

„Umweltfreundliche Phosphorrückgewinnung auf Basis des P-RoC-Verfahrens: Phosphorbilanz und Wirtschaftlichkeit“

AZ: 33543/1

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Karlsruhe, im Januar 2021

für das Konsortium:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM)
c/o Campus-Nord, Bau 330
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen



Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



AZ	33453	Referat	31	Fördersumme	252.971 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Umweltfreundliche Phosphorrückgewinnung auf Basis des P-RoC-Verfahrens: Phosphorbilanz und Wirtschaftlichkeit**

Stichworte CSH, Bio-P, Kläranlage, Kristallisation, Phosphorrückgewinnung, P-RoC-Verfahren

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
41 Monate	16.05.2017	15.10.2020	AP 1 bis AP 8

Zwischenberichte 1 zum 14.08.2018

Bewilligungsempfänger	Alltech Dosieranlagen GmbH Frau Ines Weller Rudolf-Diesel-Straße 2 76356 Weingarten	Tel	+49 7244 7026 23
		Fax	+49 7244 7026 50
Kooperationspartner	KIT-CMM, FB Umwelttechnologie, Karlsruhe TBF + Partner AG, Böblingen Silikalzit Marketing GmbH, München Gemeinde Markt Großostheim	Projektleitung	
		Ines Weller	

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, eine großtechnische Demonstrationsanlage zur Phosphorrückgewinnung aus Schlammwasser mit dem P-RoC-Verfahren auf der Kläranlage Bachgau der Gemeinde Markt Großostheim zu installieren. Anlass war das Bestreben der Bundesregierung, das Recycling von Wertstoffen aus kommunalen Abwässern und Klärschlämmen und somit die Rückgewinnung von Phosphor zu forcieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP 1 war arbeitsphasenübergreifend die **administrative und fachliche Teilprojektkoordination** zugeordnet. Zur administrativen und fachlichen Projektkoordination fanden neun Projektpartnertreffen überwiegend auf der Kläranlage Bachgau mit allen Projektbeteiligten statt. Überdies fanden zahlreiche bi- und trilaterale Projektpartnertreffen, vorrangig zur Abstimmung der Anlagentechnik, statt. Einzelne Abstimmungen und Berichte über den Projektfortschritt erfolgten über den Austausch von Emails. Die Ergebnisse der Projektpartnertreffen wurden jeweils in Protokollen und Gesprächsnotizen erfasst. In **AP 2** wurden **Grundlagen** zur biologischen P-Elimination im Allgemeinen erarbeitet, diverse Bio-P-Verfahren aufgeführt und Grundlagen zum Klärwerk Bachgau eruiert, sowie darüber hinaus bereits ein Ausblick auf mögliche Optimierungsmaßnahmen des Bio-P-Betriebes auf dem Klärwerk angedacht. Zur Übersicht erfolgte eine Darstellung aktueller Verfahren zur Phosphorrückgewinnung. Auch wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie erste Überlegungen zur Konfiguration einer Rückgewinnungsanlage nach der P-RoC-Technologie erarbeitet. Die **Charakterisierung der eingesetzten Fluide und Materialien** lieferte Basisinformationen, auf denen die weitere Versuchsführung aufbaute. Die **Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Labormaßstab** ist **AP 3** zugeordnet: Mittels der Kurzzeitversuche im Labormaßstab, welche als Einmal-Batch-Versuche konfiguriert waren, konnte die Reaktionskinetik der Kristallisationsreaktion von Schlammwasser mit unterschiedlichen Kristallisationssubstraten bestimmt werden. Die **Kristallisation von Phosphor im Standard- und kleineren Halbtechnikmaßstab** ergab mit den Langzeitversuchen in **AP 4** erste Informationen über die Material- und Stoffbilanz. In **AP 5** wurde mit der **Erweiterung des P-RoC-Verfahrens** im Hinblick auf eine Desintegration des Faulschlammes mit der zugehörigen geänderten Versuchsführung inklusive der resultierenden Ergebnisse beschrieben. In **AP 6** wurde mit dem Schlussbericht das Ende der Projektphase 1 dokumentiert. Nach Erfüllung der Meilensteine in Projektphase 1 wurde in **AP 7** die Anlagentechnik um einen Desintegrationsreaktor und eine Ultrafiltrationseinheit erweitert und Versuche mit dem optimierten wie auch dem Standardsubstrat gefahren. Auf Basis der Versuche im Halbtechnikmaßstab erfolgten in **AP 8**

Überlegungen zur Optimierung der Anlagentechnik in Zusammenhang mit einem Upscaling. Nach Einpassung in die Infrastruktur erfolgten die Inbetriebnahme und die Versuchsdurchführung mit ausgewählten Substraten. Weiterhin erfolgte in diesem AP die Aufstellung von Energie- und Stoffstrombilanz sowie eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Ergebnisse und Diskussion

Die technischen Ergebnisse belegen, dass mittels Verfahrensweise und Anlagenkonfiguration des patentierten P-RoC-Verfahrens in semikontinuierlichem Betrieb der Phosphor dem Filtrat aus der Schlammwässerung entnommen werden kann. Hierbei ist die Effizienz des Verfahrens in erster Linie von der Qualität des zu behandelnden Schlammwassers und des zur Kristallisation eingesetzten Substrates abhängig. Unter Voraussetzung einer gleichbleibenden Schlammwasserqualität wird eine hydraulische Aufenthaltszeit empfohlen. Aufgrund der im Projektzeitraum anfallenden Schlammwasserbeschaffenheit und bereitgestellten Substratqualität konnte der lt. DüMV geforderte P_2O_5 -Gehalt auf dem gewonnenen Recyclat nicht erreicht werden. Dennoch konnte diesen Recyclaten eine mit TSP vergleichbare Pflanzenverfügbarkeit attestiert werden. Grundlegend konnte dargestellt werden, dass die Rückgewinnung von Phosphor zu einer Entlastung der Kläranlage, zu einer P-Abreicherung im Klärschlamm sowie zu einer Einsparung an Fällmittel führt. Im Hinblick auf den Einsatz einer Schlammdeintegration sind weitere Untersuchungen notwendig. Ein Überschlag über die Investitions- und Betriebskosten ergab die zu erwartenden Folgebelastungen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Anlässlich der 24. DBU-Sommerakademie "Das richtige Maß - Zukunftsstrategien für Phosphor und Stickstoff" - vom 4. bis 6. Juni 2018 in Drübeck - wurde von Konsortium, vertreten durch KIT-CMM, der aktuelle Projektstand vorgestellt.

Fazit

Es besteht derzeit noch Forschungsbedarf hinsichtlich der Verbesserung der Effizienz der P-Elimination aus dem Schlammwasser Bachgau v.a. im Hinblick auf die Stabilisierung des Kläranlagenbetriebs (Bio-P-Betrieb und Schlammwässerung) sowie weitere Optimierung der Substratqualität. Nach erfolgter Anpassung kann auf der Kläranlage Bachgau eine großtechnische Anlage dimensioniert realisiert werden.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhalt

Titelblatt.....	1
Projektkennblatt.....	2
Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	8
Literaturverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
0. Zusammenfassung	11
1. Einführung.....	14
2. Rechtliche Grundlagen	15
3. Phosphorrückgewinnung mit dem P-RoC-Verfahren	17
4. Übersicht zu P-Rückgewinnungsverfahren	18
5. Material und Methoden.....	22
5.1. Analytik.....	22
5.1.1. Qualitätssicherung P-Analytik.....	22
5.1.2. Grundlagen Reaktionskinetik.....	23
5.2. Charakterisierung von Substrat und Abwasser.....	23
5.3. Versuchskonfiguration.....	24
5.3.1. Laborversuche.....	24
5.3.2. Halbtechnikversuche	24
5.3.3. Pilotversuche.....	25
6. Ergebnisse der Arbeitsphasen.....	25
6.1. Grundlagenermittlung.....	26
6.1.1. Biologische Phosphorelimination	26
6.1.1.1. Voraussetzungen zur Bio-P-Elimination	26
6.1.1.2. Verfahren	27
6.1.2. Klärwerk Bachgau	28
6.1.3. Mögliche Optimierung der P-Elimination auf der Kläranlage Bachgau	30
6.1.4. Ergebnisse der Bio-P-Optimierung	34
6.1.5. P-Bilanz des Klärwerks Bachgau	36
6.2. Charakterisierung von Material und Fluiden	38
6.3. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Labormaßstab.....	43
6.4. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Halbtechnikmaßstab	44
6.4.1. Ergebnisse der Halbtechnikversuche.....	44
6.4.2. Machbarkeitsstudie zur Anlagentechnik.....	50
6.4.3. Ergebnisse der erweiterten Halbtechnikversuche	51

6.4.3.1. Ergebnisse im Labormaßstab	51
6.4.3.2. Ergebnisse im Halbtechnikmaßstab	56
6.5. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Pilotmaßstab	56
6.5.1. Technische Ergebnisse	57
6.5.2. Investitions- und Betriebskosten auf Basis des Betriebs der Pilotanlage	57
7. Bewertung des generierten P-Recyclates.....	59
7.1. Abgleich der Recyclatqualität mit den Vorgaben der DüMV	59
7.2. Gefäßversuche zur Phosphatdüngung	62
9. Ausblick.....	65
10. Öffentlichkeitsarbeit	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen.....	14
Abbildung 2: Mögliche Verwertungswege des Klärschlammes nach der Novellierung der AbfKlärV, laut LAGA Vollzugshilfe, Stand Februar 2020	16
Abbildung 3: Verfahrensschema des P-RoC-Verfahrens	17
Abbildung 4: Anordnung der Laboranlage	24
Abbildung 5: Anordnung der halbtechnischen Versuchsanlage	24
Abbildung 6: Anordnung der erweiterten halbtechnischen Versuchsanlage	25
Abbildung 7: Anordnung der Pilotanlage.....	25
Abbildung 8: Fließschema des Klärwerks Bachgau	29
Abbildung 9: Optimierung der Leitungsführung des Rücklaufschlammes.....	31
Abbildung 10: Probenahmestellen am Klärwerk Bachgau	35
Abbildung 11: Jahresgangwerte der Ortho-Phosphatkonzentration von 2017 - 2020.....	36
Abbildung 12: Jahresganglinie der Monatsmittelwerte von 2018 - 2020	36
Abbildung 13: P-Bilanz mit P-RoC als Rücklaufsenke	37
Abbildung 14: P-Bilanz mit P-Frachtbegrenzung auf den Status-Quo.....	38
Abbildung 15: ESEM-Aufnahme eines Granulates mitsichtbaren Kugelporen	40
Abbildung 16: ESEM-Aufnahme eines Granulates mit blattartiger Tobermoritstruktur	40
Abbildung 17: Darstellung des Mineralphasenbestandes der CSH-Substrate (KV = Materialien für die Laborversuche und GV = Materialien für die Halbtechnikversuche)	42
Abbildung 18: Quantitative Phasenbestimmung von SMA	42
Abbildung 19: Quantitative Phasenbestimmung von SMB in den Korngrößen 0.125 – 0.5 mm bzw. 0.5 – 1 mm	42
Abbildung 20: Verlauf der P-Elimination von SMA mit unterschiedlicher HRT.....	44
Abbildung 21: Verlauf der P-Elimination von SMA mit 2 verschiedenen Sieblinien	44
Abbildung 22: Verlauf der P-Elimination von SMA und 2 versch. Sieblinien von SMB	44
Abbildung 23: Verlauf der P-Elimination von SMA und KV Material 454 mit Mg-Anteil.....	45
Abbildung 24: Verlauf der P-Elimination von SMA mit KV 452 mit einem erhöhten Anteil an amorphen CSH-Phasen.....	45
Abbildung 25: Verlauf der P-Elimination von SMA 0-1 mm, SMB 0.5-1 mm sowie einem herkömmlichen CSH-Substrat.....	45
Abbildung 26: Verlauf der P-Elimination von SMA und dem herkömmlichen CSH-Substrat mit Schlammwasser aus Bachgau bzw. Schlammwasser einer anderen Kläranlage	46
Abbildung 27: Versuchsanordnung der Dauerversuche im 2-L-Maßstab	46
Abbildung 28: Verlauf der P-Elimination von SMB mit «Standard»-Filtrat sowie Filtrat ohne FHM.....	46
Abbildung 29: Verlauf der P-Elimination mit SMB mit "Standard"-Filtrat, Filtrat ohne FHM und Filtrat mit einem fremden FHM.....	47
Abbildung 30: Verlauf der P-Elimination mit SMB und "Standard"-Filtrat, Filtrat ohne FHM und einem synthetischen Filtrat mit FHM	47
Abbildung 31: Sieblinien der verschiedenen Kornbänder von SMA sowie deren Produkte ...	48
Abbildung 32: Sieblinien der verschiedenen Kornbänder von SMB sowie deren Produkte ...	48
Abbildung 33: Sieblinien von SMA 0-1 mm sowie Substrat X sowie deren Produkte	49
Abbildung 34: Filtrat des Vorversuches mit der Kammerfilterpresse	50
Abbildung 35: Filtrat aus dem sauren Ansatz mit Ultrafiltration	50
Abbildung 36: Sichtbarer Belag auf den Platten der Ultrafiltration.....	51
Abbildung 37: Titrationskurven von jeweils 2 FS-Proben mit verschiedenen Säuren bis zu einem pH-Wert von pH = 4	52

Abbildung 38: Rücklösung von Phosphat und Ammonium bei Einsatz von Zitronensäure und Schwefelsäure bei verschiedenen pH-Werten	52
Abbildung 39: Rücklösung von Phosphat und Ammonium bei Einsatz von Zitronensäure und Schwefelsäure und verschiedenen pH-Werten	53
Abbildung 40: Verlauf der o-P-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA ohne FHM, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA ohne FHM.....	53
Abbildung 41: Verlauf der P-Elimination aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA	53
Abbildung 42: Verlauf der Ca-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA.....	53
Abbildung 43: Verlauf der Mg-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA.....	54
Abbildung 44: Verlauf der o-P-Konzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA.....	54
Abbildung 45: Verlauf der P-Elimination aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA	54
Abbildung 46: Verlauf der Calciumkonzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA.....	54
Abbildung 47: Verlauf der Mg-Konzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA.....	55
Abbildung 48: Verlauf der P-Elimination mit Standard- bzw. Säureansatz-Filtrat	56
Abbildung 49: Verlauf des pH-Wertes mit Standard- bzw. Säureansatz-Filtrat	56
Abbildung 50: Vergleich der P-Elimination der Pilot- versuche mit SMA	57
Abbildung 51: Vergleich der o-P-Konzentration der Pilotversuche mit SMA.....	57
Abbildung 52: Frischemasse des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses	63
Abbildung 53: Trockenmasse des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses.....	63
Abbildung 54: P-Gehalte des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses.....	63
Abbildung 55: Menge an CAL-löslichem P vor und nach dem Experiment sowie kumulierter P-Entzug durch den Aufwuchs.....	63
Abbildung 56: Fotodokumentation des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses.....	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken im ursprünglichen Verfahrensablauf ($Q_M =$ Volumenstrom Mischwasser, $Q_T =$ Volumenstrom Trockenwetter).....	31
Tabelle 2: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken nach Abschaltung der Rezirkulationspumpe (RLS- Verhältnis 1,0 = Verhältnis von Rücklaufschlamm und Zulauf ist gleich groß).....	32
Tabelle 3: RLS-Fördermengen mit 2 RLS-Pumpen, RLS-Verhältnis 1,0.....	33
Tabelle 4: RLS-Fördermengen mit 2 RLS-Pumpen, RLS-Verhältnis 0,75.....	33
Tabelle 5: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken und RLS-Verhältnis nach Optimierung der Rücklaufschlammfördermenge	34
Tabelle 6: Einfluss der Einsatzmenge des FHM auf die o-P-Konzentration im Faulschlamm.....	35
Tabelle 7: Parameter zeitlich unterschiedlich beprobter Schlammwasserfiltrate	38
Tabelle 8: Zusammensetzung des SMA 0 - 1 mm	39
Tabelle 9: Auflistung der Versuchsdaten zu den HT-Versuchen	47
Tabelle 10: Auswaagen der Produkte aus den Halbtechnikversuchen.....	49
Tabelle 11: Zusammenfassung der Bestimmung der Faulschlammparameter.....	51
Tabelle 12: Übersicht der Betriebskostenparameter	58
Tabelle 13: Übersicht der jährlichen Betriebskosten	58
Tabelle 14: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für nicht den Düngemitteltyp bestimmenden Nährstoffe und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B.....	61
Tabelle 15: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für weitere Nebenbestandteile in P- Düngern und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B.....	61
Tabelle 16: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für Schadstoffe in P-Düngern und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B.....	62

Literaturverzeichnis

Heinzmann und Engel, 2005: Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetriebe. Tagungsband zum 75. Darmstädter Seminar.

https://www.laga-online.de/documents/laga-m-39-vollzugshinweise-zur-klaerschlamverordnung_stand-10-02-2020-_rederg_1601897506.pdf

<http://www.pcs-consult.de>

DIN 38404-5: Bestimmung des pH-Wertes

DIN 12880: Bestimmung des Wassergehaltes und der Trockensubstanz

DIN 13346: Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser

DIN EN ISO 11885: Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie

DIN EN 1484: Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffes

DIN ISO 6878: Photometrisches Verfahren zur Bestimmung von gelöstem Phosphor mittels Ammoniummolybdat

Düngemittelverordnung (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Abfall-Klärschlammverordnung
AP	Arbeitsphasen
Ca	Calcium
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSH	Calcium-Silicat-Hydrat
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Organisch gelöster Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
DPP	Deutsche Phosphor Plattform
DüMV	Düngemittelverordnung
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall
EN	Europäische Norm
ESEM	Elektronenmikroskopie (environmental scanning electron microscope)
EW	Einwohnerwerte
FHM	Flockungshilfsmittel (Polymer)
FS	Faulschlamm
Hap	Hydroxylapatit
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)
HTV	Halbtechnikversuch
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (inductivity coupled plasma)
ISO	Internationale Organisation für Normung (International Organization for Standardisation)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat
Mg	Magnesium
MSE	Mobile Schlammwässerung
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
OH-Ionen	Hydroxid-Ionen
o-P	ortho-Phosphat (gelöster Phosphat)
P	Phosphor
P ₂ O ₅	Diphosphorpentoxid
pH	Potential des Wasserstoff (potentia hydrogenii)
P-RoC	Phosphorus Recovery by Crystallization
Q _M	Volumenstrom Mischwasser
Q _{RLS}	Volumenstrom Rücklaufschlamm
Q _T	Volumenstrom Trockenwetter
SBR	Reaktor, in dem sich Rühr- und Sedimentationsphase abwechseln (sequencing batch reactor)
SMA	Standardmaterial A
SMB	Standardmaterial B
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
TP	Gesamtphosphat (total phosphorus)
TS	Trockensubstanzgehalt
TSP	Triple superphosphat
WS	Wassergehalt

0. Zusammenfassung

Im Rahmen der Grundlagenermittlung wurden gesetzliche Voraussetzungen für die Phosphorrückgewinnung dargelegt und aktuell betriebene Rückgewinnungsverfahren vorgestellt. Detailliert wurden einzelne Verfahren zur biologischen P-Elimination auf Kläranlagen sowie die in diesem Projekt beteiligte Kläranlage Bachgau der Gemeinde Großostheim beschrieben. An dieses Kapitel schloss sich bereits an dieser Stelle ein theoretischer Ausblick auf mögliche Optimierungsmaßnahmen des Bio-P-Betriebes auf dem Klärwerk Bachgau an.

Im darauffolgenden praktischen Teil der Arbeit wurde zunächst Schlammwässer der Kläranlage zu verschiedenen Zeitpunkten beprobt und charakterisiert – ebenso wie die Materialien, die zur Kristallisation der phosphathaltigen Mineralphasen eingesetzt wurden. Auch der Faulschlamm wurde in zahlreichen Versuchsanordnungen untersucht, um erste Informationen hinsichtlich einer möglichen Schlammdeintegration zu erhalten. In Kurzzeitversuchen im Labormaßstab wurde die Kinetik der Kristallisationsreaktion untersucht. Anschließend sollten diese Ergebnisse anhand von Langzeitversuchen im Halbtechnikmaßstab bestätigt werden. An dieser Stelle zeigte sich jedoch, dass die Ergebnisse aus den Laborversuchen hier nicht zwingend auf die Halbtechnikversuche übertragbar waren. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Versuchsanordnungen konfiguriert, um der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Labor- bzw. Halbtechnikversuchen auf die Spur zu kommen. So schienen das Flockungshilfsmittel, das Kristallisationsmaterial und das Schlammwasser selbst Verursacher der unerwartet geringen Effizienz zu sein. In weiteren Dauerversuchen in kleinem Maßstab konnte ein geringer Einfluss des Flockungshilfsmittels, ein deutlicher Einfluss der Qualität des Kristallisationsmaterials und ein signifikanter Einfluss der organischen Belastung des Bachgauer Schlammwassers identifiziert werden.

Aus diesen Erkenntnissen resultierte die Konzeption einer erweiterten halbtechnischen Versuchsanordnung, mit der auch Schlammwasser aus der Faulschlammdeintegration anhand des P-RoC-Verfahrens P-entfrachtet werden kann. Daneben wurde dem Kristallisationsreaktor eine Ultrafiltration vorgeschaltet, um die organische Belastung des Schlammwassers zu reduzieren. Mit dieser Versuchsanordnung und optimierten Kristallisationssubstraten wurde die zweite Projektphase gestartet. Die durchgeführten Versuche mit der Ultrafiltrationseinheit zeigten jedoch, dass sich diese Art der DOC-Reduzierung für das in Bachgau anfallende Schlammpresswasser als ungeeignet erwies, da sich die Lamellen der Filtrationseinheit innerhalb weniger Sekunden mit dem eingesetzten kationischen Flockungshilfsmittel zusetzten.

Eine Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes brachte ebenfalls keine zufriedenstellenden Ergebnisse, sodass der halbtechnische Versuch mit dem entstandenen Überstandwasser des desintegrierten Faulschlammes durchgeführt wurde. Allerdings konnte auch aus dem sauren Schlammansatz der von der Düngemittelverordnung geforderte P_2O_5 -Gehalt von 10 % auf dem Substrat nicht erreicht werden.

Ein Up-Scaling der Halbtechnikversuche konnte mit der Anlagenkonfiguration der Pilotversuche nicht erfolgreich umgesetzt werden. Aufgrund der ausgesuchten und eingestellten Parameter wie z.B. Rührgeschwindigkeit, Rührertyp und Geometrie des Rührreaktors war das Substrat einer starken mechanischen Belastung ausgesetzt, die zu einer Zerkleinerung des Materials und damit Verlagerung aus dem Kristallisationsreaktor geführt hat. Der Kristallisationsreaktor sollte so konzipiert sein, dass das eingesetzte Substrat im unteren Teil des Behälters in Suspension gehalten und durch eine Ruhezone im oberen Teil, in der sich im besten Fall kein Substrat befindet, an einem Materialaustrag gehindert wird.

Die durchgeführte P-Bilanz (Kap. 5.1.5), welche allerdings lediglich eine Momentaufnahme darstellt, zeigt, dass durch das P-RoC-Verfahren der P-Gehalt im Klärschlamm gesenkt und damit ein Unterschreiten der in der AbfklärV geforderten 20 g P/kg TS erreicht werden kann. Um die Effizienz des P-RoC-Verfahrens weiter zu erhöhen, könnte der Faulschlamm jedoch einer Säuredesintegration unterzogen werden. Dabei sollte allerdings das Schlammpresswasser auf eine max. o-P-Konzentration von 135 mg/L angehoben werden, um die interne Rückbelastung der Kläranlage nicht zu erhöhen.

Zur Abschätzung der Kosten für den Bau einer großtechnischen Anlage wurden sowohl die Investitionskosten als auch die Betriebskosten abgeschätzt. Auf Grundlage der Versuche im halbtechnischen- und Pilotmaßstab sind diese geschätzten Daten durch Hochrechnung der erzielten Versuchsergebnisse ermittelt. Einsparungen an Fällmitteln, die sich durch die Reduzierung der P-Belastung ergeben und auch evtl. Erlöse durch den Verkauf des generierten P-Rezyklates wurden nicht berücksichtigt. So ergeben sich Investitionskosten von ca. 425.000 € und - je nach Auswahl des eingesetzten Substrates - jährliche Betriebskosten von 50.100 € bzw. 53.820 €.

Zu der Qualität der Produkte lässt sich sagen, dass die Materialien dem Grundsatz der Düngemittelverordnung – einer Pflanzenwirksamkeit und Unbedenklichkeit – genügen. Dennoch würden die in dem Versuchsbetrieb auf der Kläranlage Bachgau generierten Produkte nicht düngemittelverordnungsconform vertrieben werden können, da der in beiden Fällen der geforderte P-Gehalt nicht erzielt wurde. Dies ist die Folge von zum einen im Jahresverlauf sehr unterschiedlichen P-Frachten, die der Rückgewinnungstechnologie zur Verfügung gestellt werden, was wenig beeinflussbar ist. Hier könnte ein Screening evtl. Starkeinleiter im Einzugsgebiet der Kläranlage ein Lösungsansatz sein. Auch finden sich auf der Kläranlage selbst bei einer gut funktionierenden Faulung Substanzen im Abwasser, die die Ausbildung von phosphathaltigen Mineralphasen hemmen. Allen voran sind hier organische Störstoffe zu nennen wie z. B. abwasserbürtige Huminstoffe, EDTA als Komplexbildner sowie Polymer, das dem Schlamm vor der Entwässerung zugegeben wird. Daneben unterscheiden sich die Qualitäten der eingesetzten CSH-Substrate wesentlich, was ebenfalls zu einer unterschiedlichen Effizienz der P-Fixierung führt.

Die Ergebnisse der durchgeführten Pflanzversuche zeigen, dass die untersuchten Recyclate, mit herkömmlichen TSP vergleichbar sind und somit eine gute Pflanzenverfügbarkeit attestiert wurde. Mit Weidelgras z.B. wurde nach Düngung mit beiden Testprodukten sogar mehr Biomasse gebildet als bei Düngung mit TSP. Die Testprodukte weisen zwar nur einen geringen Anteil an wasserlöslichem P auf, besitzen aber eine gute P-Nachlieferungsvermögen und damit eine Art der Depot-Wirkung, die den Nutzpflanzen über einen längeren Zeitraum eine P-Versorgung garantieren kann.

Weiterhin konnten im Rahmen des Projektes auf der Kläranlage Bachgau eine Reihe von Maßnahmen realisiert werden, um die biologische P-Elimination zu optimieren. So wurde zum einen die Rücklaufschlammleitung verlängert um den Rücklaufschlamm direkt mit dem kohlestoffreichen Abwasser aus der Vorklärung in Kontakt zu bringen. Des Weiteren bestand eine Maßnahme darin, die vorhandene Rezirkulationspumpe, welche Belebtschlamm aus dem letzten Drittel des Denitrifikationsbeckens in das Bio-P-Becken fördert, abzuschalten. Diese Maßnahme bewirkt eine längere Kontaktzeit im anaeroben Milieu. Als letzte Maßnahme stand die Rücklaufschlammförderung selbst auf dem Prüfstand. Durch die Abschaltung einer Rücklaufschlammförderpumpe im Trockenwetterfall konnte eine Reduzierung des Förderstroms und somit erneut die Erhöhung der Kontaktzeit im Becken erreicht werden. Gleichzeitig dickt der Rücklaufschlamm, durch längere Sedimentationsphasen im Nachklärbecken, besser ein, wodurch mehr Biomasse in das anaerobe Milieu gelangt.

Seit Beginn des Jahres 2020 betreibt das Klärwerk-Bachgau, ebenfalls im Rahmen eines Versuchsprojektes, einen Hydrozyklon zur Optimierung der Flockenstruktur und Absetzeigenschaften. Dies ist insofern erwähnenswert, als dass die Bildung sog. „Granulen“ im Allgemeinen die Vermehrung der phosphorakkumulierenden Bakterien zur Folge hat.

Somit sind während der Projektlaufzeit auf der Kläranlage Bachgau mit Rückkopplung zu den Versuchen zur P-Rückgewinnung klärtechnische Voraussetzungen geschaffen worden, die es ermöglichen würden, mit einer angepassten Verfahrenstechnik eine P-Rückgewinnung nach dem P-RoC-Verfahren zu implementieren.

Kurzfassung:

- die technischen Ergebnisse belegen, dass das P-RoC-Verfahren funktioniert und Phosphor aus dem Filtrat entnommen werden kann
- die Effizienz des P-RoC-Verfahrens ist in erster Linie von der Qualität des zu behandelnden Schlammwassers und des zur Kristallisation eingesetzten Substrates abhängig
- die Verfahrensweise des patentierten P-RoC-Verfahrens in semikontinuierlichem Betrieb funktioniert. Aus diesem Grund sollte die verfahrenstechnische Umsetzung analog der Anlagenkonfiguration der Halbtechnikversuche erfolgen
- unter Voraussetzung einer gleichbleibenden Filtratqualität wird eine hydraulische Aufenthaltszeit von zwei Stunden empfohlen
- das gewonnene Recyclat erreichte nicht den von der Düngemittel-Verordnung geforderten P_2O_5 -Gehalt
- das gewonnene Recyclat ist jedoch mit herkömmlichem Tripelsuperphosphat vergleichbar und es wurde eine gute Pflanzenverfügbarkeit attestiert
- die Rückgewinnung von Phosphat aus dem Filtrat führt zu einer Entlastung der Kläranlage und somit zu einer P-Abreicherung im Klärschlamm und damit auch zu einer Einsparung an Fällmittel
- im Hinblick auf den Einsatz einer Säure-Desintegration sind weitere Untersuchungen nötig

1. Einführung

Phosphat ist als essentieller Nährstoff nicht ersetzbar und um die Ernährung der Weltbevölkerung langfristig zu sichern, muss zusätzlich die Produktivität der Landwirtschaft gesteigert werden. Da Deutschland über keine eigenen Phosphorressourcen verfügt, und die Weltressourcen recht einseitig verteilt sind, was einen politischen Unsicherheitsfaktor bedeutet, ist die Rückgewinnung von Phosphat bereits seit einigen Jahren ein Thema in Deutschland: In ProGress I wird Phosphor (P) als strategischer Rohstoff bezeichnet.

