



(10) **DE 10 2008 050 349 B4** 2013.01.17

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2008 050 349.5**
(22) Anmeldetag: **02.10.2008**
(43) Offenlegungstag: **07.05.2009**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **17.01.2013**

(51) Int Cl.: **C02F 9/14 (2012.01)**
C02F 1/20 (2006.01)
C02F 1/52 (2012.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:
10 2007 047 132.9 02.10.2007

(73) Patentinhaber:
Remondis Aqua GmbH & Co. KG, 44536, Lünen, DE

(74) Vertreter:
zacco Dr. Peters und Partner, 80335, München, DE

(72) Erfinder:
Lebek, Martin, Dr., 31303, Burgdorf, DE; Meierling, Lars, Dr., 58097, Hagen, DE

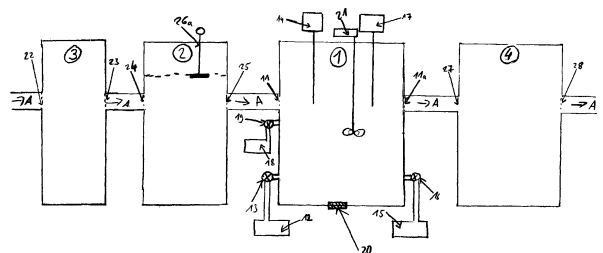
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	10 2006 043 246	A1
DE	1 934 106	A
WO	2005/077834	A1
WO	2008/108599	A1
JP	08 155 485	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Ausfällung von Phosphor aus phosphatbelastetem Abwasser**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Phosphor-Ausfällung aus mit Phosphor belastetem Abwasser in einer Abwasserbehandlungsanlage unter Bildung von MAP (Magnesium-Ammonium-Phosphat)-Kristallen, dadurch gekennzeichnet, dass

- das Abwasser zunächst eine Anaerob-Stufe (a) durchläuft, in der das Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird,
- das Abwasser anschließend in einer Ausstrip-Stufe (b) mit Luft versetzt wird und
- dann das Abwasser in einer Kristallisations-Stufe (c) mit Magnesiumchlorid versetzt wird, wobei das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausfällung von Phosphor aus Phosphat/Phosphor-belastetem Abwasser, hierfür geeignete Anlagen und die Verwendung von mit diesem Verfahren gewonnenen MAP-Pellets.

[0002] Dem Recycling von Rohstoffen aus industriellem Abwasser als wesentlichen Beitrag zur Ressourcenschonung und Wirtschaftlichkeit sowie der Erfüllung der Ziele des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes kommt in Zukunft immer mehr Bedeutung zu. Produktionsintegriert sind in den letzten Jahren in der Industrie eine Vielzahl von Maßnahmen umgesetzt worden, die insbesondere auf die Vermeidung von Produktverlusten abzielen, aber auch schädliche Bestandteile vor einer Wiedereinleitung aus dem Abwasser entfernen sollen. Als Beispiele für heute praktizierte Methoden zum Rohstoffrecycling aus Abwasser können die Verwertung von Metallhaltigen Klärschlämmen oder auch die Aufbringung von Klärschlämmen auf landwirtschaftliche Flächen angeführt werden. Eine direkte Form der von Rohstoffen aus dem Abwasser stellt die energetische Verwertung von hoch organisch belasteten Abwässern im Rahmen einer anaeroben Abwasserbehandlung dar.

[0003] Phosphor ist ein wesentlicher Wachstumsfaktor für Pflanzen. Wird Phosphor in zu hohen Mengen in Gewässer eingeleitet, so kommt es zu einem erhöhten Wachstum pflanzlicher Biomasse und so zu einer Überdüngung und letztlich Eutrophierung der Gewässer. Aus diesem Grund gelten für die Einleitung von Abwasser für den Parameter Phosphor scharfe Grenzwerte ($< 2 \text{ mg/l}$). Auf der anderen Seite ist Phosphor ein wichtiger Rohstoff, so dass auch dessen Wiedergewinnung große Bedeutung besitzt. Zur Elimination von Phosphor aus dem Abwasser dienen nach dem üblichen Stand der Technik i. A. chemische Verfahren (Fällung mit Eisensalzen, Kalziumverbindungen, Aluminiumsalzen). Hierbei wird Phosphor in ein nicht mehr verwertbares Fällungsprodukt überführt und letztlich mit dem Klärschlamm entsorgt. Alternativ kann der Phosphor auch biologisch – mit Hilfe Phosphorverbindungen anreichernder Mikroorganismen – eliminiert werden und wird hierbei ebenfalls über den Klärschlamm ausgetragen. Auch Mischformen dieser Verfahren sind üblich, bei denen die biologische Elimination des Phosphors mit chemischen Verfahren, beispielsweise der Fällung mit Eisensalzen, kombiniert wird. Dabei stößt die oben beschriebene Vorgehensweise der chemischen, biologischen oder Kombinations-Elimination mit Entsorgung des Phosphors über den Klärschlamm an ihre Grenzen, da nur begrenzte Zulauffrachten an Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$) beherrscht werden können und jede Erweiterung der üblichen aeroben Klärungsanlagen (bzw. Anlagenabschnitte), in denen diese Elimination stattfindet, zu einem enormen Zuwachs der Schlamm-

mengen sowie einer Erhöhung des Eisenphosphatanteils im Schlamm führt.

[0004] Ein prinzipiell geeignetes Verfahren zur Phosphor-Elimination und Wiedergewinnung aus Abwasser ist die MAP-Kristallisation, bei dem der Phosphor mit Hilfe einer sog. MAP-Fällung bzw. Kristallisation (MAP = Magnesium-Ammonium-Phosphat, auch bekannt unter dem Namen Struvit) kristallisiert und als Magnesium-Ammonium-Phosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) aus dem Abwasser eliminiert wird. Es handelt sich hierbei um ein grundsätzlich bekanntes, aber in Deutschland noch gar nicht bzw. weltweit großtechnisch nur selten eingesetztes Verfahren, wobei das Verfahren insbesondere für die Phosphor-Rückgewinnung und direkter Verwertung des gewonnenen Produkts als Dünger aus einem mit Phosphor hoch belastetem Abwasserstrom noch nicht zum Einsatz gekommen ist. Insbesondere wurde auch die MAP-Kristallisation in der vorliegenden Form in einem kontinuierlichen Verfahren bzw. auch direkt im vollen Abwasserstrom in konkreten großtechnischen Anlagen noch nicht durchgeführt.

[0005] Aus der DE 38 10 720 A1 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung von Abwasser mit einem hohen Gehalt an Ammoniumionen bekannt. In diesem Verfahren, das im Durchfluss durchgeführt wird und auch zur Reinigung des Abwassers von Phosphor geeignet sein soll, wird dem Abwasser Magnesiumoxid oder Magnesiumsalz zugesetzt und das Ammonium (und das Phosphat) in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) aus dem Abwasser eliminiert. In dem Verfahren werden die Ammoniumionen und (weitestgehend auch) die Phosphationen aus dem Abwasserstrom entnommen, so dass ein Zusatz von Ammoniakwasser (o. ä.) nicht erfolgt. Eine vorgeschaltete Ausstrip-Stufe ist nicht vorgesehen, so dass der Chemikalieneinsatz zur Einstellung des benötigten Fällungs-pH (insbesondere an NaOH) erheblich sein kann. Außerdem erfolgt in dem dort beschriebenen Verfahren die Kristallisation und Ausfällung der MAP-Kristalle in einem Sedimentationsbecken, in dem naturgemäß auf Turbulenzen im behandelten Abwasser verzichtet wird. Entsprechend enthält das dort Kristallisat genannte MAP-haltige Ausfallprodukt Einschlüsse und Verunreinigungen sowie große Mengen Wassers, so dass die Qualität dieses MAP-Produkts – z. B. in Hinblick auf direkte Verwendung in der Landwirtschaft – zu niedrig sein dürfte.

[0006] Ähnlich ist die Situation in der von den gleichen Erfindern stammenden prioritätsälteren DE 37 32 896 A1, wobei dort noch kein detailliertes Verfahren beansprucht oder erläutert wird, sondern lediglich die Möglichkeit der MAP-Fällung aus Abwasser.

[0007] Im Stand der Technik sind weitere Verfahren und Anlagen zur Entfernung von Phosphat aus Abwasser oder Klärschlamm beschrieben:

In der DE 10 2005 002 066 A1 wird die Gewinnung von MAP aus dem Schlamm einer Kläranlage beschrieben, wobei die Ausfällung in einer Kristallisationszone unter Zugabe von Magnesiumionen erfolgt.

[0008] In der DE 38 33 039 A1 wird aus dem Abwasser eine Biomasse mit hohem Phosphatgehalt abgetrennt, einem anaeroben Faulungsprozess unterworfen und ein Phosphat- und Ammonium-haltiges Filtrat erhalten. Aus diesem separiertem Filtrat wird das Phosphat unter Zugabe von Magnesiumionen ausgefällt. In beiden Fällen erfolgt die Phosphor-Reinigung der Abwässer nicht direkt im Abwasserstrom, sondern in separaten abgeschlossenen Volumina (Klärschlammengen oder Filtraten).

