



Abschlussbericht

Phosphor-Rückgewinnung auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd



Gefördert durch:

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Bezirksregierung
Düsseldorf



AZ: 54.07.08-9-19034/2018

Projektbeteiligte

Auftraggeber	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf (SEBD) Klärwerk Düsseldorf-Süd Auf dem Draap 15 40221 Düsseldorf	Dr. Beatrice Kleiner Thomas Bendt
Auftragnehmer	Mobile Schlammentwässerungs GmbH (MSE) Auf der Hub 35-39 76307 Karlsbad-Ittersbach	Martin Bouché Dr. Rudolf Turek
Förderung	Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MULNV) Schwannstr. 3, 40476 Düsseldorf Bezirksregierung Düsseldorf Cecilienallee 2 40474 Düsseldorf	
Fachliche Begleitung	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstr. 10 45659 Recklinghausen	

Projektbearbeitung

Auftraggeber	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf (SEBD)	Dr. Beatrice Kleiner Thomas Bendt
Auftragnehmer	Mobile Schlammentwässerungs GmbH (MSE)	Martin Bouché

Inhaltsverzeichnis

Abstract	13
1 Einführung	14
2 Grundlagen	15
2.1 <i>Motivation und Hintergrund der P-Rückgewinnungsversuche in Düsseldorf</i>	15
2.2 <i>Technische Beschreibung Kläranlage Düsseldorf</i>	16
2.3 <i>Charakterisierung des Faulschlammes in Düsseldorf</i>	17
2.4 <i>Technische Beschreibung der mobilen P-Rückgewinnungsanlage und Darstellung der theoretischen Grundlagen</i>	19
2.4.1 <i>Prozessschema und Anbindung an die Kläranlage</i>	19
2.4.2 <i>Ansäuerung / Rücklösung</i>	21
2.4.3 <i>Entwässerung</i>	21
2.4.4 <i>Komplexierung</i>	23
2.4.5 <i>Struvit Kristallisation</i>	24
2.5 <i>Einsatz Betriebsmittel</i>	26
3 Einfahrbetrieb	27
3.1 <i>Aufbau und Inbetriebnahme</i>	27
3.2 <i>Rücklöseversuche</i>	27
3.3 <i>Entwässerung Faulschlamm</i>	29
3.4 <i>Ermittlung der Komplexierungsrate und Fällungsrate</i>	30
3.5 <i>Entwässerung Struvit</i>	31
3.6 <i>Rücklösung mit Ultraschall</i>	32
4 Messkampagnen	34
4.1 <i>Beschreibung der Vorgehensweise in den Messkampagnen</i>	34
4.2 <i>Rücklösung / Ansäuerung</i>	37
4.3 <i>Entwässerung Faulschlamm</i>	38
4.3.1 <i>P-Gehalt im Filterkuchen</i>	38
4.3.2 <i>Trockenrückstand im Filterkuchen</i>	39
4.3.3 <i>Entwässerungsgrad / Erzeugung Filtrat</i>	41
4.3.4 <i>Qualität des Filtrats</i>	41
4.3.5 <i>Polymerverbrauch</i>	42
4.3.6 <i>Zusatzaufwand bei Entsorgung des Trockengutes aufgrund Nutzung von Holzspänen während Entwässerung</i>	43

4.4	<i>Ultrafiltration / Komplexierungsrate / Fällungsrate</i>	44
4.4.1	Ultrafiltration	44
4.4.2	Komplexierungsrate von Eisen und Calcium	45
4.4.3	Kristallisationsgrad von Phosphor als Struvit	46
4.5	<i>Entwässerung von Struvit</i>	48
4.6	<i>Nährstoff- und Metallfrachtbilanzen</i>	49
4.6.1	Frachtenbilanz Phosphor	51
4.6.2	Frachtenbilanz Stickstoff	54
4.6.3	Frachtenbilanz Magnesium	55
4.6.4	Frachtenbilanz Schwefel	55
4.6.5	Frachtenbilanz Natrium	57
4.6.6	Frachtenbilanz Kalium	58
4.6.7	Frachtenbilanz Schwermetalle	59
4.7	<i>Flockenstabilität durch Natriumzugabe</i>	61
4.8	<i>Einfluss der Säurekapazität auf Belebung</i>	62
4.9	<i>Aufsalzung KA-Ablauf</i>	62
4.9.1	Aufsalzung durch Sulfat	62
4.9.2	Aufsalzung durch Natriumionen	63
4.10	<i>Aerobe und anaerobe Abbaubarkeit der Prozesswässer mit Einfluss des Schwefels auf Faulgasbehandlung</i>	63
4.10.1	Aerober biologischer Abbau	63
4.10.2	Anaerobes biologisches Eliminationsverhalten	64
5	Betriebsmittel- / Energieverbrauch	65
5.1	<i>Betriebsmittelverbrauch</i>	65
5.2	<i>Energieverbrauch</i>	66
6	Filterkuchen-Zusammensetzung	68
7	Zentrifugen – Entwässerung	70
7.1	<i>Zentrifugen-Entwässerung Faulschlamm</i>	70
7.1.1	Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,0	71
7.1.2	Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,5	71
7.1.3	Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,2	72
7.1.4	Struvitentwässerung mittels Zentrifuge (ohne Ultrafiltration)	73
8	Struvit-Qualität	75
9	Entwässerung mit Trockengut	79