Die Deutsche Phosphor Plattform (DPP) wurde zur Umsetzung des entsprechenden Beschlusses der Umweltministerkonferenz der Bundesländer eingerichtet, um eine Phosphorstrategie für Deutschland mit den jeweiligen Rückkopplungen zu den Initiativen der Europäischen Gemeinschaft (EU) zu entwickeln: In diesem Rahmen sollen mögliche Rückgewinnungsoptionen untersucht werden und der Kenntnisstand aus Forschung, Industrie und Administration in einer Plattform gebündelt werden.

In Deutschland existieren im Zusammenhang mit der kommunalen Abwasserreinigung zahlreiche Verfahrensansätze zur Phosphorrückgewinnung, die sich vorwiegend für einen Einsatz auf kommunalen Kläranlagen eignen. Diese Verfahren lassen sich aufgrund ihrer Ansatzstellen in Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Ab- bzw. Prozesswasser, aus Klärschlamm sowie aus Klärschlammmaschen unterteilen. Die Phosphorbilanz bildet die Grundlage der Rückgewinnungsquoten für Phosphor auf Basis

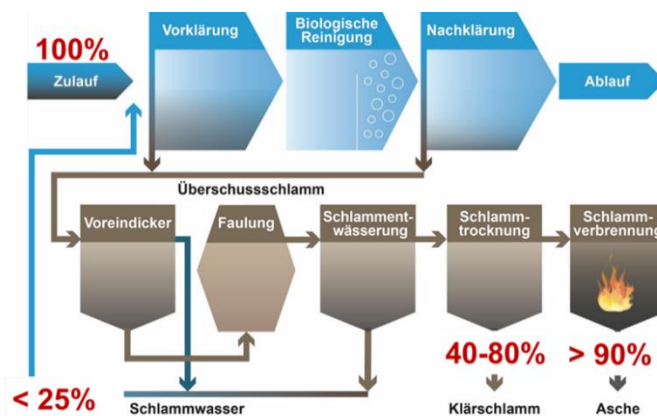


Abbildung 1: Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen

der verschiedenen Ansatzstellen (Abbildung 1): Wählt man den Zulauf als Ansatz für die Rückgewinnung, so wäre hier bezogen auf die Zulaufmengen eine Rückgewinnungsquote von 100 % möglich. Nachteilig für diesen Ansatz sind große Volumenströme mit geringer P-Konzentration. Bisher ist noch kein Verfahren entwickelt, um Phosphor aus dem Zulauf zurückzugewinnen, es existieren jedoch Forschungsvorhaben, die sich damit auseinandersetzen.

Für den Ansatz der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm existieren Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt werden (z.B. AirPrex-Verfahren). Daneben gibt es Verfahren, die bis zum halbertechnischen Maßstab oder Pilotmaßstab entwickelt sind (Stuttgarter Verfahren). Je nach Verfahren ist es möglich, zwischen 40 % und 80 % Phosphor bezogen auf die Zulaufmengen zurückzugewinnen. Über 90 % Rückgewinnungsquote bezogen auf die Zulaufmengen ist theoretisch möglich bei einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammmaschen, da es sich hierbei im Vergleich zu Klärschlamm durch den Entzug von Wasser um einen konzentrierteren Stoffstrom handelt.

Eine weitere Ansatzstelle ist die Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser z. B. mit dem P-RoC-Verfahren (Phosphorus Recovery by Crystallization), welches in Kapitel 3 genauer beschrieben wird.

2. Rechtliche Grundlagen

Ziel der Bundesregierung ist das Recycling von Wertstoffen aus kommunalen Abwässern und Klärschlämmen. Dabei soll vor allem Phosphor zurückgewonnen werden, der als Düngemittel verwendet werden kann.

Wie Phosphor aus Klärschlämmen zurückgewonnen und Schadstoffe gleichzeitig reduziert werden können, regelt der Entwurf der Klärschlammverordnung (AbfKlärV). Die Neufassung der Verordnung sieht vor, dass nach Ablauf von Übergangsfristen bei größeren Kläranlagen Phosphor aus dem Klärschlamm oder aus Klärschlammmaschen zurückgewonnen werden muss. Die Pflicht zur Rückgewinnung von Phosphor greift gemäß dem Regierungsentwurf daher 12 Jahre nach Inkrafttreten der Verordnung für Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Ausbaugröße ab 100.000 Einwohnerwerten und 15 Jahre nach Inkrafttreten für Anlagen mit einer Größe ab 50.000 Einwohnerwerten. Dabei gibt die Verordnung keine bestimmte Technologie zur Phosphorrückgewinnung vor, sondern lässt Spielraum für Einsatz oder Entwicklung innovativer Verfahren. Es wird damit möglich sein, Phosphor aus Klärschlammmaschen, direkt aus dem anfallenden Schlamm oder dem Abwasser zurück zu gewinnen.

Einziges Kriterium ist, dass der Phosphorgehalt im Klärschlamm nach dem gewählten Phosphorrecyclingverfahren weniger als 20 g P/kg TM beträgt oder mindestens 50 % des Phosphors aus dem Klärschlamm entnommen wurden. Wird dieses Kriterium erreicht, so ist sowohl eine thermische Behandlung des Schlammes ohne Phosphorrückgewinnung als auch eine anderweitige, nicht bodenbezogene Abfallentsorgung möglich. Bei Nichteinhaltung des genannten Kriteriums, z.B. weil das eingesetzte Verfahren die geforderten Grenzwerte nicht erreicht, oder die Kläranlage kein Verfahren zur Phosphorrückgewinnung einsetzt, muss der Klärschlamm unmittelbar einer thermischen Behandlung mit nachgeschalteter Phosphorrückgewinnung oder thermischen Behandlung mit anschließender stofflicher Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts zugeführt werden. Hierzu ist sowohl eine Klärschlammmonoverbrennung als auch eine kohle- oder gasbefeuerte Mitverbrennung zulässig. Bei beiden Verbrennungsarten müssen 80 % des enthaltenen Phosphors aus der entstehenden Asche zurückgewonnen werden.

Als Ausnahme besteht die Möglichkeit die phosphorreiche Klärschlammmasche unter bestimmten Bedingungen einer Langzeitlagerung zuzuführen, nämlich dann, wenn eine Vermischung mit anderen Abfällen ausgeschlossen ist, sowie die Möglichkeit einer späteren Phosphorrückgewinnung besteht oder eine spätere stoffliche Verwertung unter Nutzung des Phosphorgehalts gewährleistet bleibt.

Die betroffenen Anlagenbetreiber müssen bereits ab dem Jahr 2023 den zuständigen Behörden ihre Planung zur Umsetzung der Vorgaben der novellierten Klärschlammverordnung vorlegen.

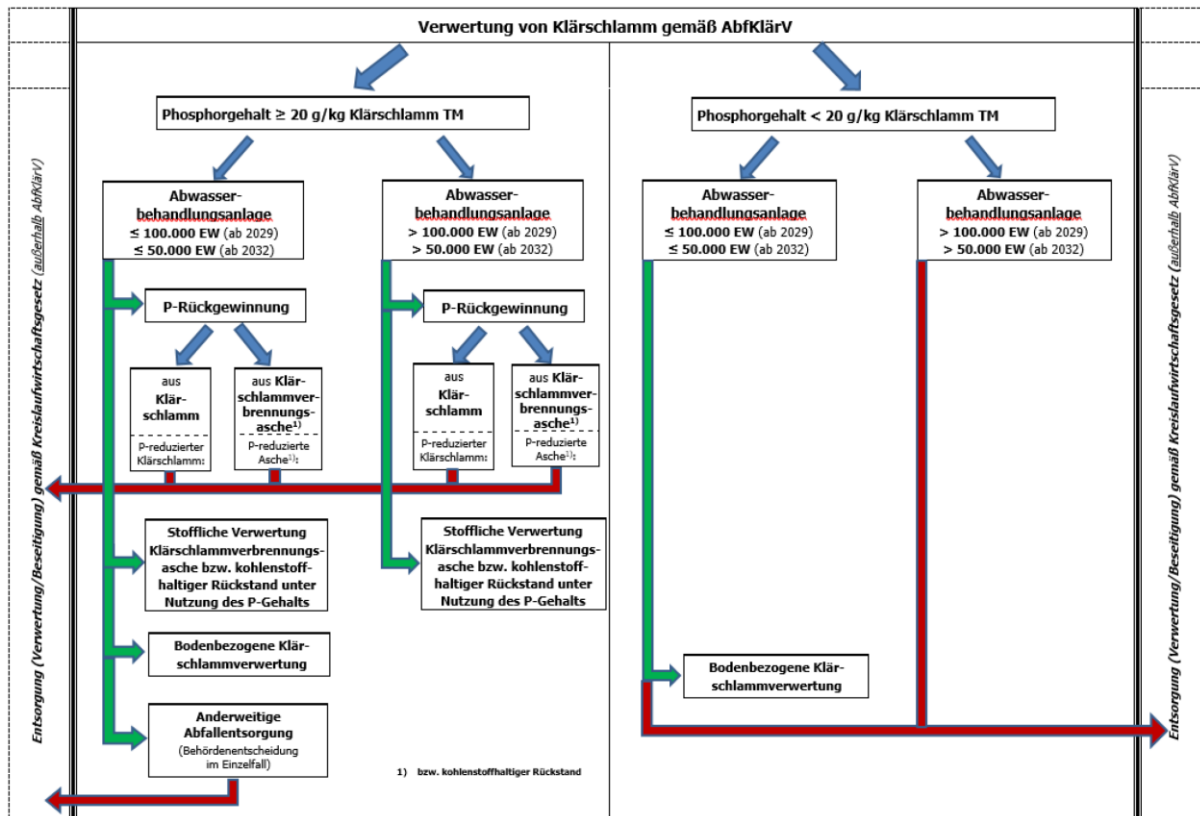


Abbildung 2: Mögliche Verwertungswege des Klärschlammes nach der Novellierung der AbfKlärV, laut LAGA Vollzugshilfe, Stand Februar 2020

Mögliche Verwertungswege für den Klärschlamm sind in Abbildung 2 in einem Ablaufschema dargestellt.

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) als Arbeitsgremium der Umweltministerkonferenz (UMK) hat im Februar 2020 eine Vollzugshilfe zur Umsetzung der neuen Klärschlammverordnung veröffentlicht (https://www.laga-online.de/documents/laga-m-39-vollzugshinweise-zur-klärschlammverordnung_stand-10-02-2020-_rederg_1601897506.pdf).

Die Vollzugshilfe interpretiert die AbfKlärV wie folgt:

- Die Pflicht zur P-Rückgewinnung gilt für alle Abwasserbehandlungsanlagen mit einem P-Gehalt von ≥ 20 g/kg TM Klärschlamm, unabhängig von der Ausbaugröße.
- Die bodenbezogene Verwertung wird für Anlagen > 100.000 EW ab 2029, für Anlagen > 50.000 EW ab 2032 verboten.
- Die AbfKlärV gilt nicht für P-Rückgewinnungsverfahren in der Abwasserbehandlung, also nicht für Verfahren, die vor der Entwässerung ansetzen.
- Es gelten verschärfte Untersuchungspflichten für den Klärschlamm (Schwermetalle, AOX, Nährstoffe). Generell gilt es eine Untersuchung durchzuführen je angefangene 250 Mg TM/a. Bei KA mit über 750 Mg TM KS jedoch mindestens einmal monatlich, bei Kläranlagen unter dieser Grenze alle drei Monate.
- Eine Vorlage des im Jahr 2023 vorzulegenden Berichts über die geplante P-Rückgewinnung ist in Form einer Excel-Tabelle als Anhang zur Vollzugshilfe downloadbar. Nach aktueller Erkenntnislage sind nur Abwasserbehandlungsanlagen berichtspflichtig, die Klärschlamm bodenbezogen verwerten.

- Die P-Rückgewinnungsraten aus Asche werden laut Vollzugshilfe wie folgt berechnet:

$$P_{Rück}[\%] = \left(\frac{P_{Recyklat}}{P_{Asche}} \right) * 100$$

Allgemein formuliert wird für die Rückgewinnungsrate der entzogene Phosphor durch auf den Gesamt-Phosphor-Gehalt vor der Rückgewinnungsmaßnahme geteilt. Eine spezifische Berechnung zur Rückgewinnungsrate aus Klärschlamm/Schlammwasser wird in der Vollzugshilfe nicht genannt.

- Wenn die Klärschlammasche direkt als Düngemittel eingesetzt werden soll, dann dürfen nur Materialien mitverbrannt werden, welche nach DüMV direkt als Düngemittel zugelassen sind. Rechen- und Sandfanggut sind demnach nicht zulässig.
- Die Anlagengenehmigungen mit der Feststellung der Einwohnerwerte erfolgen weiterhin nach wasserrechtlichen Vorgaben. Diese Festlegung gilt auch für die Umsetzung abfallrechtlicher Vorgaben wie der AbfKlärV.

3. Phosphorrückgewinnung mit dem P-RoC-Verfahren

Beim P-RoC-Verfahren, welches am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) bis zum Pilotmaßstab weiterentwickelt wurde, wird ein Calcium-Silicat-Hydrat (CSH) als mineralisches Material, das aus der Baustoffindustrie verfügbar ist, eingesetzt. Es dient zum einen als Kristallisationskeim, indem es eine reaktive Oberfläche für die Kristallisation von Calciumphosphatmineralphasen und Struvit bietet und parallel dazu als Reagens, da es Hydroxidionen freisetzt, die zu einer Erhöhung des pH-Wertes in der Reaktionslösung führen.

Bei der Behandlung von Schlammwasser kommunaler Kläranlagen liegt das Rückgewinnungspotenzial bei < 25 % bezogen auf den Zulauf und somit unter den Rückgewinnungsquoten von Klärschlamm und Klärschlammaschen. Der Vorteil dieser Ansatzstelle ist jedoch die Reduzierung der Rückbelastung der Kläranlage, da das rückgelöste Phosphat aus der Faulung über das Schlammwasser dem Zulauf der Kläranlage wieder zugegeben wird und somit eine interne Phosphor-Belastung darstellt. Mit Hilfe des P-RoC-Verfahrens (Abbildung 3) wird gelöstes Phosphat in phosphathaltige Mineralphasen umgewandelt, die ohne weitere Aufarbeitung als Düngemittel z. B. zur Grunddüngung eingesetzt werden können. Das Verfahren ist als Rührreaktorverfahren konzipiert.



Abbildung 3: Verfahrensschema des P-RoC-Verfahrens

4. Übersicht zu P-Rückgewinnungsverfahren

Neben der direkten Ausbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen eignen sich für die Nutzung des Phosphorpotenzials der Stoffströme einer Kläranlage verschiedene Phosphorrückgewinnungsverfahren.

Weltweit existiert bereits eine große Anzahl an Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abfallstoffen, insbesondere aus den Stoffströmen der Kläranlage. Um eine erste Eingrenzung für die Auswahl vorzunehmen, wurden deswegen nur Verfahren aus dem deutschsprachigen Raum weiter betrachtet, also aus Deutschland, Österreich und der Schweiz. Das zweite Auswahlkriterium gilt dem Entwicklungsstand der Verfahren. Sie durchlaufen bei ihrer Entwicklung Stufen vom Labor- bis zum großtechnischen Produktionsmaßstab, sodass sich die verschiedenen Rückgewinnungsverfahren zurzeit in sehr unterschiedlichen Stadien befinden. Für die Betrachtung kamen nur solche in Frage, die bereits im großtechnischen - oder zumindest im Pilotmaßstab erprobt werden.

Die Mobile Schlammentwässerung (MSE) GmbH ist einer der größten Klärschlammverwerter in Baden-Württemberg. 2016 startete MSE den Probetrieb zur mobilen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und hat diese mittlerweile erfolgreich abgeschlossen. Bei allen Standorten kann eine Reduzierung des gemessenen Phosphorgehalts im Klärschlamm von über 50 % festgestellt werden. In den Kläranlagen wurde Phosphor mit Fe- oder Al-Salzen gefällt. Diese mobile Schlammentwässerung haben EnBW und MSE mit einem System gekoppelt, das Phosphor mit einem bekannten chemischen Verfahren recycelt. Die mobile Recyclinganlage schafft es, bis zu 100 m³ Klärschlamm pro Tag zu behandeln und dabei den enthaltenen Phosphor zu recyceln. Die neuen gesetzlichen Vorgaben werden dabei eingehalten. Das gewonnene Granulat ist ein direkt einsetzbarer, hochwertiger Dünger, der neben Phosphor auch Stickstoff und Magnesium enthält.

Auf Basis seiner langjährigen Expertise in der Phosphatchemie hat das Unternehmen Chemische Fabrik Budenheim KG einen Weg gefunden, den Wertstoff Phosphor aus Klärschlamm wieder in den Wirtschaftskreislauf zurückzuführen. Im ExtraPhos[®]-Verfahren löst sich der Phosphor von den Klärschlammteilchen über die Zugabe von Kohlenstoffdioxid und die dadurch bedingte Absenkung des pH-Werts im Schlamm. Das ExtraPhos[®]-Verfahren funktioniert ohne zusätzliche Chemikalien oder den Einsatz thermischer Energie. Der mobilisierte Phosphor wird in diesem neuartigen Verfahren mit Kalkmilch ausgefällt. Kläranlagen gewinnen so ein bioverfügbares Dicalciumphosphat, das in der Landwirtschaft als Düngemittel Einsatz findet und damit dem Stoffkreislauf erneut zur Verfügung steht.

Im patentierten TetraPhos-Verfahren der Remondis Aqua wird die phosphathaltige Klärschlammmasche mit verdünnter Phosphorsäure behandelt. Klärschlammmasche enthält bis zu 50 Prozent Phosphatsalze, die sich in verdünnter Phosphorsäure lösen. Die Phosphorsäurelösung reichert sich dabei mit dem Phosphatanteil der Asche an und wird anschließend in vier Selektionsstufen gereinigt. So lassen sich RePacid[®]-Phosphorsäure für die Herstellung von Phosphaten unter anderem für die Produktion von Düngemitteln, Gips für die Baustoffindustrie, aber auch Eisen- und Aluminiumsalze gewinnen. Aus 1.000 Kilogramm Asche lassen sich laut Remondis bis zu 500 Kilo Phosphorsäure gewinnen, dazu 500 Kilo Gips für die Baustoffindustrie. Obendrein bleiben Eisen- und Aluminiumsalze zurück, die als Fällungsmittel in Kläranlagen gebraucht werden. Die Pilotanlage lief seit dem Frühjahr 2015 im Testbetrieb auf der Hamburger Kläranlage im Gemeinschaftsprojekt mit Hamburg Wasser. Der Testbetrieb war erfolgreich, so dass aktuell die Planung einer großtechnischen Anlage angestoßen wird. Ursprünglich sollte der Baubeginn 2018 erfolgen und die Anlage im Frühjahr 2019 in Betrieb gehen.

Die von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderte AVA CleanPhos-Pilotanlage zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm in Karlsruhe hat Anfang Juli 2016 den

Betrieb aufgenommen. Durch hydrothermale Carbonisierung (HTC) wird der Klärschlamm zunächst in Biokohle umgewandelt, ehe das Phosphat isoliert und zurückgewonnen wird. So entstehen zwei wirtschaftlich interessante Produkte: Einerseits ein Phosphor-Produkt, andererseits die phosphorfreie HTC-Klärschlammkohle. Diese könne auch in Zukunft als Ersatz für Braun- oder Steinkohle in der Mitverbrennung eingesetzt werden.

Am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart wurde in Zusammenarbeit mit dem IB iat – Ingenieurberatung, Stuttgart, das sogenannte „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung aus anaerob stabilisierten Klärschlämmen als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP, Struvit) entwickelt. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass kommunaler Klärschlamm von Kläranlagen mit simultaner Phosphat-Elimination mit Eisensalzen verwendet werden kann, und keine Verfahrensumstellungen seitens der Abwasserreinigung erforderlich sind (z.B. Bio-P-Betrieb). Das erzeugte Produkt MAP kann beispielsweise direkt als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden. Das Verfahren wurde in den Jahren 2003 und 2004 entwickelt und im Labormaßstab erprobt. Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde eine halbtechnische Versuchsanlage (Reaktorvolumen ca. 1 m³) nach dem „Stuttgarter Verfahren“ zur Phosphorrückgewinnung betrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Verfahren auch im halbtechnischen Maßstab stabil betrieben werden kann. Für die technische Umsetzung des „Stuttgarter Verfahrens“ ist als Standort der Pilotanlage die Verbandskläranlage des Abwasserzweckverbands Raum Offenburg gewählt. Die Ausbaugröße der Verbandskläranlage beträgt ca. 200.000 EW, angeschlossen sind derzeit ca. 160.000 EW. Die Pilotanlage ist seitens des Anlagenbauers so dimensioniert, dass ein in etwa 5.000-10.000 EW entsprechender Teilstrom des Klärschlammes behandelt werden kann. Zur Phosphorelimination auf der Kläranlage werden Eisensalze als Fällmittel verwendet. Die Pilotanlage ist in einem Gebäude installiert, welches ehemals zur Faulschlamm-trocknung verwendet wurde. Der Betrieb der Pilotanlage erfolgt chargenweise. Dabei entspricht eine Charge ca. 12 m³ Faulschlamm als Ausgangsbasis für die weiteren Verfahrensschritte. Die Pilotanlage besteht aus zwei Chargenbehältern, einem Absetzbecken und einer Kammerfilterpresse sowie aus Vorratsbehältern und Dosiereinrichtungen für die Betriebsmittel. Im Chargenbehälter 1 wird die Rücklösung des Faulschlammes durchgeführt. Nach Beendigung der Rücklösung erfolgt die Fest-/Flüssig-Trennung. Der rückgelöste Faulschlamm wird in der Beschickungsleitung zur Kammerfilterpresse mit einer Stammlösung aus Polymer und Brauchwasser vermischt. Das Faulschlammfiltrat aus der Kammerfilterpresse wird in den Chargenbehälter 2 überführt. Im Chargenbehälter 2 werden die Komplexierung, die Neutralisation und die Phosphor-Fällung des Faulschlammfiltrates durchgeführt. Nach Beendigung der Fällung wird das P-Recyclat abgezogen und in einem weiteren Verfahrensschritt getrocknet. Am 18. November 2011 erfolgte die offizielle Inbetriebnahme der MAP-Pilotanlage durch den Umweltminister Franz Untersteller.

Die Berliner Wasserbetriebe entwickelten mit dem AirPrex-Verfahren ein Verfahren zur gezielten Phosphorausfällung in Form von MAP aus kommunalem Faulschlamm (Heinzmann und Engel, 2005). In diesem Verfahren ist die Vermeidung von Inkrustationserscheinungen das übergeordnete Ziel. Dafür wird der Faulschlamm intensiv umgewälzt und belüftet, ein Anti-inkrustierungsmittel dazugegeben, sowie CO₂ gezielt ausgestrippt, um den pH-Wert zu erhöhen. Des Weiteren wird Mg-Fällsalz als chemisches Koagulationsmittel hinzugegeben um die Faulschlammmentwässerung zu verbessern, sowie das restliche Phosphat auszufällen. Dieses patentierte Verfahren wird unter dem Namen AirPrex MAP-Verfahren vermarktet. Der ausgefaulte Schlamm wird unmittelbar nach dem Faulturm einem mehrstufigen Reaktorsystem zugeführt und einer Luftstrippung unterzogen. Der pH-Wert steigt durch das Ausgasen von CO₂ deutlich an und dadurch fällt MAP kristallin aus. Für eine erfolgreiche Prozessführung müssen die Parameter pH, P- Gehalt sowie Menge und Art des Fällmittels genau aufeinander abgestimmt sein. Durch die Reduktion von o-P im Schlammsystem wird nicht nur das Potential für weitere Kristallisation reduziert, sondern auch die Rückbelastung in die Kläranlage um 80-90

% vermindert. Diese Rückbelastung kann zwischen 10 und 20 % des gesamten P-Zulaufes ausmachen (<http://www.pcs-consult.de>).

Beim Rückgewinnungsverfahren der österreichischen Firma ASH DEC Umwelt AG wird der Phosphor mittels eines thermochemischen Prozesses aus Klärschlammasche gewonnen. Das Verfahren wurde im Rahmen des EU-Projekts SUSAN (Sustainable and Safe Reuse of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery), das von 2004 bis 2011 lief, unter der hauptsächlichen Mitarbeit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) entwickelt und optimiert. In dem Verfahren wird Klärschlammasche aus der Monoverbrennung (alleinige Verbrennung von Klärschlamm) Magnesium ($MgCl_2$) oder Calciumchlorid ($CaCl_2$) hinzugefügt, das Gemisch wird pelletiert und in einem Drehrohrofen bei 800 bis 1.000 °C behandelt. Getestet wurde das Verfahren in verschiedenen Maßstäben in der BAM (labor- und halbtechnisch) sowie auf einer Pilotanlage in Leoben (Österreich), die seit 2008 und seit der Insolvenz 2010 der ASH DEC Umwelt AG von der Firma Outotec betrieben wird, die das Unternehmen aufgekauft hat. Die Pilotanlage hat eine Kapazität von 200 bis 300 kg Asche/h. In den hohen Temperaturen des Ofens reagieren die in der Asche enthaltenen Schwermetalle mit den zugegebenen Chloriden zu Metallchloriden, die über die Gasphase vom Feststoff separiert und mithilfe eines Abgasreinigungssystems entsorgt werden können. Gleichzeitig bilden sich neue mineralische P-Verbindungen, wie z. B. Calcium- und Magnesiumphosphate, mit einer höheren Pflanzenverfügbarkeit als im Ausgangssubstrat. Die Entfrachtungsrate der Schwermetalle hängt stark von der eingesetzten Temperatur im Drehrohrofen ab und erreicht bei 1.000°C 90 % für Cadmium, Kupfer, Zink und Blei, sowie 70 % für Molybdän und Zinn. Für ein Kilo Asche müssen, dazu ca. 50 bis 150 g Chlorid eingesetzt werden. Der Prozess zeichnet sich durch Schnelligkeit aus. Ein Großteil der Asche wird als P-reiches Granulat ausgetragen. Versetzt mit weiteren Nährstoffen wurde das Verfahrensprodukt als Mehrnährstoffdünger mit Namen PhosKraft® in pelletierter Form in 2008 in Deutschland als Düngemittel zugelassen und wird seitdem vermarktet. Im Laufe des EU-Projekts wurde das Verfahren hinsichtlich ökonomischer, ökologischer und agronomischer Faktoren von verschiedenen Institutionen untersucht und bewertet. Eine großtechnische Umsetzung war in Altenstadt in Deutschland geplant, konnte jedoch bislang aufgrund finanzieller Schwierigkeiten nicht umgesetzt werden.

Das MEPHREC-Verfahren ist ein metallurgisches Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus nassem und getrocknetem Klärschlamm oder Klärschlammasche aus der Monoverbrennung. Es wurde vom Ingenieurbüro für Gießereitechnik ingitec® in Leipzig entwickelt. Neben den genannten Einsatzstoffen kann auch Tiermehl verwendet werden. Die gleichzeitige energetische Nutzung sowie die Vielfalt der Einsatzstoffe machen das Alleinstellungsmerkmal des Verfahrens aus. Je nachdem welche Rahmenbedingungen am Standort, an dem das Verfahren integriert wird, gegeben sind, ist eine Erzeugung eines Düngers mit einem P-Gehalt von 1,7 bis 5 % bei maximaler Energiegewinnung oder bis zu 8,7 % bei geringerer Energiegewinnung möglich. Das Verfahren wurde anhand einer Pilotanlage der TU Freiberg getestet. Im MEPHREC-Reaktor werden die Ausgangsstoffe in Form von Briketts mithilfe von Gas aufgeheizt. Dadurch werden die organischen Bestandteile ausgegast. Im tieferen Bereich des Reaktors werden bei der Schmelzvergasung Temperaturen erreicht, die die mineralischen Fraktionen schmelzen lassen. Es entsteht eine flüssige Schlacke, die abgestochen wird und im Wasserbad zu Granulat erstarrt. Die Schwermetalle bilden eine Metalllegierung, die getrennt abgestochen werden kann. Die Briketts müssen einen Mindestanteil von 15% vom kohlenstoffhaltigen Brennstoff Koks enthalten damit der Schmelzvorgang reibungslos abläuft. Die Prozesse in diesem Verfahren ähneln u.a. denen der Roheisen-Erzeugung im Hochofen mit dem Nebenprodukt Thomasphosphat. Das entstehende Produkt ist eine Calcium-Silikophosphat-Schlacke, die feinvermahlen als Düngemittel verwendet werden kann. Auch die Eigenschaften des Produktes des MEPHREC-Verfahrens ähneln dem des in früheren Zeiten erzeugten Thomasphosphat. Beim Schmelzvorgang entsteht ein Brenngas, das nach einer Reinigung

zur Energieerzeugung genutzt werden kann. Die Pilotanlage wird u.a. von Fraunhofer auf dem Klärwerk 1 der Nürnberger Stadtentwässerung optimiert.