[0009] Diese Verfahren entziehen den Phosphor somit ausschließlich über den Umweg der Einbindung des Phosphors in den belebten Schlamm aus dem Abwasser. Danach wird der Phosphor mit Hilfe aufwändiger Verfahren wieder aus dem belebten Schlamm extrahiert, um dann als MAP gefällt zu werden.

[0010] Die nachveröffentlichte WO 2008/108599 A1 beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Phosphor und/oder Stickstoff aus Abwasser. In diesem Verfahren wird CO₂ in einem Reaktor aus dem Abwasser (ohne Zusatz von Luft) über eine vollständige Dispersion durch mindestens zweimaliges Herabfallenlassen entfernt. Im Übrigen werden die Ausstrip-Stufe und die Kristallisations-Stufe in einem gemeinsamen Reaktor durchgeführt.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die sichere Elimination des Phosphors direkt aus dem Abwasser erlaubt und gleichzeitig eine Phosphor-Rückgewinnung ermöglicht und auch einer landwirtschaftlichen Verwertung des im aeroben Verfahrensabschnitt entstehenden Klärschlamm nicht im Wege steht. Dabei sollte auch vorzugsweise eine Anreicherung und Nutzung des Reststoffs als Düngemittel erreicht werden. Dabei ist es von Bedeutung, dass dieses Verfahren insbesondere großtechnisch und auch bei hoher Phosphorbelastung des Abwassers einsetzbar sein muss. Es sollte als kontinuierliches Verfahren zur direkten Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasserstrom, der den größten Teil des in die Aufbereitungsanlage eingeleiteten Abwassers bzw. das vollständige in die Aufbereitungsanlage eingeleitete Abwasser ausmacht, ausgeführt sein.

[0012] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch gelöst. Dieses Verfahren zur Phosphor-Ausfällung aus mit Phosphor belastetem Abwasser in einer Abwasserbe-

handlungsanlage unter Bildung von MAP(Magnesium-Ammonium-Phosphat)-Kristallen wird durchgeführt, indem

- das Abwasser zunächst eine Anaerob-Stufe (a) durchläuft, in der das Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird,
- das Abwasser anschließend in einer Ausstrip-Stufe (b) mit Luft versetzt wird und
- dann das Abwasser in einer Kristallisations-Stufe (c) mit Magnesiumchlorid versetzt wird,

wobei das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.

[0013] Vorzugsweise erfolgt dabei die Phosphorausfällung direkt im Abwasserstrom.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens findet das Verfahren in der Kristallisations-Stufe (c) in einem Kristallisations-Reaktor statt, in dem das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel bewegt wird.

[0015] Vorzugsweise erfolgt dabei die Phosphorausfällung direkt im Abwasserstrom.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt eine Reihe von Vorteilen gegenüber den bisher angebotenen Lösungen. Es stellte eine erhebliche Überraschung dar, dass es mit dem vorgestellten Verfahren möglich war, die Struvit-Fällung direkt aus dem Abwasserstrom zu betreiben und dies auch in einem kontinuierlichen Verfahren, bei dem ein kontinuierlicher Zustrom zum Reaktor der Stufe (c) und ein kontinuierlicher Abstrom vom Reaktor der Stufe (c) stattfindet, so dass auf ein Batch-Verfahren verzichtet werden kann. Außerdem stellt bereits der Einsatz von Magnesiumchlorid bereits einen großen Vorteil dar, da bestehende Verfahren (insbesondere die im Versuchsanlagenmaßstab) im Wesentlichen (auch wegen der gewünschten Auswirkung auf den pH) mit Magnesiumhydroxid arbeiten, welches aber in der praktischen Umsetzung im großtechnischen Betrieb nicht geeignet ist. Außerdem erlaubt die Separierung und Vorschaltung der Kristallisations-Stufe (c) vor eine übliche aerobe Behandlung des Abwassers mit verbundener Klärschlamm-Bildung die Verringerung der Phosphor-Konzentration im Klärschlamm und somit dessen landwirtschaftliche Nutzung sowie eine separate Gewinnung von wiedergewonnenem Phosphor in ebenfalls landwirtschaftlich verwertbarer Form. Insbesondere stellt das erfindungsgemäße Verfahren ein großtechnisch und industriell anwendbares Konzept zur Phosphor-Rückgewinnung dar, das die sichere Elimination des Phosphors aus dem Abwasser ermöglicht, wobei der Nährstoff Phosphor zu großen Teilen als direkt verwertbarer Pflanzennährstoff aus dem Abwasser gewonnen werden kann. Die Lösung mit der Ausstrip-Stufe (b) bietet erhebliche Vorteile, da die Belüftung eine pH-Anpas-

sung (Anhebung) durch Ausstrippen von CO_2 erlaubt, so dass der pH auf diese Weise in Richtung auf den für die spätere MAP-Fällung notwendigen pH $> 7,0$ angepasst (meist angehoben) wird. Dies reduziert die für die MAP-Fällung notwendige Chemikalienmenge erheblich und ist dadurch ein großer ökonomischer und ökologischer Vorteil. Außerdem verringert die vorgeschaltete Ausstrip-Stufe (b) die Gefahr von Karbonat-Ablagerungen im weiteren Prozessverlauf. Gerade auf die Gefahr von Inkrustationen wurde jüngst hingewiesen (Heinzmann, B., Engel, G., Phosphor Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination, Tagungsband zum Symposium "Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall", Umweltbundesamt Berlin und Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen, 2003). Daher ist auch dies ein enormer Vorteil zur Erhöhung der Langlebigkeit der erfindungsgemäßen Anlagen und zur Verringerung der Wartungsintensität bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die bevorzugte Ausführungsform, in dem in der Kristallisations-Stufe (c) ein Kristallisations-Reaktor verwendet wird, in dem das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel (wie beispielsweise einem (Vertikal-)Rührwerk) bewegt und in permanente Turbulenzen versetzt wird, bietet den Vorteil, dass qualitativ sehr hochwertige, direkt als Düngemittel verwendbare MAP-Kristalle entstehen. Dabei bilden sich durch die Verwirbelungen im Kristallisations-Reaktor gleichmäßige, annähernd runde MAP-Kristalle von relativ einheitlicher Größe (da sie erst ab einer bestimmten Größe aus dem bewegten Abwasser im Reaktor absinken), die kaum Einschlüsse und Verunreinigungen oder einen hohen Wasseranteil zeigen. Der mit diesem Verfahren direkt ohne Entwässerung oder weitere Aufbereitung erreichbare Dünger aus den gewonnenen MAP-Kristallen erhielt in seiner hohen Qualität bereits die staatliche Anerkennung als Düngemittel. Dies steht im klaren Gegensatz zu den MAP-Kristallen, die in den im Stand der Technik üblichen Sedimentationsbecken entstehen und in denen sich starke Verunreinigungen und Wasser ablagern.

[0017] Unter MAP-Kristallisation wird im Sinne dieser Erfindung ein Verfahren verstanden, bei dem Phosphor mit Hilfe einer sog. MAP-Fällung bzw. Kristallisation (MAP = Magnesium-Ammonium-Phosphat, auch bekannt unter dem Namen Struvit) kristallisiert und als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MgNH_4PO_4) vorliegt.

[0018] "Kontinuierliches Verfahren" ist im Sinne dieser Erfindung so definiert, dass sowohl ein kontinuierlicher Zustrom des Abwassers zum Reaktor der Stufe (c) als auch ein kontinuierlicher Abstrom vom Reaktor der Stufe (c) stattfindet, so dass auf ein Batch-Verfahren verzichtet werden kann. Dies gilt auch für die Stufe (b) sowie – soweit vorhanden – die Stufen (a) oder (d). Für das erfindungsgemäße Verfahren be-

deutet es insbesondere, dass das Verfahren direkt im Abwasser durchgeführt wird. Dabei kann zum größten Teil – in bevorzugten Ausführungsformen sogar vollständig – darauf verzichtet werden, Abwasser unbehandelt zu lassen/dem Verfahren nicht zu unterziehen, in dem es beispielsweise an der erfindungsgemäßen Anlage vorbeigeleitet wird. Dies steht im Gegensatz zu den Batch-Verfahren, bei denen eine Entfernung des Phosphats aus abgeschlossenen Teilvolumina (z. B. Klärschlammengen oder definierten Abwasservolumina) meist parallel zur konventionellen Klärung erfolgt. Dies betrifft insbesondere bestehende Verfahren mit Elimination des Phosphors über den Umweg des belebten Schlammes.

[0019] Der Begriff "direkt im Abwasser" bedeutet insbesondere, dass das kontinuierliche Verfahren nicht mit separierten Volumina des Abwassers (wie ausgefälltem belebten Schlamm) durchgeführt wird, sondern der in der Anlage zu behandelnde Abwasserstrom direkt zu 50–100%, 60–100%, 75–100% oder meist sogar vollständig in der Kristallisations-Stufe (c) zur Phosphorausfällung behandelt wird.

[0020] Entsprechend der Natur des erfindungsgemäßen Verfahrens als kontinuierlichem Verfahren bedeuten hier wie bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung angegebene Aufenthaltszeiten des Abwassers in bestimmten Verfahrensstufen oder Reaktoren lediglich durch die Volumina der Reaktoren und die Durchflussgeschwindigkeit des Abwassers bedingte durchschnittliche Aufenthaltszeiten.

