nach der Salzsäurelaugung war bei den BigBags 1 und 2 mit < 2 % als sehr gering einzustufen. Das MP aus dem BigBag 2 zeigt mit lediglich 0,7 Gew.-% den geringsten, nicht gelösten Feststoffanteil, während das MP aus dem BigBag 3 mit einem Rückstand von ca. 13 Gew.-% den höchsten Anteil an unlöslichen Bestandteilen zeigte.

Das Filtrat wurde mittels Elektrodialyse, die mit einem Membranstack aus 100 Zellpaaren, bestehend aus Anionenaustauschermembranen, Kationenaustauschermembranen und Zellrahmen (Spacer), bestückt war, verarbeitet. Im elektrochemischen Prozess findet die Auftrennung der Phosphorsäure (Diluat) von der Magnesiumchlorid-Lösung (Konzentrat) statt. Als Kontroll- und Regelgröße für den Prozess diente die elektrische Leitfähigkeit.

Es wurden insgesamt 5 IBC magnesiumchloridhaltige Lösung mit Mg-Gehalten im Bereich von 23,8 g/L (IBC 5) bis 37 g/L (IBC 4) erzeugt. Dies entspricht einem Magnesiumchlorid-Gehalt im Bereich von 93 bis 138 g $MgCl_2$/L. Die Verunreinigungen durch Phosphor waren gering und liegen im Bereich von < 605 mg/L.

Während der Betriebsdauer der Elektrodialyse für die Verarbeitung des Filtrats aus der Umsetzung des MP aus BigBag 3 verschlechterte sich das Stromstärke-Spannungs-Verhältnisses und der Durchfluss insbesondere im Diluat-Kreislauf. Beim Öffnen des Membranstacks zeigten sich deutliche Verfärbungen durch Eisenablagerungen als auch Ablagerungen kohlenstoffhaltiger Partikel an den Zulauföffnungen. Das verdeutlicht nochmal die Anforderung an eine hohe Filtratreinheit, insbesondere bei einer Skalierung auf eine großtechnische Anwendung und zum anderen die notwendige Unterschreitung des Eisengehalts im Filtrat von unter 500 mg/L. Diese Unterschreitung kann durch eine hohe MAP-Reinheit bzw. auch durch den bereits untersuchten optionalen Ionenaustauscherschritt im Vorfeld des Elektrodialyseprozesses erfolgen.

Die erzeugte Phosphorsäure Zur Herstellung von Phosphorsäure-Probemustern wurde eine Teilmenge in einem 20-Liter-Großrotationsverdampfer mit kontinuierlicher Eduktnachführung zur Konzentrierung der Phosphorsäure verwendet. Die erhaltene Phosphorsäurekonzentration der Probe betrug 587 g/L, was einer Konzentration von ca. 75 Gew.-% entspricht. Für die Säure nach Eindampfung ergibt sich eine hohe Reinheit bezüglich Phosphorsäure. Die Hauptverunreinigung stellte Magnesium dar. Diese Konzentrationen und Reinheiten sind in der Regel bereits bestens für eine Anwendung in der Düngemittelindustrie geeignet.

Ein Aufstellungsplan für eine Anlagenkapazität von 750 t/a Kalzinierungsprodukt (ca. 1.500 t/a MAP) mit optionaler Ionenaustauscherstufe zur Fe-Abtrennung und optionaler Nachbehandlung (Neutralisation) der $MgCl_2$-Lösung mit Magnesiumhydroxid wurde erarbeitet. Das Blockfließbild ist in Abbildung 3 dargestellt.