Das Seaborne-Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm, genauer Faulschlamm, wurde vom 1993 gegründeten Unternehmen Seaborne EPM AG entwickelt und 2000 auf einer halbtechnischen Versuchsanlage in Owschlag in Schleswig-Holstein installiert. Im Jahr 2006 wurde eine großtechnische Anlage in Gifhorn in Niedersachsen in Betrieb genommen. Das ursprünglich sehr umfangreiche Seaborne-Verfahren wurde für die Implementierung in der Gifhorer Kläranlage stark vereinfacht um eine wirtschaftliche Durchführung zu ermöglichen. Das Verfahren wird deswegen mittlerweile auch Gifhorer-Verfahren genannt. Begleitet wurde die Integration der Technologie in der Kläranlage seit 2004 von den Instituten für Siedlungswasserwirtschaft der Leibniz Universität Hannover und der TU Braunschweig, sowie der PFI Planungsgemeinschaft Hannover, eine finanzielle Förderung kam vom niedersächsischen Umweltministerium. Die Kläranlage Gifhorn verfügt über eine biologische Phosphor-Eliminationen Kombination mit simultaner chemischer Fällung und ist ausgelegt auf 50.000 angeschlossene Einwohner. Der mehrstufige Ablauf des ursprünglichen Seaborne-Verfahrens verhält sich folgendermaßen: In der Extraktionsstufe wird der pH-Wert des in der Kläranlage anfallenden Ausgangssubstrats Faulschlamm durch die Zugabe von Schwefelsäure stark abgesenkt. Dies hat zur Folge, dass der im Schlamm enthaltene Phosphor in Lösung geht. Je weiter der pH-Wert abgesenkt wird, desto mehr Phosphor wird gelöst, sodass bei $\text{pH} = 2$ eine Quote von bis zu 95 % erreicht werden. Auch Stickstoff und einige (Schwer-)Metalle gehen in Lösung, für andere muss Wasserstoffperoxid hinzugefügt werden. Eine Zentrifuge trennt daraufhin, unter Einsatz von Flockungsmitteln, die flüssigen von den restlichen festen Bestandteilen, letztere sind hauptsächlich organische Verbindungen, die dann abgetrennt, getrocknet und verbrannt werden. In der flüssigen Phase liegen nun gelöste Nährstoff- und Schwermetallionen vor. Um die Schwermetalle ganz zu entfernen, wird zuerst Natronlauge (NaOH) für die pH-Wert-Anhebung und dann Natriumsulfid (Na_2S) hinzugefügt. Es fallen Metallsulfide aus, die anschließend herausgefiltert werden können. Schließlich wird der noch enthaltene Phosphor ebenfalls durch Fällung abgeschieden. Dazu wird der pH-Wert erneut durch die Zugabe von Natronlauge erhöht und Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid hinzugegeben. Das Fällungsprodukt Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) ist zu ca. 90 % fein amorph und zu 10 % kristallin, aber in der Zusammensetzung abhängig von dem Ablauf der Extraktionsstufe und der Schwermetallabtrennung. Neben MAP fallen auch Calciumphosphate aus. Nach einer weiteren pH-Wert-Anhebung erfolgt eine Ammoniakstrippung, um auch den noch im Schlammvorhandenen Stickstoff zurückzugewinnen. Das bei der Strippung entstehende Gas Ammoniak wird durch eine Waschlösung aus Schwefelsäure aufgenommen, es bildet sich eine Diammoniumsulfatlösung ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), die ebenfalls als Dünger verwendet werden kann. Wegen prozesstechnischer Probleme bei der Durchführung des Verfahrens auf der Kläranlage in Gifhorn wurde die Anlage eine Zeit lang im Dauerbetrieb bei $\text{pH} = 5$ gefahren und auf eine gesonderte Schwermetallelimination durch Zugabe von Chemikalien sowie auf die Ammoniakstrippung verzichtet. Dadurch senkt sich der Rückgewinnungsgrad für Phosphor auf 40 bis 50 %, zudem fällt ein Teil des Phosphors als Eisenphosphat aus. Diese Modifikationen waren aus wirtschaftlichen Gründen notwendig, da der umfangreiche Chemikalieneinsatz zu hohe Kosten verursacht. Mithilfe weiterer Optimierungen konnte der pH-Wert in der Extraktionsstufe auf $\text{pH} = 3,8$ abgesenkt werden, sodass wieder mehr Phosphor in Lösung geht. Trotzdem ist der Säureverbrauch noch immer geringer als im ursprünglichen Prozess. Durch die Zugabe von Na_2S und NaOH finden eine sulfidische Eisenfällung und eine Anhebung des pH-Werts statt, das Eisen kann so abgeschieden werden. Anschließend wird durch weitere pH-Wert-Anhebung der Phosphormittels Magnesium und Calciumionen ausgefällt. Einige Probleme der Prozessführung konnten auf diese Weise gelöst werden. Dennoch ist die Anlage nicht in Betrieb.

Das Ostara-Verfahren wird vor allem in Kanada betrieben. Es behandelt die Flüssigphase des Klärschlammes. Bei dem Verfahren wird Magnesium in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis in einen Wirbelschichtreaktor gegeben und somit die Kristallisation von Phosphat stimuliert. Die dabei entstehenden P-Recyclate lassen sich als feinkörnige Pellets von dem abgereicherten Strom abtrennen, welcher in die Kläranlage zurückgeführt wird.

5. Material und Methoden

In den folgenden Unterkapiteln werden die angewandten Analysemethoden kurz dargestellt, darin die Fehlerbetrachtung der P-Analytik bewertet und die Grundlagen der Reaktionskinetik beschrieben. Anschließend wird das Vorgehen mit Beschreibung der Charakterisierung von Substrat und Abwasser, Konfiguration von Labor-, Halbtechnik- und Pilotversuchen, skizziert.

5.1. Analytik

Der pH-Wert wurde nach DIN 38404-5 bestimmt. Die Proben wurden über 0.45 µm Membranfilter zur Bestimmung der Konzentration an gelöstem Phosphat (o-P) filtriert und nach DIN ISO 6878 anhand des photometrischen Verfahrens zur Bestimmung von Phosphor mittels Ammoniummolybdat analysiert. Der Trockenrückstand (TS) und Wassergehalt (WS) der generierten Produkte wurden nach DIN 12880 bestimmt. Die getrockneten Feststoffproben der Substrate und den in den verschiedenen Experimenten generierten Produkte wurden nach DIN 13346 (Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser) aufgeschlossen und anhand der ICP nach DIN EN ISO 11885 (Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie) u. a. auf Gesamtphosphat (TP) analysiert. Die qualitative Analyse der Mineralphasen erfolgte an gemörserten Materialproben anhand der Röntgendiffraktometrie an einem Bruker Diffraktometer D8 Advance im 2-Theta-Bereich von 5 bis 40°. Der Stickstoffanteil im Ammonium (NH₄-N), der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) und der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurden über Küvettentests der Fa. Merck ermittelt. Der organisch gelöste Kohlenstoff (DOC) wurde nach DIN EN 1484 bestimmt.

5.1.1. Qualitätssicherung P-Analytik

Da jede Messung aus verschiedensten Gründen mit Fehlern behaftet ist, wird im Folgenden versucht, die möglichen Fehler bei den Probenahmen sowie bei der Analyse abzuschätzen. Nach den Ursachen der Fehler unterscheidet man zwischen den zufälligen und den systematischen Fehlern. Systematische Fehler beeinflussen das Messergebnis bei Wiederholung der Messung unter gleichen Bedingungen in der gleichen Größe. Die Ursache darin liegt in der Unvollkommenheit der eingesetzten Messgeräte, in diesem Fall das Photometer und die Pipetten. Diese haben jeweils eine angegebene Messungengenauigkeit von 0,5 %. Zufällige Fehler treten regellos auf. Ihre Ursachen liegen in messtechnisch nicht erfassbaren Änderungen der Messobjekte und/oder Messgeräte wie auch an variierenden Umwelteinflüssen, sowie schlussendlich an dem Beobachter wie z. B. Ablesefehler.

Zu den zufälligen Fehlern sind in dieser Arbeit die Inhomogenität des Wassers, Fehler bei den Probenahmen, Pipettierfehler des Benutzers, sowie unsaubere Probenahmegefäße und Kolben zu nennen. Pipettierfehler, aufgrund von arbeitsmethodisch bedingten Ungenauigkeiten (Bildung und Nachlaufen eines Flüssigkeitsfilms an Innen- und Außenwand, Tropfenbildung

an der Auslauföffnung) sind mit einem geschätzten Fehler von 7 % behaftet. Als Berechnungsgrundlage werden zwei Messungen genommen, die hintereinander mit derselben Probe und demselben Verdünnungsfaktor gemessen wurden. Zum Schluss ist die Inhomogenität der untersuchten Fluide an sich zu nennen, die mit einer Fehlerbehaftung von 20 % geschätzt wird.

5.1.2. Grundlagen Reaktionskinetik

Es folgt eine detailliertere Betrachtung der Parameter und Teilprozesse des P-RoC-Verfahrens, die maßgeblich zur Effizienz und zur Funktionalität des Prozesses beitragen.

Der P-RoC-Prozess kann in drei Phasen unterteilt werden, die vom Verfasser in dieser Arbeit Initialstadium, Kristallisationsstadium und Endstadium genannt wurden. Die verschiedenen Stadien werden im Folgenden erläutert:

Im Initialstadium erfolgt der erste Kontakt der CSH-Phase mit dem Abwasser. Dabei setzt das Calciumsilicathydrat sofort Hydroxydanionen und Calciumkationen frei, so dass der pH-Wert steigt (pH-Shifting) und die Gleichgewichtskonstanten dahingehend verändert werden, dass die Bildung von hydroxylapatitähnlichen Calciumphosphatphasen (HAp) begünstigt wird. Im nachfolgenden Kristallisationsstadium sind pH-Wert und Gleichgewichtskonstanten vollständig eingestellt, um die Kristallisation von HAp herbeizuführen. In einem abschließenden Schritt fungiert das CSH-Korn als Impfkristall, der die Aktivierungsenergie herabsetzt und so die heterogene Nukleation des HAp ermöglicht. Im Endstadium ist die Oberfläche des CSH-Korns mit HAp bedeckt. Es findet keine Lösung von Ca^{2+} und OH^- -Ionen mehr statt und der Prozess ist beendet. Dadurch, dass keine OH^- -Ionen mehr in Lösung gehen, sinkt der pH-Wert im Laufe des Prozesses wieder auf die Ausgangswerte ab. Der pH-Wert ist daher ein Kontrollparameter für das P-RoC-Verfahren, anhand dessen überprüft werden kann, ob der Prozess in Gang ist. Zumindest im Versuchsmaßstab ist der pH-Wert mithin auch ein Abbruchkriterium. Des Weiteren geht aus den obigen Ausführungen hervor, dass die Funktionalität und die Effizienz des Verfahrens entscheidend von der Löslichkeit der verwendeten CSH-Phase abhängen.

Die Reaktion zweier oder mehrerer Phasen ist umso effizienter, je größer die Phasengrenzfläche zwischen den miteinander reagierenden Phasen ist. Übertragen auf den P-RoC-Prozess bedeutet dies, dass das Verfahren umso effizienter abläuft, je größer die reaktive Oberfläche des CSH-Materials ist. Definiert man die Porosität standardmäßig als das Verhältnis von Hohlraumvolumen zu Gesamtvolumen, so ist die reaktive Oberfläche umso größer, je größer die Porosität des Materials ist.

5.2. Charakterisierung von Substrat und Abwasser

Um erste Erkenntnisse über die Qualität und die Zusammensetzung des zu behandelnden Fluids zu erhalten, wurden unterschiedliche Abwässer des Bachgauer Klärwerks auf verschiedene Parameter wie o-P, pH-Wert und TS untersucht. Die eingesetzten Substrate wurden anhand ihrer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung charakterisiert und bewertet.

5.3. Versuchskonfiguration

5.3.1. Laborversuche

Um den Einfluss der Abwasserqualität auf die Kinetik der Kristallisationsreaktion zu untersuchen, wurden die Substrate in Kurzzeitversuchen im Labormaßstab über mehrere Stunden mit dem Abwasser in Kontakt gebracht und zeitlich kleinskalig beprobt. In Abbildung 4 ist die Anordnung der Laborversuche dargestellt. Die eingesetzten Rührreaktoren umfassen ein Reaktorvolumen von 0,5 L. Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Mengen an reaktivem Substrat eingesetzt.

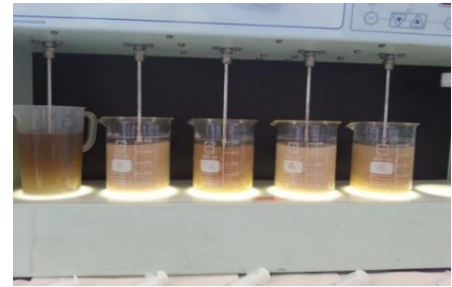


Abbildung 4: Anordnung der Laboranlage

5.3.2. Halbtechnikversuche

Die Konfiguration der Versuchsanlage für die halbtechnischen Versuche ist als Fließdiagramm in Abbildung 5 dargestellt. Das Filtrat wurde vor Ort im Schlammwässerungsgebäude der Nähe der Schneckenpresse in zwei Vorlagebehälter geleitet. Über eine Exzenter-schneckenpumpe wurde es anschließend kontinuierlich mit einem definierten Durchfluss in den Rührreaktor (90 L) gepumpt, in dem es durch Rühren mit dem Substrat (5 Gew.-%) reagieren konnte und letztendlich das System über einen Sedimentationsbehälter verlassen hat.

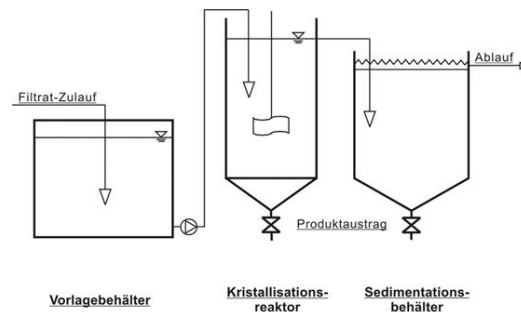


Abbildung 5: Anordnung der halbtechnischen Versuchsanlage

Im Anschluss an die Versuche mit der herkömmlichen Versuchsanordnung wurde die Halbtechnikanlage erweitert (Abbildung 6). Dazu wurde der Faulschlamm in einen Desintegrationsreaktor gepumpt und mit 37 % Schwefelsäure auf pH 2,5 unter Rühren angesäuert. Anschließend wurde der saure Faulschlamm mit dem Polymer der Schneckenpresse versetzt und mit einer Kammerfilterpresse der Fa. Simex entwässert. Die Presse bestand aus 7 Platten mit einer Größe von 250 x 250 mm, der Antrieb erfolgte manuell über eine Handpumpe. Bei einem erreichten Druck von 10 bar wurde die Presse druckentlastet und die Filterkuchen von den Tüchern geschabt. Um die organische Belastung des Filtrates zu minimieren, wurde dem Kristallisationsreaktor eine Ultrafiltrationseinheit der Fa. Cembrane vorgeschaltet. Sie bestand aus 12 Siliziumkarbidplatten mit einer Porengröße von 0,1 µm und wies eine aktive Fläche von 1,8 m² auf. Gespeist wurde die Ultrafiltrationseinheit über eine Impellerpumpe der Fa. Zuwa.

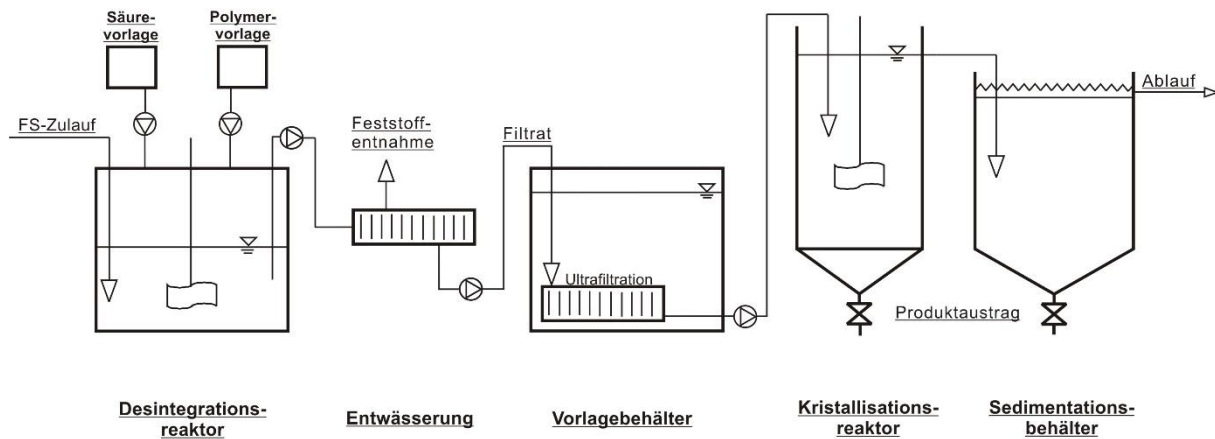


Abbildung 6: Anordnung der erweiterten halbtechnischen Versuchsanlage

5.3.3. Pilotversuche

Die Konfiguration der Pilotversuche ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Anlage befand sich in unmittelbarer Nähe der Schneckenpresse, aus der das Filtrat im freien Ablauf in den Befüllungs-IBC geleitet wurde. In diesem befand sich eine Tauchpumpe, die über Füllstandssensoren eine ständige Befüllung des 10 m³ großen Vorlagebehälters gewährleistet hat. Eine weitere Tauchpumpe befand sich in dem Vorlagebehälter und hat mit einem definierten Durchfluss den Kristallisationsreaktor kontinuierlich beschickt. Der Kristallisationsreaktor war mit zwei Propellerrührern ausgestattet, die für eine axiale Strömung bzw. Suspension gesorgt haben. Das behandelte Abwasser gelangte in einen internen Sedimentationsbehälter und von dort über eine Zahnschwelle in eine weitere nachgeschaltete Sedimentationswanne, deren Ablauf dem Zulauf der Kläranlage eingeleitet wurde.

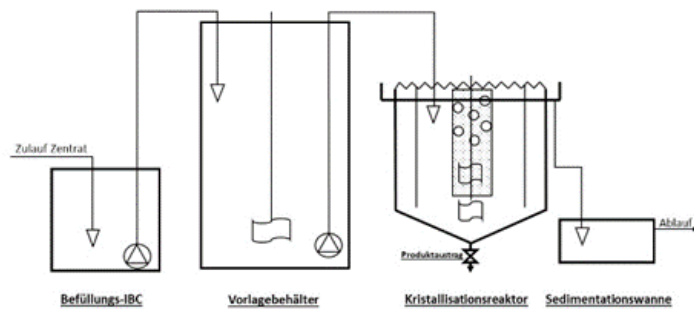


Abbildung 7: Anordnung der Pilotanlage

6. Ergebnisse der Arbeitsphasen

Entsprechend des Zeitplans wurden in der hier beschriebenen ersten Projektphase die Arbeitsphasen bearbeitet, wobei **AP 1** arbeitsphasenübergreifend die **administrative und fachliche Teilprojektkoordination** zugeordnet ist. Zur administrativen und fachlichen Projektkoordination fanden neun Projektpartnertreffen auf der Kläranlage Bachgau mit allen Projektbeteiligten statt. Überdies fanden zahlreiche bi- und trilaterale Projektpartnertreffen, vorrangig zur Abstimmung der Anlagentechnik, statt. Einzelne Abstimmungen und Berichte über den Projektfortschritt erfolgten über den Austausch von Emails. Die Ergebnisse der Projektpartnertreffen wurden jeweils in Protokollen und Gesprächsnotizen erfasst.

In **AP 2** wurden **Grundlagen** zur biologischen P-Elimination im Allgemeinen erarbeitet, diverse Bio-P-Verfahren aufgeführt, die im Hauptstrom der Kläranlage ansetzen und Grundlagen zum Klärwerk Bachgau eruiert, sowie darüber hinaus bereits ein Ausblick auf mögliche Optimierungsmaßnahmen des Bio-P-Betriebes auf dem Klärwerk angedacht. Im Anschluss daran werden aktuelle Verfahren zur Phosphorrückgewinnung dargestellt. Auch wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie erste Überlegungen zur Konfiguration einer Rückgewinnungsanlage nach der P-RoC-Technologie erarbeitet. Die Grundlagenermittlung ist hier im Kapitel 5.1 beschrieben. Die **Charakterisierung der eingesetzten Fluide und Materialien** ist in Kapitel 5.2. beschrieben. Im Kapitel 5.3 ist die **Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Labormaßstab** dargestellt, die **AP 3** zugeordnet ist. Mittels der Kurzzeitversuche im Labormaßstab – welche als Einmal-Batch-Versuche konfiguriert sind – kann die Reaktionskinetik der Kristallisationsreaktion von Schlammwasser mit unterschiedlichen Kristallisationssubstraten bestimmt werden. Die **Kristallisation von Phosphor im Halbtechnikmaßstab** ergibt mit den Langzeitversuchen in **AP 4** erste Informationen über die Material- und Stoffbilanz und wird in Kapitel 4.4 beschrieben. Die **AP 5** ist mit der **Erweiterung des P-RoC-Verfahrens** – im Hinblick auf eine Desintegration des Faulschlammes mit der zugehörigen geänderten Versuchsführung inklusive der resultierenden Ergebnisse – in Kapitel 5.1.4 angerissen. In **AP 6** wird mit dem Schlussbericht das Ende der Projektphase 1 dokumentiert. Nach Erfüllung der Meilensteine in Projektphase 1 wird in **AP 7** die Anlagentechnik um einen Desintegrationsreaktor und eine Ultrafiltrationseinheit erweitert und Versuche mit dem optimierten Substrat gefahren. Auf Basis der Versuche im Halbtechnikmaßstab erfolgen in **AP 8** Überlegungen zur Optimierung der Anlagentechnik in Zusammenhang mit einem Upscaling. Nach Einpassung in die Infrastruktur erfolgen die Inbetriebnahme und die Versuchsdurchführung mit ausgewählten Substraten. Weiterhin erfolgt in diesem AP die Aufstellung von Energie- und Stoffstrombilanz sowie eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

6.1. Grundlagenermittlung

In den folgenden Unterkapiteln werden Grundlagen der biologischen P-Elimination beschrieben, die Infrastruktur und der Betrieb der Kläranlage Bachgau dargestellt sowie mögliche Optimierungsmaßnahmen skizziert. Darauf aufbauend werden Umsetzungsmaßnahmen diskutiert, die in einer P-Bilanz münden.

6.1.1. Biologische Phosphorelimination

Da für jede Zellbildung Phosphor benötigt wird, trägt jede Ausschleusung von Biomasse, z.B. über den Überschussschlamm, zur P-Elimination bei. Die biologische Phosphorelimination (Bio-P) beruht auf der Eigenschaft mancher Mikroorganismen über das für das Zellwachstum nötige Maß hinaus Phosphor aufzunehmen und in Form von Polyphosphaten zu speichern. Die dafür nötigen Milieubedingungen, sowie gängige Verfahren zur biologischen Phosphorelimination werden im Folgenden beschrieben.

6.1.1.1. Voraussetzungen zur Bio-P-Elimination

Die wichtigste Grundlage der Bio-P-Elimination ist das Vorhandensein von Stresssituationen für die Mikroorganismen, welche durch abwechselnd anaerobe und aerobe Bedingungen eingestellt werden.

Im anaeroben Milieu kann aufgrund des fehlenden Sauerstoffs leicht abbaubares organisches Material (z.B. kurzkettige Fettsäuren) nicht von den Mikroorganismen verwertet werden. Jedoch können einige Mikroorganismen gespeicherte Polyphosphate als Energiequelle nutzen, um leicht abbaubare Verbindungen im Zellinneren zu deponieren. Bei dieser Einlagerung wird Orthophosphat ins Wasser abgegeben, so dass sich die P-Konzentration im Wasser zunächst erhöht. Diese Fähigkeit führt zu einem Selektionsvorteil und damit zu einer Anreicherung der Bio-P-Bakterien im Belebtschlamm. Gelangen diese Bakterien nun in die aerobe Zone wird das gespeicherte Substrat sofort veratmet. Zudem werden weitere externe Substrate aufgenommen, so dass mehr Phosphat gespeichert wird, als zuvor Polyphosphat rückgelöst wurde. Auf diese Weise kann bis zu 5 % Phosphor in die Biomasse eingebaut werden.

Die Abtrennung der Bio-P-Bakterien erfolgt zusammen mit dem Überschussschlamm. In der Faulung wird ein signifikanter Anteil des biologisch gebundenen Phosphors wieder als Phosphat freigesetzt. Wenn kein Fällmittel eingesetzt wird, bildet sich ein sehr phosphatreiches Schlammwasser mit Konzentrationen von bis zu einigen 100 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ pro Liter.

Die biologische Phosphorelimination ist im Betrieb empfindlicher und komplexer als die chemische Fällung. Daher wird auf Bio-P-Anlagen oftmals zusätzlich eine chemische Phosphorfällung genutzt, so dass die Ablaufgrenzwerte sicher eingehalten werden. Um die Funktionsfähigkeit der Bio-P-Elimination nicht zu gefährden, muss jedoch darauf geachtet werden, dass nicht zu viel Phosphor gefällt wird, da dieser den Bio-P-Bakterien sonst nicht mehr zur Verfügung steht und diese in ihrem Wachstum behindert werden.

Eine Fällmitteldosierung in den Zulauf zur Nachklärung ist einer Phosphorfällung innerhalb der Belebungsbecken bei Anlagen mit biologischer Phosphorelimination daher vorzuziehen. Zusätzlich benötigen Bio-P-Anlagen etwas mehr Platz, da ein zusätzliches anaerobes Becken benötigt wird.

6.1.1.2. Verfahren

Nachfolgend werden die derzeit angewandten Verfahren zur biologischen Phosphorelimination im Hauptstrom aufgeführt und kurz beschrieben.

Bei Hauptstromverfahren wird ein anaerobes Becken der konventionellen Biologie vorgeschaltet und der Rücklaufschlamm vor diesem eingeleitet.

Beim Johannesburg (JHB)-Verfahren handelt es sich um eine Optimierung des Hauptstromverfahrens. Dabei wird der Rücklaufschlamm vor der Einleitung in das anaerobe Becken in einem sogenannten Rücklaufschlamm-Denitrifikationsbecken behandelt. Unter anoxischen Bedingungen wird durch endogene Atmung Nitrat genutzt, wodurch der Schlamm nahezu nitratfrei rückgeführt werden kann.

Beim ISAH-Verfahren handelt es sich wiederum um eine Optimierung des JHB-Verfahrens. Dabei wird zusätzlich bei Bedarf Substrat aus dem Anaerobbecken in das Rücklaufschlamm-Denitrifikationsbecken geführt.

Beim modifizierten UCT-Verfahren befindet sich das anoxische Rücklaufschlamm-Denitrifikationsbecken des JHB-Verfahrens in Reihe mit den weiteren Behandlungsbecken. Durch die Rückführung des Rücklaufschlammes in ein Denitrifikationsbecken und anschließender Rückführung des Schlamm-/Wasser-Gemisches in das vorgeschaltete Anaerobbecken wird eine höhere Sicherheit gegen unerwünschten nitrathaltigen Schlammeintrag geschaffen.

Beim Biedenipho-Verfahren werden zwei Becken alternierend beschickt. Während in dem einen Becken denitrifiziert wird, wird im anderen Becken nitrifiziert. Die Aktivierung der Bio-P-Elimination erfolgt in einem vorgeschalteten anaeroben Becken.

Beim EASC-Verfahren ist das vorgeschaltete Anaerobbecken als Absetzbecken ausgeführt. Der Rücklaufschlamm wird in den Zulauf des Absetzbeckens gefördert. Durch die Bauweise als Absetzbecken wird die Verweilzeit gegenüber dem Abwasser erhöht. Der Zulauf des anschließenden anoxischen Beckens setzt sich aus dem Ablauf des Absetzbeckens, Teile des abgesetzten Schlammes sowie aus der Rezirkulation der Nitrifikation zusammen.

Die biologische Phosphorelimination nach dem INVERNS-Verfahren stellt ein 4-stufiges Verfahren dar, das 1991 an der TU Karlsruhe entwickelt wurde. Es besitzt eine getrennte Biozönose und Tropfkörper zur Nitrifikation. Es ist ähnlich aufgebaut wie die Bio-P-Anlage nach dem EASC-Verfahren, besitzt allerdings zwischen dem Absetzbecken und dem anaeroben Becken einen zusätzlichen Tropfkörper. Der Schlamm aus dem Absetzbecken wird in das anaerobe Becken gepumpt.

Die biologische P-Elimination bei simultaner Denitrifikation mit aerober Schlammstabilisierung wird wie folgt beschrieben: Bei diesem quasi SBR-Verfahren (Sequencing Batch Reactor) kann es durch das Vorkommen anaerober Phasen ebenfalls zur biologischen Phosphorelimination kommen. Der Aufbau der Becken gleicht einer konventionellen einstufigen Biologie mit Absetzbecken. Durch die aerobe Schlammstabilisierung besteht jedoch ein sehr hoher Platzbedarf. Beim SBR-Verfahren erfolgen alle Schritte der biologischen Reinigungsstufe in einem Becken. Dabei kann die Einfüllphase als vorgeschaltete anaerobe Phase verstanden werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Anreicherung von Bio-P-Bakterien liegt in der Fahrweise der Belüftung. Schaltet man die Belüftung der Biologie nachts aus (z.B. in einem Zeitfenster von 0:00 bis 6:00 Uhr), führt dies zu einem Anstieg der Population von Bio-P-Bakterien und somit zu einer höheren Reinigungsleistung.