[0021] Weiter bedeuten die folgenden Abkürzungen folgendes:

- UASB: „Upflow anaerobic sludge blanket“. Dies ist eine Technologie, die in einem anaeroben Reaktor eingesetzt wird. Während des anaeroben Gärungsprozesses bildet sich eine Decke aus granulärem Schlamm, die im Reaktor suspendiert ist. Das Abwasser fließt aufwärts durch die Schlammdecke und kommt dort mit den anaeroben Bakterien in Berührung.
- EGSB: "Expanded granular sludge bed". EGSB ist eine Variante des UASB, bei dem der Abwasserfluss beschleunigt wird und damit ein größerer Kontakt zwischen Abwasser und anaerober Schlammdecke ermöglicht wird.
- SBR: Sequence Batch Reactor. Dieser Reaktor dient zur Durchführung des Sequence-Batch-Verfahrens, bei dem die biologische Reinigung und die Nachklärung in einem Becken vereinigt sind. Hierbei wird nur eine begrenzte Menge an Abwasser aufgenommen, die dann zuerst durch Nitrifikation und Denitrifikation gereinigt wird. Dem schließt sich im selben Becken die Absetzphase an.
- EEG: Das „Erneuerbare Energien Gesetz“, verabschiedet 2000.

- BHKW: Blockheizkraftwerk. Ein Blockheizkraftwerk setzt das Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung ein und erzeugt Wärme und Strom.
- CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf. Der chemische Sauerstoffbedarf ist ein Maß für die Summe aller im Wasser vorhandenen, unter bestimmten Bedingungen oxidierbaren Stoffe. Er gibt die Menge an Sauerstoff (in mg/l) an, die zu ihrer Oxidation benötigt würde, wenn Sauerstoff das Oxidationsmittel wäre.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt und mit Magnesiumchlorid versetzt; insbesondere wird in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser mit Magnesiumchlorid und Ammoniak versetzt; vorzugsweise wird in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt und mit Magnesiumchlorid und Ammoniak versetzt.

[0023] Diese bevorzugten Ausführungsformen haben den Vorteil, dass die gleichzeitige Dosierung des Ammoniaks und des Magnesiumchlorids der flexiblen Anpassung der Zusammensetzung des Abwassers zur Einstellung der stöchiometrisch notwendigen Anteile an Phosphat, Magnesium und Ammonium dient und dass bei Einstellung des pH > 8,0 die Struvit-Fällung in Anwesenheit von Magnesium, Phosphat und Ammonium sehr erleichtert wird.

[0024] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass 50–100%, insbesondere 60–100%, vorzugsweise 75–100%, des insgesamt in der Abwasserbehandlungsanlage zu reinigenden Abwassers einer Behandlung in der Kristallisations-Stufe (c) unterzogen wird. Diese Ausführungsform ist besonders bevorzugt und stellt einen ebenfalls überraschenden Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, da es damit möglich war, Struvit direkt aus dem vollen Abwasserstrom zu fällen und zu gewinnen. Dabei versteht man unter "insgesamt in der Abwasserbehandlungsanlage zu reinigenden Abwassers" die Gesamtheit des Abwassers, beispielsweise aus einer Industrieanlage, die in die jeweilige Abwasserbehandlungsanlage zur Reinigung und Aufbereitung täglich eingeleitet wird.

[0025] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors entfernt werden, vorzugsweise sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors ausschließlich unter Ausnutzung der Schwerkraft und/oder ohne Benutzung energiegetriebener mechanischer Mittel entfernt werden. Auch diese Ausführungsform ist besonders bevorzugt und stellt einen ebenfalls überraschenden Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, da

es hierbei möglich ist, die im kontinuierlichen Verfahren direkt aus dem Abwasserstrom ausfallende MAP-Kristalle bzw. MAP-Pellets, die sich am Boden des Reaktors der Stufe (c) ansammeln, direkt von dort zu entfernen. Dies erfolgt lediglich mit Hilfe der Schwerkraft, beispielsweise durch ein am Boden angebrachtes Rohr und einen/ein Sperrhahn/Sperrventil, ohne dass man auf energiebetriebene und evtl. wartungs- und störungsanfällige Hilfsmittel wie beispielsweise eine Pumpe angewiesen wäre. Dabei versteht man unter MAP-Pellets sphärische Zusammenschlüsse der MAP-Kristalle. Durch die erfindungsgemäße Verwendung des Kristallisations-Reaktors, in dem das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser bewegt und in Turbulenzen versetzt wird, sind die bei Sedimentationsstufen üblichen starken Verunreinigungen zurückgedrängt und es ist auch keine Entwässerung notwendig. Das bei Entnahme der MAP-Kristalle mit austretende Wasser kann direkt wieder in den Abwasserstrom zurückgeführt werden.

[0026] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass in Stufe (c)

- die Reaktion in einem Kristallisationstank/-Reaktor durchgeführt wird; und/oder
- der pH auf 8.0 bis 9.2, insbesondere auf 8.2 bis 9.0, vorzugsweise auf 8.5 bis 8.7, eingestellt wird; und/oder
- die Einstellung des pH über den Zusatz von Natronlauge erfolgt; und/oder
- das Magnesiumchlorid in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), insbesondere 25 bis 35% (w/v), vorzugsweise 30% (w/v), zugegeben wird; und/oder das Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung zugegeben wird; und/oder
- das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel, insbesondere durch ein Rührwerk, vorzugsweise durch ein Vertikalrührwerk bewegt wird; und/oder
- die Verweilzeit im Reaktor bis zu 3 Stunden, insbesondere 0,25 bis 2 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1 Stunde, beträgt.

[0027] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wird die Reaktion der Stufe (c) in einem Kristallisationstank/-Reaktor durchgeführt. Dies sind Tanks/Reaktoren, die für diese Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet sind. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Verweilzeit im Reaktor bis zu 3 Stunden, insbesondere 0,25 bis 2 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1 Stunde, beträgt. Diese Volumina und Verweilzeiten im Reaktor der Stufe (c) erlauben eine günstige Kristallisation der MAP-Kristalle bzw. MAP-Pellets (sphärische Zusammenschlüsse der MAP-Kristalle).

[0028] Es ist weiterhin bevorzugt, wenn der pH auf 8.0 bis 9.2, insbesondere auf 8.2 bis 9.0, vorzugsweise

se auf 8.5 bis 8.7, eingestellt wird. Dies sind pH-Werte, bei denen die Struvit-Fällung in Anwesenheit von Magnesium, Phosphat und Ammonium spontan erfolgt. Dabei erfolgt die Einstellung des pH bevorzugt über den Zusatz von Natronlauge

[0029] Die Zugabe der weiteren Chemikalien, hier des Magnesiumchlorids, erfolgt bevorzugt in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), insbesondere 25 bis 35% (w/v), vorzugsweise 30% (w/v). Ebenfalls bevorzugt ist es, das Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung zugegeben wird. Diese – vorzugsweise auch kombinierte Zugabe – erleichtert die Steuerung der Reaktionsparameter. Gerade die Dosierung des Ammoniakwassers – aber auch des wässrigen Magnesiumchlorids – dient der flexiblen Anpassung der Zusammensetzung des Abwassers, um die stöchiometrisch notwendigen Anteile an Phosphat, Magnesium und Ammonium einzustellen.

[0030] Insgesamt wird bei diesen pH-Werten, der Form der Chemikalien-Zugabe, den genannten Verweilzeiten sich leicht Struvit bilden. Es bilden sich vergleichbar einheitliche Kristalle, beispielsweise mit einer Größe von 0,5–2 mm und einer Dichte von 1,6–1,7 kg/l. Die Kristalle bestehen dabei zu nahezu 100% aus $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

[0031] Da dabei gerade im großtechnischen Betrieb die Kristalle am Boden des Kristallisationsbehälters/-Reaktors sedimentieren, ist es wichtig, eine zu starke Verdichtung und damit Verblockung im Reaktor zu vermeiden, insbesondere wenn sich bildende MAP-Pellets bzw. MAP-Kristalle aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors entfernt werden.

[0032] Daher ist es ebenfalls bevorzugt, wenn das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel, insbesondere durch ein Rührwerk, vorzugsweise durch ein Vertikalrührwerk, bewegt wird. Ein entsprechend langsam laufendes integriertes Rührwerk vermeidet diese Verblockung, und ein Teil des Struvits (die kleineren Kristalle) wird damit im Reaktor in Schwebelage gehalten und erreicht den Ablauf. In einer evtl. vorgesehenen nachgeschalteten aeroben Aufreinigung werden diese Kristalle dann in den belebten Schlamm eingeschlossen und dann mit dem Überschussschlamm/Klärschlamm dem System entzogen. Durch eine gezielte Steuerung des Kristallisationsprozesses kann ferner erreicht werden, dass noch eine für die aerobe Biologie ausreichende Menge an gelöstem Phosphat im Ablauf verbleibt (ca. 15 mg/l).