10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	80
10.1 Betriebsmittelkosten	80
10.2 Vollkostenbetrachtung	81
11 Diskussion	84
11.1 Faulschlamm-Rücklösung	84
11.2 Faulschlamm-Entwässerung.....	84
11.3 Ultrafiltration	86
11.4 Komplexierung der Begleitmetalle / Kristallisation von Struvit	86
11.5 Struvit-Entwässerung	87
11.6 Struvit-Qualität	87
11.7 Frachtenbilanzen der Nährstoffe und Metalle	88
11.8 Filterkuchen-Zusammensetzung	89
11.9 Flockenstabilität	89
11.10 Einfluss der Säurekapazität auf die Belebung.....	90
11.11 Aufsalzung im Klärwerksablauf.....	91
11.12 Der Einfluss von Schwefel und Natriumionen auf den aeroben und anaeroben biologischen Abbau.....	92
11.12.1 Der aerobe biologische Abbau	92
11.12.2 Der anaerobe biologische Abbau.....	92
11.13 Wirtschaftlichkeitsberechnung	93
12 Zusammenfassung.....	95
13 Literaturverzeichnis	98
14 Appendix	100
14.1 Methoden Labor	101
14.1.1 Methoden Parametermessung.....	101
14.1.2 Anaerober Abbau	102
14.2 Frachtenbilanzen Daten und Grafiken.....	103
14.2.1 Basisdaten	103
14.2.2 Dichte Betriebsmittel.....	103
14.2.3 Phosphor.....	104
14.2.4 Stickstoff	105
14.2.5 Schwefel	106
14.2.6 Natrium	107
14.2.7 Magnesium.....	108

14.2.8	Kalium	109
14.2.9	Eisen.....	110
14.2.10	Aluminium.....	112
14.2.11	Cadmium	114
14.2.12	Mangan	115
14.2.13	Quecksilber.....	117
14.2.14	Nickel.....	118
14.2.15	Zink	120
14.2.16	Kupfer.....	122
14.2.17	Blei	124
14.2.18	Chrom.....	126
14.3	<i>Herleitung Berechnungs-Formeln</i>	<i>128</i>
14.3.1	P-Gehalt Faulschlamm bezogen auf Trockenrückstand.....	128
14.3.2	Berechnung Trockenrückstand Filterkuchen	128
14.3.3	Berechnung P-Gehalt Filterkuchen	129
14.3.4	Polymerverbrauch	129
14.3.5	Komplexierungsgrad.....	129
14.3.6	Kristallisation-Wirkungsgrad.....	130
14.3.7	Abtrennung Struvit-Kristalle	131

Index

AFS	abfiltrierbare Stoffe
AS	Ansäuerung
BioP	Biologische Phosphorelimination
c	Konzentration
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EKS	Entwässerter Klärschlamm
eta η	Wirkungsgrad- / Entwässerungsgrad
FHM	Flockungshilfsmittel
FK	Filterkuchen
FS	Faulschlamm
ges	Gesamt
GV	Glühverlust
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HS	Holzspäne
ISWA	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft, Uni Stuttgart
KFP	Kammerfilterpresse
KWN	Klärwerk Düsseldorf Nord
KWS	Klärwerk Düsseldorf Süd
m	Masse
M	Molmasse
MgO	Magnesiumoxid
MK	Messkampagne
MSE	Mobile Schlammentwässerungs GmbH
n	Molmenge
NaOH	Natronlauge
Neutra	Zustand nach Neutralisation
Permeat	Zustand vor Neutralisation
Poly	Polymer
SEBD	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf
TKN	Total Kjeldahl Stickstoff
TM	Trockenmasse
TOC	Total amount of organic carbon
TR	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
UF	Ultrafiltration
wt-%	Gewichtsprozent
Zitro	Zitronensäure

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Phosphorgehalte im Klärschlamm der letzten sechs Jahre aus Routineuntersuchungen	15
Abbildung 2-2: Fließschema des Klärwerks Düsseldorf-Süd.....	17
Abbildung 2-3: MSE - Mobile Phosphorrückgewinnungsanlage	19
Abbildung 2-4: Einbindung MSE P-Anlage in Kläranlage.....	20
Abbildung 2-5: Verfahrensschema MSE P-Rückgewinnungsanlage	20
Abbildung 2-6: Mulde mit integriertem Rührwerk zur Einmischung von Filtrationshilfsmittel, Austragsband KFP, Filterkuchen in Mulde	22
Abbildung 2-7: Struvit- Kristalle unter dem Mikroskop	25
Abbildung 3-1: Aufbau P-Anlage auf Klärwerk D- Süd , Aufstellungsplan	27
Abbildung 3-2: Rücklöserate in Abhängigkeit von der pH-Wert Ansäuerung	28
Abbildung 3-3: Trockenrückstand im Filterkuchen, P-Gehalt des Filterkuchen bezogen auf den Trockenrückstand (Einfahrbetrieb)	29
Abbildung 3-4: Komplexierungsrate Eisen und Calcium (Einfahrbetrieb)	30
Abbildung 3-5: Kristallisationsraten von Phosphor in Form von Struvit im Einfahrbetrieb in Abhängigkeit der Zitronensäure-Dosierung ($L_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$).....	31
Abbildung 3-6: Entwässertes Struvit in der Kammerfilterpresse, Struvit-Kristalle unter dem Mikroskop	32
Abbildung 3-7: Vorrichtung zur Desintegration von Faulschlamm mit Ultraschall.....	33
Abbildung 4-1: P-Rücklöserate aus dem Faulschlamm in Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes Ansäuerung (MK 1-7)	38
Abbildung 4-2: P-Gehalt Filterkuchen (Holzspäne herausgerechnet).....	39
Abbildung 4-3: P-abgereicherter Filterkuchen	39
Abbildung 4-4: Trockenrückstand der Filterkuchen aus der Kammerfilterpresse (Messung mit Holzspänen und korrigiert ohne Holzspäne, MK1-7).....	40
Abbildung 4-5: Entwässerungsgrad (MK 1-7).....	41
Abbildung 4-6: Filtrat nach der Faulschlamm-entwässerung.....	42
Abbildung 4-7: Polymerverbrauch je Tonne Trockenrückstand im Faulschlamm (MK1-7)	43
Abbildung 4-8: Aufreinigung von Filtrat zu Permeat durch Ultrafiltration, der Rückstand ist das Retentat.....	45
Abbildung 4-9: Komplexierungsrate Eisen und Calcium (MK 1 - 7).....	46
Abbildung 4-10: Kristallisationsgrad Phosphor in Form von Struvit (MK 1-7).....	47
Abbildung 4-11. Ausgefälltes Struvit in Imhoff-Trichter	48
Abbildung 4-12: Struvit (feucht und dunkel, links) gegenüber Struvit (trocken und grau, rechts); abgetrenntes Struvit aus Düsseldorf.....	48
Abbildung 4-13: Probennahmestellen Messkampagnen.....	50
Abbildung 4-14: Bilanzraum P-Anlage für Phosphor-Frachtenbilanz.....	51
Abbildung 4-15: Frachtenbilanz P bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	52
Abbildung 4-16: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Phosphorströme der P-Anlage (Messkampagne 6).....	53
Abbildung 4-17: Frachtenbilanz für Magnesium bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7).....	55
Abbildung 4-18: Frachtenbilanz von Schwefel bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7).....	56
Abbildung 4-19: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Schwefelströme der P-Anlage (Messkampagne 3).....	57
Abbildung 4-20: Frachtenbilanz Na bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	57