6.1.2. Klärwerk Bachgau

Der Betreiber des Klärwerks Bachgau ist die Gemeinde Großostheim/Bayern. Bereits 1971 wurde es in Betrieb genommen und die Gemeinde betreibt ein öffentliches Kanalnetz mit einer Länge von fast 160 km. Das Klärwerk Bachgau gehört mit der Anschlussgröße von 35.000 EW und nach dem Jahresbericht von 2015 einer tatsächlichen Belastung von 35.500 EW in die Größenklasse 4. Zum Einzugsgebiet gehören neben dem Markt Großostheim mit den Ortsteilen Ringheim, Pflaumheim und Wenigumstadt auch die Gemeinden Schaaflheim, Mosbach und Radheim inklusiver diverser Industriegebiete.

Das gesamte Abwasser wird dem Klärwerk über zwei Hauptsammler (Nord und Süd) zugeführt und durchläuft einen mehrstufigen Reinigungsprozess, bevor das Wasser über die Flutmulde dem Main zugeführt wird. Modernste Technik, gesteuert durch EDV sowie Mess- und Regeltechnik sorgen dafür, dass ein uneingeschränkter Betrieb sichergestellt, Störfälle rechtzeitig behoben und Überschwemmungsschäden vermieden werden.

In Abbildung 8 ist ein einfaches Fließschema dargestellt, das vor allem die für dieses Projekt relevanten Stoffströme aufzeigt. Zusätzlich ist der skizzierte Standort des Kristallisationsreaktors der P-RoC-Anlage dargestellt.

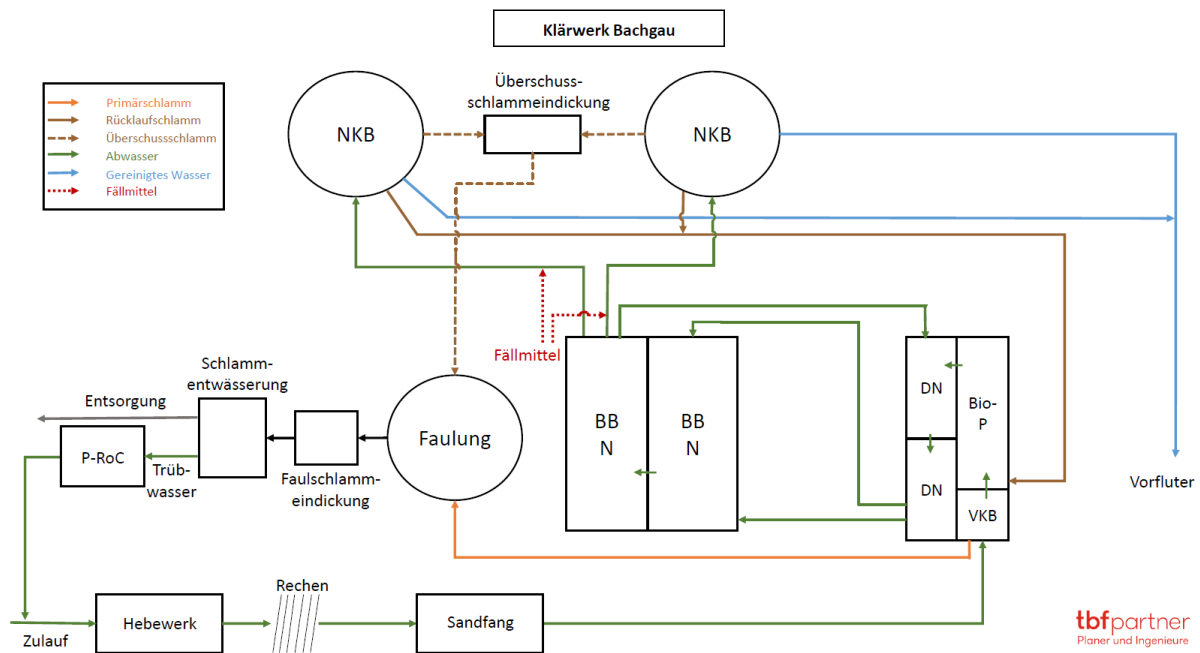


Abbildung 8: Fließschema des Klärwerks Bachgau

Das anfallende Abwasser aus Nord- und Südsammler wird im Rohwasserpumpwerk mittels Schneckenpumpen auf ein einheitliches Niveau gefördert und fließt von dort aus in freiem Gefälle der Anlage zu. Die insgesamt 3 Schneckenpumpen heben die maximal zu behandelnde Wassermenge (220 l/s) des Klärwerks Bachgau um etwa 2,5 m.

Die erste Reinigung ist die **mechanische Reinigung** (Siebung und Sedimentation). Das anfallende Rohabwasser wird dem Rechengebäude zugeleitet und dort über eine **Rechenanlage** geleitet, in der grobe Schmutzstoffe wie Papier und Hygieneartikel zurückgehalten werden. Nach der Rechenanlage schließen direkt zwei belüftete **Langsandfänge** ($V = 280 \text{ m}^3$) an. Die Fäkalstoffe werden durch Belüftung in Schwebelage gehalten und zur Vorklärung weitergeleitet. Die über die Sandkammern ausgetragenen mineralischen Feststoffe wie z. B. Sand, werden gewaschen, entwässert, in Container abgeworfen und in der Industrie weiterverwertet.

Das Abwasser gelangt nun über eine Venturi-Rinne in ein **Vorklärbecken**, welches ein Volumen von 250 m^3 aufweist. In der Vorklärung findet eine mechanische Reinigung statt, bei der durch Absetzen die ungelösten organischen Stoffe über den Primärschlamm ausgetragen werden.

Um das Absetzen zu gewährleisten, wird durch Querschnittsaufweitung die Fließgeschwindigkeit in dem Becken gesenkt, sodass das Abwasser hier bis zu zwei Stunden Verweilzeit erreicht. Der Primärschlamm wird durch Räumler in die Trichterspitze des Beckens geschoben und anschließend mehrmals täglich in den Faulurm gefördert.

Das von ungelösten Inhaltsstoffen befreite Abwasser gelangt nun in die **biologische Reinigung**. Bevor das Abwasser in das Belebungsbecken gelangt, wird es in ein **Bio-P-Becken** ($V = 660 \text{ m}^3$) geführt. Das Becken dient zur anaeroben Phosphatrücklösung, die die Grundlage der biologischen P-Elimination bildet.

Die **Belebungsanlage** besteht im ersten Becken aus einer vorgeschalteten, anoxisch betriebenen Denitrifikation ($V = 810 \text{ m}^3$), in welche der interne Rezykulationsschlamm aus dem sauerstoffreichen zweiten Nitrifikationsbecken ($V = 2.060 \text{ m}^3$) gepumpt wird. Zusammen mit dem

Rücklaufschlamm, der aus dem Nachklärbecken abgezogen und zum Animpfen in das Anaerobbecken gepumpt wird, beinhaltet er die Mikroorganismen, die in der Lage sind, die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus dem Abwasser zu entfernen.

Der Phosphatabbau erfolgt im Klärwerk Bachgau überwiegend durch die erhöhte biologische **P-Elimination**, die durch das der Biologie vorgeschaltete anaerobe Mischbecken angeregt wird und schließlich in der Belebungsphase, unterstützt durch eine simultane Basisfällung mit Eisensalzen, zu einer Einlagerung von Phosphor in den Belebtschlamm führt. Durch diese chemische Fällung sollen gelöste Phosphate in schwerlösliche Verbindungen überführt und damit im Schlamm gebunden werden.

Das Abwasser aus den Belebungsbecken fließt nun den beiden **Nachklärbecken** ($V = 4.180 \text{ m}^3$) zu. In der Nachklärung wird der Belebtschlamm durch Absetzen vom Abwasser getrennt und abgezogen. Das gereinigte Abwasser wird über Zahnschwellen abgeführt und in den Main geleitet. Der abgezogene Überschussschlamm wird zur Weiterbehandlung durch einen Scheibeneindicker vorentwässert und direkt in den Faulurm gepumpt.

Im **Faulbehälter** ($V = 2.000 \text{ m}^3$) wird dieses Schlammgemisch durch anaerobe Bakterienstämme bei einer Temperatur von 37 °C zu Faulschlamm und Faulgas umgesetzt. Dabei wird der im Schlamm enthaltene organische Anteil von ca. 70 % auf etwa 50 % im Faulschlamm reduziert. Danach gilt der Schlamm als ausgefault und biologisch stabilisiert. Das entstehende Faulgas wird abgezogen und in einem Gasbehälter mit einem Volumen von 500 m^3 zwischengespeichert, bevor es dem Blockheizkraftwerk (BHKW) zugeführt und/oder über die Gasfackel verbrannt wird.

Um den Feststoffgehalt des ausgefaulten Schlammes von etwa 2 % auf etwa 25 % zu erhöhen, wird der Schlamm in einer **Schneckenpresse** unter Zugabe eines Flockungsmittels entwässert. Das Flockungsmittel, das aus einer Polymerlösung besteht, wird dem Schlamm vor der Entwässerung zugeführt, um eine bessere Koagulation der Schlammflocken und damit eine bessere Entwässerbarkeit zu erreichen. Der entwässerte Schlamm verlässt die Schneckenpresse mittels Förderschnecken und wird vor dem Abtransport in Containern gesammelt.

Aktuell werden alle anfallenden Klärschlämme nach der Entwässerung durch Entsorgungsunternehmen abgeholt und monoverbrannt.

Die Abwasserbeschaffenheit der verschiedenen Reinigungsstufen wird täglich im eigenen Labor untersucht sowie die Einhaltung der gesetzlich geforderten Grenzwerte überwacht und dokumentiert.

6.1.3. Mögliche Optimierung der P-Elimination auf der Kläranlage Bachgau

Im Rahmen des Forschungsprojektes konnte eine Reihe von Maßnahmen realisiert werden, um die biologische P-Elimination zu optimieren. Als Kennzahl zur Bewertung sowie Optimierung der Verfahrensweise dient hauptsächlich die Kontaktzeit im anaeroben Milieu. Hierzu gibt das DWA-Merkblatt A 131 die Mindestkontaktzeit mit 0,5 bis 0,75 Stunden vor. Maßgeblichen Einfluss auf die Kontaktzeit haben die ins Becken geführten Volumenströme. Neben dem Ablauf aus dem Vorklärbecken sowie dem Rücklaufschlamm (RLS) aus dem Nachklärbecken fällt zusätzlich die Fördermenge einer Rezirkulationspumpe ins Gewicht. Diese Pumpe fördert Belebtschlamm aus dem zweiten Denitrifikationsbecken in das BIO-P-Becken. Dieses Vorgehen gründet auf dem Verfahrensprinzip des UCT-Verfahrens. Hierbei wird, ungeachtet etwaiger hydraulischer oder verfahrenstechnischer Vorgaben, eine konstante Fördermenge ins Becken geleitet. Im Gegensatz hierzu findet die Förderung des Rücklaufschlammes in Abhängigkeit der Zulaufmenge zur Kläranlage statt. Durch die Verwendung von Frequenzumrichtern

können alle vorhandenen Rücklaufschlammumpen im Rahmen ihrer Kennlinien bedarfsabhängig geregelt werden. Aufgrund der seinerzeitigen Auslegung besteht das Pumpwerk zur Rücklaufschlammförderung aus drei baugleichen, trocken aufgestellten Pumpen. Zur Sicherstellung des Betriebes ist jedem Nachklärbecken eine Rücklaufschlammpumpe zugewiesen. Somit befinden sich jederzeit zwei Pumpen in Betrieb, eine dritte Pumpe dient der Ausfallsicherheit.

In Tabelle 1 werden die Ergebnisse zur Berechnung der Kontaktzeit in Abhängigkeit unterschiedlicher hydraulischer Betriebspunkte im Rahmen der ursprünglichen Verfahrensweise gezeigt.

Tabelle 1: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken im ursprünglichen Verfahrensablauf (Q_M = Volumenstrom Mischwasser, Q_T = Volumenstrom Trockenwetter)

Lastfall	Zulauf		Rücklaufschlamm		Rez.pumpe: Deni_Bio-P		Kontaktzeit [h]
	[L/s]	[m³/h]	[L/s]	[m³/h]	[l/s]	[m³/h]	
Q_m	220	792	180	684	200	720	0,31
$Q_{T,max}$	140	504	140	504	200	720	0,38
$Q_{T,mit}$	75	270	80	288	200	720	0,52
$Q_{T,min}$	35	126	80	288	200	720	0,58

Zu erkennen ist hierbei, dass die tatsächliche Kontaktzeit bereits bei minimalem Trockenwetterzufluss zur Kläranlage am unteren Rand des laut Arbeitsblatt DWA-A 131 (Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen) empfohlenen Bereiches liegt. Somit lässt sich ableiten, dass der Betrieb der biologischen P-Elimination nicht im bestmöglichen Maße abläuft und hier Optimierungspotential vorliegt.

Ungeachtet der tatsächlichen Kontaktzeit lag auch häufig die Vermutung nahe, dass der Betrieb der Rezirkulation in Abhängigkeit der Eliminationsleistung des vorgelagerten Denitrifikationsbeckens nitrathaltigen Belebtschlamm in das Bio-P-Becken überführt. Dies könnte zur Reduzierung oder zum gänzlichen Wegfall des anaeroben Milieus führen, was de facto die biologische P-Elimination zunichtemachen würde.

Bevor es jedoch zur Optimierung der Kontaktzeiten kommen konnte, stand die Verlängerung der Rücklaufschlammleitung an, um zu gewährleisten, dass der Rücklaufschlamm direkt mit dem kohlenstoffreichen Abwasser aus der Vorklärung in Kontakt tritt. Weiterhin verhindert diese Maßnahme etwaige Kurzschlussströme, wonach ein Teil des Rücklaufschlammes, aufgrund der Strömung im Becken, direkt in das Denitrifikationsbecken verschleppt werden könnte. Der Effekt des anaeroben Milieus wäre somit geschwächt oder gar nichtig. Abbildung 9 zeigt die optimierte Leitungsführung.



Abbildung 9: Optimierung der Leitungsführung des Rücklaufschlammes

Zur tatsächlichen Optimierung der Kontaktzeit bestand die erste Maßnahme darin, die vorhandene Rezirkulationspumpe abzuschalten. Eine Reduzierung der Förderleistung mittels Anpassung der Motorfrequenz als ersten Optimierungsschritt entfiel, da die minimal einzustellende Motorfrequenz bereits als Betriebsparameter für den Dauerbetrieb gewählt war.

Die gänzliche Abschaltung bewirkte den Wegfall eines zuvor ins Becken geleiteten Volumenstromes, woraus die Erhöhung der Kontaktzeit im anaeroben Milieu resultiert. Des Weiteren stellte sie sicher, dass das anaerobe Milieu stabil aufrechterhalten und nicht durch die Verschleppung von nitrathaltigem Belebtschlamm gestört wird. Die aus der Abschaltung der Rezirkulationspumpe resultierenden Kontaktzeiten sind in Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken nach Abschaltung der Rezirkulationspumpe (RLS-Verhältnis 1,0 = Verhältnis von Rücklaufschlamm und Zulauf ist gleich groß)

Lastfall	Q _{Zu}		Q _{RLS}		Kontaktzeit
	[L/s]	[m ³ /h]	[L/s]	[m ³ /h]	
Q _m	220	792	180	684	0,46
Q _{T,max}	140	504	140	504	0,65
Q _{T,mit}	75	270	80	288	1,18
Q _{T,min}	35	126	80	288	1,59

Gut zu erkennen ist hierbei die deutliche Erhöhung der Kontaktzeit mit dem Resultat, dass sich nun in nahezu jedem hydraulischen Bereich die empfohlene Mindestkontaktzeit nachweisen lässt.

Als letzte Maßnahme zur Optimierung der Kontaktzeit stand die Rücklaufschlammförderung selbst auf dem Prüfstand. Wie bereits erwähnt lässt sich die Rücklaufschlammfördermenge für unterschiedliche Anforderungen anpassen. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Fördermenge einerseits so gering wie möglich gehalten werden soll, um Eindickeeffekte im Nachklärbecken zu ermöglichen, was die Effizienz steigert, da in Abhängigkeit des Volumenstromes eine in Relation größere Schlammmasse transportiert wird. Andererseits bedingt die Reduzierung des Förderstromes, wie bereits erwähnt, die Erhöhung der Aufenthaltszeit im BIO-P-Becken. Absolut betrachtet dient die Maßnahme auch der Stromeinsparung durch eine reduzierte Leistungsaufnahme im Rücklaufschlammumpwerk.

Andererseits muss auch, gerade im Hinblick auf große hydraulische Belastungen, dafür Sorge getragen werden, dass die Rücklaufschlammförderung ausreichende Leistungsreserven vorweist, um die Verlagerung der Belebtschlammmasse, ausgelöst durch gesteigerte hydraulische Belastung im Mischwasserfall, auffangen zu können. Andernfalls bewirkt eine nicht ausreichend vorhandene Leistungsfähigkeit der Rücklaufschlammförderung die überproportionale Verlagerung von Belebtschlamm in die Nachklärung, bis auch dieses Rückstauvolumen erschöpft ist. Der Abtrieb von Belebtschlamm aus der Nachklärung ist schlussendlich die dramatische Konsequenz.

Zur Ermittlung der optimalen Rücklaufschlammfördermenge dient erneut das DWA-Merkblatt A 131. Es nennt als Bemessungsgröße einen konstanten Faktor von 0,75 bezogen auf die Zulaufmenge zur Kläranlage.

Nachdem in der Vergangenheit teils negative Erfahrungen mit drohendem Schlammabtrieb gemacht werden mussten, wich man von der Vorgabe des Merkblattes ab. Als Sollwert für die Rücklaufschlammförderung wurde der Faktor 1,0 gewählt, um die im Nachklärbecken befindliche Schlammmasse nicht unnötig anwachsen zu lassen. Des Weiteren sollte auf diese Weise der Gefahr von Rücklöseerscheinungen sowie der „wilden Denitrifikation“ begegnet werden.

Tabelle 3 zeigt die entsprechenden Betriebsparameter sowie das daraus resultierende tatsächliche Rücklaufschlammverhältnis.

Tabelle 3: RLS-Fördermengen mit 2 RLS-Pumpen, RLS-Verhältnis 1,0

Lastfall	Q _{Zu}		Q _{RLS}		RLS-Verhältnis
	[L/s]	[m³/h]	[L/s]	[m³/h]	
Q _m	220	792	180	648	0,82
Q _{T,max}	140	504	140	504	1,00
Q _{T,mit}	75	270	80	288	1,07
Q _{T,min}	35	126	80	288	2,29

Aktuelle Betriebsversuche, auch begünstigt durch die Optimierung der Einlaufbauwerke in beiden Nachklärbecken, weisen jedoch eindeutig nach, dass keine betrieblichen Probleme aufgrund der Anwendung des merkblattkonformen Zielwertes für das Rücklaufschlammverhältnis von 0,75 entstehen. Die Absenkung des Zielwertes bewirkt die Reduzierung der Rücklaufschlammfördermenge in Abhängigkeit des Kläranlagenzulaufes und führt zur Erreichung der im Hinblick auf Erhöhung der Kontaktzeit, Energieeinsparung und Schlammeindickung im Nachklärbecken genannten Effekte. Die angepassten Fördermengen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: RLS-Fördermengen mit 2 RLS-Pumpen, RLS-Verhältnis 0,75

Lastfall	Q _{Zu}		Q _{RLS}		RLS-Verhältnis
	[L/s]	[m³/h]	[L/s]	[m³/h]	
Q _m	220	792	170	612	0,77
Q _{T,max}	140	504	105	378	0,75
Q _{T,mit}	75	270	80	288	1,07
Q _{T,min}	35	126	80	288	2,29

Unter Anwendung dieser Vorgabe stellt sich heraus, dass die minimal möglichen Fördermengen der vorhandenen Rücklaufschlamm pumpen zu groß ausfallen. Die Begründung hierfür liegt in der Pumpen- und Anlagenkennlinie der verwendeten Pumpen. Laut Datenblatt ist pro Pumpe ein Fördervolumen zwischen 40 l/s und 90 l/s einstellbar. Eine weitere Reduzierung der Förderleistung ist aufgrund der vorhandenen Rohrleitungsquerschnitte nicht möglich, da in diesem Fall die Fließgeschwindigkeiten zu gering ausfallen würden, wodurch der Transport von Rücklaufschlamm zum Erliegen kommen würde. Berücksichtigt man die gewählte Verfahrensstrategie, wonach je eine Pumpe einem Nachklärbecken zugeordnet ist, lässt sich hieraus errechnen, dass der minimale Volumenstrom aus $2 \times 40 \text{ l/s} = 80 \text{ l/s}$ besteht. Diese Rücklaufschlammfördermenge steht einem minimalen Zulauf der Kläranlage von 35 l/s gegenüber. Das hieraus resultierende Rücklaufschlammverhältnis, berechnet aus dem Quotienten von $Q_{\text{RLS}} / Q_{\text{ZU}}$ beziffert sich für diesen Betriebspunkt auf 2,29 und liegt somit um den Faktor 3 über dem empfohlenen Verhältnis von 0,75.

Die Lösung bestand darin, im Trockenwetterfall eine Pumpe komplett abzuschalten. Auf diese Weise halbiert sich der Volumenstrom bereits um die Hälfte. Daher steht der Zulaufmenge von 35 l/s eine Rücklaufschlammfördermenge von 40 l/s gegenüber, woraus sich ein Verhältnis von 1,14 errechnet. Da dieser Wert noch immer über der Zielvorgabe von 0,75 liegt, fand zur weiteren Reduzierung der Förderleistung der Versuch statt, mittels Puls-Pause-Betrieb der Rücklaufschlamm pumpen den Volumenstrom der Rücklaufschlammförderung weiter zu verringern, um das Rücklaufschlammverhältnis weiter zu reduzieren. Dieser Versuchsbetrieb scheiterte

jedoch an verfahrenstechnischen Problemstellungen. Beispielhaft sei hier das Trockenfallen des Kläranlagenauslaufes im Zuge des Wiedereinschaltens der Rücklaufschlammförderung sowie die stark schwankenden Feststoffgehalte (in g/l) im Volumenstrom der Rücklaufschlammförderung genannt. Somit ist, in Bezug auf die aktuell verwendete Anlagen- und Maschinenteknik, die weitere Reduzierung der Rücklaufschlammförderung nicht möglich. Die ganzheitliche Erneuerung des Rücklaufschlammumpferks inklusive zugehöriger Anlagentechnik im Jahr 2021 soll der Optimierung der aufgezeigten Problemstellung dienen.

Neben dem Soll-Ist-Abgleich bei minimaler Zulaufmenge fand auch die Überprüfung bei Mischwasserzufluss (Q_m) statt. Versuche hierzu zeigten, dass die Förderleistung im Lastfall „ Q_m “ ebenfalls reduziert werden kann, ohne Schlammabtrieb oder anderweitige negative Auswirkungen befürchten zu müssen. Aufgrund dieser Erkenntnisse ist es möglich, das im Merkblatt empfohlene Rücklaufschlammverhältnis von 0,75 sogar noch zu unterschreiten. Erreicht wird dies, indem die zweite RLS-Pumpe ab einer Zulaufmenge von 180 l/s mit einer fixierten Förderleistung von 50 l/s zugeschaltet wird. Nach Abklingen des Regenereignisses schaltet sie sich wieder ab. Hieraus resultiert eine weitere Reduzierung des Förderstroms und somit erneut eine Erhöhung der Kontaktzeit im Becken, auch bei maximaler Wassermenge. Gleichzeitig dickt der Rücklaufschlamm durch längere Sedimentationsphasen im Nachklärbecken noch besser ein, wodurch noch mehr Biomasse in das anaerobe Milieu gelangt. Auch die Effekte zur Stromeinsparung machen sich hierbei positiv bemerkbar. Die aktuellen Fördermengen, das hierdurch entstehende RLS-Verhältnis sowie die daraus resultierenden Kontaktzeiten sind für den aktuellen Betrieb in Tabelle 5 aufgezeigt.

Tabelle 5: Kontaktzeiten im BIO-P-Becken und RLS-Verhältnis nach Optimierung der Rücklaufschlammfördermenge

Lastfall	Q_{zu}		Q_{RLS}		RLS-Verhältnis
	[L/s]	[m ³ /h]	[L/s]	[m ³ /h]	
Q_m	220	792	170	612	0,77
$Q_{T,max}$	140	504	105	378	0,75
$Q_{T,mit}$	75	270	80	288	1,07
$Q_{T,min}$	35	126	80	288	2,29

Seit Beginn des Jahres 2020 betreibt das Klärwerk-Bachgau, ebenfalls im Rahmen eines Versuchsprojektes, einen Hydrozyklon zur Optimierung der Flockenstruktur und Absetzeigenschaften von Belebtschlamm. Dies ist insofern erwähnenswert, als dass die Bildung sog. „Granulen“ im Allgemeinen die Vermehrung der phosphorakkumulierenden Bakterien zur Folge hat. Weiterhin besteht ein Ziel darin, die Rücklaufschlammförderung aufgrund der weiter optimierten Absetzeigenschaften erneut unter den o.g. Kennzahlen zu bewerten und optimieren. Derzeit vorliegende Ergebnisse sind jedoch noch nicht ausreichend belastbar.

6.1.4. Ergebnisse der Bio-P-Optimierung

Um den Einfluss der Bio-P-Elimination zu untersuchen bzw. den Verbleib des Phosphors auf der Kläranlage zu identifizieren, wurden von dem Schlammfad Proben genommen und auf gelöstes Phosphat (o-P) untersucht. Den Probenahmestellen, die in Abbildung 10 markiert sind, können folgende o-P-Konzentrationen zugeordnet werden:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Ablauf Überschussschlammindickung → Zulauf Faulturm | 10,8 mg/L |
| 2. Ablauf Vorklärung → Zulauf Faulturm | 42,1 mg/L |
| 3. Ablauf Faulturm → Zulauf Faulschlammeindickung | 71,8 mg/L |

- 4. Ablauf Faulschlammeindickung → Zulauf Schlammentwässerung 58,3 mg/L
- 5. Ablauf Schlammentwässerung, Filtrat 45,2 mg/L

Die Werte zeigen, dass es im Faulturm durchaus zu einer P-Rücklösung kommt, was für eine gute Wirkweise des Bio-P-Betriebes spricht. Allerdings nimmt im Verlauf von Probestelle 3 zu Probestelle 5 die o-P-Konzentration stetig ab.

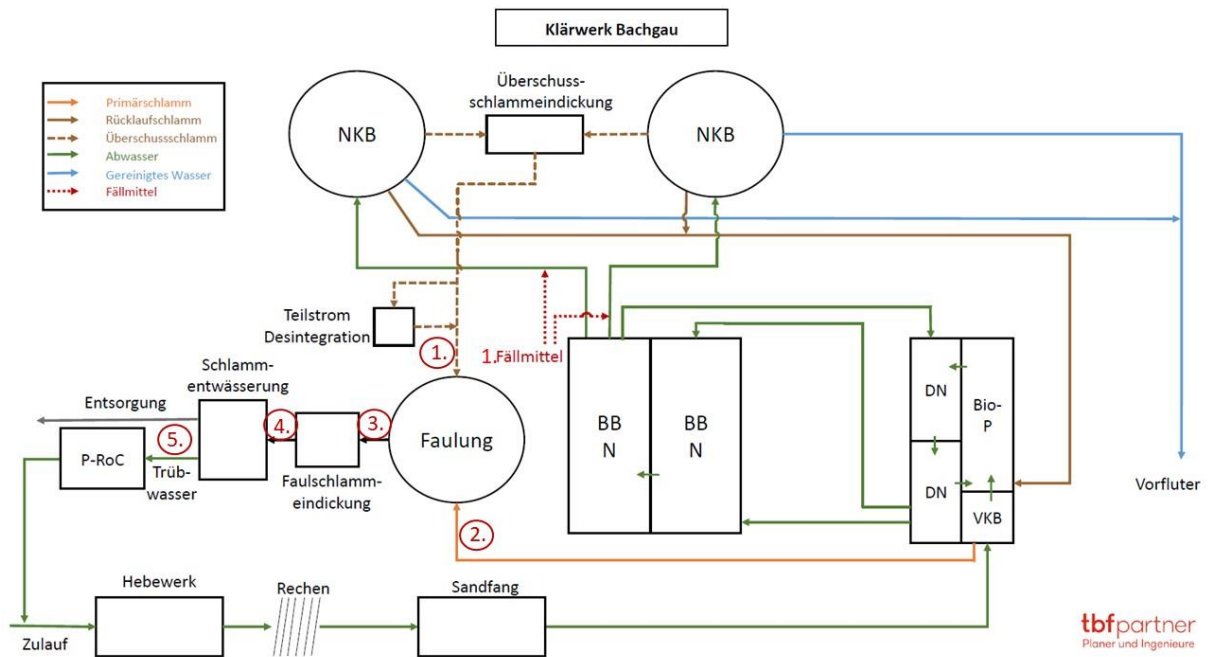


Abbildung 10: Probenahmestellen am Klärwerk Bachgau

Da vor der Schlammentwässerung ein Flockungshilfsmittel (FHM) zugegeben wird, wurde in einem Laborversuch der Einfluss des eingesetzten Polymers auf die o-P-Konzentration untersucht (Tabelle 6). Dafür wurden jeweils 150 ml Faulschlamm (FS) mit unterschiedlichen Mengen an Polymer versetzt. Es wurde sowohl „unterflockter“ (16 und 24 ml FHM) als auch „überflockter“ (40 ml FHM) Schlamm hergestellt. „Unterflockter“ Schlamm bedeutet, dass die Bildung von großen Schlammflocken bzw. Agglomeraten für die Schlammentwässerung noch nicht ausreichend ist. Als „überflockter“ Schlamm wird jener bezeichnet, dem mehr als die benötigte Menge FHM zugegeben wird. Die Einsatzmenge von 32 ml entspricht etwa dem Ansatz wie er auf der Kläranlage für die Schlammentwässerung eingesetzt wird.