[0033] Dabei ist es weiterhin eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, wenn das Rührwerk in Stufe (c) in der Bewegung (beispielsweise in Leistung, Ausrichtung und Rührgeschwindigkeit) so eingestellt ist, dass

- sich kleine Impfkristalle entwickeln können, und/oder
- sich an diesen Impfkristallen neue Fällungsprodukte anlagern können, und/oder
- gebildete MAP-Pellets sich im Reaktor absetzen können.

[0034] Die vorgenannten Parameter und Ergebnisse werden durch Einstellung der Ausrichtung, der Leistung und der Rührgeschwindigkeit des Rührwerks in Stufe (c) erreicht, so dass das behandelte Abwasser einer definierten Strömung und Verwirbelung ausgesetzt wird. Da Rührgeschwindigkeit, Leistung und Ausrichtung des Rührwerks sich nach den konkreten Bedingungen (Abwassermenge, Reaktorgröße etc.) der Anlage richten müssen, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, dient die Beobachtung der oben genannten Prozessparameter und -ergebnisse der richtigen Einstellung dieser Werte. Es ist natürlich bereits ein erheblicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass diese Prozessergebnisse überhaupt erzielt werden können.

[0035] Hiermit kann eine besonders gut absetzbare Form des MAP (kleine Kugeln, Durchmesser ca. 0,3–0,7 mm) erzielt werden. Die bekannte Erscheinungsform von MAP sind längliche, oktaederförmige Kristalle. Durch die so erzielte Struktur wird

- der Einschluss von organischen Verbindungen weitgehend vermieden und
- eine Art "Sand/Kies" erzeugt, der keiner weiteren Entwässerung bedarf. In einem Beispielfall hatte das Produkt einen Wassergehalt von etwa 50%.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die großtechnische und industrielle Anwendung und bei starker Phosphorbelastung geeignet. Daher ist es besonders bevorzugt, wenn die Stufe (c)

- zur Phosphor Ausfällung aus einer Abwassermenge von mehr als 2 m³/h, insbesondere mehr als 4 m³/h, vorzugsweise mehr als 5 m³/h, oder zur Phosphor Ausfällung aus einer Gesamt-Abwassermenge von mehr als 1500 m³/d, insbesondere mehr als 1800 m³/d, vorzugsweise mehr als 2000 m³/d oder 3000 m³/d; und/oder
- zur Phosphor Ausfällung aus Abwasser enthaltend Phosphor/Phosphat von mehr als 200 kg/d, insbesondere mehr als 250 kg/d, vorzugsweise mehr als 290 kg/d; und/oder
- zur Phosphor Ausfällung aus Abwasser enthaltend Phosphor/Phosphat von mehr als 16 mg/l, insbesondere mehr als 90 mg/l, vorzugsweise mehr als 120 mg/l; geeignet ist.

[0037] Die vorgenannten Parameter und Ergebnisse werden durch Einstellung in der Kristallisations-Stufe, beispielsweise der Ausrichtung, der Leistung und der Rührgeschwindigkeit des optionalen Rührwerks oder der Dimension des Reaktors, der Zugabe-Geschwindigkeit und -Menge des Magnesiumchlorids,

der optionalen pH-Einstellung oder des Ammoniaks, erreicht. Das zu behandelnde Abwasser wird so einer definierten Behandlung ausgesetzt. Da diese einstellbaren Prozessfaktoren sich nach den konkreten Bedingungen (Abwassermenge, Reaktorgröße etc.) der Anlage richten müssen, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, dient die Beobachtung der oben genannten Prozessparameter und -ergebnisse der richtigen Einstellung dieser Werte. Es ist natürlich bereits ein erheblicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass diese Prozessergebnisse überhaupt erzielt werden können.

[0038] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Kristallisations-Stufe (c) eine Ausstrip-Stufe (b) vorgeschaltet, in der das Abwasser mit Luft versetzt wird. Dieses erfindungsgemäße Verfahren mit der Ausstrip-Stufe (b) zeigt – wie oben bereits ausgeführt – eine Reihe von Vorteilen gegenüber den bisher angebotenen Lösungen, die hier noch einmal kurz aufgelistet werden. So führt das Verfahren durch die vorgeschaltete Ausstrip-Stufe (b), die insbesondere der Entfernung des CO₂ aus dem Abwasser dient, dazu, dass der pH auf diese Weise in Richtung auf den für die spätere MAP-Fällung notwendigen pH > 7,0 angepasst (meist angehoben) wird und die für die MAP-Fällung notwendige Chemikalienmenge erheblich reduziert wird. Außerdem verringert die vorgeschaltete Ausstrip-Stufe (b) die Gefahr von Karbonat-Ablagerungen im weiteren Prozessverlauf. Gerade auf die Gefahr von Inkrustationen wurde jüngst hingewiesen (Heinzmann, B., Engel, G., Phosphor Recycling bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination, Tagungsband zum Symposium "Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall", Umweltbundesamt Berlin und Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen, 2003).

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

- wird in Stufe (b) durch die Belüftung aus dem Abwasser CO₂ entfernt und der pH des Abwassers angehoben; und/oder
- beträgt in Stufe (b) die Verweilzeit im Reaktor 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1,5 bis 4 Stunden, vorzugsweise 2 bis 3 Stunden; und/oder
- erfolgt in Stufe (b) die Belüftung mit einem Gebläse oder Oberflächenbelüfter.

[0040] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Stufe (b) die Belüftung in einem Strip-Reaktor durchgeführt. Dies sind Reaktoren, die für diese Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die Belüftung, besonders geeignet sind. Dabei ist es bevorzugt, wenn die Belüftung entweder mit einem Gebläse oder mit einem Oberflächenbelüfter erfolgt. Es ist ebenfalls bevorzugt, wenn durch die Belüftung aus dem Abwasser CO₂ entfernt und der pH des Abwassers angehoben wird. Dies reduziert die spätere Chemikaliengabe und

reduziert die Inkrustation. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Verweilzeit im Reaktor 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1,5 bis 4 Stunden, vorzugsweise 2 bis 3 Stunden, beträgt.

[0041] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird vor der Kristallisations-Stufe (c) in einer Anaerob-Stufe (a) Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt. Auch hier zeigt sich ein ebenfalls überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da die Vorschaltung der anaeroben Behandlung des Abwassers vor der Kristallisations-Stufe (c) eine besonders effektive Kristallisationsbildung und Phosphorfällung erlaubt, da die Vorbehandlung aus dem Abwasser Stickstoff und Stickstoffverbindungen freisetzt.

[0042] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird vor der Ausstrip-Stufe (b) in der Anaerob-Stufe (a) das Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt. Dies schaltet dem Ausstrippen, das vor die Kristallisation geschaltet ist, eine anaerobe Behandlung vor.

[0043] Entsprechend hat im erfindungsgemäßen Verfahren das gesamte Abwasser, das in den Reaktor der Kristallisations-Stufe (c) eintritt, zuvor die Anaerob-Stufe (a) und die Ausstrip-Stufe (b) durchlaufen. Das bedeutet, dass alles in der Stufe (c) behandelte Abwasser zuvor anaerob behandelt wurde und dass das Abwasser nicht durch einen sog. "By-pass" an der anaeroben Behandlung vorbei der Kristallisations-Stufe (c) zugeführt wird. Der anaerobe Aufschluss der Inhaltsstoffe des Abwassers erlaubt – wie oben ausgeführt – eine besonders effektive Kristallisationsbildung und Phosphorfällung, da die Vorbehandlung aus dem Abwasser Stickstoff und Stickstoffverbindungen freisetzt. Dies ist insbesondere bei bestimmten Abwassertypen besonders vorteilhaft, beispielsweise bei den in der Molkereiindustrie auftretenden Abwässern. Allerdings ist ein "By-Pass", ein Vorbeileiten unbehandelten Abwassers, an der anaeroben Stufe (a) und der Kristallisations-Stufe (c) sowie an der Ausstrip-Stufe (b) vorbei zur Aerob-Stufe (d) durchaus im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich.

[0044] Dabei ist es bevorzugt, wenn die Stufe (a) in einem Reaktorsystem ausgewählt aus

- anaerober Belebung,
- Festbett,
- Fließbett,
- UASB (upflow anaerobic sludge blanket) oder
- EGSB ("Expanded granular sludge bed"), vorzugsweise
- einem UASB mit einer Raumbelastung von 5 bis 12 [kgCSB/m³·d], insbesondere 7 bis 10 [kgCSB/m³·d], vorzugsweise 7.5 bis 8.5 [kgCSB/m³·d],

durchgeführt wird.

[0045] Die heute eingesetzten Reaktorformen unterscheiden sich grundsätzlich in Ihrer Bauart sowie der Art der Phasentrennung und Biomasseanreicherung. Im Wesentlichen stehen die oben gelisteten Systeme zur Verfügung. Zur Bewältigung stark schwankender Abwasserfrachten ist insbesondere ein UASB(upflow anaerobic sludge blanket)-Reaktor für den anaeroben Vorabbau bevorzugt. Im Vergleich zu Systemen mit deutlich höheren Raumbelastungen – und damit auch kleineren Reaktorvolumina – zeichnet sich der UASB Reaktor durch eine hohe Prozess-Stabilität und sichere Biogasausbeute aus. Bevorzugt ist dabei eine mittlere Raumbelastung des UASB von 5 bis 12 [kgCSB/m³·d], insbesondere 7 bis 10 [kgCSB/m³·d], vorzugsweise 7.5 bis 8.5 [kgCSB/m³·d].