Abbildung 4-21: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Natriumströme der P-Anlage (Messkampagne 5).....	58
Abbildung 4-22: Frachtenbilanz von Kalium bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7).....	59
Abbildung 4-23: Stabile Flocke KWS gegen lockere Flocke KWN (mit „Miniflocken“).....	62
Abbildung 4-24: Faulgasentwicklung eines Faulschlammes aufgestockt mit 0,30 g/L Schwefel und 0,43 g/L Natrium.....	64
Abbildung 5-1: Anteiliger Stromverbrauch der Prozesseinheiten in % (Ø MK 5+7).....	67
Abbildung 6-1: Filterkuchen Messkampagne.....	68
Abbildung 7-1: Mobile Versuchs-Zentrifuge – Fa. Hiller.....	70
Abbildung 7-2: Filterkuchen + Filtrat Zentrifugen Entwässerung, pH-Wert Ansäuerung = 3,5.....	72
Abbildung 7-3: Filterkuchen + Filtrat Zentrifugen Entwässerung, pH-Wert Ansäuerung = 3,2.....	72
Abbildung 7-4: Struvit aus Filtrat (ohne UF) in Imhoff-Trichter, Filtertuch verblockt durch Struvit aus dem Filtrat (ohne UF).....	73
Abbildung 7-5: Struvit (aus Filtrat) entwässert mit Zentrifuge ; Struvit aus Filtrat (ohne UF) entwässert mit Zentrifuge: feucht, dunkel vs. getrocknet, grau.....	74
Abbildung 8-1: Struvit-Zusammensetzung: Gegenüberstellung theoretischer und gemessener Zusammensetzungen aus den MK 1-7 , Struvit (ohne Ultrafiltration, aus Filtrat)	75
Abbildung 8-2: Anteile von Fe und Ca in Rezyklat: MK 1 - 7 , Struvit (ohne Ultrafiltration, aus Filtrat)	76
Abbildung 8-3: Granuliertes Struvit – Düngeprodukt (links) ; Granulat aus Struvit Düsseldorf (rechts)	78
Abbildung 9-1: Filterkuchen von der Laborentwässerung mit Trockengut als Strukturmittel und das dabei entstandene feststofffreie Filtrat.....	79
Abbildung 10-1: Zusammensetzung der Gesamtkosten einer stationären P-Rückgewinnungsanlage (Variante 1, Zitronensäure-Dosierung = 20 L/m ³ _{Filtrat} inkl. Einsatz von Holzspänen).....	83
Abbildung 10-2: Zusammensetzung der Gesamtkosten einer stationären P-Rückgewinnungsanlage ((Variante 3, Zitronensäure-Dosierung = 15 L/m ³ _{Filtrat} ohne Einsatz von Holzspänen)	83
Abbildung 14-1: Daten der ELWAS Plattform für Sulfat in mg/L an der Messstelle 000309 Düsseldorf-Flehe zwischen 2012 und 2018.....	100
Abbildung 14-2: Daten der ELWAS Plattform für Natrium in mg/L an der Messstelle 000309 Düsseldorf-Flehe zwischen 2012 und 2018.....	100
Abbildung 14-3: Frachtenbilanz Eisen bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	110
Abbildung 14-4: Frachtenbilanz Aluminium bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)	112
Abbildung 14-5: Frachtenbilanz Mn bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)	115
Abbildung 14-6: Frachtenbilanz Nickel bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	118
Abbildung 14-7: Frachtenbilanz Zink bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	120
Abbildung 14-8: Frachtenbilanz Kupfer bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	122
Abbildung 14-9: Frachtenbilanz Blei bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)	124
Abbildung 14-10: Frachtenbilanz Chrom bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7).....	126
Abbildung 14-11: Bilanzraum kleine Kammerfilterpresse, Abtrennung Struvit.....	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Verschiedene variierte Parameter der fünf bereits untersuchten Kläranlagen, wie Anteil Kommunal/Industriell, Einsatz Fällungsmittel sowie TS Faulschlamm und P-Gehalt	16
Tabelle 2-2: Basiskennwerte des Faulschlamm KWS aus dem Jahr 2018	18
Tabelle 2-3: Eingesetzte Betriebsmittel während Versuchsreihe auf Klärwerk Düsseldorf-Süd	26
Tabelle 3-1: Ergebnisse der Ultraschallbehandlung von Faulschlamm	33
Tabelle 4-1: Versuchseinstellungen und Ergebnisse von Messkampagnen 1-7 - Betriebsmitteleinsatz, Faulschlamm und Ansäuerung	35
Tabelle 4-2: Versuchseinstellungen und Ergebnisse Messkampagnen 1 bis 7 - Entwässerung	36
Tabelle 4-3: Versuchseinstellungen und Ergebnisse von Messkampagnen 1 bis 7 - Komplexierung, Kristallisation und Struvit	37
Tabelle 4-4: Qualität der Filtrate aus den Messkampagnen 1-7	42
Tabelle 4-5: Zunahme der zu entsorgenden Masse Filterkuchen bzw. Trockengut infolge des Einsatzes von Holzspänen bei der Schlamm-Entwässerung für das Klärwerk Düsseldorf-Süd	44
Tabelle 4-6: Bestimmung des Abtrennungsgrades für Struvit mit kleiner Kammerfilterpresse (gemäß Formel 2-12)	49
Tabelle 4-7: Frachten-Ermittlung einzelner Komponente an jeweiligem Probenahmepunkt	50
Tabelle 4-8: Verhältnis der Phosphorrückbelastung zwischen der P-Anlage und der konventionellen Entwässerung (bei $P_{ges} = 1,186 \text{ mg/L}$)	53
Tabelle 4-9: Konzentrationen der Tagesfrachten von Sulfat und Natrium gemessen im Jahr 2018 und Hochrechnungen durch P-Rück Versuche	63
Tabelle 5-1: Betriebsmittelverbräuche Messkampagnen 1-7, Betriebsmittelkosten (MK 1-7)	66
Tabelle 5-2: Stromverbrauch P-Rückgewinnung: Gesamtverbrauch, Verbrauch Prozesseinheit, spezifischer Gesamtstrombedarf, MK 5 = 2 Tage, MK 7 = 4 Tage	67
Tabelle 6-1: Gemessene Werte in Filterkuchen (MK 1-7)	69
Tabelle 7-1: Entwässerungsversuche mit der Zentrifuge bei unterschiedlichen pH-Werten und die Resultate im Zentrat und Filterkuchen	73
Tabelle 8-1: theoretische Zusammensetzung Struvit-Kristall	75
Tabelle 8-2: Analysen der Struvitzusammensetzungen aus dem Messkampagnen 1 bis 7	77
Tabelle 10-1: Betriebsmittelverbräuche und Betriebsmittelpreise bei optimierten Betriebsmittelkonzentrationen und Variation der Zitronensäure-Dosierung	81
Tabelle 10-2: Betriebswirtschaftlichkeitsrechnung für stationäre P-Rückgewinnungsanlage	82
Tabelle 14-1: Analyse-Methoden Parametermessung	101
Tabelle 14-2: Volumina und Massen von Stoffströmen während Messkampagne 1 - 6	103
Tabelle 14-3: Dichte Betriebsmittel	103
Tabelle 14-4: Frachtenbilanz Phosphor (MK 1-7)	104
Tabelle 14-5: Frachtenbilanz Schwefel (MK 1-7)	106
Tabelle 14-6: Frachtenbilanz Natrium (MK 1-7)	107
Tabelle 14-7: Frachtenbilanz Magnesium (MK 1-7)	108
Tabelle 14-8: Frachtenbilanz Kalium (MK 1-7)	109
Tabelle 14-9: Frachtenbilanz Eisen (MK 1-7)	111