Die Untersuchung zeigt, dass mit einer höheren Menge an FHM die o-P-Konzentration abnimmt. Inwiefern sich andere gängige FHM auf die P-Reduzierung verhalten, sollte in weiteren Versuchen untersucht werden.

Tabelle 6: Einfluss der Einsatzmenge des FHM auf die o-P-Konzentration im Faulschlamm

Volumen Faulschlamm [ml]	Volumen 0,15%ige FHM [ml]	P-Konzentration [mg/L]
150	0	67
150	16	52
150	24	48
150	32	44
150	40	41

Ein weiteres Indiz, dass die eingeleiteten und beschriebenen Maßnahmen zum optimierten Bio-P-Betrieb eine Wirkung zeigen, liefert Abbildung 11. Sie zeigt die Jahresganglinien von o-Phosphat im Filtrat über die einzelnen Monate. Es fällt auf, dass sich im Vergleich zu den Vorjahren die o-P-Konzentration ab Jahresmitte 2020 auf ein Niveau von ca. 70 mg/L eingependelt hat. In den Jahren 2017 und 2018 schwankte die Konzentration von den Sommermonaten zu den Wintermonaten hin und stieg von knapp 35 mg/L auf 65 mg/L an.

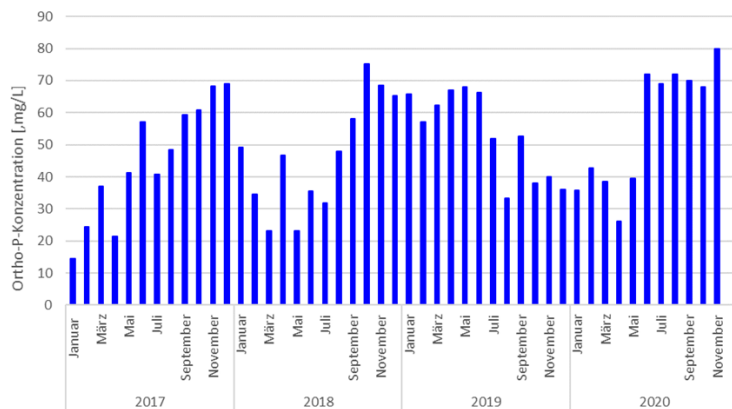


Abbildung 11: Jahresgangwerte der Ortho-Phosphatkonzentration von 2017 - 2020

6.1.5. P-Bilanz des Klärwerks Bachgau

Zur Ermittlung der potenziell durch das P-RoC-Verfahren zurückzugewinnenden Phosphormenge wurde eine P-Bilanz des Klärwerkes Bachgau erstellt. Hierzu wurden neben den Jahresberichten des Klärwerkes, welche Zu- und Ablaufdaten enthalten, auch die monatlichen Analysen des P_{ges} -Gehaltes im Trübwasser der Entwässerung, welches im Rahmen dieses Projektes mittels P-PoC-Verfahren behandelt wurde, herangezogen. Abbildung 12 zeigt den Jahresgang der Monatsmittelwerte aller in den Jahren 2018 bis 2020 gemessenen Daten, sowie des daraus resultieren Durchschnittswertes von knapp 54 mg P/L. Der Verlauf zeigt höhere Werte in den warmen Sommermonaten sowie geringere o-P-Konzentrationen in den kälteren Monaten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die bei niedrigeren Temperaturen oftmals geringe Aktivität der Mikroorganismen. Eine generell höhere Zulaufkraft zum Klärwerk im Sommer kann anhand der vorhandenen Daten ausgeschlossen werden.

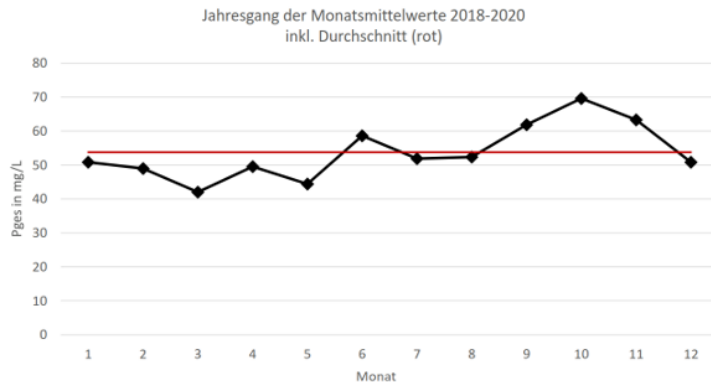


Abbildung 12: Jahresganglinie der Monatsmittelwerte von 2018 - 2020

Die folgenden Berechnungen der P-Bilanz basieren auf den o.a. Beobachtungszeiträumen. Eine Validierung der Daten ergab, dass es sich hierbei tatsächlich um „Momentaufnahmen“ handelt. Tatsächlich wird eine P-Konzentration im Klärschlamm von ca. 30 g P/kg TS anzusetzen sein. Trotzdem wurden die Bilanzen hier belassen, um auch zu zeigen, dass auch größere Betrachtungszeiträume kritisch zu werten sind.

Die nachfolgend dargestellte P-Bilanz (Abbildung 13) geht von der täglichen Zulaufkraft zum Klärwerk Bachgau von 60,1 kg P aus. Mit der ebenfalls gemessenen täglichen Ablauffkraft

von 4,0 kg P erzielt das Klärwerk einen Abbaugrad von 93,3 %. Teile davon (4,3 kg P/d) werden mit dem Trübwasser im Kreis geführt. Der im Schlamm vorhandene Phosphor beträgt damit 60,4 kg P/d. Bei einem täglichen Schlammfall von 2,7 t TS/d führt dies zu einem P-Gehalt des Schlammes von 22,2 g P/kg TS. Die maschinelle Entwässerung erhöht den Anteil an Feststoffen im Schlamm von ca. 3 % auf ungefähr 25 %. Die daraus resultierenden ca. 80 m³/d Trübwasser enthalten unter Berücksichtigung der gemessenen P-Konzentration von 53,8 mg P/L insgesamt 4,3 kg P/d.

Wird nun eine Phosphorrückgewinnung mit dem P-RoC-Verfahren installiert und unter der Annahme eines Wirkungsgrades der P-Rückgewinnung von 60 % können mittels des P-RoC-Verfahrens 2,6 kg P/d zurückgewonnen werden. Dies führt zu einer Reduktion des internen Rücklaufes auf 1,7 kg P/d bzw. einer P-Konzentration im Schlammwasser auf 21,5 mg P/L.

Gleichzeitig wird der Phosphorgehalt des entwässerten Klärschlammes durch das P-RoC-Verfahren von 22,2 g P/kg TS auf 19,7 g P/kg TS gesenkt und würde damit, auch ohne weitergehende Maßnahmen zur Erhöhung der P-Konzentration im Schlammwasser, ein Unterschreiten der in der AbfKlärV geforderten Konzentration von 20 g P/kg TS ermöglichen.

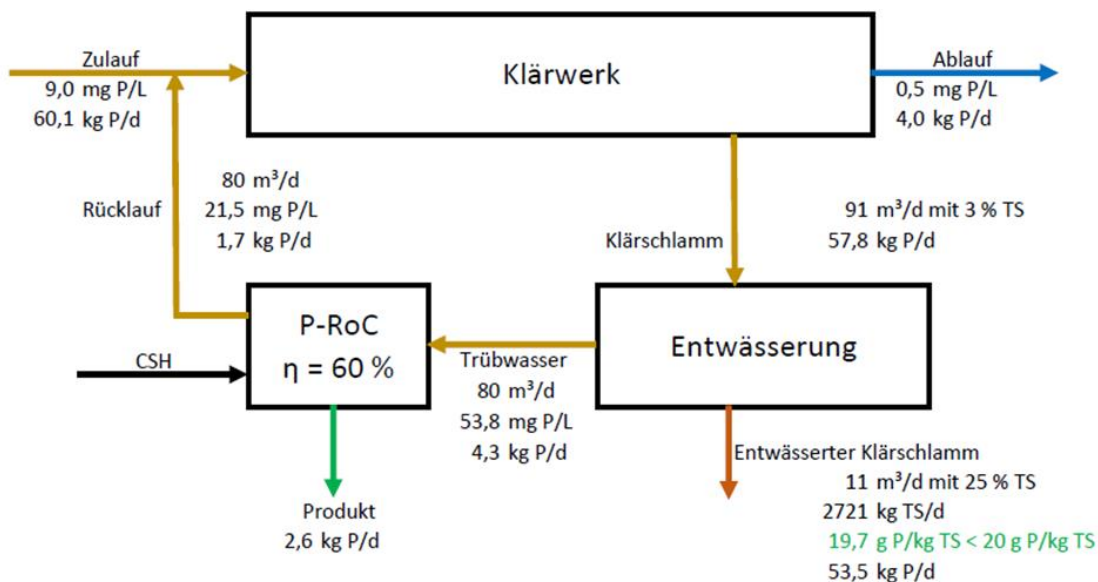


Abbildung 13: P-Bilanz mit P-RoC als Rücklaufsenke

Eine zweite P-Bilanz des Klärwerks Bachgau ist in nachfolgender Abbildung 14 dargestellt. Die Bilanz wurde unter der Vorgabe berechnet, dass der momentan am Klärwerk Bachgau ohne P-RoC-Anlage vorhandene interne Rücklauf von 4,3 kg P/d durch die Installation einer P-RoC-Anlage nicht erhöht werden darf. Diese Bedingung soll sicherstellen, dass durch den Betrieb einer P-RoC-Anlage die Ablaufwerte des Klärwerks nicht verschlechtert werden. Gleichzeitig soll so viel Phosphor wie möglich rückgewonnen werden. Unter der wiederum getroffenen Annahme eines Wirkungsgrades des P-RoC-Verfahrens von 60 % ergibt sich eine tägliche P-Rückgewinnung von 6,5 kg P. Dies setzt eine Vorbehandlung des Schlammes zur Rücklösung von Phosphor ins Trübwasser voraus, so dass der momentane Phosphorgehalt von 53,8 mg P/L auf 134,5 mg P/L erhöht wird. Die im Schlamm verbleibende P-Konzentration wird auf 18,2 g P/kg TS gesenkt und unterschreitet somit die Vorgaben der AbfKlärV.

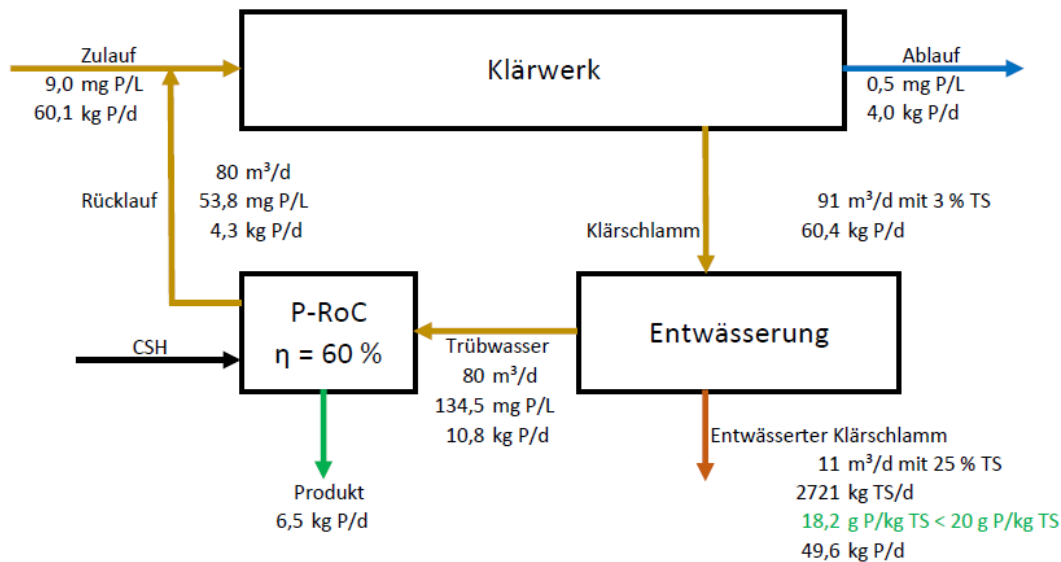


Abbildung 14: P-Bilanz mit P-Frachtbegrenzung auf den Status-Quo

6.2. Charakterisierung von Material und Fluiden

Um erste Erkenntnisse über die Qualität und die Zusammensetzung des zu behandelnden Fluids zu erhalten, wurden unterschiedliche Abwässer des Klärwerks Bachgau auf verschiedene Parameter wie o-P, Ammonium-Stickstoff (= NH₄-N), pH-Wert und TS untersucht (Tabelle 7). Daneben wurde das Schlammwasser aufgeschlossen und die Elementkonzentrationen bestimmt. Bereits an dieser Stelle zeigt sich die Schwankung in der Konzentration an o-P zwischen knapp 40 mg/L und mehr als 90 mg/L. Der TS liegt mit < 0,2 % in einem für die P-RoC-Technologie gut handelbaren Bereich. Die Ammoniumstickstoffkonzentration liegt mit 600-650 mg/L NH₄-N eher in einem für Schlammwasser niedrigeren Bereich.

Interessant für eine P-Rückgewinnung sind die für Schlammwasser eher hohen Kaliumgehalte, da sich diese erfahrungsgemäß auch im generierten P-Rezyklat als K-Struvit wiederfinden, was die Düngemittelqualität zusätzlich verbessert. Im Mittel sind die Elementkonzentrationen der einzelnen Schlammwasserfiltrate vergleichbar bis auf eine Probe.

Tabelle 7: Parameter zeitlich unterschiedlich beprobter Schlammwasserfiltrate

Parameter	Filtrat		
pH-Wert	7,819	7,680	7,618
TS [%]	0,12	0,12	0,12
WS [%]	99,88	99,88	99,88
oP [mg/l]	37,7	53,6	41,3
NH ₄ -N [mg/l]	629	604	651

Aufschlusskonzentrationen [mg/l]

Magnesium	19	38	39
Calcium	93	83	< BG
Natrium	82	81	206
Kalium	125	107	221
Silicium	31	29	35
Phosphor	40	54	110

Das P-RoC-Verfahren basiert auf der Nutzung von Calcium-Silikat-Hydraten als ein körniges mineralisches Substrat als Kristallisationskeim für gelöste Phosphate. Diese Substrate stellen im Prozess nicht nur entsprechende Oberflächen, sondern auch geeignete fixierte Reaktionspartner und optimale pH-Bedingungen für die Kristallisation zur Verfügung.

Die allgemeine Bezeichnung CSH-Phasen für die Calcium-Silikat-Hydrate umfasst dabei mehr als 40 unterschiedliche, überwiegend kristalline Verbindungen. Die meisten davon lassen sich unter hydrothermalen Bedingungen synthetisieren. Trotz zahlreicher Arbeiten sind die Prozesse dieser hydrothermalen Bildung bisher nicht vollständig verstanden, wozu u.a. die große Anzahl an Variablen und schwer fassbaren intermediären Phasen beitragen.

Aus dieser großen Materialgruppe sind vor allem die CSH-Phasen der Tobermorit-Gruppe als Reaktionsprodukte von Sand mit Kalk, Zement, sehr wenig Aluminium und Wasser unter hydrothermalen Bedingungen als häufig verwendete Baustoffe von technischer Bedeutung.

Die daraus hergestellten Granulate, die für dieses Verfahren eingesetzt werden, sind ein Nebenprodukt der Baustoffherstellung. Dies bedingt, dass die Optimierung der Produktion unter dem Blickwinkel der Baustoffeigenschaften erfolgt. Eine Optimierung mit Blick auf diesen neuen Einsatzbereich der Phosphatbindung erfolgte bislang nicht.

Eine solche Optimierung der zu verwendenden Granulate setzt zunächst eine Ermittlung von möglichen produktspezifischen Faktoren der Granulate auf den Ablauf des P-RoC-Prozesses voraus. In einem zweiten Schritt kann dann versucht werden, den vorwiegend auf empirischem Wissen basierenden Herstellprozess so zu verändern, dass CSH-Granulate mit für diese Anwendung verbesserten Eigenschaften hergestellt werden können. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass in dem vorliegenden komplexen System Parameter zumeist nicht unabhängig voneinander variiert werden können und eine Reproduzierbarkeit nur innerhalb deutlicher Schwankungsbreiten möglich ist.

Als Startpunkt wurde eines der Standardprodukte, Standardsubstrat A (SMA) 0 - 1 mm, als kostengünstiges Material ausgewählt. Dieses Produkt entsteht als zufällige Mischung der unterschiedlichen hergestellten Bausteinprodukte verschiedener Rohdichten. Es besteht ausschließlich aus CSH-Granulat, dessen Zusammensetzung der Hersteller, bezogen auf die getrocknete Substanz, wie in Tabelle 8 angibt:

Tabelle 8: Zusammensetzung des SMA 0 - 1 mm

Calciumsilicathydrat, v.a. Tobermorit $(\text{CaO})_5 \cdot (\text{SiO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$, (CAS-Nr. 1319-31-9; EC-Nr. --)	60-80 M-%
Gebundener Sand als Stützkomponente, davon Quarz (SiO_2) , (CAS-Nr. 014808-60-7; EC-Nr. 238-878-4)	20-30 M-%
Gips und Anhydrit (CAS-Nr. 7778-18-9 ; EC-Nr. 231-900-3)	15-30 M-%

Die daraus in diversen Brech- und Siebvorgängen hergestellten Granulate sind in ihrer Form unregelmäßig, die Körner zeigen beim Blick durchs Mikroskop zahlreiche Kugelporen (Abbildung 15) unterschiedlicher Größe.

Bei entsprechend höherer Vergrößerung zeigt sich dann die plättchenförmige Struktur des Tobermorits in Abbildung 16.

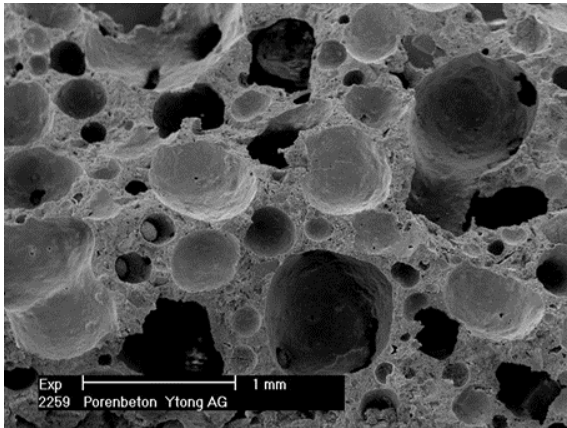


Abbildung 15: ESEM-Aufnahme eines Granulates mit sichtbaren Kugelporen

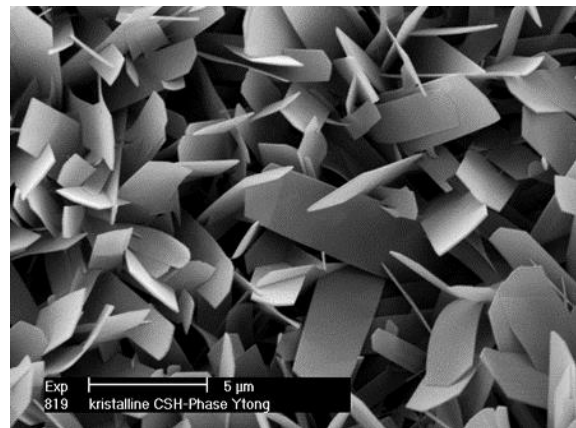


Abbildung 16: ESEM-Aufnahme eines Granulates mit blattartiger Tobermoritstruktur

Bei diesem Standardmaterial ist eine Einflussnahme auf die Rohdichtemischung in der Regel nicht möglich. Trotzdem stehen auch bei diesem Produkt durch unterschiedliche Siebschnitte und unterschiedliche Produktfeuchten noch Variationsmöglichkeiten zur Verfügung. Während die Produktfeuchte eine rechnerisch korrigierbare Veränderung im Materialeinsatz bedeutet, kann der gewählte Siebschnitt Einfluss auf die Reaktivität und die Rückgewinnbarkeit des mit Phosphat beaufschlagten Materials haben. Um diese Einflüsse mit zu prüfen, wurden sowohl für die Laborversuche wie auch für die Halbtechnikversuche unterschiedliche Produktfeinheiten eingesetzt.

Neben diesen physikalischen Faktoren sind auch Einflüsse verschiedener zu identifizierender chemischer Faktoren zu erwarten. Anhand theoretischer Überlegungen wurden die Rohdichte des Ausgangsmaterials, die Phasenzusammensetzung insgesamt, den Gehalt an Tobermorit, den Gehalt an amorphen CSH-Phasen, die Qualität der Phasenausbildung, die zusammen mit der inneren Oberfläche die Reaktivität beeinflussen könnte, sowie den Gehalt an Magnesium, der für eine zusätzliche Struvitfällung zur Verfügung stehen könnte, identifiziert.

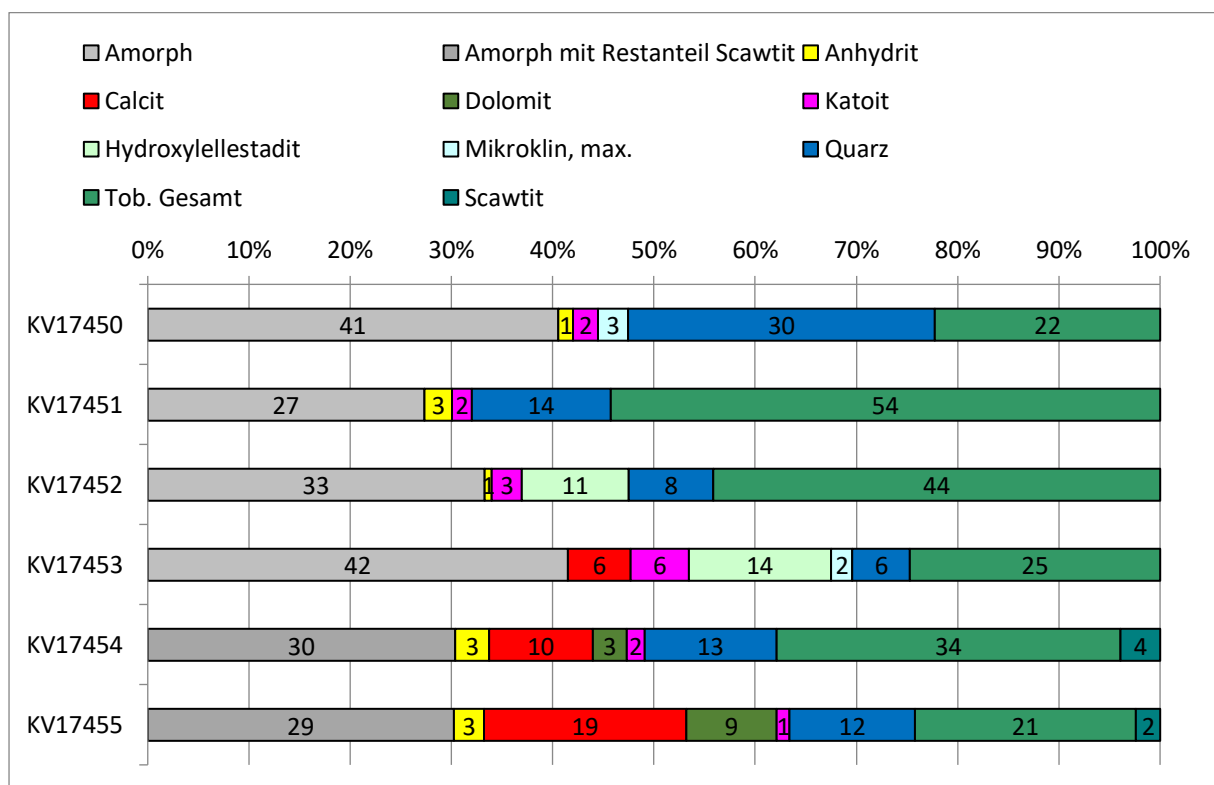
Den Einfluss dieser Faktoren galt es dann mit Materialien, bei denen möglichst nur der zu prüfende Parameter variiert wird, zu überprüfen.

Im Zusammenhang mit dem Thema „Rohdichte“ handelt es sich bei SMA, wie bereits beschrieben, um eine zufällige Rohdichtemischung. Dazu stehen die Produkte „Leicht“ mit reduzierter Rohdichte und KV 451 mit einer mittleren Rohdichte zum Vergleich. Der geringere Restsandgehalt der reduzierten Rohdichte verliert sich weitgehend in den Schwankungen des Kornbandes, sodass reduzierte Rohdichten in den weiteren Versuchen nicht näher betrachtet wurden.

Die speziell hergestellte Standardrohdsichte KV-451 als Vergleichsbasis zeigt eine gegenüber dem SMA eine verbesserte P-Bindung, die in ähnlicher Größenordnung auch von einer als Standardmaterial B (SMB) bezeichneten Rezeptur mit veränderten Rohstoffen, aber gleicher Rohdichte erreicht wird.

Zur Phasenausbildung sind in Abbildung 17 die Analysenwerte zu den Produkten der Labor- und Halbtechnikversuche graphisch dargestellt. Diese bestehen hauptsächlich aus Calcium-Silikat-Hydraten der Tobermorit-Gruppe, die variierende Zusammensetzungen bei wechselnder Kristallinität zeigen, wobei sich die Grundzusammensetzung auf $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \times 5 \text{H}_2\text{O}$ zurückführen lässt. Hinzu kommen Reste der zur Herstellung eingesetzten Sande und verwendete Zusatzstoffe, wie Dolomit. Kristalline Tobermorite unterscheiden sich im Kristallwassergehalt und treten als Plättchen oder Leisten auf. Sie besteht aus $\text{Si}_3[\text{O}/\text{OH}]_9$ -Ketten, die über

Ca-Atome verknüpft sind. In Abhängigkeit der Tetraederbesetzung der Silikat-kette mit Silicium oder Aluminium, kann sich der sog. Basal-Abstand im 11Å -Tobermorit geringfügig ändern. In welchem Umfang das geschieht, hängt hauptsächlich von der verwendeten Rohstoffzusammensetzung (reich an Kalk oder Zement) ab. Generell können wir davon ausgehen, dass der Tobermorit in unseren normalen Produkten - also unter normalen Produktionsbedingungen - nur als 11Å -Tobermorit vorliegt. Alle anderen Mitglieder der Tobermorit-Gruppe sind aufgrund der thermodynamischen / kinetischen Gegebenheiten unwahrscheinlich. Weiter kann man davon ausgehen, dass der 11Å -Tobermorit in Porenbeton immer als monokliner Typ vorliegt. Das ergibt sich wieder aus thermodynamischen bzw. kinetischen Überlegungen. Die hier vorliegenden Daten wurden durch das Rietveld-Programm BGMN Autoquan generiert. Für die quantitative Auswertung wurde dem Programm für jede qualitativ vorhandene Phase ein passendes Strukturmodell zur Verfügung gestellt. Das funktionierte für alle Phasen mit Ausnahme des 11Å -Tobermorits problemlos. Für diesen, wie bereits gesagt im Porenbeton nur monoklinen, Tobermorit wurden hilfsweise zwei Strukturen bei der Berechnung dieses technischen Tobermorits verwendet. Auf diese Weise konnte eine bessere Anpassung der berechneten Kurve an die gemessenen Daten erreicht werden. "Tob. Gesamt" ist die Summe der Massenanteile, die das Programm unter Verwendung des jeweiligen Tobermorit-Strukturmodell ausgibt.



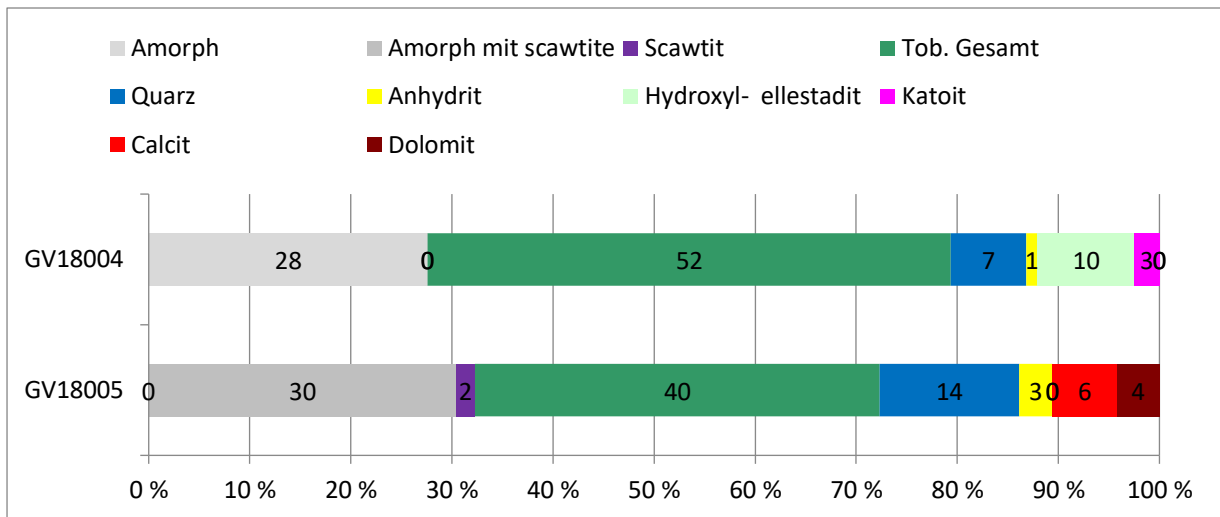


Abbildung 17: Darstellung des Mineralphasenbestandes der CSH-Substrate (KV = Materialien für die Laborversuche und GV = Materialien für die Halbtechnikversuche)

Die Laborergebnisse mit diesen speziellen Produkten (Zusammenfassung der Ergebnisse, die im Zwischenbericht detailliert dargestellt waren, siehe Kap. 5.4) legen nahe, dass sowohl der Anteil an zugesetztem Magnesium wie auch der Anteil an amorphen Phasen und der Anteil an kristallinem Tobermorit einen positiven Einfluss auf die P-Elimination haben.