[0046] In einer weiteren möglichen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens durchläuft das Abwasser vor dem Reaktor der Stufe (a) ein Misch- und Ausgleichsbecken.

[0047] Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn in Stufe (a)

- das entstehende Biogas aus dem Reaktor entfernt wird; und/oder
- das entstehende Biogas zur Energiegewinnung verwendet wird; und/oder
- die Temperatur des Abwassers auf 30 bis 40°C, insbesondere 32 bis 39°C, vorzugsweise 35 bis 38°C, eingestellt wird; und/oder
- die Temperatur des Abwassers durch Verwendung von Wärmetauschsystemen vor oder während der Stufe (a) eingestellt wird.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das entstehende Biogas aus dem Reaktor der Stufe (a) entfernt. Da dieses meist stark methanhaltig ist, ist es zur Energiegewinnung geeignet, so dass bei der bevorzugten Verwendung des entstehenden Biogases zur Energiegewinnung die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers energetisch verwertet werden, was in Hinblick auf Umwelt und Wirtschaftlichkeit gleichermaßen vorteilhaft ist.

[0049] Da in diesem Schritt (a) anaerobe Mikroorganismen verwendet werden, ist es ebenfalls bevorzugt, wenn die Temperatur des Abwassers auf 30 bis 40°C, insbesondere 32 bis 39°C, vorzugsweise 35 bis 38°C, eingestellt wird. Aus energetischen, Umwelt- und Wirtschaftlichkeits-Gründen ist es dann weiter bevorzugt, wenn die Temperatur des Abwassers durch Verwendung von Wärmetauschsystemen vor oder während der Stufe (a) eingestellt wird. Dabei wird vorzugsweise Gegenlauftechnik und Wärme aus der obengenannten Energiegewinnung verwendet

[0050] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich der Stufe (c) eine Aerob-Stufe (d) an, in der das Abwasser unter aeroben Bedingungen zur Entfernung

der Restkonzentration an Kohlenstoff und Nährstoffen nachbehandelt wird. Dies ist die übliche Art des Vorgehens – unter Verwendung aerober Bakterien – und es entstehen hierbei die bekannten Klärschlämme, die der Nutzung in der Landwirtschaft zugeführt werden.

[0051] Dabei ist es bevorzugt, wenn die Stufe (d)

- in einem aeroben Nachbehandlungstank durchgeführt wird; und/oder
- in einem oder mehreren, insbesondere in mehr als einem, vorzugsweise in 3 oder 4, SBR (Sequence Batch Reactor) durchgeführt wird; und/oder
- alternativ ein aerobes Belebungsverfahren in vollkontinuierlichem Betrieb nachgeschaltet wird; und/oder
- eine biologische Phosphor-Fällung (Bio-P) mit Hilfe von Mikroorganismen durchgeführt wird; und/oder
- optional eine Phosphor-Fällung mit Hilfe des Zusatzes von Eisen-Ionen durchgeführt wird.

Besonders und separat bevorzugt ist es, wenn eine biologische Phosphor-Fällung (Bio-P) mit Hilfe von Mikroorganismen und optional zusätzlich auch eine Phosphor-Fällung mit Hilfe des Zusatzes von Eisen-Ionen durchgeführt wird. Dies erlaubt die Klärung des Abwassers zur Erreichung der zur Einleitung einzuhaltenen Grenzwerte. Der Phosphor wird dann im Klärschlamm gebunden.

[0052] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die großtechnische und industrielle Anwendung und bei starker Phosphorbelastung geeignet. Daher ist es besonders bevorzugt wenn die aufeinanderfolgenden Stufen (a), (b) und (c) oder die aufeinanderfolgenden Stufen (a), (b), (c) und (d)

- zur Phosphor Ausfällung aus einer Abwassermenge von mehr als 2 m³/h, insbesondere mehr als 4 m³/h, vorzugsweise mehr als 5 m³/h, oder zur Phosphor Ausfällung aus einer Gesamt-Abwassermenge von mehr als 1500 m³/d, insbesondere mehr als 1800 m³/d, vorzugsweise mehr als 2000 m³/d oder 3000 m³/d; und/oder
- zur Phosphor Ausfällung aus Abwasser enthaltend Phosphor/Phosphat von mehr als 200 kg/d, insbesondere mehr als 250 kg/d, vorzugsweise mehr als 290 kg/d; und/oder
- zur Phosphor Ausfällung aus Abwasser enthaltend Phosphor/Phosphat von mehr als 16 mg/l, insbesondere mehr als 90 mg/l, vorzugsweise mehr als 120 mg/l;

geeignet sind. Die vorgenannten Parameter und Ergebnisse werden durch Einstellung in der Kristallisations-Stufe, beispielsweise der Ausrichtung, der Leistung und der Rührgeschwindigkeit des optionalen Rührwerks oder der Dimension des Reaktors, der Zugabe-Geschwindigkeit und -Menge des Ma-

gnesiumchlorids, der optionalen pH-Einstellung oder des Ammoniaks, erreicht. Das zu behandelnde Abwasser wird so einer definierten Behandlung ausgesetzt. Da diese einstellbaren Prozessfaktoren sich nach den konkreten Bedingungen (Abwassermenge, Reaktorgröße etc.) der Anlage richten müssen, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, dient die Beobachtung der oben genannten Prozessparameter und -ergebnisse der richtigen Einstellung dieser Werte. Es ist natürlich bereits ein erheblicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass diese Prozessergebnisse überhaupt erzielt werden können.

[0053] In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird keine Sedimentations-Stufe, in der das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser weitgehend unbewegt gehalten wird, durchgeführt. Das bezieht sich insbesondere darauf, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren auf eine Verfahrensstufe, in der MAP-Kristalle durch Sedimentation, wobei das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser weitgehend unbewegt gehalten wird, vom Abwasser abgetrennt werden, verzichtet wird. Dies bezieht sich insbesondere darauf, dass keine zusätzliche Sedimentation in einem unbewegten Sedimentationsbecken stattfindet.

[0054] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Abwasseraufbereitungsanlage/Abwasserbehandlungsanlage, geeignet zur kontinuierlichen Phosphor-Ausfällung aus mit Phosphor belastetem Abwasser zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens, mit

- einem Anaerob-Reaktor (3), an welchem ein Abwasserzulauf (22) zur kontinuierlichen Aufnahme des Abwassers (A) und ein Abwasserablauf (23) zur Abgabe von Abwasser (A) vorgesehen ist und in dem das Abwasser (A) anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird,
- einem nachfolgenden Strip-Reaktor (2), in dem das Abwasser (A) mit Luft versetzt wird, mit einem Abwasserzulauf (24) zur Aufnahme des Abwassers (A), einem Abwasserablauf (25) zur Abgabe von Abwasser (A) sowie einem oder mehreren Luftzufuhrventil/en oder einem oder mehreren Oberflächenbelüfter/n (26a),
- einem nachfolgenden Kristallisations-Reaktor (1) zur Durchführung der Kristallisations-Stufe (c) des Verfahrens, in dem das Abwasser (A) mit Magnesiumchlorid versetzt wird, mit einem Abwasserzulauf (11) zur kontinuierlichen Aufnahme von Abwasser (A) und einem Abwasserablauf (11a) und mit einem Magnesiumchlorid-Behälter (12) für eine wässrige Lösung von Magnesiumchlorid sowie einer Dosierpumpe (13) für die Zugabe von Magnesiumchlorid,

wobei die Anlage derart ausgebildet ist, dass 50–100% des gesamten aufzubereitenden Abwassers in

einem kontinuierlichen Verfahren zunächst den Strip-Reaktor (2), in dem das Abwasser (A) mit Luft versetzt wird, und dann den Kristallisations-Reaktor (1), in dem das Abwasser (A) mit Magnesiumchlorid versetzt wird, durchläuft und das Abwasser (A) zunächst in den Anaerob-Reaktor (3) und dann aus diesem in den Strip-Reaktor (2) gelangt.

[0055] **Abb. 1** zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsanlage, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. Die im folgende benutzten Bezugszeichen beziehen sich auf diese Abbildung.

[0056] In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, wenn der Zulauf zu der Abwasserbehandlungsanlage nahezu frei von Feststoffen ist. Die Befreiung von Feststoffen kann dabei insbesondere durch physikalische Mittel wie Filter, Zentrifugen o. ä. erfolgen.