Tabelle 14-10: Frachtenbilanz Aluminium (MK 1-7).....	113
Tabelle 14-11: Frachtenbilanz Mangan (MK 1-7)	116
Tabelle 14-12 Frachtenbilanz Nickel (MK 1-7).....	119
Tabelle 14-13: Frachtenbilanz Zink (MK 1-7)	121
Tabelle 14-14: Frachtenbilanz Kupfer (MK 1-7).....	123
Tabelle 14-15: Frachtenbilanz Blei (MK 1-7)	125
Tabelle 14-16: Frachtenbilanz Chrom (MK 1-7).....	127

Formelverzeichnis

2-1 Kohlensäure-Gleichgewicht	21
2-2 Rücklösegrad Ansäuerung	21
2-3 Trockenrückstand Filterkuchen	22
2-4 Trockenrückstand (Holzspäne herausgerechnet)	22
2-5 P-Gehalt Filterkuchen	22
2-6 P-Gehalt Filterkuchen (Holzspäne herausgerechnet)	23
2-7 Entwässerungsgrad / Erzeugung Filtrat	23
2-8 Polymerverbrauch	23
2-9 Wirkungsgrad Komplexierung	24
2-10 Reaktionsgleichung Struvit-Bildung.....	24
2-11 Wirkungsgrad Kristallisation.....	25
2-12 Wirkungsgrad Abtrennung Struvit	26
4-1 Berechnung Masse Trockengut	43
4-2 Masseermittlung für Frachtenbilanz	49
4-3 Ermittlung Masseanteil	50
5-1 Ermittlung spez. Betriebsmittelverbrauch	65

Abstract

Gemäß der „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung (AbfKlärV)“ besteht ab 2029 für Abwasserbehandlungsanlagen mit einer Ausbaugröße > 100.000 Einwohnerwerte die Pflicht zur Phosphorrückgewinnung. Erfolgt die Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm, muss der entwässerte Klärschlamm einen P-Gehalt von unter $20 \text{ g}_P/\text{kg}_{\text{TR}}$ aufweisen um weiterhin einer Klärschlamm-Mitverbrennungsanlage zugeführt werden zu können.