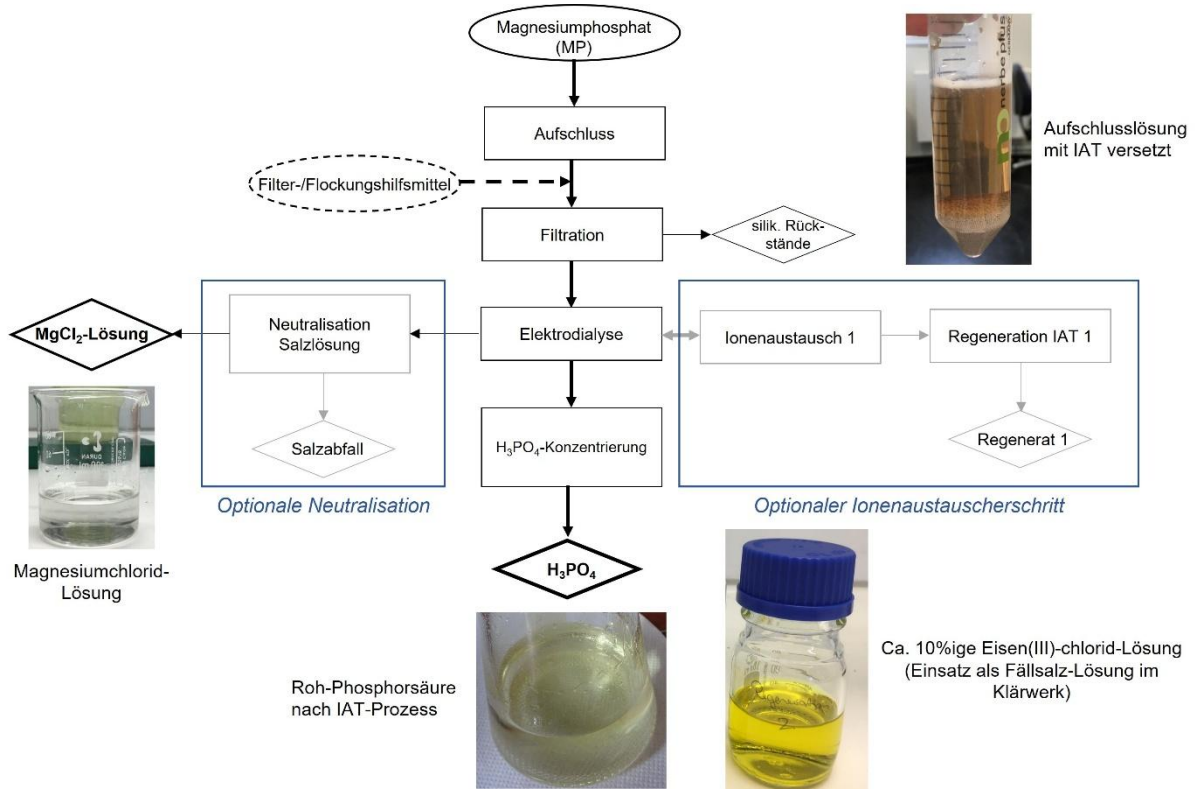

Abbildung 3: Blockfließbild für die Aufbereitung von kalziniertem Struvit (MP)

Auf dessen Grundlage basiert auch das Modell zur Berechnung der anfallenden Betriebskosten in Abhängigkeit von Standortparametern sowie den Kosten der benötigten Einsatzstoffe.

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine weiteren Verfahren zur Aufbereitung von Struvit zur Gewinnung von Phosphorsäure, Magnesiumchlorid-Lösung und Ammoniakwasser bekannt.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insb. die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Mit dem Teilprojekt konnte eine ganzheitliche Verwertung von Struvit, dass durch gezielte Mobilisierung und Ausfällung auf der Kläranlage erzeugt wurde, gezeigt werden. Durch die Verarbeitung von kalziniertem MAP zu Phosphorsäure und Magnesiumchlorid wird durch die Rezirkulierung von Magnesiumchlorid-Lösung zur erneuten MAP-Fällung im Klärwerk ein Stoffkreislauf im geschlossen und mit Phosphorsäure zudem eine vielseitig nutzbare, schwermetallarme Plattformchemikalie mit hohem Marktwert erzeugt werden.

Grundsätzliche genehmigungsrechtliche Fragestellungen für eine großtechnische Umsetzung wurden geklärt und Anforderungen definiert. Die dadurch ermittelten rechtlichen Voraussetzungen bilden die Grundlage für die Planung, Bau und Betrieb einer PARFORCE-Großanlage.

Aus den Laborversuchen als auch den Versuchen in der Demonstrationsanlage zeigte sich die Notwendigkeit der Kalzinierung des MAP. Einerseits gewinnt man dadurch Ammoniakwasser z. B. für die Düngemittelindustrie und auf der anderen Seite werden anhaftende Klärschlammflocken entfernt. Letztere führten zu Problemen in der Filtration nach dem Säureaufschluss, da sich eine schwarze Suspension mit feinen Kohlenstoffpartikeln bildete, die auch mit Kerzenfiltern < 10 µm nicht entfernt werden konnten. Da zur Antragsphase von einem kalzinierten Ausgangsstoff ausgegangen wurde, war dieses Problem nicht im Fokus. Um dennoch eine technische Lösung zu finden, wurden verschiedene anorganische und organische Flockungs(hilfs)mittel getestet. Unter Zusatz eines anionischen Flockungsmittels konnte eine schnellere Sedimentationszeit und eine höhere Flocken-Scherfestigkeit erzielt werden. Es ermöglichte die Filtration der kohlenstoffhaltigen Aufschlusssuspension. Ohne Zugabe des Flockungsmittels wäre die Filtration mit dem zur Verfügung gestelltem und unvollständig kalziniertem MAP technisch nicht durchführbar gewesen. Das ist ein wichtiger Punkt, der für die großtechnische Umsetzung berücksichtigt werden sollte. Von ebenso großem Nutzen zeigten sich die Versuche zur Entfernung von Eisen, das als Störstoff im MAP vorkommt. Sofern die Gehalte im Ausgangsmaterial bzw. der Aufschlusslösung zu hoch sind, kann mit einem zusätzlichen Ionenaustauscherschritt Eisen abgetrennt werden und Membranverblockungen in der Elektrodialyse verhindert werden. Damit konnte eine prozesstechnische Lücke geschlossen werden.