[0057] Bevorzugt ist es, wenn in der erfindungsgemäßen Abwasserklärungsanlage/Abwasserbehandlungsanlage

- in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt und mit Magnesiumchlorid versetzt wird, insbesondere in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser mit Magnesiumchlorid und Ammoniak versetzt wird, vorzugsweise in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt und mit Magnesiumchlorid und Ammoniak versetzt wird; und/oder
- 60–100%, vorzugsweise 75–100%, des insgesamt in der Abwasserbehandlungsanlage aufzubereitenden Abwassers einer Behandlung in der Kristallisations-Stufe (c) unterzogen wird; und/oder
- in der Kristallisations-Stufe (c) sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors entfernt werden, vorzugsweise sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors ausschließlich unter Ausnutzung der Schwerkraft und/oder ohne Benutzung energiegetriebener mechanischer Mittel entfernt werden; und/oder
- in Kristallisations-Stufe (c)
 - die Reaktion in einem Kristallisationstank/-Reaktor durchgeführt wird; und/oder
 - der pH auf 8.0 bis 9.2, insbesondere auf 8.2 bis 9.0, vorzugsweise auf 8.5 bis 8.7, eingestellt wird; und/oder
 - die Einstellung des pH über den Zusatz von Natronlauge erfolgt; und/oder
 - das Magnesiumchlorid in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), insbesondere 25 bis 35% (w/v), vorzugsweise 30% (w/v), zugegeben wird; und/oder
 - das Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung (vorzugsweise mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), insbesondere 25 bis 35% (w/v) vorzugsweise 30% (w/v)) zugegeben wird; und/oder

- die Verweilzeit im Reaktor bis zu 3 Stunden, insbesondere 0,25 bis 2 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1 Stunde, beträgt; und/oder
- das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel, insbesondere durch ein Rührwerk, vorzugsweise durch ein Vertikalrührwerk, bewegt wird,
 - wobei die mechanischen Mittel, vorzugsweise das Rührwerk, aus Stufe (c) in der Bewegung (beispielsweise der Ausrichtung, Leistung und Rührgeschwindigkeit) so eingestellt sind, dass
 - sich kleine Impfkristalle entwickeln können,
 - sich an diesen Impfkristallen neue Fällungsprodukte anlagern können,
 - gebildete MAP-Pellets sich im Reaktor absetzen können.

[0058] Die im letzten Absatz genannten Parameter und Ergebnisse werden durch Einstellung der Ausrichtung, der Leistung und der Rührgeschwindigkeit des Rührwerks in Stufe (c) erreicht, so dass das behandelte Abwasser einer definierten Strömung und Verwirbelung ausgesetzt wird. Da Rührgeschwindigkeit, Leistung und Ausrichtung des Rührwerks sich nach den konkreten Bedingungen (Abwassermenge, Reaktorgröße etc.) der erfindungsgemäßen Anlage richten müssen, dient die Beobachtung der oben genannten Prozessparameter und -ergebnisse der richtigen Einstellung dieser Werte. Es ist natürlich bereits ein erheblicher Vorteil der erfindungsgemäßen Anlage, dass diese Prozessergebnisse überhaupt erzielt werden können.

[0059] Damit betrifft die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform eine derart ausgeführte erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsanlage, dass

- im Kristallisations-Reaktor (1) in der Kristallisations-Stufe (c)
 - ein Analysator (14) zur Messung des pH-Wertes des Abwassers (A),
 - ein Natronlauge-Behälter (15) für wässrige Natronlauge sowie eine Dosierpumpe (16) für die Zugabe von Natronlauge,
 - ein Ammoniak-Behälter (18) für eine wässrige Ammoniaklösung sowie eine Dosierpumpe (19) für die Zugabe von wässriger Ammoniaklösung
 - und optional auch ein Analysator (17) zur Messung der Konzentration der Ammoniumionen im Abwasser (A)

vorgesehen sind, wobei das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt, mit Magnesiumchlorid und gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt wird; und/oder

- im Kristallisations-Reaktor (1) der Kristallisations-Stufe (c) am Boden des Kristallisations-Reaktors (1) eine Entnahmeöffnung (20) vorgesehen ist, durch die sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor (1) vom Boden des Reaktors entfernt werden; und/oder

- im Kristallisations-Reaktor (1) der Kristallisations-Stufe (c) mindestens ein mechanisches Mittel (21), vorzugsweise ein Rührwerk, vorgesehen ist, das das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser im Kristallisations-Reaktor bewegt, wobei vorzugsweise das mechanische Mittel (21) in der Bewegung so eingestellt ist, dass
 - sich kleine Impfkristalle entwickeln können,
 - sich an diesen Impfkristallen neue Fällungsprodukte anlagern können,
 - gebildete MAP-Pellets sich im Reaktor absetzen können.

[0060] In der erfindungsgemäßen Abwasserbehandlungsanlage wird

- Abwasser aus einem Anaerob-Reaktor (a), in dem Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird, in einen Strip-Reaktor (b), in dem Abwasser mit Luft versetzt wird, transportiert;
- anschließend das Abwasser aus dem Strip-Reaktor (b) in einen nachfolgenden Kristallisations-Reaktor (c), in dem das Abwasser mit Magnesiumchlorid versetzt wird, transportiert;

vorzugsweise

- Abwasser aus einem Anaerob-Reaktor (a), in dem das Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird, in einen nachfolgenden Strip-Reaktor (b), in dem das Abwasser mit Luft versetzt wird, transportiert;
- anschließend das Abwasser aus dem Strip-Reaktor (b) in einen nachfolgenden Kristallisations-Reaktor (c), in dem das Abwasser mit Magnesiumchlorid versetzt wird, transportiert;
- anschließend das Abwasser aus dem Kristallisations-Reaktor (c) in einen nachfolgenden aeroben Reaktor (d), in dem das Abwasser aerob, vorzugsweise in einem oder mehreren SBR, behandelt wird, transportiert.

[0061] Damit betrifft die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform eine derart ausgeführte erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsanlage, dass

- 60–100%, vorzugsweise 75–100%, des insgesamt in der Abwasserbehandlungsanlage aufzubereitenden Abwassers einer Behandlung in der Kristallisations-Stufe (c) unterzogen wird, und/oder
- in Kristallisations-Stufe (c)
 - der pH auf 8.0 bis 9.2, insbesondere auf 8.2 bis 9.0, vorzugsweise auf 8.5 bis 8.7, eingestellt wird, und/oder
 - die Einstellung des pH über den Zusatz von Natronlauge erfolgt, und/oder
 - das Magnesiumchlorid in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), insbesondere 25 bis 35% (w/v), vorzugsweise 30% (w/v), zugegeben wird, und/oder
 - das Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung (mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v), ins-

besondere 25 bis 35% (w/v), vorzugsweise 30% (w/v)) zugegeben wird, und/oder

– die Verweilzeit im Reaktor bis zu 3 Stunden, insbesondere 0,25 bis 2 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 1 Stunde, beträgt.

[0062] Damit betrifft die Erfindung eine erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsanlage, worin

- in der Abwasserbehandlungsanlage ein Anaerob-Reaktor (3) vorgesehen ist, an welchem ein Abwasserzulauf (22) zur kontinuierlichen Aufnahme des Abwassers (A) und ein Abwasserablauf (23) zur Abgabe von Abwasser (A) vorgesehen sind, und

- in der Abwasserbehandlungsanlage ein Strip-Reaktor (2) vorgesehen ist, an welchem ein Abwasserzulauf (24) zur Aufnahme des Abwassers (A), ein Abwasserablauf (25) zur Abgabe von Abwasser (A) sowie ein oder mehrere Luftzufuhrventil/e oder ein oder mehrere Oberflächenbelüfter (26a) vorgesehen sind,

wobei das Abwasser (A) aus dem Anaerob-Reaktor (3), in dem das Abwasser (A) anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird, in einen Strip-Reaktor (2), in dem das Abwasser (A) mit Luft versetzt wird, gelangt und anschließend das Abwasser aus dem Strip-Reaktor (2) in einen nachfolgenden Kristallisations-Reaktor (1), in dem das Abwasser mit Magnesiumchlorid versetzt wird, gelangt.

Vorzugsweise ist in der erfindungsgemäßen Abwasserbehandlungsanlage in einer weiteren Ausführungsform zusätzlich ein aerober Reaktor (4) vorgesehen, an welchem ein Abwasserzulauf (27) zur Aufnahme des Abwassers (A) und ein Abwasserablauf (28) zur Abgabe von Abwasser (A) vorgesehen sind, in dem das Abwasser aerob, vorzugsweise in einem oder mehreren SBR, behandelt wird, wobei das Abwasser aus dem Kristallisations-Reaktor (1) in den nachfolgenden aeroben Reaktor (4) gelangt.

[0063] Besonders bevorzugt ist es, wenn die erfindungsgemäße Abwasserbehandlungsanlage keine Sedimentations-Vorrichtung, insbesondere für MAP-Kristalle, aufweist. Dabei versteht man unter einer Sedimentationsvorrichtung eine Vorrichtung, insbesondere ein Sedimentations- oder Kristallisationsbecken, in der das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser weitgehend unbewegt gehalten wird, um eine Sedimentation – insbesondere der MAP-Kristalle – zu erreichen. Dies bezieht sich insbesondere darauf, dass keine zusätzliche Sedimentation in einem unbewegten Sedimentationsbecken stattfindet.

[0064] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Abwasserbehandlungsanlage, geeignet zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0065] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein nach einem erfindungsgemäßen Verfahren bis zur Stufe (c) hergestelltes MAP-Pellet. Die MAP-Pellets sind, wie oben ausgeführt, sphärische Zusammensetzungen aus MAP-Kristallen. Diese MAP-Pellets sind eine besonders gut absetzbare Form des MAP (beispielsweise kleine Kugeln, Durchmesser ca. 0,2–0,8 mm). In diesen Strukturen nach Stufe (c) ist

- der Einschluss von organischen Verbindungen weitgehend vermieden und
- eine Art "Sand/Kies" erzeugt, der keiner weiteren Entwässerung bedarf. In einem

Beispielfall hatte das Produkt einen Wassergehalt von etwa 50 Gew.-%. Die MAP-Pellets sind besonders für den Einsatz in der Landwirtschaft geeignet.