Die Kläranlage Düsseldorf-Süd mit rund 1.000.000 Einwohnerwerten ist somit verpflichtet Phosphor zurückzugewinnen. Zwei Drittel des Faulschlammes sollen weiterhin als Trockengut einer Mitverbrennung zugeführt werden. Infolgedessen muss eine Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm auf dem Betriebsgelände der Kläranlage Düsseldorf-Süd stattfinden.

Die Firma MSE-Mobile Schlammmentwässerungs GmbH besitzt eine mobile Versuchsanlage, zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm nach dem „Stuttgarter Verfahren“. Hierbei findet eine Phosphor-Rücklösung im Faulschlamm infolge einer pH-Wert Absenkung statt. Nach einer Entwässerung kann eine Verwertung des phosphor-abgereicherten Klärschlammes (bzw. Trockengut) konventionell in der Mitverbrennung erfolgen. Aus der phosphorreichen Flüssigkeit wird nach diversen Prozessschritten Phosphor in Form von Struvit (MAP) zurückgewonnen. Dieses P-Rezyklat weist sehr gute Düngemiteleigenschaften auf und kann direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Zur Untersuchung der Machbarkeit der P-Rückgewinnung aus Faulschlamm, wurde ein 9-wöchiger Versuchsbetrieb mit der MSE-Anlage auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass bei einem Ansäuerungs-pH-Wert von 2,7 der P-Gehalt des Filterkuchens von ursprünglich $31,7 \text{ g}_P/\text{kg}_{\text{TR}}$ auf bis zu $9,7 \text{ g}_P/\text{kg}_{\text{TR}}$ abgereichert werden kann und somit die gesetzlichen Voraussetzungen ($< 20 \text{ g}_P/\text{kg}_{\text{TR}}$) für eine Mitverbrennung des Klärschlammes eingehalten werden. Unter Verwendung einer Komplexmittelzugabe von $20 \text{ L}_{\text{Zitronensäure}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$ konnte ein Phosphor-Rückgewinnungsgrad von 40-50 % erzielt werden. Das Rezyklat in Form von Struvit, weist sehr reine Produkteigenschaften bzw. sehr geringe Schwermetallgehalte auf. Durch Abnahme des Rezyklats durch die MSE und ihrer Partner kann dieses in ein marktübliches Produkt übergeführt und vertrieben werden.

Bei Durchführung einer Vollkostenbetrachtung ergibt sich unter Annahme konservativer Randbedingungen ein spezifischer Behandlungspreis von $24,49 \text{ €/m}^3_{\text{Faulschlamm}}$ bzw. $1260 \text{ €/t}_{\text{TR}}$ woraus sich eine Erhöhung der Abwassergebühr von $0,14 \text{ €/m}^3_{\text{Schmutzwasser}}$ ergibt. Unter optimalen Randbedingungen beläuft sich der spezifischer Behandlungspreis auf $18,52 \text{ €/m}^3_{\text{Faulschlamm}}$ bzw. $953 \text{ €/t}_{\text{TR}}$ und somit die Erhöhung der Abwassergebühr $0,10 \text{ €/m}^3_{\text{Schmutzwasser}}$ beträgt.

Durch die Installation einer P-Rückgewinnungsanlage nach dem Stuttgarter Verfahren würde der Klärwerksablauf des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und Nord bezüglich CSB, Stickstoff und Gesamtphosphor nicht negativ beeinflusst werden. Einflüsse von Sulfat und Natrium auf den Kläranlagenprozess sind noch näher zu untersuchen.

1 Einführung

Phosphor ist ein für die biogene Umwelt essentielles Element. Es ist fester Bestandteil der DNA sowie des Energieträgers ATP. In Deutschland wird Phosphor hauptsächlich zur Pflanzendüngung und als Futterzusatzmittel eingesetzt [1] [2]. Der Abbau von Phosphor aus geogenen Ressourcen ist aufwändig, umweltschädigend und es wurde eine Endlichkeit der Phosphorreserven in 40-80 bzw. 324 Jahren prognostiziert [3] [4]. Somit wurde dieser im Jahr 2014 als „kritischer Rohstoff“ eingeordnet. Weiterhin findet die Förderung in wenigen meist geopolitisch instabilen Ländern statt und die Reserven sind meist mit hohen Konzentrationen an Schwermetallen (Uran, Cadmium) verunreinigt, welche vor Düngung nicht entfernt und somit auf den Feldern akkumuliert werden [5]

Aufgrund dieser Entwicklungen wurde im Oktober 2017 die „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung“ (AbfKlärV) verabschiedet, diese fordert für Kläranlagen größer 100.000 EW ab dem Jahr 2029 eine Phosphorrückgewinnung durchzuführen. Dieser kann wahlweise direkt aus dem Klärschlamm oder aus der Asche nach einer Verbrennung zurück gewonnen werden. Wird der Phosphor aus dem Klärschlamm gewonnen muss der P-Gehalt im Klärschlamm auf einen Wert < 20 g/kg Trockenrückstand (TR) reduziert werden [6].

Einige Verfahren zur Phosphorrückgewinnung sind zwar bereits bekannt und werden großtechnisch eingesetzt, können jedoch die für die beiden Düsseldorfer Kläranlagen geforderten Richtwerte nach der AbfKlärV nicht einhalten. Die heute bereits eingesetzten Verfahren gewinnen den Phosphor auf reinen BioP- Kläranlagen aus dem Wasserweg und helfen Inkrustationen in Rohrleitungen zu vermeiden, die Betriebssicherheit aufrecht zu erhalten und teure bzw. aufwändige Instandhaltungen zu umgehen [7].