Die beiden folgenden Abbildungen (Abbildung 18 und Abbildung 19) zeigen die Ergebnisse der quantitativen Phasenbestimmung nach röntgendiffraktometrischer Untersuchung.

Die Anteile an amorphem Tobermorit bzw. Quarz lagen bei SMA in vergleichbarer Größenordnung zu SMB mit 22 bzw. 23 %. SMA weist allerdings im Vergleich zu SMB einen um 10 % geringeren Anteil an kristallinem Tobermorit auf. Der Gehalt der unterschiedlichen Phasen ist in den beiden untersuchten Korngrößen von SMB nahezu identisch.

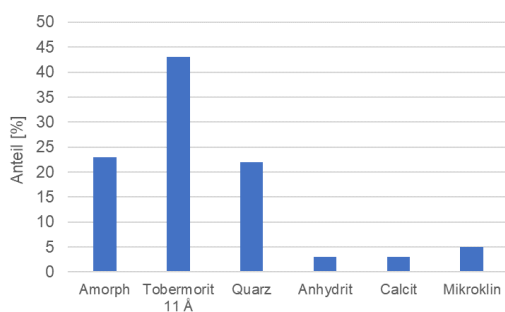


Abbildung 18: Quantitative Phasenbestimmung von SMA

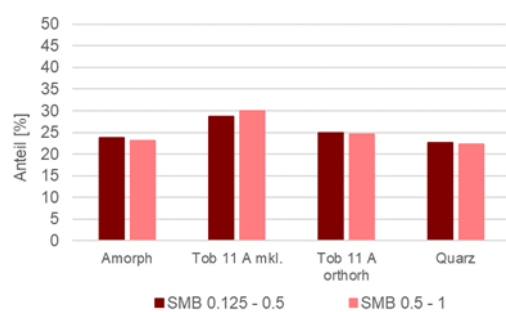


Abbildung 19: Quantitative Phasenbestimmung von SMB in den Korngrößen 0.125 – 0.5 mm bzw. 0.5 – 1 mm

6.3. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Labormaßstab

Aus produktionstechnischen Gründen wurden vom Materialhersteller SMA der Körnungen 0-1 mm, 0.125-0.315 mm, 0.315-0.71 mm und > 0.5 mm geliefert, die im folgenden SMA 0-1, SMA 0.125-0.315, SMA 0.315-0.71 sowie SMA > 0.5 bezeichnet werden.

Der Verlauf der o-P-Konzentration aus den Kurzzeitversuchen im Labormaßstab, bei denen die unterschiedlichen Standardmaterialien A mit Schlammwasser aus Bachgau in einem Einmalbatch versetzt wurden, zeigt, dass sich die verschiedenen Fraktionen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, P zu eliminieren, deutlich unterscheiden. Die größte Abnahme der P-Konzentration des Schlammwassers wird mit der feinsten Fraktion, SMA 0.125-0.315 mm erreicht. Das ist der höheren spezifischen Oberfläche und somit höheren Reaktivität des feinen Korns zu erklären. Da die Ergebnisse der Materialien A 0-1 und A > 0.5 im Verlauf der P-Elimination sehr nahe beieinander liegen, ist davon auszugehen, dass sich die Sieblinien ähneln. Nach einer Reaktionszeit von 2 h erreicht das feine Material A 0.125-0.315 mm eine P-Elimination von ca. 80 %, das Ausgangssubstrat – welches in dieser Form standardmäßig vom Hersteller veräußert wird – erreicht eine P-Elimination von knapp 60 %.

Die Abnahme der o-P-Konzentration bei Einsatz zweier Kornbänder der Materialien „Leicht“ und „White“ im Vergleich zu Standardmaterial A zeigt, dass der Unterschied der Kornbänder des Materials „Leicht“ vergleichsweise gering ist. Im Falle des Standardmaterials B jedoch ist der Unterschied der Sieblinien erkennbar. Alle Materialien weisen gegenüber dem Standardmaterial A eine verbesserte P-Elimination auf - das feinere Kornband von Standardmaterial B zeigt bereits nach knapp einer halben Stunde eine P-Elimination von ca. 85 %. In Bezug auf einen zu erreichenden P-Gehalt auf dem Material ist dies hinsichtlich der Forderung der DüMV nach einem Mindest-P-Gehalt von 10 % P_2O_5 hilfreich.

Auch die Materialien mit einem erhöhten Magnesiumanteil „KV-454“ und „KV-455“ weisen im Vergleich zum Standardmaterial A eine verbesserte P-Elimination auf – auch hier wird nach einer Reaktionszeit von 2 h eine P-Elimination von ca. 90 % erreicht. Allerdings ist die P-Bindung im Verlauf der ersten halben Stunde nicht so effizient im Vergleich zu dem feinen Kornband des Standardmaterials B.

Sehr vielversprechend stellen sich die Ergebnisse der Kurzzeitversuche mit den Materialien mit einem erhöhten Anteil an amorphen CSH-Phasen („KV-450“, „KV-452“ und „KV-453“) dar. Innerhalb der ersten Minuten liegt die P-Elimination bei über 90 % im Vergleich zum Standardmaterial A 0-1.

Ebenfalls vielversprechend erscheint Material KV-451, das in seiner Zusammensetzung stark dem Standardmaterial ähnelt, die Einzelkomponenten jedoch von anderen Zulieferern stammen: Auch hier wird in der ersten halben Stunde der Reaktion bereits knapp 90 % P eliminiert.

Von Seiten des Forschungspartners wäre eine weiterführende Untersuchung aller Materialien mit Ausnahme des Materials „Leicht“ wünschenswert gewesen. Aus logistischen Gründen war es dem Hersteller jedoch nicht möglich, alle Substrate in der für die Halbtechnikexperimente erforderlichen Menge von 4.5 kg im laufenden Produktionsbetrieb herzustellen. Daher hat sich das Konsortium dafür entschieden, für die Dauerversuche ein Material mit erhöhtem Mg-Gehalt („KV 454“), ein Material mit erhöhtem Anteil an amorphen CSH-Phasen („KV 452“), das Standardmaterial A 0-1 mm sowie die unterschiedlichen Kornbänder der Standardmaterialien A und B einzusetzen.

6.4. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Halbtechnikmaßstab

Im Folgenden werden die Ergebnisse aus den wie im Antrag beschriebenen Halbtechnikversuchen beschrieben.

6.4.1. Ergebnisse der Halbtechnikversuche

In Abbildung 20 der Verlauf der P-Elimination des Versuches mit dem Standardmaterials A 0-1 mm dargestellt. Der Versuch wurde mit einer Aufenthaltszeit (HRT) für das Material im Reaktor mit 2 h (HRT 2) gefahren. Die P-Elimination startet bei etwas über 60 % und nimmt im weiteren Verlauf nahezu linear ab. Als Abbruchkriterium wurde eine P-Elimination von ca. 30 % festgelegt. Somit konnte mit dem Standardmaterial und der HRT 2 ein Schlammwasservolumen mit einer mittleren P-Elimination von ca. 45 % behandelt werden. Im Anschluss an den Versuch wurde das Material mit einer HRT von 1 Stunde für die Entfrachtung des Schlammwassers eingesetzt. Da hier jedoch nur 2 m³ Schlammwasser mit einer mittleren P-Elimination von weniger 40 % behandelt werden konnten, wurde der Ansatz, ein größeres Schlammwasservolumen in kürzerer Zeit zu behandeln, nicht weiterverfolgt.

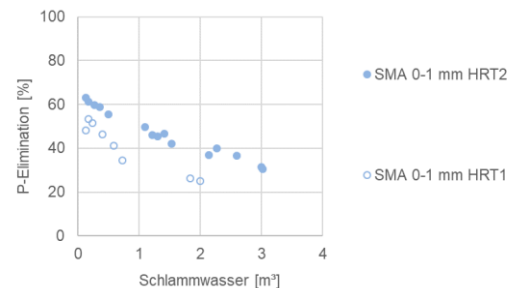


Abbildung 20: Verlauf der P-Elimination von SMA mit unterschiedlicher HRT

In der darauffolgenden Abbildung 21 sind im Vergleich zum Standardmaterial A 0-1 mm die feineren Kornbänder SMA 0.5-1 mm und SMA 0.125-0.5 mm dargestellt. Das Material SMA 0.5-1 mm startet bei einer P-Elimination von etwas über 70 %, das Material SMA 0.125-0.5 mm bei einer P-Elimination von ca. 75 %. Bis zu einer P-Elimination von 40 % nimmt der Verlauf der P-Elimination beider Materialien mit ähnlicher Steigung linear ab. Im Mittel ist es möglich, mit dem Kornband 0.5-1 mm ca. 3.5 m³ Schlammwasser mit einer mittleren P-Elimination von knapp 55 % zu behandeln. Mit dem Kornband 0.125-0.5 mm können 3 m³ Schlammwasser mit einer P-Elimination von knapp 50 % behandelt werden.

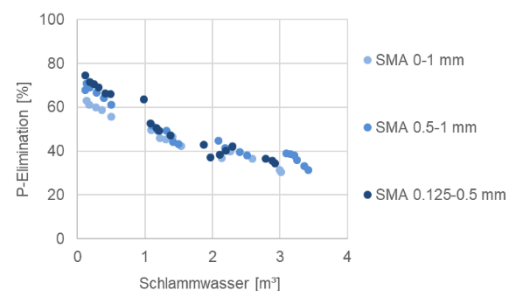


Abbildung 21: Verlauf der P-Elimination von SMA mit 2 verschiedenen Sieblinien

Abbildung 22 zeigt, dass im Vergleich zum Standardmaterial SMA 0-1 mm sowie den beiden Kornbändern des Standardmaterials A die P-Entfrachtung des Schlammwassers anhand von Standardmaterial B effizienter verläuft. Beide Materialien starten auf einem Niveau von 80 % P-Elimination. Die Befähigung des gröberen Kornbandes von SMB 0.5-1 mm nimmt mit etwas größerer negativer Steigung ab im Vergleich zum feineren Kornband SB 0.125-0.5 mm. Im Durchschnitt kann mit Hilfe von SMB 0.5-1 mm ein Schlammwasservolumen von 4 m³ mit einer mittleren P-Elimination von 55 % behandelt werden. Das feinere Kornband 0.125-0.5 mm liegt hier bei einer mittleren P-Elimination von knapp 60 %.

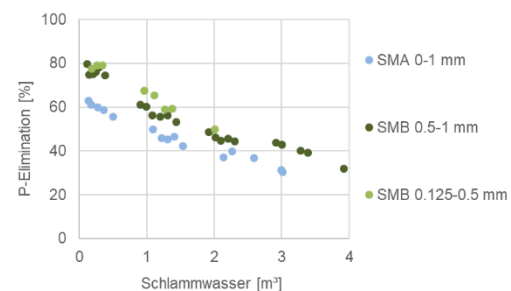


Abbildung 22: Verlauf der P-Elimination von SMA und 2 versch. Sieblinien von SMB

Obwohl sich das Material mit dem 10%-igen Mg-Anteil im Laborversuch vielversprechend gezeigt hat, startet die P-Elimination mit 55 % unterhalb der des Standardmaterials A 0-1 mm. Abbildung 23 zeigt zudem, dass die die P-Elimination mit signifikanter negativer Steigung abnimmt, so dass mit einer Charge Material lediglich ein Schlammwasservolumen von 1 m³ mit einer mittleren P-Elimination von unter 35 % behandelt werden kann.

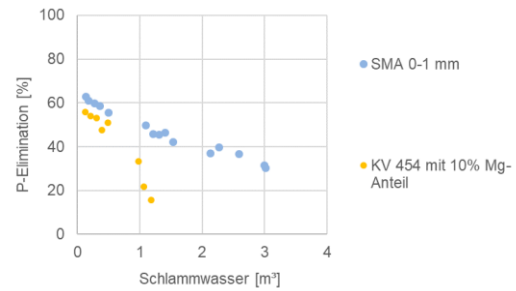


Abbildung 23: Verlauf der P-Elimination von SMA und KV Material 454 mit Mg-Anteil

Die Fähigkeit des Materials mit dem erhöhten Anteil an amorphen CSH-Phasen, ca. dem System 80 % P zu entziehen, findet sich aus dem Laborversuch auch im halbtechnischen Versuch im Startwert wieder, wie Abbildung 24 zeigt. Allerdings nimmt die P-Elimination dann mit signifikant negativer Steigung ab, so dass 1 m³ Schlammwasser im Mittel um ca. 45 % P entfrachtet werden kann. Der Grund der geringen Leistungsfähigkeit des Materials trotz des vielversprechenden Ergebnisses im Laborversuch könnte darin liegen, dass sich die amorphen CSH-Phasen schnell aufgelöst haben und damit im weiteren Verlauf als Reaktionsmaterial nicht mehr zur Verfügung stehen.

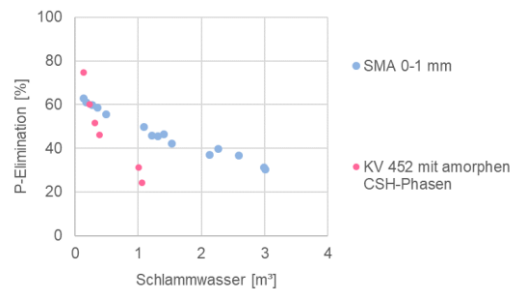


Abbildung 24: Verlauf der P-Elimination von SMA mit KV 452 mit einem erhöhten Anteil an amorphen CSH-Phasen

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden P-Elimination der eingesetzten Materialien wurde zusätzlich ein Material mit dem Bachgauer Schlammwasser in Kontakt gebracht, das zu einem früheren Zeitpunkt im Zusammenhang mit dem P-RoC-Verfahren eingesetzt wurde und hier als „herkömmliches CSH-Substrat“ bezeichnet wird. Wie die Abbildung 25 zeigt, startet die P-Elimination mit ca. 75 % auf einem ähnlichen Niveau wie das Standardmaterial B – im Vergleich zu diesem nimmt die P-Elimination mit geringerer negativer Steigung ab. Im Vergleich zum Standardmaterial A 0-1 mm weist das herkömmliche Material eine 20 % höhere Leistungsfähigkeit auf. Daneben kann mit einer Charge Material 1 m³ Schlammwasser mehr an P entfrachtet werden – im Durchschnitt können 4 m³ Schlammwasser im Mittel um 55 % an P entfrachtet werden. Das vorliegende Ergebnis deutet daraufhin, dass die Qualität des eingesetzten Kristallisationsmaterials die Effizienz der Reaktion maßgeblich beeinflusst.

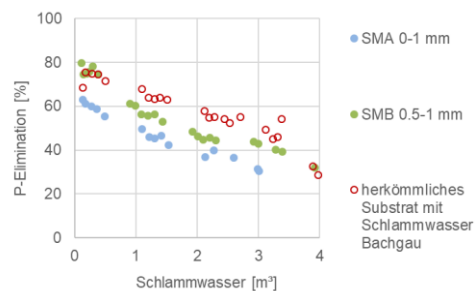


Abbildung 25: Verlauf der P-Elimination von SMA 0-1 mm, SMB 0.5-1 mm sowie einem herkömmlichen CSH-Substrat

Um die Untersuchung mit dem herkömmlichen Kristallisationsmaterial im Vergleich zu den Substraten des Projektpartners zu vervollständigen, wurde das herkömmliche Kristallisationssubstrat mit einem anderen Schlammwasser in Kontakt gebracht. Das Ergebnis ist in Abbildung 26 dargestellt: Mit dem Schlammwasser einer anderen Kläranlage (mit vergleichbarer o-P-Konzentration) ließen sich ca. 9 m³ mit einer mittleren P-Elimination von 60 % behandeln. Damit wurde offenbar, dass nicht nur das Kristallisationssubstrat die Effizienz der Reaktion beeinflusst, sondern auch die Qualität des zu behandelnden Abwassers.

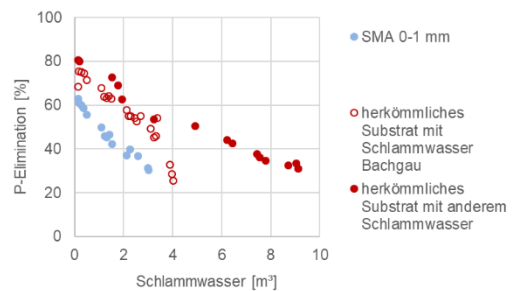


Abbildung 26: Verlauf der P-Elimination von SMA und dem herkömmlichen CSH-Substrat mit Schlammwasser aus Bachgau bzw. Schlammwasser einer anderen Kläranlage

Da die Erfahrungen mit dem P-RoC-Verfahren zur Entfrachtung von Schlammwasser mit einer mittleren P-Elimination von ca. 60 % bei einem Abwasservolumen von 5-6 m³ ausgehen, war es notwendig, an dieser Stelle weiter in die Tiefe zu gehen und nach Gründen für die hier vorliegenden Ergebnisse zu suchen. Aus diesem Grund wurden weitere Dauerversuche – jedoch in kleinerem Maßstab – konfiguriert. Die Anlage mit einem 2-L-Kristallisationsreaktor ist in Abbildung 27 dargestellt.



Abbildung 27: Versuchsanordnung der Dauerversuche im 2-L-Maßstab

Zunächst wurde das Bachgauer Schlammwasser mit Material B auf die herkömmliche Art P-entfrachtet: Das Schlammwasser wurde nach der Entwässerung des Faulschlammes mittels Schneckenpresse und unter Zusatz des in Bachgau eingesetzten kationischen Flockungshilfsmittels entnommen und dem Kristallisationsreaktor zugeführt. In diesem - kleinmaßstäblichen - Dauerversuch liegt der Startwert der P-Elimination bei 60 % und somit 20 % unter dem Startwert im halbtechnischen Versuch (Abbildung 28). Die P-Elimination nimmt nahezu linear auf 30 % im Verlauf der Behandlung von 90 L Schlammwasser ab. Um den Einfluss des Flockungshilfsmittels zu untersuchen, wurde für den nächsten Versuch Faulschlamm statisch eingedickt und das Überstandswasser dem Kristallisationsreaktor zugeführt. Im Vergleich zu dem Standardschlammwasser aus Bachgau startet die P-Elimination bei ca. 70 %, erreicht jedoch nach knapp 10 L Durchsatz denselben Wert des Ansatzes mit Standardschlammwasser. Das lässt darauf schließen, dass der Einfluss des Flockungshilfsmittels auf die Effizienz der Kristallisationsreaktion eher geringer ist.

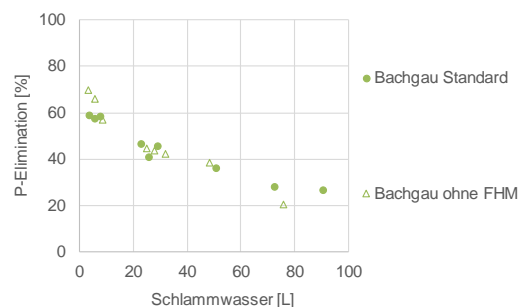


Abbildung 28: Verlauf der P-Elimination von SMB mit «Standard»-Filtrat sowie Filtrat ohne FHM

Ein weiterer Ansatz, um die Wirkung des Flockungshilfsmittels zu untersuchen, wurde ausgeführt, indem erneut Faulschlamm statisch eingedickt wurde und das Überstandswasser dann mit einem Flockungshilfsmittel eines anderen Herstellers versetzt wurde. In Abbildung 29 zeigt sich ein gewisser Einfluss des eingesetzten "Fremd"flockungshilfsmittels in einer anfänglich 20 % höheren P-Elimination im ersten Versuchsdrittel, die im nächsten Drittel auf 10 % zurückgeht und anschließend nicht mehr erkennbar ist. Hieraus lässt sich folgern, dass es durchaus einen Einfluss der Qualität des Flockungshilfsmittels gibt.

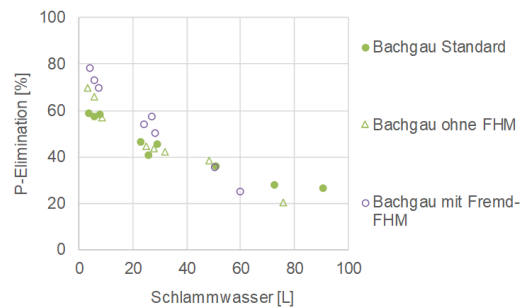


Abbildung 29: Verlauf der P-Elimination mit SMB mit "Standard"-Filtrat, Filtrat ohne FHM und Filtrat mit einem fremden FHM

Um den Einfluss der Belastung durch gelöste organische Substanz zu untersuchen, wurde der Faulschlamm mit Hilfe von Schwefelsäure desintegriert und anschließend mit Leitungswasser auf die Startkonzentration an Phosphat verdünnt. Dieser Ansatz ist in Abbildung 30 als "Bachgau synthetisch" bezeichnet. Um den Vergleich mit dem Ansatz "Bachgau Standard" herzustellen, wurde anschließend die rechnerisch ermittelte Menge an Flockungshilfsmittel zugesetzt. Die P-Elimination startet bei 90 % und liegt somit 30 % über der des Ansatzes mit dem Originalschlammwasser.

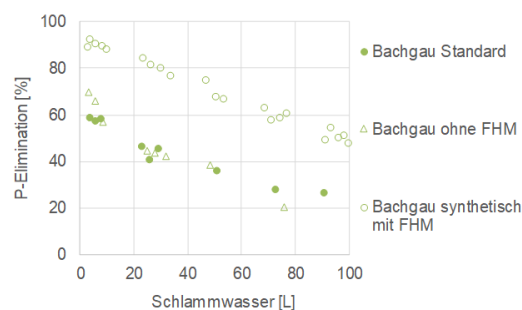


Abbildung 30: Verlauf der P-Elimination mit SMB und "Standard"-Filtrat, Filtrat ohne FHM und einem synthetischen Filtrat mit FHM

Der Unterschied in der organischen Belastung des synthetischen und herkömmlichen Schlammwassers in den beiden Ansätzen wurde in Form des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) bestimmt. Der DOC des Standardschlammwassers lag bei 140 mg/L und der DOC des synthetischen Ansatzes bei einem DOC von etwa 25 mg/L, was im Wesentlichen auf die Verdünnung durch Leitungswasser zurückzuführen ist. Das bedeutet, dass offenbar die Art und Menge der organischen Belastung des Bachgauer Schlammwassers einen wesentlichen Einfluss auf die Effizienz der Kristallisationsreaktion hat.

In Tabelle 9 sind die Versuchsdaten mit Versuchszeitraum, behandeltem Schlammwasservolumen sowie mittlerer P-Zulaufkonzentration im Versuchszeitraum und resultierendem P_2O_5 -Gehalt auf dem generierten Rezyklat dargestellt.

Tabelle 9: Auflistung der Versuchsdaten zu den HT-Versuchen

Substrat	Datum	HRT [h]	Reaktionsvolumen [m ³]	Mittlere P-Zulaufkonzentration [mg/L]	P ₂ O ₅ -Gehalt [%]
SMA 0-1	14.11.-17.11.17	2	3,01	65	4,6
SMA 0-1	20.11.-23.11.17	2	3,13	60	4,1
SMA 0-1	18.11.-19.11.17	1	2,00	63	2,8
Substrat X	07.12.-11.12.17	2	4,01	64	8,5
SMA 0.5-1	12.12.-15.12.17	2	3,42	60	4,1
SMB 0.5-1	02.01.-06.01.18	2	4,00	54	4,6

SMA 0.125-0.5	06.01.-09.01.18	2	2,92	48	3,7
SMB 0.125-0.5	09.01.-12.01.18	2	3,42	47	5,3
KV 452	26.03.-27.03.18	2	1,08	22	0,7
KV 454	27.03.-28.03.18	2	1,18	20	0,7

Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass in keinem Ansatz der von der DüMV geforderte P_2O_5 -Gehalt für mineralische P-Dünger von 10 % erzielt wird. Am nächsten kommt das herkömmliche CSH-Substrat mit 8,5 % P_2O_5 an diese Zielgröße heran. Von den Substraten der Herstellerfirma erreicht das feinkörnige Standardsubstrat B einen P_2O_5 -Gehalt von 5,3 % den höchsten P-Gehalt. Auch werden anhand dieser Tabelle die Schwankungen der Konzentration an gelöstem Phosphor im Schlammwasser deutlich - im Versuchszeitraum von November 2017 bis März 2018 lagen die Phosphatkonzentrationen zwischen 65 mg/L und 20 mg/L. Je geringer die Zulaufkonzentration ist, desto weniger P kann auf dem Kristallisationssubstrat fixiert werden und desto geringer ist der P_2O_5 -Gehalt.

Weiter war die mechanische Stabilität des eingesetzten Kristallisationssubstrates mit dem Hintergrund einer möglichen Materialverschleppung auf der Kläranlage von Interesse. Abbildung 31 stellt die Sieblinien der verschiedenen Kornbänder der Ausgangsmaterialien A sowie die entsprechenden Produkte dar. Dabei sind die Sieblinien der Substrate und Produkte der Kornbänder SMA 0.125-0.5 mm sowie SMA 0.5-1 mm vergleichbar. Dabei ist beim feineren Produkt SMA 0.125-0.5 mm eine Verschiebung in Richtung des gröberen Korns im Produkt zu erkennen, was auf einen Verlust an Feinfraktion, welche aus dem Sedimentationsbehälter geborgen wurde, schliessen lässt. Beim gröberen Produkt SMA 0.5-1 mm dagegen ist eine geringe Verschiebung in Richtung des feineren Korns zu erkennen. Das bedeutet, dass das gröbere Material eher einer Kornzerkleinerung unterliegt.

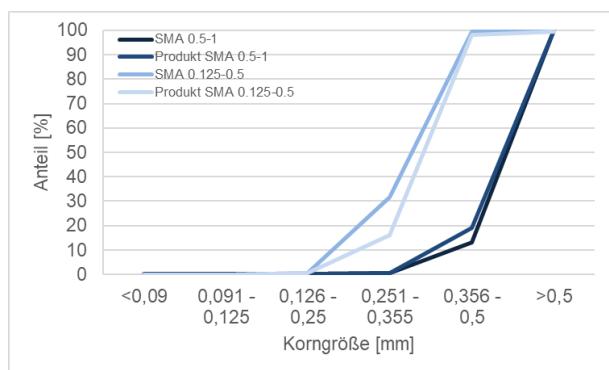


Abbildung 31: Sieblinien der verschiedenen Kornbänder von SMA sowie deren Produkte

Dieselbe Situation zeigt sich auch für das Material B – auch hier erfährt das gröbere Kornband eine geringfügige Zerkleinerung und das feinere Kornband offenbar einen Verlust an Feinfraktion, wie in Abbildung 32 gezeigt wird.

Zum Vergleich des Standardmaterials SMA 0-1 mm wurde das ebenfalls im Halbtechnikversuch eingesetzte herkömmliche Substrat, das in Abbildung 33 als Substrat X bezeichnet ist, untersucht. Dabei ist aus der entsprechenden Abbildung zu erkennen, dass das Substrat X offenbar von etwas größerer mechanischer Stabilität ist im Vergleich zu SMA 0-1 mm. Grundsätzlich weisen beiden Ausgangsmaterialien einen ähnlichen Gehalt an Feinfraktion < 0,355 mm auf. Das Material SMA 0-1 mm besteht aus einem 40%-igen Anteil der Fraktion < 0.5 mm, das Substrat X dagegen aus einem 80%-igen Anteil der Fraktion < 0.5 mm.

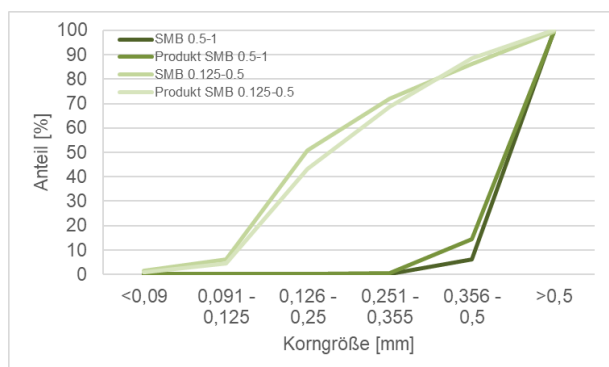


Abbildung 32: Sieblinien der verschiedenen Kornbänder von SMB sowie deren Produkte

Aufgrund des hohen Feinanteils der KV-Substrate haben sich die Produkte während des Trocknens derart verbacken, dass keine Trockensiebung dieser Produkte möglich war. Eine Nasssiebung hätte eine Veränderung der Zusammensetzung der Mineralphasen der Produkte zur Folge gehabt, weswegen für die KV-Substrate auf die Bestimmung der Sieblinien der Produkte verzichtet wurde.

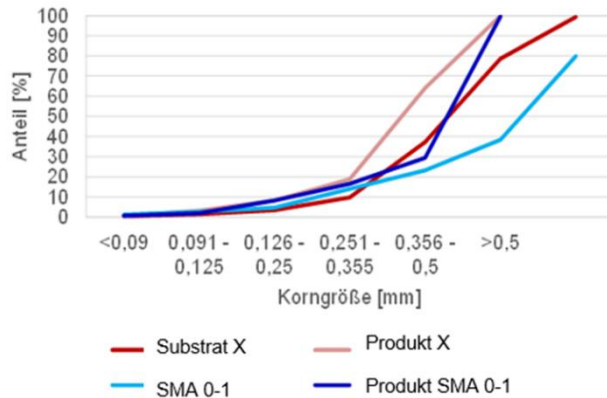


Abbildung 33: Sieblinien von SMA 0-1 mm sowie Substrat X sowie deren Produkte

Neben der Untersuchung der Effizienz der Kristallisationsreaktion in Abhängigkeit von der Körnung der eingesetzten Substrate bestand die Fragestellung nach dem Materialaustrag aus dem Kristallisationsreaktor.