[0066] Das MAP-Pellet weist eine annähernd kugelförmige Gestalt mit einem Durchmesser von 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 mm, auf.

[0067] Außerdem kann das MAP-Pellet eine Dichte von 1,5–2,0 kg/l, vorzugsweise 1,6–1,7 kg/l, aufweisen.

[0068] Für das MAP-Pellet kann gelten, dass der Wassergehalt < 60 Gew.-%, insbesondere < 55 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 50 Gew.-%, beträgt.

[0069] Außerdem kann für das MAP-Pellet gelten, dass der Gewichtsanteil von Wasser und kristallinem MAP am MAP-Pellet zusammen > 70%, insbesondere > 80%, vorzugsweise ≥ 85%, beträgt.

[0070] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten MAP-Pellets haben mindestens einen, bevorzugt mehrere, am bevorzugtesten alle nachstehend genannten Vorteile. Sie sind von annähernd runder und/oder gleichmäßiger Form (insbesondere sind sie weiß und (annähernd) kugelförmig), sie sind direkt aus dem Verfahren zu gewinnen, leicht auf engem Raum verpackbar und/oder unmittelbar schüttbar und sind damit unmittelbar aus dem erfindungsgemäßen Verfahren heraus beispielweise in der Landwirtschaft einsetzbar. Sie haben einen sehr niedrigen Wasseranteil, was zum einen ökonomische Vorteile bringt, da damit mehr Dünger/Volumeneinheit zugänglich wird, und zum anderen ökologische Vorteile hat, da damit der gleiche Anteil Dünger bei kleinerer Verpackung zugänglich wird. Außerdem bedarf das Produkt damit bereits direkt nach dem Prozess keiner weiteren Entwässerung. Sie zeigen außerdem einen hohen Anteil an kristallinem MAP/Flächen- bzw. Raumeinheit, was günstiger ist, da kristallines MAP deutlich leichter das Phosphor, Magnesium und Ammonium freisetzt als das amorphe MAP mit hohem Wasseranteil. Entsprechend günstig ist es auch, dass in nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten MAP-Pellets der gemeinsame Ge-

wichtsanteil aus Wasser und kristallinem MAP den größten Teil des Gesamtgewichts ausmacht. Vorteilhafterweise bestehen die kristallinen MAP-Pellets zu nahezu 100% aus $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Außerdem haben die MAP-Pellets nur geringe Einschlüsse organischer Verbindungen. Ein Dünger direkt aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und einer erfindungsgemäßen Anlage hergestellten "Sand/Kies" aus MAP-Kristallen hat bereits die staatliche Anerkennung als Düngemittel erhalten. Der so gewonnene Dünger hat den Vorteil einer Retard-Wirkung, da die MAP-Kristalle vorwiegend in Mineralsäuren löslich sind und der Dünger sich somit im Regenwasser nur langsam, über Monate hinweg löst.

[0071] Es werden Düngemittel hergestellt, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte MAP-Kristalle enthalten.

[0072] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist die Verwendung von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten MAP-Kristallen in einem Düngemittel.

[0073] Die Vorteile der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten MAP-Pellets sind auch Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

[0074] Der folgende Abschnitt zeigt verschiedene Ausführungsformen der Erfindung und ist keinesfalls als beschränkend zu verstehen.

BEISPIELE

Beispiel 1:

[0075] Anwendung des Verfahrens in einem milchverarbeitenden Betrieb Eine bestehende aerobe Abwasserbehandlungsanlage wurde erweitert. Wesentliche Merkmale der hinzukommenden Abwasserströme sind eine hohe CSB-Belastung und hohe Phosphatfrachten. Um die Reinigung dieser Abwässer technisch und wirtschaftlich optimal zu gewährleisten, wurde das erfindungsgemäße Verfahren in einer erfindungsgemäßen Anlage durchgeführt.

[0076] Zunächst gelangt das Abwasser in ein Misch- und Ausgleichsbecken mit einem Volumen von 3.000 m³. Dieses Becken dient neben der Vorversäuerung dem Ausgleich von Lastspitzen.

[0077] Dann gelangt das Abwasser in einen Anaerob-Reaktor. Auf Grund der stark schwankenden Abwasserfrachten und vor dem Hintergrund von Erfahrungswerten wurde im vorliegenden Fall ein UASB (upflow anaerobic sludge blanket)-Reaktor für den anaeroben Vorabbau gewählt. Im Vergleich zu Systemen mit deutlich höheren Raumbelastungen – und damit auch kleineren Reaktorvolumina – zeichnet

sich der UASB durch eine hohe Prozessstabilität und sichere Biogasausbeute aus. Ausgewählt wurde ein UASB mit einer mittleren Raumbelastung von etwa 8 [kgCSB/m³.d].

[0078] In dieser Anlage wurde insbesondere das entstehende Biogas verwertet.

[0079] Es wurde ein BHKW (Blockheizkraftwerk) errichtet. Hierbei war vor allem von entscheidender Bedeutung, dass die Herkunft des Abwassers und die Separierung der Sozialabwasser (Einleitung ausschließlich in die aerobe Nachbehandlung) die Vergütung des elektrischen Stroms gemäß EEG als Strom aus Biomasse ermöglichte. Ausgehend von einem CSB-Abbau von ca. 75–80% und einem daraus resultierenden Energiegehalt von im Mittel 1.300 kW wurde ein Blockheizkraftwerk mit einer maximalen Brennstoffleistung von 1.777 kW gewählt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass unter Belastung des UASB ohne Bypass das BHKW mit einer Brennstoffleistung von ca. 75% des Auslegungswertes betrieben werden kann. Das eingesetzte Regelkonzept ermöglicht die Anpassung der Leistung an die Schwankungen in der Gasproduktion und somit die optimale Stromausbeute sowohl bei Spitzenbelastungen als auch bei Minderproduktion durch geringere Effizienz des anaeroben Abbaus oder erhöhter Bypassführung. Als Motortyp wurde ein konventioneller Gas-Otto-Motor gewählt, der im vorliegenden Anwendungsfall gegenüber z. B. Zündstrahl-Motoren oder Gasturbinen deutliche Vorteile aufweist.

[0080] Außerdem wurde durch Wärmetauscher und andere Maßnahmen eine Wärmerückgewinnung erreicht, in der die für den anaeroben Prozess notwendigen 35–38°C des Abwassers erreicht werden. Üblicherweise hat das Abwasser eine Temperatur von etwa 20°C, die durch diese Maßnahmen vor Zufluss in den anaeroben Reaktor entsprechend erhöht wird.

[0081] Vorversuche zeigten, dass Struvit-Fällung in Anwesenheit von Magnesium, Phosphat und Ammonium spontan bei pH-Werten von etwa 8,5–8,7 erfolgt und ein vorgeschalteter Striptank durch einfache Belüftung und Strippung des CO₂ bereits eine deutliche Anhebung des pH erzielt, wobei die Gefahr von Karbonat-Ablagerungen im weiteren Prozessverlauf reduziert wird. Aufbauend auf diesen Vorversuchen wurden zwei Reaktoren errichtet:

Reaktor 1: Strip-Reaktor; Volumen ca. 280 m³, H = 4,27 m, Ø 9,4 m, Aufenthaltszeit 2 - 3 Stunden (Luft-einblasung);

Reaktor 2: Kristallisations-Reaktor; Volumen 107 m³, H = 7,07 m, Ø 5 m, Aufenthaltszeit 0,5–1 h (langsam laufendes Rührwerk, pH-Einstellung (pH 8,5–8,7) und Magnesiumchlorid-Dosierung).

[0082] Dabei zeigten sich folgende Parameter der Struvit-Kristallisation: Die Kristallisation erfolgte als

vergleichbar einheitliche Kristalle mit einer Größe von 0,5–2 mm und einer Dichte von 1,6–1,7 kg/l. Die Kristalle bestehen zu nahezu 100% aus $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

[0083] Ein Teil des Struvits (die kleineren Kristalle) wird im Reaktor in Schwebelage gehalten und erreicht den Ablauf. In der nachgeschalteten aeroben Biologie werden die Kristalle in den belebten Schlamm eingeschlossen und mit dem Überschussschlamm dem System entzogen. Durch eine gezielte Steuerung des Kristallisationsprozesses kann ferner erreicht werden, dass noch eine für die aerobe Biologie ausreichende Menge an gelöstem Phosphat im Ablauf verbleibt (ca. 15 mg/l).

[0084] Aus den Versuchsergebnissen wurde die Auslegung der großtechnischen Anlage zur Phosphorelimination bestehend aus einem vorgeschalteten Striptank ($V = 270 \text{ m}^3$), welcher mit einem Gebläse belüftet wird, abgeleitet. Der eigentliche Schritt der Kristallisation wird in einem 110 m^3 großen Tank mit langsam laufendem Vertikalrührwerk realisiert. Um auf schwankende Abwasserzusammensetzungen im großtechnischen Betrieb sicher reagieren zu können, sind sowohl die Dosierung von Magnesiumchlorid als auch von Ammoniak (als Ammoniakwasser) vorgesehen, um das optimale Dosierungsverhältnis zwischen den Kristallisationsprodukten Mg, $\text{PO}_4\text{-P}$ und NH_4 einstellen zu können.