Für die Einhaltung der gesetzlich geforderten Grenzwerte kann auf den Klärwerken Düsseldorf lediglich ein Verfahren genutzt werden, welches den Phosphor aus dem Klärschlamm gewinnt. Das Stuttgarter-Verfahren war zum Zeitpunkt der Antragstellung das am besten erforschte Verfahren, welches auf verschiedenen Kläranlagen mittels einer Pilotanlage untersucht werden kann. Das Stuttgarter-Verfahren zeigte bereits auf insgesamt fünf Kläranlagen gute Ergebnisse und eine ausreichend hohe Rückgewinnungsquote, sodass für die Versuche in Düsseldorf das Hauptaugenmerk auf die Peripherie des Verfahrens gelegt wurde. Zunächst wurden die optimalen Einstellungen mittels Vorversuchen gefunden. Im Anschluss wurden die Messkampagnen gefahren, um die Replizierbarkeit zu betrachten. Sämtliche Ein- und Ausgangsströme wurden durch das Chemisch-Biologische-Labor des SEBD gemessen, sodass durch hochskalieren die Einflüsse auf die Kläranlage betrachtet werden können. Im Fokus steht der vermehrte Schwefelsäureeinsatz bezüglich der Einflüsse auf die Säurekapazität in der Belebung und etwaiger negativer Einflüsse auf die Faulturmbiologie und deren Abgaswerte durch die Verbrennung des Faulgases im Blockheizkraftwerk. Darüber hinaus soll der Einfluss der erhöhten Natriumkonzentration, die durch die Struvitfällung durch Zugabe von Natriumhydroxid entsteht, bezüglich der Flockenstabilität in der biologischen Reinigungsstufe betrachtet werden.

2 Grundlagen

2.1 Motivation und Hintergrund der P-Rückgewinnungsversuche in Düsseldorf

Aufgrund weiterer Planungen des Stadtentwässerungsbetriebs Düsseldorf (SEBD) soll nach Möglichkeit auf den beiden Düsseldorfer Klärwerken eine Phosphor-Rückgewinnung implementiert werden. Hierbei sollen jeweils 2/3 des anfallenden Klärschlammes einer Phosphorrückgewinnung unterzogen werden und im Anschluss über eine energieoptimierte Trocknung als Ersatzbrennstoff in einer Mitverbrennung verwertet werden. Nach derzeitiger Planung soll das restliche Drittel entwässert in eine Kooperation aus verschiedenen Abwasserverbänden und Städten eingebracht werden, welche gemeinsam eine Monoverbrennungsanlage planen, bauen und betreiben soll.

Es ist geplant die Forderung der im Oktober 2017 verabschiedeten AbfKlärV nach einem Maximalgehalt von 20 g P /kg TR einzuhalten. In Abbildung 2-1 sind die P-Gehalte auf den Düsseldorfer Klärwerken der vergangenen sechs Jahre aufgeführt.

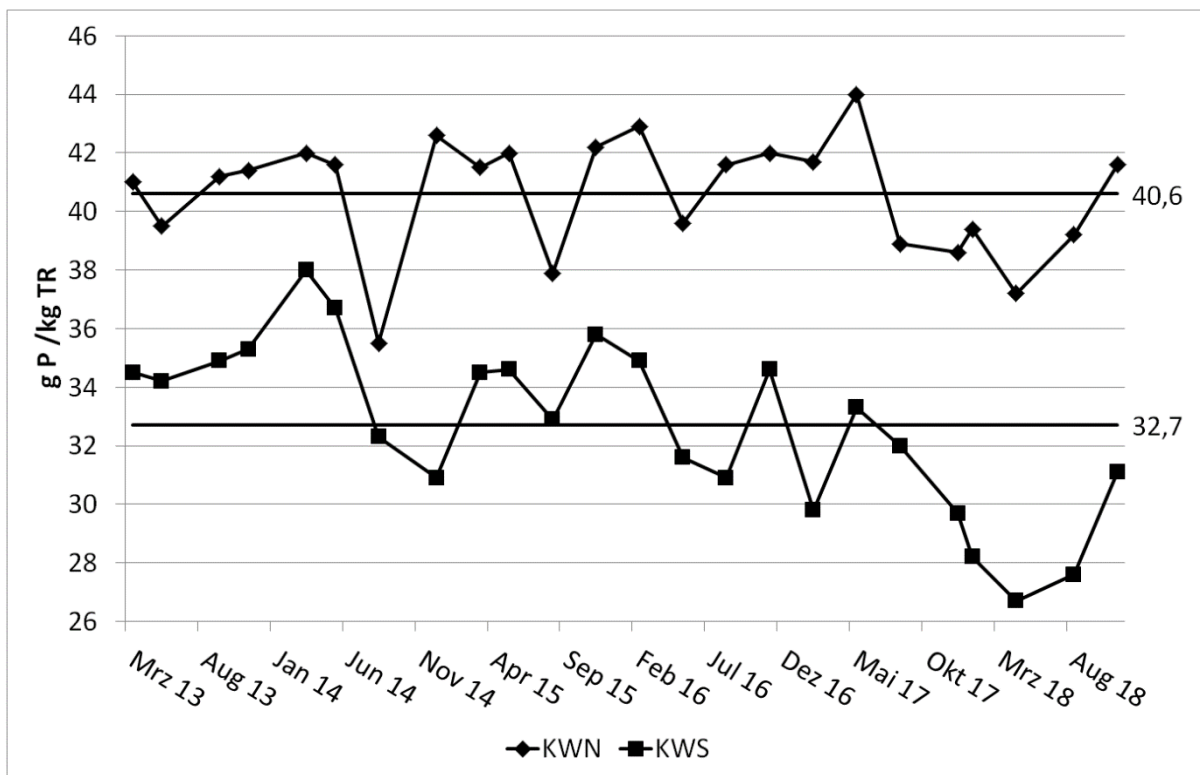


Abbildung 2-1: Phosphorgehalte im Klärschlamm der letzten sechs Jahre aus Routineuntersuchungen