Dazu sind in Tabelle 10 die Auswaagen der Produkte zusammengestellt. Wichtig in diesem Zusammenhang ist, dass die erhaltenen Auswaagen nicht im Verhältnis zur Einwaage von 4.300 g bilanziert werden können, da das Ausgangsmaterial von anderer Zusammensetzung hinsichtlich des Mineralphasenbestandes im Vergleich zu den Produkten ist und daher ein unterschiedliches Molgewicht aufweist.

Tabelle 10: Auswaagen der Produkte aus den Halbtechnikversuchen

Substrat	HRT [h]	Auswaage Rührreaktor [g]	Auswaage Sedimentation [g]	Auswaage gesamt [g]
SMA 0-1 mm	2	3148	235	3383
SMA 0-1 mm	1	3427	342	3769
SMA 0-1 mm	2	3240	446	3686
Substrat X	2	3747	137	3884
SMA 0.5-1 mm	2	3672	304	3976
SMB 0.5-1 mm	2	3592	528	4120
SMA 0.125-0.5 mm	2	3904	66	3970
SMB 0.125-0.5 mm	2	3960	92	4052
KV425	2	4035	217	4252
KV545	2	4168	76	4244
SMB 0.5-1 mm	2	3910	367	4277
SMB 0.5-1 mm	2	3854	376	4230

Interessant ist, dass die Substrate mit dem höheren Anteil an Grobfraction – SMA 0.5-1 mm und SMB 0.5-1 mm – höhere Auswaagen im Sedimentationsbehälter aufweisen im Vergleich zu den feinkörnigeren Substraten SMA 0.125-0.5 mm und SMB 0.125-0.5 mm. Das bedeutet, dass das gröbere Korn mechanisch stärker zerkleinert wird und dieses Feinkorn auch aus dem Reaktor ausgetragen wird und im Sedimentationsbehälter abgelagert wird.

Sofern Sedimentation als Ablagerung nach einer erfolgten Abtrennung des groben Materials definiert wird, wäre bei der Körnung 0.125-0.5 mm zu erwarten, dass das ausgetragene Material vornehmlich Material mit einer Körnung um 0,125 mm, also vom feinen Ende des Kornbandes ist. Sofern hier eine Minimierung angestrebt werden soll, wäre hier eine geringe Anhebung der Siebgröße des unteren Siebes auf z.B. 0.250 mm auszuprobieren. Hier würden diese Ergebnisse nahelegen, dass aus den Kornfraktionen > 0.5 mm bei der mechanischen

Belastung und gegebenenfalls auch durch das Reaktionsgeschehen vornehmlich Anteile mit einer Körnung nahe 0.125 mm entstehen. Bei der in diesem System vorhandenen Schwebstoffthematik wäre hier aber auch denkbar, dass nur eine gröbere Kornfraktion sedimentieren kann. Dann hießen die Ergebnisse lediglich, dass die Absiebung 0.5-1 mm höhere Anteile dieser Fraktion enthält.

Bei den Diskussionen um Absiebungen ist es wichtig zu wissen, dass für alle Siebungen auf Werte $< 0,5$ mm das Ausgangsmaterial getrocknet sein muss. Dies ist sowohl hinsichtlich der Handhabung, des Herstellaufwandes und der -kosten, wie auch hinsichtlich des Reaktionsverhaltens zu beachten.

Im Hinblick auf die Optimierung des Kristallisationsmaterials bleibt aus chemisch-mineralogischer Sicht zunächst eine Erhöhung des Gehaltes an kristallinem Tobermorit übrig. Dies insbesondere deshalb, weil sich unter Verwendung eines Vergleichsmaterials eines anderen Herstellers (GV1804 bzw. GV 1805) für Tobermorit höhere rechnerische Werte ergeben haben. Die röntgenographischen Ergebnisse zeigen im Bereich Tobermorit und amorphe Phasen keine auffälligen Unterschiede zu den im Projekt eingesetzten Produkten, jedoch sind in diesem Material zusätzliche Mineralphasen aus dem Bereich der Calciumcarbonate zu finden. Hieraus könnte sich ein weiterer Optimierungsansatz ergeben, indem durch Zusatz an Calciumcarbonatphasen eventuell eine höhere Gesamtbelegung des Materials zu erreichen sein könnte. Inwiefern dies auch Auswirkungen auf die Pflanzenverfügbarkeit hat, ist in entsprechenden Versuchen zu prüfen.

6.4.2. Machbarkeitsstudie zur Anlagentechnik

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wurden Versuche zur Entwässerung von desintegriertem Schlamm durchgeführt. Dafür wurden 15 L Faulschlamm mit 40 %iger Schwefelsäure auf $\text{pH} = 2$ angesäuert und mit dem FHM-Ansatz versetzt, bis ein optisch optimaler Zustand eines Gemisches erreicht war. Das Gemisch (FS und 18 % FHM) wurde mit einem Farbrührer durchmischt und der Kammerfilterpresse zugeführt. Da das entstandene Filtrat sehr klar (Abbildung 34) und der Filterkuchen relativ fest und stabil war, wurde versucht dieses Ergebnis im halbtechnischen Maßstab zu übertragen.



Abbildung 34: Filtrat des Vorversuches mit der Kammerfilterpresse

Dazu wurden 600 L Faulschlamm mit Schwefelsäure auf $\text{pH} = 2$ angesäuert. Während der Schwefelsäurezugabe wurde der FS mit einem Containerührwerk durchmischt. Da es durch die Säurezugabe zu einem Aufschäumen des FS gekommen ist, wurde mit der Zudosierung des FHM ca. 0,5 h gewartet, bis sich die Schaumschicht wieder gelöst hatte. Anschließend wurde das FHM mittels Tauchpumpe in den IBC gepumpt und mit niedriger Drehgeschwindigkeit gerührt. Eine leichte Flockenbildung war zwar erkennbar, die allerdings nicht sehr stabil war. Das Ergebnis der anschließenden Entwässerung mit der Kammerfilterpresse, war aufgrund der schlechten Flockenbildung erwartungsgemäß schlecht; das Filtrat war trüb und



Abbildung 35: Filtrat aus dem sauren Ansatz mit Ultrafiltration

der Filterkuchen war sehr weich. Um dennoch einen Versuch mit dem desintegrierten Schlammwasser zu fahren, wurde das Überstandwasser nach Sedimentation und Abtrennung des restlichen Schwimmschlammes verwendet (Abbildung 35).

Um den Gehalt an gelöster organischer Substanz (DOC) zu minimieren und damit die Effizienz des P-RoC-Verfahrens zu erhöhen, wurde die Erweiterung der Halbtechnikanlage um den Einsatz einer Ultrafiltrationseinheit vorgesehen. Doch im Zuge der ersten Versuche stellte sich heraus, dass sich die Lamellen der Filtrationseinheit innerhalb von Sekunden mit dem zur Entwässerung verwendeten kationischen Flockungshilfsmittel zugesetzt haben (Abbildung 36), so dass sich diese Art der DOC-Reduzierung als ungeeignet erwies und die Versuche ohne den Einsatz der Ultrafiltration gefahren wurden.



Abbildung 36: Sichtbarer Belag auf den Platten der Ultrafiltration

6.4.3. Ergebnisse der erweiterten Halbtechnikversuche

Die laut Antrag geplanten erweiterten Halbtechnikversuche wurden aufgrund der in Kapitel 5.5 beschriebenen Projekterkenntnisse im Labormaßstab umgesetzt und wie folgt beschrieben.

6.4.3.1. Ergebnisse im Labormaßstab

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Faulschlamm-Charakterisierung dargestellt. Der pH-Wert liegt mit $\text{pH} = 7,8$ im leicht alkalischen Bereich. Der TS-Gehalt ist kleiner als 2 % und liegt somit im Normbereich. Die Konzentration an gelöstem Phosphat schwankt auch beim Faulschlamm bei den gezogenen Proben zwischen knapp 50 mg/l und etwas über 100 mg/l. Die Gesamt-P-Konzentration wurde mittels Königwasseraufschluss mit Werten zwischen knapp 600 mg/L und 1000 mg/l bestimmt.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Bestimmung der Faulschlammparameter

Parameter	Faulschlammproben		
pH-Wert	7,75	7,80	7,80
TS [%]	1,98	1,87	1,88
ortho-P [mg/L]	49,1	47,5	103,5
TP [mg/L]	993	588	684

Um im Vorfeld eine geeignete Säure zu identifizieren, mit Hilfe derer der Faulschlamm desintegriert werden kann, um die o-P-Konzentration zu erhöhen, wurden Titrationskurven mit je 1 L Faulschlamm erstellt. Eingesetzte Säuren waren anorganische Säuren wie Schwefel- und Salpetersäure sowie Zitronen- und Essigsäure als Vertreter von organischen Säuren. Die Ergebnisse der Titrationskurven sind in Abbildung 37 graphisch dargestellt. Dabei lassen sich bei einem pH-Wert von pH = 4 o-P-Konzentrationen im Schlammwasser von 350 mg/L bis zu 660 mg/L erzielen. Die niedrigste Rücklösung kann mit Salpetersäure erreicht werden und die höchste Rücklösung mit Zitronensäure. Mit Schwefelsäure wurde bei zwei Faulschlammproben eine o-P-Konzentration von 435 mg/L erreicht. Da die Kosten einer Schlammdesintegration mit Zitronensäure jedoch bei einem Faktor von 4 über den Kosten von Schwefelsäure liegen, wird im Weiteren die Rücklösung von Phosphat aus Faulschlamm mit Schwefelsäure verfolgt.

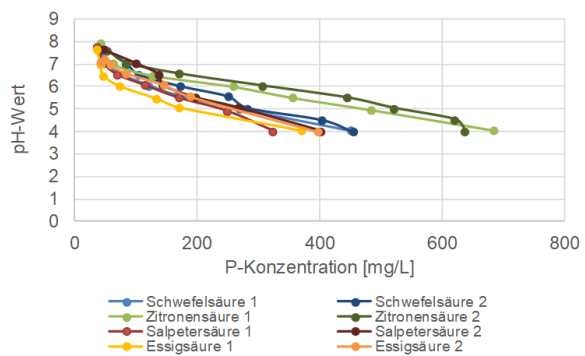


Abbildung 37: Titrationskurven von jeweils 2 FS-Proben mit verschiedenen Säuren bis zu einem pH-Wert von pH = 4

Neben der Erhöhung der o-P-Konzentration wurde eine erhöhte Stickstoffrückbelastung durch eine Faulschlamm-desintegration erwartet. Wie Abbildung 38 zeigt, hält sich diese jedoch sehr in Grenzen. Was die o-P-Konzentration angeht, so werden bei unterschiedlichen pH-Werten unterschiedliche Konzentrationen freigesetzt – in der Regel umso mehr, je niedriger der Ziel-pH-Wert ist. Bei Zitronensäure mehr im Vergleich zu Schwefelsäure. Der Minderbefund im Ansatz mit Zitronensäure bei pH = 2 ist auf die hohe Verdünnung durch das große Volumen an Zitronensäure zurückzuführen.

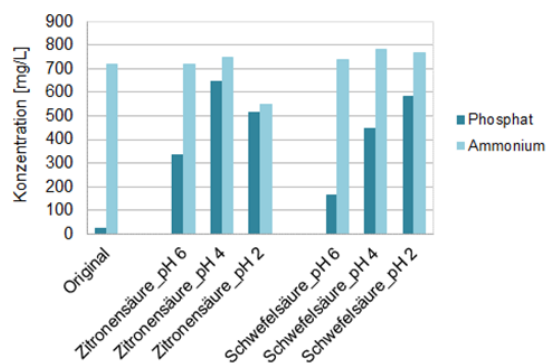


Abbildung 38: Rücklösung von Phosphat und Ammonium bei Einsatz von Zitronensäure und Schwefelsäure bei verschiedenen pH-Werten

Um die Effizienz der Kristallisationsreaktion eines Schlammwassers nach Säuredesintegration mit Zitronen- und Schwefelsäure im Vergleich bewerten zu können, wurden Kurzzeitversuche im Labormaßstab mit dem SMA 0-1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 39 bis 46 dargestellt, wobei die Versuche mit Zitronensäure den Abbildungen 42 bis 45 und die Versuche mit Schwefelsäure den Abbildungen 46 bis 49 zugeordnet sind.

Zum Thema Rückbelastung durch eine Faulschlammdeintegration wurde eine Faulschlammprobe bei den verschiedenen pH-Werten, die mit Schwefelsäure eingestellt wurden, auf erhöhte Stickstoff- und Organikbelastung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt. Im Vergleich zur Ausgangsprobe ist bei pH = 6 eine geringfügige Erhöhung, im weiteren Verlauf jedoch eine Erniedrigung zu verzeichnen.

In Abbildung 40 ist der Verlauf der o-P-Konzentration dargestellt. Die Startkonzentration liegt bei ca. 800 mg/L. Binnen einer Stunde nimmt die o-P-Konzentration in allen Ansätzen auf ca. 400 mg/L ab.

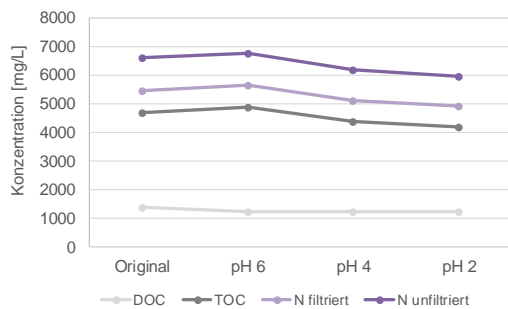


Abbildung 39: Rücklösung von Phosphat und Ammonium bei Einsatz von Zitronensäure und Schwefelsäure und verschiedenen pH-Werten

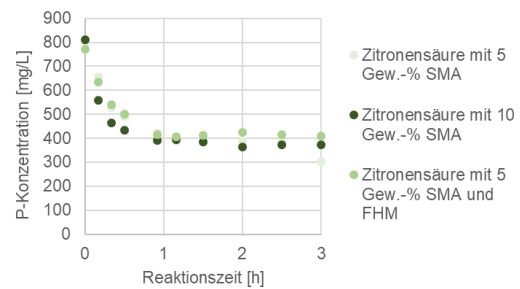


Abbildung 40: Verlauf der o-P-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA ohne FHM, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA ohne FHM

Bei detaillierterer Betrachtung wie z. B. anhand der P-Elimination in Abbildung 41 zeigt sich, dass der Ansatz mit FHM unter der Elimination der anderen Ansätze liegt – was bedeutet, dass das Polymer offenbar die Kristallisationsreaktion hemmt. Die höchste P-Elimination wird im Ansatz mit 10 Gew.-% Kristallisationsmaterial erzielt. Allerdings ist die Effizienzsteigerung nicht ausreichend für die Entscheidung einer erhöhten Menge an Kristallisationsmaterial.

Auffallend ist in Abbildung 42 die signifikante Zunahme an Ca-Ionen im Ansatz mit Schwefelsäure– die Konzentration an Calcium nimmt in den Ansätzen nahezu um Faktor 3 zu. Dies ist auf die Komplexierung von Ca durch die Liganden der Zitronensäure zurückzuführen. Inwieweit diese Calciumionen für die Kristallisationsreaktion zur Verfügung steht, müsste im Langzeitversuch untersucht werden.

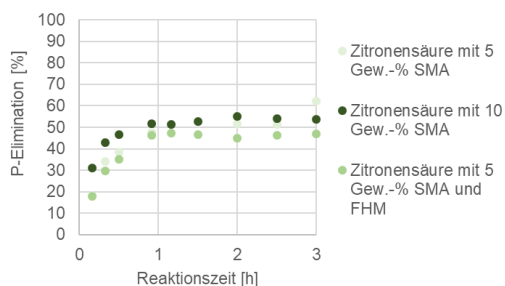


Abbildung 41: Verlauf der P-Elimination aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

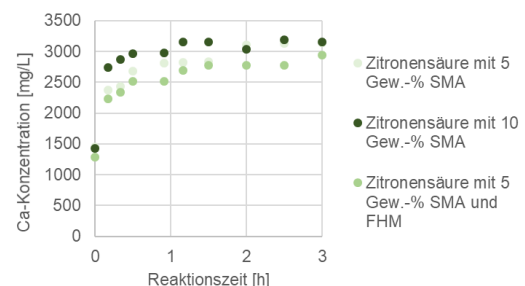


Abbildung 42: Verlauf der Ca-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

Im Gegensatz zu Calcium verhält sich Magnesium in den Zitronensäureansätzen anders: Hier ist eine geringfügige Abnahme im Versuchsverlauf in Abbildung 43 zu verzeichnen. Im Gegensatz zum Zitronensäureansatz lässt sich mit Schwefelsäure nahezu der gesamte freigesetzte Phosphatpool – etwas über 400 mg/L – mittels Kristallisation an CSH-Phasen fixieren, wie in Abbildung 44 dargestellt. Die Reaktionszeit von 2 h ist hier völlig ausreichend. Dabei ist bereits an dieser Stelle ein überstöchiometrisches Verhältnis von P zu Ca zu errechnen.

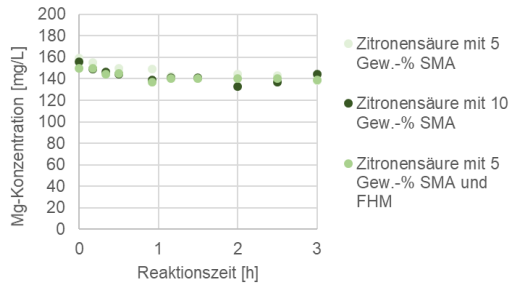


Abbildung 43: Verlauf der Mg-Konzentration aus dem Zitronensäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

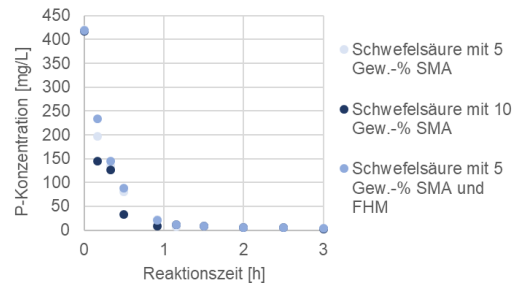


Abbildung 44: Verlauf der o-P-Konzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

Die detaillierte Verlaufskurve der P-Elimination in Abbildung 45 zeigt eine geringe Verzögerung der Ansätze mit 5 Gew.-% Kristallisationsmaterial. Die P-Elimination zeigt nach einer Reaktionszeit von 1-2 h jedoch keinen Unterschied mehr. Auch im Ansatz mit Schwefelsäure ist eine Freisetzung von Calciumionen zu verzeichnen, jedoch bei weitem nicht in diesem Ausmaß (Abbildung 46).

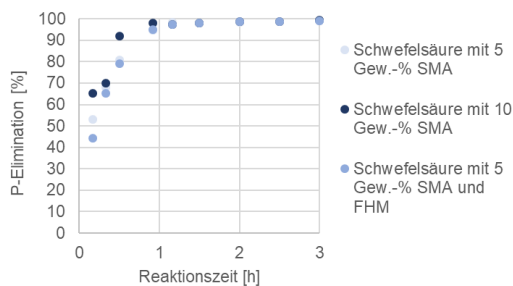


Abbildung 45: Verlauf der P-Elimination aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

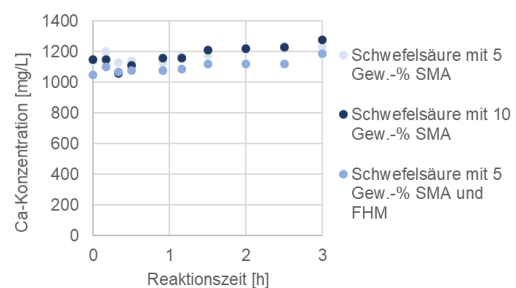


Abbildung 46: Verlauf der Calciumkonzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

Mittels Schwefelsäureansatz wird eine geringere Menge an Magnesium aus dem Faulschlamm herausgelöst im Vergleich zum Ansatz mit Zitronensäure, doch auch hier kommt es im Verlauf der Reaktion, wie in Abbildung 47 dargestellt, eher zu einer Abnahme der Magnesiumkonzentration. Dies lässt Magnesium als Reaktionspartner für Phosphat vermuten.

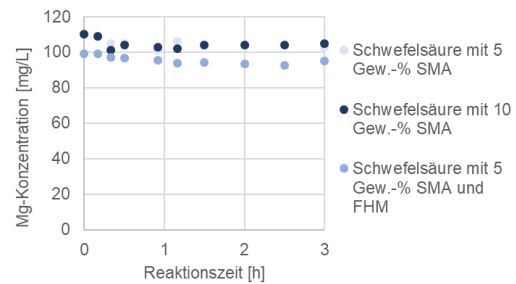


Abbildung 47: Verlauf der Mg-Konzentration aus dem Schwefelsäureansatz mit 5 Gew.-% SMA, 5 Gew.-% mit FHM sowie 10 Gew.-% SMA

Bei der Interpretation der gefundenen Ca-Konzentrationen ist neben der bereits genannten Komplexbildung durch Zitronensäure, bei der Schwefelsäure an eine Ausfällung von CaSO_4 (Gips) zu denken. Dafür spricht auch die geringe Schwankung in den Gehalten.

Erstaunlich ist, dass die Verdoppelung der Substratmenge nur eine sehr geringe Wirkung auf die o-P-Konzentration sowie resultierend auf die P-Eliminierung zeigt. Offensichtlich ist hier also die Substratmenge nicht die kontrollierende Größe für die Effektivität. Vielmehr scheint es, als ob sich unter den gegebenen spezifischen Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht einstellt.

Da sich signifikante Unterschiede zwischen der Aktivierung durch Schwefelsäure und durch Zitronensäure gibt, könnte hierbei der pH-Wert eine wichtige Rolle spielen. Die dreibasige Phosphorsäure mit ihren Salzen bildet bekanntermaßen 3 verschiedene Salzreihen, die Lösungszusammensetzung variiert mit dem pH-Wert stark. Damit wird sich bei der Verwendung von Zitronensäure eine andere Lösungszusammensetzung einstellen als bei der Verwendung von Schwefelsäure. Für die eigentliche Ausfällung des Phosphats auf die CSH-Phasen sind dann die speziellen alkalischen pH-Werte, die sich an der Kontaktfläche einstellen, wesentlich. Der pH-Wert einer wässrigen CSH-Aufschlämmung liegt im Bereich von $\text{pH} = 9$ bis $\text{pH} = 11$. Bei $\text{pH} = 9,5$ findet sich in einer Phosphatlösung nahezu ausschließlich HPO_4^{2-} -Ionen. Welche Abläufe im Schlammwasser, also unter dem Einfluss der dort vorhandenen Organik ablaufen, bzw. was dieses Gleichgewicht bestimmt, ist aktuell nicht bekannt. Da jedoch die Reaktion mit Schwefelsäure zu höherer Elimination führt, scheint ein möglicher "Verbrauch" der Alkalität an der Reaktionsfläche nicht ursächlich zu sein.

Insbesondere vor dem Hintergrund, dass die P-Elimination am CSH-Granulat mit der Einsatzmenge desselben nur geringfügig ansteigt, es also „obere Gleichgewichtsgrenze“ gibt, die wahrscheinlich nur sehr bedingt durch das CSH-Granulat beeinflusst werden kann, lässt Variationen am CSH-Granulat selbst zum aktuellen Zeitpunkt als eher zweitrangig erscheinen.

Mit Blick auf die Kosten-Nutzen-Seite erscheint hier die Verwendung der preisgünstigen Standardqualitäten, gegebenenfalls in den bereits optimierten Absiebungen, am sinnvollsten.

Nichtsdestotrotz ist es möglich, spezielle CSH-Materialien herzustellen. Dabei ist es wichtig zu wissen, dass die Herstellung dieser Materialien durch Schwankungen in den Rohstoffen und dem Reaktionsablauf zu Schwankungsbreiten im Produkt führt. Diese Schwankungen betreffen sowohl die Phasenzusammensetzung als auch physikalische Parameter wie z.B. Porenverteilung, spezifische Oberfläche und Korngrößenverteilung. Alle auf diese Weise speziell hergestellten Materialien sind Sonderfertigungen außerhalb der normalen Produktionsabläufe, für die neben den Rohstoffkosten mit erheblichen Herstellkosten aufgrund des personellen und zeitlichen Aufwands zu rechnen ist.

Hier ist also im Einzelfall zu prüfen, ob die Herstellung eines speziellen Materials z.B. aus Forschungsgründen, z.B. um den Einfluss einer betrachteten Größe auf das Verfahren zu prüfen, erforderlich ist.

6.4.3.2. Ergebnisse im Halbtechnikmaßstab

Wie bereits beschrieben, wurde der Faulschlamm mit 37%iger Schwefelsäure unter Rühren auf pH = 2,5 angesäuert. Durch diese Art der Desintegration wurde die o-P-Konzentration von knapp 60 mg/L (Versuch A) auf 365 mg/L erhöht (Versuch B).

Die P-Elimination (Abbildung 48) startet mit dem sauren Filtrat bei 93 % und sinkt nahezu linear bis zu einem Reaktionsvolumen von 1 m³ auf knapp unter 40 %. Bei dem nicht angesäuerten Filtrat hingegen liegt die P-Elimination zu Beginn bei 80 % und nimmt auch nahezu linear, allerdings mit einem geringeren Gradienten, ab. Bis zu dem Abbuchkriterium von 30 % können 4 m³ Filtrat behandelt werden.

Abbildung 49 belegt, dass die pH-Werte der Zuläufe über die Versuchsdauer fast nahezu konstant sind. Bei Versuch A kann im Ablauf eine pH-Wert-Erhöhung um eine Einheit auf pH = 8,9 erreicht werden. Bei Versuch B mit dem angesäuerten Filtrat liegt das Maximum bei pH = 7.

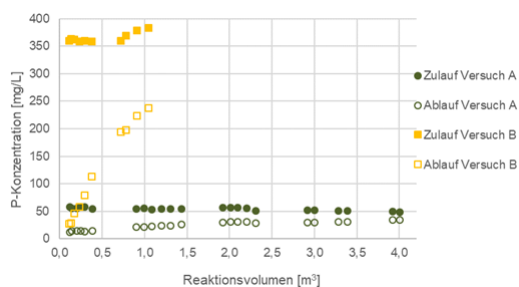


Abbildung 48: Verlauf der P-Elimination mit Standard- bzw. Säureansatz-Filtrat

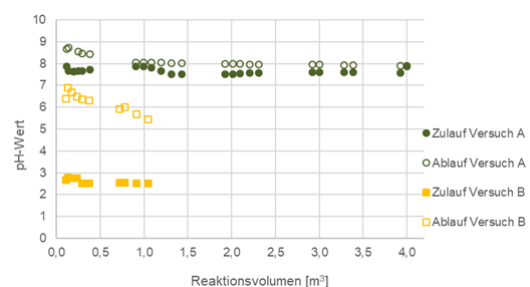


Abbildung 49: Verlauf des pH-Wertes mit Standard- bzw. Säureansatz-Filtrat

Die aus den beiden Ansätzen gewonnenen P-Recyclate wurden sowohl auf Düngemittelkonformität (Kapitel 6.1) als auch auf Pflanzenverfügbarkeit (Kapitel 6.2) untersucht.

6.5. Kristallisation von Phosphor mittels P-RoC im Pilotmaßstab

Aus den Ergebnissen der halbtechnischen Versuche geht hervor, dass das Substrat B die im Vergleich bessere Effizienz zur P-Elimination aufweist. Daher wurden jeweils zwei Versuche mit diesem Substrat mit zwei unterschiedlichen Kornbändern sowie zum Vergleich mit dem Standardmaterial A 0-1 geplant.

Aufgrund der allgemeinen Kenntnis, dass neue Anlagenkonfigurationen meist noch nicht vollkommen ausgereift sind, sodass es zu Beginn evtl. gehäuft zu Störungen kommen kann, wurden die ersten Pilotversuche (PV) nicht mit dem für die Versuche gesiebten Material B, sondern für erste hydraulische Tests mit dem SMA 0-1 gefahren.

6.5.1. Technische Ergebnisse

Der Verlauf der P-Elimination aus beiden Pilotversuchen mit SMA 0-1 wird in Abbildung 50 veranschaulicht. Der Start-Wert der P-Elimination liegt in beiden Versuchen bei etwas über 70 %. Im Fall des ersten durchgeführten Pilotversuches (PV I) fiel die P-Elimination binnen der ersten 3 m³ behandeltem Reaktionsvolumen auf 55 % ab, hielt sich weitere 7 m³ bei einer P-Elimination zwischen 50 % und 60 % und lief bis zum Versuchsende auf von 16 m³ auf 50 % P-Elimination weiter. Dieser Verlauf lässt sich durch die o-P-Konzentration im Zulauf (Abbildung 51) erklären, die im Versuchsverlauf von 45 mg/L auf 35 mg/L gefallen ist.