Allgemein führte das Projekt zu einem großen Erfahrungszuwachs für PEC bei der Aufbereitung von MAP. Das betrifft insbesondere den Einfluss der Einsatzstoffqualität des kalzinierten MAP auf die gesamte Verfahrenskette sowie den Chemikalienverbrauch. Entsprechende Verfahrenseinheiten, wie z. B. eine Flockungsmittelzugabeeinheit oder ein Ionenaustauscher können bereits im Basic Engineering berücksichtigt werden. Das erspart eine aufwändige nachträgliche Installation.

Um die Ergebnisse nach Abschluss des Gesamtprojekts wirtschaftlich verwerten zu können, müssen möglichst viele Kläranlagen auf ihr Potential zur Rückgewinnung von Phosphat als MAP aus Überschussschlamm untersucht und bewertet werden. Das Know-how liegt beim Projektpartner CUTEC-AW, woraus sich belastbare Abschätzungen über die Menge an abtrennbaren MAP machen lassen. Die Gesamtmenge an verfügbaren MAP bildet die Grundlage zur Ermittlung der Stoffstrombilanz und die Konzeption einer zentralen Veredelungsanlage. Sicherlich müssen vor dem Bau einer Aufbereitungsanlage weitere Punkte, wie z. B. der Standort und das Betreibermodell geklärt werden.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

An den im Rahmen von RePhoR zentral organisierten Veranstaltungen, Seminaren und Webinaren wurde teilgenommen. Vom Projektkoordinator gab es einzelne Projekttreffen und Möglichkeiten zum Austausch über den Projektstand, an denen auch teilgenommen wurde. Schulungsmaßnahmen fanden nicht statt.

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

Veröffentlichungen

Lyko, H.: Strategische Optionen zur Phosphorrückgewinnung auf und nach der Kläranlage - Interview mit Reinhard Lohmeier & Gunther Martin. In: gwf Wasser|Abwasser 163, 2022, Nr. 12, Seiten 18 bis 21.

FNE berät Freiberger Start-up PARFORCE in rechtlichen Fragestellungen rund um das Phosphorrecycling. Homepagenews der FNE Entsorgungsdienste Freiberg GmbH vom 28.01.2021. (Online verfügbar unter: http://www.problemabfaelle.de/2021/01/28/fne-beraet-freiberger-startup-parforce-in-rechtlichen-fragestellungen-rund-um-das-phosphorrecycling/)

Stark, A.: Klärschlamm als klimafreundliche Rohstoffquelle. In: PROCESS, 11.10.2020. (Online verfügbar unter: https://www.process.vogel.de/klaerschlamm-als-klimafreundliche-rohstoffquelle-a-970541/?cflt=rel)

Vorträge

Phosphor-Rückgewinnung durch Behandlung von Rohschlamm. Struvitfällung als attraktive Variante der Phosphorrückgewinnung - Ein Angebot zum verfahrenstechnischen Erfahrungsaustausch (Veranstaltung des RePhoR-Forschungsverbunds P-Net), Braunschweig, 22.02.2024.

Unternehmens- und Verfahrensübersicht PARFORCE mit Praxisberichten. Klärschlamm-situation im DWA-Landesverband Sachsen/Thüringen, Chemnitz, 23.06.2022.P-Rück-Kongress, 2025,

„Erweiterter PARFORCE-Ansatz“ - Verfahren zur kombinierten Phosphatabscheidung und Betriebsoptimierung auf der Kläranlage. KIT/DPP-Tagung „Vom Abwasser zum Nährstoff“, Karlsruhe, 28.09.2022.

II.9 Literaturverzeichnis

[1] Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost (Klärschlammverordnung - AbfKlärV) vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 19. Januar 2023 (BGBl. 2023 I Nr. 19) geändert worden ist.

[2] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG) vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 29. Oktober 2020 (BGBl. I S. 2291).

[3] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH).

[4] TRGS 220 Nationalen Aspekte beim Erstellen von Sicherheitsdatenblättern.

[5] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz – BImSchG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274).

[6] Verordnung (EU) 2024/1252 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Rahmens zur Gewährleistung einer sicheren und nachhaltigen Versorgung mit kritischen Rohstoffen und zur Änderung der Verordnungen (EU) Nr. 168/2013 i.d.F. vom 11. April 2024

[7] Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR 2025).

[8] K. Ohlrogge, K. Ebert: Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Wiley-VCH, 2012. Seiten 429 bis 452.

[9] R. Goedecke (Hrsg.): Fluidverfahrenstechnik. Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis. Wiley-VCH, 2006. Seiten 499 bis 508.

[10] V. M. Schmidt: Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung. 1. Auflage, Wiley-VCH, 2003. Seiten 180 bis 185.