Hier zeigt sich, dass ein Verfahren im Klärwerk Düsseldorf-Süd (KWS) im Schnitt ca. 40 % Phosphor zurückgewinnen muss, im Klärwerk Düsseldorf-Nord (KWN) im Schnitt ca. 50 %, sodass ein P-Gehalt von <20 g/kg TR eingehalten werden kann. Jedoch sollte immer mit einer Sicherheit gerechnet werden, sodass die eigentlichen Rückgewinnungsquoten höher sein müssen, um sicher das 20 g P/ kg TR-Kriterium einzuhalten.

Das Stuttgarter Verfahren der Firma MSE wurde als ein Verfahren identifiziert, welches diese Rückgewinnungsquoten mit hoher Wahrscheinlichkeit einhalten kann. Es wurden bereits vorlaufend Untersuchungen auf fünf verschiedenen Kläranlagen mittels einer mobilen Versuchsanlage durchgeführt, auf denen die Abreicherungsraten sicher eingehalten werden konnten. Daher konnten bereits unterschiedliche Standortbedingungen bezüglich kommunaler/industrieller Abwasserzusammensetzung und der unterschiedlichen Fällmitteleinsätze geprüft werden (siehe Tabelle 2-1).

Tabelle 2-1: Verschiedene variierte Parameter der fünf bereits untersuchten Kläranlagen, wie Anteil Kommunal/Industriell, Einsatz Fällungsmittel sowie TS Faulschlamm und P-Gehalt

	KA1	KA2	KA3	KA4	KA5
Größenklasse	3	4	5	5	4
Kommunal/ Industriell	100% / 0%	88% / 12%	67% / 33%	50% / 50%	80% / 20%
Fällungsmittel P-Eliminierung	Al-Salze	Fe-Salze	Fe-Salze	Al-Salze	Al/Fe-Salze
TS Faulschlamm	1,7 – 4,8 %				
P-Gehalt	34,6 – 41,4 g P/kgTR				

Es wurden immer sicher Abreicherungsquoten > 50 % eingehalten, höhere Quoten konnten ebenfalls durch erhöhten Chemikalieneinsatz erreicht werden [8].

Aufgrund dieser vorlaufenden Untersuchungen wurde das Verfahren ausgewählt und auf dem KWS getestet. Hier sollten zunächst die Forderungen der AbfKlärV eingehalten werden und in weiteren Untersuchungen die Einflüsse auf die restliche Kläranlage gemessen und auf alle relevanten Stoffströme hochgerechnet werden. Es wird beispielweise der Einfluss des zu dosierten Schwefels in Form von Schwefelsäure auf die Faulturbioogie und auf das Faulgas untersucht sowie der Einflüsse auf die Biologie der Belebung durch Zugabe von Natronlauge betrachtet.

2.2 Technische Beschreibung Kläranlage Düsseldorf

Das Klärwerk Düsseldorf-Süd ist eine klassische, dreistufige Kläranlage bestehend aus einer mechanischen und einer biologischen Behandlungsstufe, der eine finale Filtration folgt. In Abbildung 2-2 ist das Fließschema des Klärwerks abgebildet.

Das Zulaufwasser wird über Schneckenpumpen auf das Niveau der Kläranlage gehoben und über einen Rechen von groben Abfallstoffen befreit. Im Anschluss passiert es einen Sandfang, sodass kleine Partikel abgefangen werden. Nach Durchlaufen der Vorklärung und Abtrennung des Primärschlammes wird das Wasser in die Belebungsbecken geleitet. Hier

findet der biologische Abbau der Abwasserinhaltsstoffe statt. Gleichzeitig wird mittels Fällmittelzugabe der Phosphor vom Wasser abgetrennt und somit in den Schlamm inkorporiert. Als Fällmittel wird meist ein Gemisch aus Eisen und Aluminium verwendet, sinken die Temperaturen im Winter stark ab, wird vermehrt Aluminium zudosiert, um die Bildung des Fadenbakteriums *Microthrix parvicella* zu unterbinden. Flankierend dazu findet eine unregelmäßige vermehrte biologische Phosphorelimination statt, so dass die Fällmittelzugabe etwa mit einem β -Wert von 0,4 - 0,5 stattfinden kann. Dies ist ebenfalls ein Unterscheidungsmerkmal zu allen vorhergehend geprüften Kläranlagen und war mit ein Auswahlkriterium den Versuch auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd durchzuführen. Das nun gereinigte Wasser wird in den Nachklärbecken vom Belebtschlamm abgetrennt und gelangt in eine Filtration, in der die letzten festen Bestandteile zurückgehalten werden. Im Anschluss wird das gereinigte Wasser in den Vorfluter Rhein geleitet.