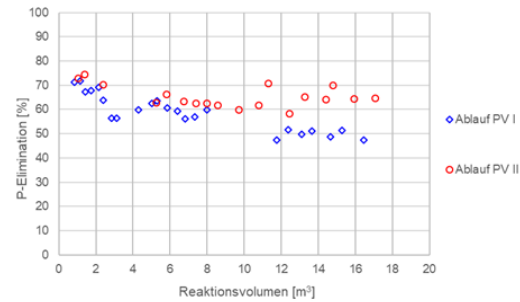


Abbildung 50: Vergleich der P-Elimination der Pilotversuche mit SMA

Der zweite Pilotversuch (PV II) verlief bis zum Versuchsende nahezu konstant auf 60 % P-Elimination. Die o-P-Zulaufkonzentration lag bei diesem Versuch im Verlauf der ersten 4 m³ bei 60 mg/L, im weiteren Verlauf jedoch fast konstant bei 50 mg/L. Aufgrund von Störungen im Versuchsbetrieb wurden beide Versuche nicht bis zu dem gesetzten Abbruchkriterium der P-Elimination von 30 % gefahren, sondern nach ca. 16 m³ Reaktionsvolumen abgebrochen.

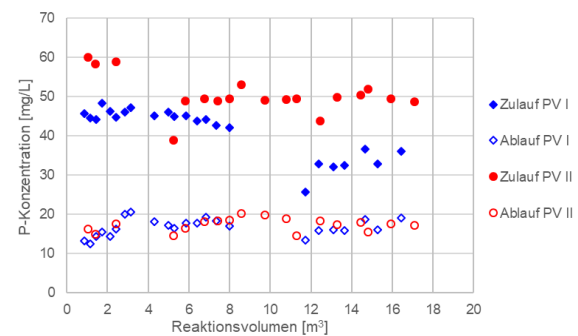


Abbildung 51: Vergleich der o-P-Konzentration der Pilotversuche mit SMA

Wie man dem Aufbau der Pilotanlage in Kapitel 4.3.3 entnehmen kann, wurde der Kristallisationsreaktor im Pilotmaßstab nicht analog dem Halbtechnikmaßstab gebaut. Aufgrund des eingebauten Innenrohres und des Propeller-Rührers wurden bei den Pilotversuchen andere Strömungsverhältnisse erzeugt wie mit dem Intermig-Rührer bei den halbtechnischen Versuchen. Der Aufbau führte dazu, dass das Substrat im Reaktor sehr homogen durchmischt und stark mechanisch beansprucht wurde. Infolgedessen wurden knapp 30 % zerkleinertes Substrat mit einem P-Gehalt von 6,6 % P₂O₅ aus dem Rührreaktor in die Sedimentationswanne ausgetragen. Das restliche Substrat, das im Kristallisationsreaktor verblieben ist, wurde in zwei Fraktionen „grob“ und „fein“ unterteilt und weist P₂O₅-Gehalte von 2,1 % in der Grobfraction und 4,5 % in der Feinfraction auf.

6.5.2. Investitions- und Betriebskosten auf Basis des Betriebs der Pilotanlage

Die Berechnung der Betriebskosten erfolgt zweigeteilt. Zum einen werden Kosten für den direkten Anlagenbetrieb wie CSH, Strom- und Personalkosten berücksichtigt, zum anderen weitere laufende Kosten wie Wartungs-, Verwaltungs- und Versicherungskosten. Kosten für den Erwerb eines Grundstückes entfallen für dieses Projekt, da die Anlage auf dem Gelände des Klärwerkes Bachgau steht.

Nachfolgende Tabelle 12 bietet eine Übersicht über die Annahmen bzgl. der genannten Betriebskostenparameter.

Tabelle 12: Übersicht der Betriebskostenparameter

Kostengruppe	Einheit	Kosten/Aufwand (netto)
CSH	€/t	500 - 800
Strom	€/MWh	175
Personal	€/h	35
Wartung/Instandhaltung Bau	%/a	0,5
Wartung/Instandhaltung Technik	%/a	2,0
Verwaltungskosten	%/a	1,0
Versicherungskosten	%/a	1,0
Grundstückskosten	€/m ²	0

Bei einer täglichen Betriebsdauer von 8 h und einem jährlichen Dauerbetrieb inklusive ca. 30 Tagen Wartung und Instandhaltungsunterbrechung kann eine jährliche Laufleistung von $335 \text{ d} \times 8 \text{ h} = 2.680 \text{ h/a}$ angenommen werden.

Der tägliche CSH-Verbrauch berechnet sich aus der anfallenden Zentratmenge, sowie der je m³ Zentrat benötigten Menge an CSH, welche wiederum mit dem P-Gehalt im Zentrat schwankt. Näherungsweise kann von 0,5 kg CSH/m³ Zentrat ausgegangen werden, so dass bei einem täglichen Zentratanfall von ca. 80 m³/d ein Bedarf an 40 kg CSH/d vorhanden ist. Dies entspricht einer jährlichen Dosierung von $(40 \text{ kg/d} \times 335 \text{ d/a}) = 13,4 \text{ t CSH/a}$.

Die Kosten für das CSH-Substrat werden für das SMA mit 500 €/t kalkuliert, so dass sich bei diesem Substrat jährliche Kosten von ca. 7.000 € ergeben. Das CSH-Substrat SMB wird aufgrund der nachträglichen technischen Siebung mit 800 €/t angesetzt und führt zu Kosten von 10.720 €/a.

Der Strombedarf beläuft sich auf ca. 1 kW, so dass sich ein jährlicher Verbrauch von 2.680 kWh ergibt. Mit Stromkosten von 175 €/MWh ergeben sich jährliche Kosten von 469 €/a.

Die Personalkosten werden mit 35 €/h und einer Einsatzdauer von 2 h/d auf 70 €/d kalkuliert, was zu jährlichen Kosten von 23.450 € führt.

Unter Berücksichtigung der Investitionskosten von ca. 425.000€ (300.000 € Anlage, 70.000 € Automatisierung, 55.000 € Sonstiges) ergeben sich folgende Betriebskosten (Tabelle 13).

Tabelle 13: Übersicht der jährlichen Betriebskosten

CSH	SMA	SMB
Kosten CSH	7.000 €	10.720 €
Strom	500 €	
Personal	23.500 €	
Wartung/Instandhaltung Bau	2.100 €	
Wartung/Instandhaltung Technik	8.500 €	
Verwaltungskosten	4.250 €	
Versicherungskosten	4.250 €	
Grundstückskosten	0	
Summe	50.100 €	53.820 €

Die jährlichen Betriebskosten summieren sich somit auf 50.100 € mit Substrat SMA und auf 53.820 € mit Substrat SMB.

7. Bewertung des generierten P-Recyclates

Die Verwertung des generierten P-Recyclates als Düngemittel muss in Deutschland seit gut 100 Jahren rechtlichen Vorgaben genügen. Diese rechtlichen Vorgaben waren ursprünglich zum Schutz des Verbrauchers vor Täuschung im Handelsverkehr geschaffen worden. Heute kann man die Ziele der aktuellen Rechtssetzung wie folgt zusammenfassen.

7.1. Abgleich der Recyclatqualität mit den Vorgaben der DüMV

Es gilt die Wirksamkeit der Stoffe für die Pflanzenernährung zu sichern und gleichzeitig die Unbedenklichkeit der Stoffe für die Menschen, die Tiere und den Naturhaushalt zu gewährleisten (Schneichel, 2019). Regelwerk ist hierbei die Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln, kurz: Düngemittelverordnung (DüMV). In der Fassung vom 2. Oktober 2019 findet sich zunächst in der Anlage 1 zu § 1 Nr. 11, § 3 Absatz 1, § 6 Absatz 3, § 8 Absätze 3 und 4 die Definition von Düngemitteltypen, die für die Recyclate mit dem jeweiligen Herstellungsverfahren in Abschnitt 1, 1.2. Vorgaben für Phosphatdünger mit 1.2.9 um Phosphatdünger aus [Bezeichnung nach Anlage 2, Tabelle 6.2] Calcium-Silicat-Hydrat ergänzt wurde. Damit sind Produkte aus dem P-RoC-Verfahren rechtlich gesichert zugelassen. Für diese Typenbezeichnung gelten folgende Vorgaben:

1. Ein Mindestgehalt von 10 % P_2O_5 +/- 0,8 %
2. Nährstoffform ist Gesamtphosphat
3. Weitere Erfordernisse bestehen in der Körnung des Materials mit 98% bei 0,63 mm und 90% bei 0,16 mm

In Anlage 2 (zu § 1 Nr. 11, § 3 Absatz 1 und 2, § 4 Absatz 1 und 2, § 6 Absatz 1, 2, 5, 6 und 7, § 8 Absatz 3 und 4, § 10) sind in Tabelle 1 Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für Nebenbestandteile von in Tabelle 1.1. nicht den Düngemitteltyp bestimmenden Nährstoffen wie Stickstoff, Kalium, Schwefel, Magnesium, Natrium und wasserlösliches Calcium wie folgt angegeben:

1. Stickstoff als N muss ab einem Gehalt von 1,5 % TM mit einer Toleranz von +/- 25 % und 1 %-Punkt
2. Kalium als K_2O muss ab einem Gehalt von 0,75 % TM mit einer Toleranz von +/- 25 % und 1 %-Punkt
3. Schwefel muss als S muss ab einem Gehalt von 0,3 % TM mit einer Toleranz von +/- 50 % und 1,5 %-Punkt
4. Magnesium muss als MgO muss ab einem Gehalt von 0,3 % TM mit einer Toleranz von +/- 50 % und 1,5 %-Punkt
5. Natrium muss als Na muss ab einem Gehalt von 0,2 % TM mit einer Toleranz von +/- 50 % und 1,5 %-Punkt
6. Wasserlösliches Calcium als Ca muss ab einem Gehalt von 5,7 % TM mit einer Toleranz von +/- 0,7%

angegeben werden.

Weiterhin ist in Anlage 2 unter Tabelle 1.3 die Kennzeichnung von weiteren Nebenbestandteilen bei Düngemitteln wie folgt geregelt:

1. Basisch wirksame Bestandteile als CaO müssen ab einem Gehalt von 5 % mit einer Toleranz von 50 % mit 2,5 %-Punkten

2. Organische Substanz muss ab einem Gehalt von 5 % mit einer Toleranz von 50 % mit 5 %-Punkten
3. Selen als Se muss ab einem Gehalt von 0,0005 % mit einer Toleranz von 25 %
4. Chlorid als Cl muss bei jedem Gehalt mit einer Toleranz von 0,2 %

angegeben werden.

Die Kennzeichnungspflicht bzw. der Grenzwert von Nebenbestandteilen die Schadstoffcharakter aufweisen ist in Tabelle 1.4 aufgezeigt:

1. Arsen (As) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 20 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 40 mg/g TM
2. Blei (Pb) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 100 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 150 mg/g TM
3. Cadmium (Cd) für Düngemittel ab 5 % P₂O₅ unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 20 mg/kg P₂O₅. Der Grenzwert liegt bei 500 mg/g P₂O₅
4. Chrom (ges) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 300 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Ein Grenzwert existiert nicht
5. Chrom(VI) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 1,2 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 2 mg/g TM
6. Nickel (Ni) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 40 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 80 mg/g TM
7. Quecksilber (Hg) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 0,5 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 1 mg/g TM
8. Thallium (Th) unterliegt einer Kennzeichnungspflicht ab 0,5 mg/kg TM mit einer Toleranz von 50 %. Der Grenzwert liegt bei 1 mg/g TM
9. Perfluorierte Tenside (PFT) unterliegen einer Kennzeichnungspflicht ab 0,05 mg/kg TM. Der Grenzwert liegt bei 0,1 mg/g TM
10. Die Summe der Dioxine und dl-polychlorierten Biphenyle (PCB) den Grenzwert von 30 ng/kg TM nicht überschreiten

Im Folgenden erfolgt zunächst ein Abgleich der Materialkörnung mit den Anforderungen lt. DüMV und mit einem Anteil von 99,8 % einer Körnung von 1 mm und 43,3 % bei einer Körnung von 0,5 mm für P-RoC A, dem Material aus der normalen Behandlung von Schlammwasser. P-RoC B, das Material aus der sauren Schlammdeintegration mit einem Anteil von 92,8 % der Körnung 1 mm und 32,7 % der Körnung 0,5 mm, liegt hinsichtlich der Körnung noch unter der des im normalen P-RoC-Betrieb generierten Produktes P-RoC A. Die Angaben zeigen, dass die nach DüMV geforderte Körnung des Materials nicht gegeben ist und das Material vor Anwendung aufgemahlen werden muss. Dies bedeutet einen weiteren Bearbeitungsschritt, der jedoch erfahrungsgemäß mit einer noch besseren Pflanzenverfügbarkeit einhergehen wird.

Die P₂O₅-Gehalte der generierten Produkte P-RoC A bzw. P-RoC B liegen mit 4,45 % bzw. 7,76 % unter dem lt. DüMV geforderten Gesamtposphatgehaltes. Gründe hierfür wurden ausführlich behandelt und werden im Folgenden nur kurz aufgeführt: Das Kristallisationsmaterial ist durchaus verbesserungsfähig. Der Anteil an Phosphat könnte sich durch Reduktion oder des herkömmlichen Polymers oder Nutzung eines anderen Flockungshilfsmittels, welches zur Schlammentwässerung eingesetzt wird, erhöhen lassen. Evtl. führte auch ein unzureichender Faulraumbetrieb mit einem erhöhten Anteil an organischen Säuren zur Hemmung der Phosphatmineralisation.

Die Kennzeichnung der nicht den Düngemitteltyp bestimmenden Nährstoffe wird anhand einer Tabelle den Gehalten der generierten Produkte gegenübergestellt (Tabelle). Aus der Zusammenstellung der Daten wird deutlich, dass für die P-RoC-Produkte eine Kennzeichnungspflicht

für Magnesium als MgO, elementarten Schwefel als S und Silicat als SiO₂ besteht. Die Gehalte an Kalium, Gesamt-N sowie Natrium fallen aufgrund zu geringer Mengen nicht unter die Kennzeichnungspflicht. Grenzwerte sind in dieser Kategorie der nicht den Düngemitteltyp bestimmenden Nährstoffe für Phosphatdünger nicht aufgeführt.

Tabelle 14: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für nicht den Düngemitteltyp bestimmenden Nährstoffe und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B

nicht den Düngemitteltyp bestimmender Nährstoff	Kennzeichnungspflicht ab einem Gehalt von ... %	Gehalt P-RoC A [%]	Gehalt P-RoC B [%]
K ₂ O	0,75	0,13	0,14
MgO	0,3	0,69	0,32
S	0,3	0,31	1,12
Gesamt-N	1,5	0,24	0,47
Na	0,2	0,02	0,03
Silicat	jedem Gehalt	65	61

In Tabelle sind laut DüMV weitere Nebenbestandteile in P-Düngern mit einer Kennzeichnungspflicht aufgeführt und die entsprechenden Gehalte der P-RoC-Produkte gegenübergestellt. Da das Kristallisationsmaterial aus Calcium-Silicat-Hydrat besteht, ist es wenig verwunderlich, dass die Produkte CaO-Gehalte von 15 bis 20 % aufweisen. Damit sind basisch wirkende Bestandteile als CaO kennzeichnungspflichtig. Die Kristallisation der Mineralphasen erfolgt aus Schlammwasser bzw. Schlamm kommunaler Kläranlagen. Daher sind Gehalte organischer Substanz bis zu ca. 10 % zu erwarten. Somit gilt auch für organische Substanz eine Kennzeichnungspflicht. Der Selengehalt beider Proben lag unter der Bestimmungsgrenze. Die Angabe des Chloridgehaltes ist optional. Unter dem Gehalt von 2 % darf das Material die Bezeichnung „chloridarm“ tragen, was im Falle beider P-RoC-Proben gilt.

Tabelle 15: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für weitere Nebenbestandteile in P-Düngern und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B

weitere Nebenbestandteile in P-Dünger	Kennzeichnungspflicht ab einem Gehalt von ...	Gehalt P-RoC A	Gehalt P-RoC B
basisch wirkende Bestandteile als CaO	5 %	20,5 %	15,5 %
organische Substanz	5 %	8,48 %	7,53 %
Selen	0,0005 %	n.n.	n.n.
Chlorid (Cl) als KCl	fakultativ	0,1 %	0,1 %

Schlussendlich ist den Schadstoffgehalten Rechnung zu tragen, die in Tabelle 16 aufgeführt sind mit Kennzeichnungspflicht bzw. Grenzwert. Erfreulicherweise liegt sogar beim Produkt aus der sauren Schlammdesintegration jeglicher Schadstoffgehalt weit unter einer Kennzeichnungspflicht bzw. einem Grenzwert.

Tabelle 16: Auflistung der Kennzeichnungspflicht für Schadstoffe in P-Düngern und Darstellung dieser Gehalte in den generierten Produkte P-RoC A und B

Schadstoff	Kennzeichnungspflicht ab einem Gehalt von ...	Gehalt P-RoC A	Gehalt P-RoC B
Arsen (As)	20 mg/kg	0,82 mg/kg	1,06 mg/kg
Blei (Pb)	100 mg/kg	3,72 mg/kg	4,35 mg/kg
Cadmium (Cd)	20 mg/kg P ₂ O ₅	2,02 mg/kg P ₂ O ₅	2,92 mg/kg P ₂ O ₅
Chrom gesamt (Cr)	300 mg/kg	14,3 mg/kg	38 mg/kg
Chrom(VI)	1,2 mg/kg	< 1 mg/kg	< 1 mg/kg
Nickel (Ni)	40 mg/kg	14,4 mg/kg	24,9 mg/kg
Quecksilber (Hg)	0,5 mg/kg	< 0,002 mg/kg	0,007 mg/kg
Thallium (Tl)	0,5 mg/kg	< 0,1 mg/kg	< 0,1 mg/kg
PFT	0,05 mg/kg (Grenzwert 0,1 mg/kg)	n.n.	n.n.
Summe Dioxin und dl-PCB	< 30 ng/kg	2,71 ng/kg	5,81 ng/kg

Wichtig im Falle einer Zulassung als Düngemittel ist auch der Gehalt organischer Schadstoffe. Hier gilt ein Grenzwert für PFT von 0,05 mg//kg und die Summe von Dioxin und dl-PCB darf den Gehalt von 30 ng/kg nicht übersteigen.

7.2. Gefäßversuche zur Phosphatdüngung

Um die Düngewirkung der Produkte A (aus dem herkömmlichen P-RoC-Verfahren) und B (aus dem P-RoC-Verfahren nach Säuredesintegration des Faulschlammes) zu untersuchen, wurde von der HGoTech GmbH Gefäßversuche durchgeführt und mit marktüblichen P-Düngern – hier: weicherdiges Rohphosphat, welches im Biolandbau eingesetzt wird und Tripelsuperphosphat (TSP) verglichen.

Dafür wurden zweifaktoriellere Gefäßversuche mit Weidelgras, Luzerne und Raps mit Kombination folgender Faktoren (Phosphatdünger und Pflanzenart) durchgeführt. Für den Vergleich des Phosphatdüngertyps wurden neben den Testprodukten A und B die Referenz 1 (Nullkontrolle), Referenz 2 (weicherdiges Rohphosphat) und Referenz 3 (TSP) eingesetzt. Als Pflanzenarten wurden mit Pflanzenart 1 Weidelgras, mit Pflanzenart 2 Luzerne und mit Pflanzenart 3 Raps eingesetzt. Aus dieser Versuchsanordnung ergaben sich 5 (P-Produkt) x 3 (Pflanzenart) = 15 Varianten. Der Versuch wurde mit 4 Wiederholungen angelegt. Daraus ergab sich eine Anzahl von 60 Gefäßversuchen.

Im Folgenden werden Kernaussagen aus dem Untersuchungsbericht zusammengefasst und wiedergegeben.

Versuchsanlage und Versuchsdurchführung werden wie folgt beschrieben: Als Boden wurde ein synthetischer Boden der P-Versorgungsklasse A gewählt, also ein Boden der hinsichtlich des P-Gehaltes unterversorgt ist. Die Aufwandmenge der Testprodukte wurde mit 40 mg P/kg Substrat angegeben, was 120 kg P/ha entspricht. Vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende wurden Bodenproben entnommen und auf P analysiert. Es wurden die Biomasseentwicklung des Aufwuchses, der P-Gehalt im Aufwuchs und damit der gesamte P-Entzug bestimmt. Jeweils vor den Erntezeitpunkten fand eine Fotodokumentation statt. Aus den gemessenen Werten des CAL-Löslichen P im Substrat und den P-Entzügen des Aufwuchses wurde eine P-Bilanzierung vorgenommen. Die durchschnittliche Tagestemperatur betrug 27 °C und 15 °C in der Nacht.

Die Untersuchungsergebnisse werden im Folgenden beschrieben: In Abbildung 52 werden die Frischmassen des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses am Beispiel von Weidelgras nach P-Düngung dargestellt. Die Nullkontrolle, welche ohne Düngung erfolgte und das Rohphosphat weisen in der Summe einen Aufwuchs von ca. 150 g auf. Mit dem generierten Testprodukt A (ohne Ansäuerung, herkömmliches Filtrat) konnte eine Zunahme von 580 g und mit dem Testprodukt B (angesäuertes Filtrat) von ca. 530 g verzeichnet werden. Bei TSP lag der Aufwuchs bei knapp 490 g.

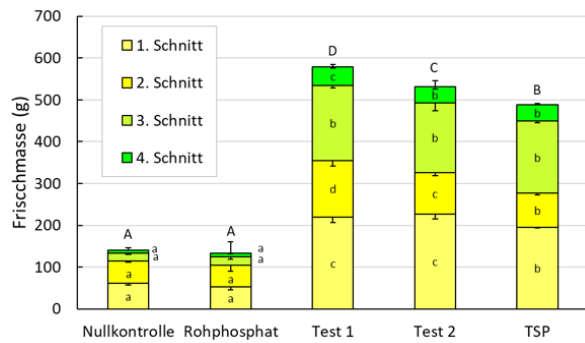


Abbildung 52: Frischmasse des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses

Ein ähnliches Bild zeigt sich in der Trockenmasse-Produktion (Abbildung 53). Der Gesamtertrag lag bei beiden Testprodukten signifikant über dem von TSP. Betrachtet man die P-Gehalte (Abbildung 54) lässt sich dieser Vorsprung nicht allein durch die P-Verfügbarkeit erklären, da die P-Konzentration mit TSP zumindest im 1. Schnitt zumeist höher liegt als die der Testprodukte. Die Menge an verabreichtem P im TSP ist höher als für eine TM-Bildung erforderlich wäre. Hervorzuheben ist dabei, dass beide Testprodukte für den 4. Schnitt einen signifikant höheren TM-Ertrag als die TSP-Düngung ergaben.

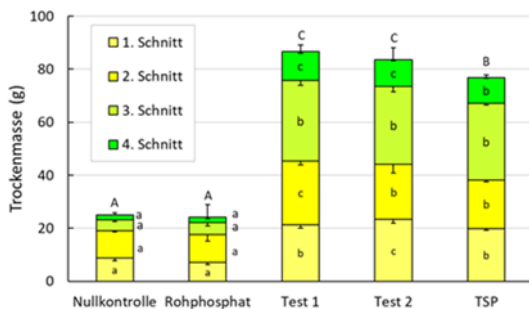


Abbildung 53: Trockenmasse des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses

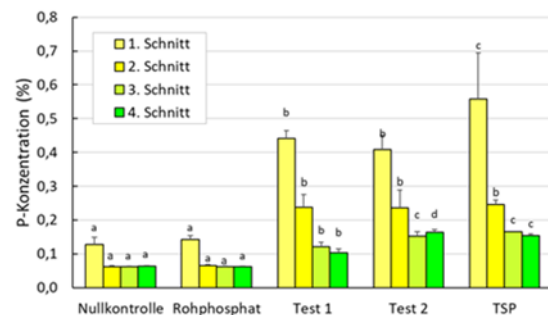


Abbildung 54: P-Gehalte des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses

Die P-Bilanz wird wie folgt zusammengefasst: In Abbildung 55 werden die vor und nach dem Experiment gemessenen Mengen an CAL-löslichem P und die P-Entzüge pro Gefäß dargestellt, wobei die CAL-Methode für die Bestimmung der P-Verfügbarkeit im Boden eingesetzt wird. Die Summe aus CAL-löslichem P und dem P-Entzug der Pflanzen entspricht recht gut der Menge des vor dem Versuch vorhandenen CAL-löslichen P. Daraus kann gefolgert werden, dass bei den Testprodukten ebenso wie bei

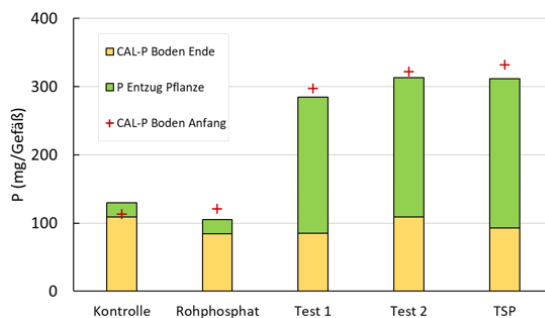


Abbildung 55: Menge an CAL-löslichem P vor und nach dem Experiment sowie kumulierter P-Entzug durch den Aufwuchs

TSP sich während des Versuchs die Mengen des pflanzenverfügbaren P netto nicht wesentlich verändert haben.

Aus den Werten bei der Kontrolle ohne P-Düngung und bei Rohphosphat ist andererseits zu schließen, dass die Pflanzen einen hohen Anteil des CAL-löslichen P tatsächlich gar nicht nutzen konnten. Bei der Kontrolle waren die Mengen des CAL-löslichen P vor und nach dem Versuch annähernd gleich, woraus gefolgert werden kann, dass im verwendeten Substrat auch bei P-Düngung der aus dem Substrat resultierende P-Anteil nicht pflanzenverfügbar ist. In Abbildung 56 wird die Fotodokumentation des 1. Schnittes aufgezeigt.

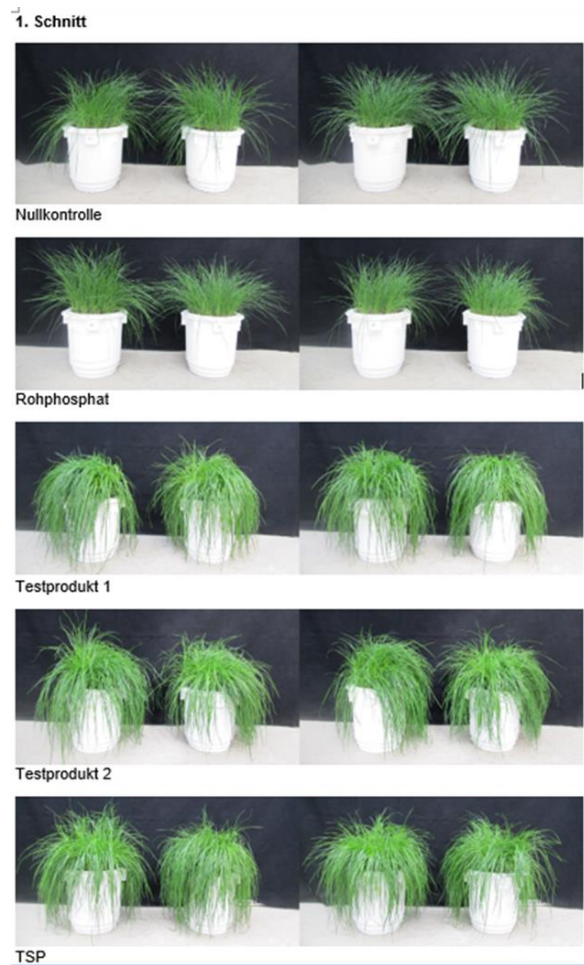


Abbildung 56: Fotodokumentation des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses

9. Ausblick

Im Projektverlauf konnte die Funktionsfähigkeit des P-RoC-Verfahrens bestätigt werden: Schlammwasser lässt sich sowohl mit als auch ohne vorherige Schlammdesintegration an P entfrachten. Somit kann das Verfahren je nach Fragestellung bzw. Ziel vergleichsweise einfach in die bestehende Klärtechnik integriert werden: Bei dem aktuell bestehenden Wunsch des Klärwerkes Bachgau kann das bei der Entwässerung des Faulschlammes entstehende Schlammwasser P-entfrachtet werden. Sollte zu einem späteren Zeitpunkt eine weitere Rückgewinnung von Phosphor im Zusammenhang mit der gesetzlichen Anforderung, die aus der AbfKlärV zu entnehmen ist, Ziel der Gemeinde Markt Großostheim werden, kann die bestehende Technologie um eine Schlammdesintegration erweitert werden, um die Zielvorgaben, z. B das Unterschreiten einer P-Fracht im Klärschlamm, zu erreichen. Die Kläranlage Bachgau wird die Entscheidung zu einer großtechnischen Umsetzung nach Vorliegen und Auswertung weiterer Untersuchungen treffen. Diese Untersuchungen sollen in 2022 abgeschlossen werden.

10. Öffentlichkeitsarbeit

Auf der 8. DBU Sommerakademie „Das richtige Maß – Zukunftsstrategien für Phosphor und Stickstoff“ vom 4. bis 6. Juni 2018 im Kloster Drübeck hat das Projektteam, vertreten durch KIT-CMM, das Projekt unter dem Titel „Umweltfreundliche Phosphorrückgewinnung auf Basis des P-RoC-Verfahrens“ vorgestellt.

TBF und Partner (Projektpartner) hat den Projektfortschritt auf der hauseigenen 10. CMM-Tagung von 8. bis 10. Oktober 2019 in Ettlingen bei Karlsruhe unter dem Titel „Was macht P-RoC® mit Bachgau?“ vorgestellt.

Erfahrungen aus den Umsetzungen auf der Kläranlage Bachgau sind in u.a. in Beiträge zur Deutschen Phosphor Plattform eingeflossen. Das Projekt stand zudem Pate für das Projektblatt P-RoC-Verfahren der Deutschen Phosphor Plattform.