[0085] Der sich bildende Struvit-Schlamm kann in die Schlammwässerung geleitet und gemeinsam mit dem Überschussschlamm in die Landwirtschaft abgegeben werden oder separat aus dem System abgezogen werden. Die Separation des Struvit-Schlammes ermöglicht es, das vergleichbar reine Produkt gezielt zu vermarkten. Hierbei bestehen grundsätzlich folgende Möglichkeiten:

- Aufbringung des Struvit-Schlammes auf landwirtschaftliche Flächen zur Substitution phosphorhaltiger Düngemittel,
- Vermarktung des Struvit-Schlammes in der Phosphorindustrie.

[0086] Insgesamt schließt sich ein aerober Verfahrensabschnitt mit 4 SBRs an.

Bezugszeichenliste

A	Abwasser
1	Kristallisations-Reaktor
2	Strip-Reaktor
3	Anaerob-Reaktor
4	Aerober Reaktor
11	Abwasserzulauf des Kristallisations-Reaktors
11a	Abwasserablauf des Kristallisations-Reaktors
12	Magnesiumchlorid-Behälter

13	Dosierpumpe für die Zugabe von Magnesiumchlorid
14	Analysator (pH-Wert)
15	Natronlaugebehälter
16	Dosierpumpe für Natronlaugebehälter
17	Analysator (Ammoniumionen)
18	Ammoniak-Behälter
19	Dosierpumpe für Ammoniak-Behälter
20	Entnahmeöffnung
21	Mechanisches Mittel (Rührwerk)
22	Abwasserzulauf des Anaerob-Reaktors
23	Abwasserablauf des Anaerob-Reaktors
24	Abwasserzulauf des Strip-Reaktors
25	Abwasserablauf des Strip-Reaktors
26a	Oberflächenbelüfter
27	Abwasserzulauf des aeroben Reaktors
28	Abwasserablauf des aeroben Reaktors

Patentansprüche

1. Verfahren zur Phosphor-Ausfällung aus mit Phosphor belastetem Abwasser in einer Abwasserbehandlungsanlage unter Bildung von MAP(Magnesium-Ammonium-Phosphat)-Kristallen, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- das Abwasser zunächst eine Anaerob-Stufe (a) durchläuft, in der das Abwasser anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird,
 - das Abwasser anschließend in einer Ausstrip-Stufe (b) mit Luft versetzt wird und
 - dann das Abwasser in einer Kristallisations-Stufe (c) mit Magnesiumchlorid versetzt wird,
- wobei das Verfahren als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kristallisations-Stufe (c) das mit Magnesiumchlorid versetzte Abwasser durch mechanische Mittel bewegt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kristallisations-Stufe (c) das Abwasser auf einen pH > 8,0 eingestellt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor vom Boden des Reaktors, vorzugsweise ausschließlich unter Ausnutzung der Schwerkraft und/oder ohne Benutzung energiegetriebener mechanischer Mittel, entfernt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (c)

- der pH auf 8.0 bis 9.2 eingestellt wird; und/oder
- die Einstellung des pH über den Zusatz von Natronlauge erfolgt; und/oder
- das Magnesiumchlorid in Form einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 20 bis 40% (w/v) zugegeben wird; und/oder

- Ammoniak in Form einer wässrigen Lösung zugegeben wird; und/oder
- die Verweilzeit im Reaktor bis zu 3 Stunden beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (b)

- die Verweilzeit im Reaktor 1 bis 5 Stunden, vorzugsweise 2 bis 3 Stunden, beträgt; und/oder
- die Belüftung mit einem Gebläse oder Oberflächenbelüfter erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe (a) in einem Reaktorsystem durchgeführt wird, ausgewählt aus:

- anaerober Belebung,
- Festbett,
- Fließbett,
- UASB (upflow anaerobic sludge blanket), oder
- EGSB (expanded granular sludge bed).

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser vor dem Reaktor der Stufe (a) ein Misch- und Ausgleichsbecken durchläuft.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (a)

- die Temperatur des Abwassers auf 30 bis 40°C eingestellt wird; und/oder
- die Temperatur des Abwassers durch Verwendung von Wärmetauschsystemen vor oder während der Stufe (a) eingestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Stufe (c) eine Aerob-Stufe (d) anschließt, in der das Abwasser unter aeroben Bedingungen zur Entfernung der Restkonzentration an Kohlenstoff und Nährstoffen nachbehandelt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufe (d)

- in Form einer aeroben Nachbehandlung in einem Tank durchgeführt wird; und/oder
- in einem oder mehreren SBR (Sequence Batch Reactor) durchgeführt wird; und/oder
- ein aerobes Belebungsverfahren in vollkontinuierlichem Betrieb nachgeschaltet wird; und/oder
- eine biologische Rest-Phosphor-Fällung (Bio-P) mit Hilfe von Mikroorganismen durchgeführt wird; und/oder
- eine Phosphor-Fällung mit Hilfe des Zusatzes von Eisen-Ionen durchgeführt wird.

12. Abwasserbehandlungsanlage, geeignet zur kontinuierlichen Phosphor-Ausfällung aus mit Phosphor belastetem Abwasser (A) zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit

- einem Anaerob-Reaktor (3), an welchem ein Abwasserzulauf (22) zur kontinuierlichen Aufnahme des

Abwassers (A) und ein Abwasserablauf (23) zur Abgabe von Abwasser (A) vorgesehen sind und in dem das Abwasser (A) anaeroben Bedingungen ausgesetzt wird,

- einem nachfolgenden Strip-Reaktor (2), in dem das Abwasser (A) mit Luft versetzt wird, mit einem Abwasserzulauf (24) zur Aufnahme des Abwassers (A), einem Abwasserablauf (25) zur Abgabe von Abwasser (A) sowie einem oder mehreren Luftzufuhrventil/en oder einem oder mehreren Oberflächenbelüfter/n (26a),

• einem nachfolgenden Kristallisations-Reaktor (1) zur Durchführung der Kristallisations-Stufe (c) des Verfahrens, in dem das Abwasser (A) mit Magnesiumchlorid versetzt wird, mit einem Abwasserzulauf (11) zur kontinuierlichen Aufnahme von Abwasser (A) und einem Abwasserablauf (11a) und mit einem Magnesiumchlorid-Behälter (12) für eine wässrige Lösung von Magnesiumchlorid sowie einer Dosierpumpe (13) für die Zugabe von Magnesiumchlorid, wobei die Anlage derart ausgebildet ist, dass 50–100% des gesamten aufzubereitenden Abwassers (A) in einem kontinuierlichen Verfahren zunächst den Strip-Reaktor (2), in dem das Abwasser (A) mit Luft versetzt wird, und dann den Kristallisations-Reaktor (1), in dem das Abwasser (A) mit Magnesiumchlorid versetzt wird, durchläuft und das Abwasser (A) zunächst in den Anaerob-Reaktor (3) und dann aus diesem in den Strip-Reaktor (2) gelangt.

13. Abwasserbehandlungsanlage gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass

- im Kristallisations-Reaktor (1) in der Kristallisations-Stufe (c)
- ein Analysator (14) zur Messung des pH-Wertes des Abwassers (A),
- ein Natronlauge-Behälter (15) für wässrige Natronlauge sowie eine Dosierpumpe (16) für die Zugabe von Natronlauge,
- ein Ammoniak-Behälter (18) für eine wässrige Ammoniaklösung sowie eine Dosierpumpe (19) für die Zugabe von wässriger Ammoniaklösung
- und optional ein Analysator (17) zur Messung der Konzentration der Ammoniumionen im Abwasser (A) vorgesehen sind, wobei das Abwasser (A) auf einen pH > 8,0 eingestellt, mit Magnesiumchlorid versetzt und gegebenenfalls mit Ammoniak versetzt wird.

14. Abwasserbehandlungsanlage nach einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Kristallisations-Reaktor (1) der Kristallisations-Stufe (c) am Boden des Kristallisations-Reaktors (1) eine Entnahmeöffnung (20) vorgesehen ist, durch die sich bildende MAP-Pellets aus dem Reaktor (1) vom Boden des Reaktors (1) entfernt werden.

15. Abwasserbehandlungsanlage nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass

- in der Abwasserbehandlungsanlage zusätzlich ein aerober Reaktor (4) vorgesehen ist, an welchem ein

Abwasserzulauf (27) zur Aufnahme des Abwassers (A) und ein Abwasserablauf (28) zur Abgabe von Abwasser (A) vorgesehen sind, in dem das Abwasser (A) aerob, vorzugsweise in einem oder mehreren SBR, behandelt wird, wobei das Abwasser (A) aus dem Kristallisations-Reaktor (1) in den nachfolgenden aeroben Reaktor (4) gelangt.

16. Verwendung eines nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten MAP-Pellets in einem Düngemittel.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1)