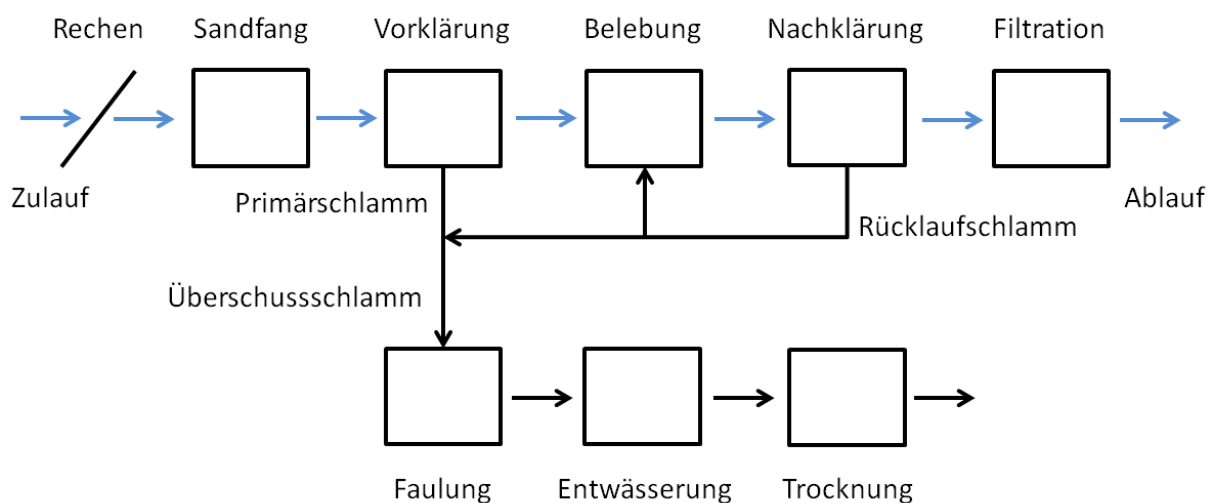


Abbildung 2-2: Fließschema des Klärwerks Düsseldorf-Süd

In der Nachklärung wird der sogenannte Rücklaufschlamm abgetrennt, der Großteil wird zurück in die Belebungsbecken geleitet, ein geringer Teil wird mittels Bandeindickern eingedickt und zusammen mit dem Primärschlamm aus der Vorklärung in die Faultürme geleitet. Hier beträgt die Aufenthaltszeit in etwa 22,5 Tage bei möglichst konstanten 36 °C. Im Anschluss wird der ausgefaulte Schlamm in zwei Behältern zwischengelagert und anschließend schnellstmöglich über Kammerfilterpressen auf einen Trockenrückstand (TR) von circa 25 % entwässert. Der entwässerte Klärschlamm wird mittels Scheibentrocknern auf einen TR-Gehalt von > 91 % getrocknet. Der getrocknete Klärschlamm wird schlussendlich thermisch als Ersatzbrennstoff verwertet.

2.3 Charakterisierung des Faulschlammes in Düsseldorf

In den Faulturm gelangt eine Mischung von annähernd 1:0,45 Primärschlamm zu eingedicktem Überschussschlamm Originalsubstanz. Zur Überschussschlamm-eindickung werden Bandeindicker verwendet. Zur Verbesserung der Eindickung wird ein Polymer zugegeben.

Der ausgefaulte Faulschlamm der Kläranlage Düsseldorf-Süd, welcher als Eingangsstrom in die Phosphorrückgewinnungsanlage geführt wurde, besitzt einen TR von im Mittel 2,3 %. Mit den heute verwendeten Kammerfilterpressen (KFP) wird im Mittel ein TR von 24,2 % (15,7-28,1) erreicht. Diese Werte gelten laut Kopp 2010 [9] bei einem Glühverlust (GV) von 60,2 % als ein gut entwässerter Schlamm.

Tabelle 2-2: Basiskennwerte des Faulschlammes KWS aus dem Jahr 2018

Faulschlamm		
Trockenrückstand	%	2,3
Glühverlust	%	60,2
pH-Wert		7,3
elektr. Leitfähigkeit	mS/cm	7,86
org. Säuren	mg/L Essigsäure	34

Es findet keine unkontrollierte Rücklösung an Phosphor im Bereich der Schlammbehandlung statt, das Presswasser, welches die KFP verlässt, hat im Mittel einen geringen P_{ges} -Gehalt von 1,29 mg/L (0,65 - 2,83), sodass sich das Entwässerungsergebnis nicht maßgeblich verschlechtert. Das Schlammalter liegt im KWS bei circa 14 Tagen, sodass hier von großen, gut entwässerbaren Flocken ausgegangen werden kann. Weiterhin ist, wie oben beschrieben der gut entwässerbare Primärschlammanteil höher als der Überschussschlammanteil. Durch diese Werte kann die gute Entwässerbarkeit des Schlammes bestätigt werden.

Der pH-Wert des Faulschlammes liegt bei moderaten 7,3. Die elektrische Leitfähigkeit in den Faultürmen liegt mit 7,86 mS/cm relativ hoch, um gute Entwässerungsergebnisse zu erhalten sollte dieser Wert bei hauptsächlich kommunal geprägten Klärwerken kleiner 6 mS/cm liegen. Das KWS hat jedoch einen hohen Industrieanteil von circa 40 - 50 %, hierdurch kann sich die Leitfähigkeit erhöhen und bei Werten um die 10 mS/cm immer noch gute Entwässerungsergebnisse erzielt werden [9].

Der Gehalt an wasserdampf-flüchtigen organischen Säuren in Essigsäure-Äquivalenten liegt im Mittel bei 34 mg/L. Dieser Wert ist ein Maß für die Produktion des gewünschten CH_4 , steigt der Wert deutlich an, gibt es Probleme durch pH-Absenkung im Faulprozess, meist in der acetogenen bzw. der methanogenen Phase und es wird vermehrt das unerwünschte CO_2 gebildet [10]. Ab einem Wert von 100 mg/L wird Meldung an den Klärwerksbetrieb gegeben, dass Maßnahmen eingeleitet werden müssen, um diesen Wert zu senken. Hier kann beispielsweise die BSB-Raubelastung der Faultürme zu hoch oder die Temperatur nicht optimal eingestellt sein.

Eine Besonderheit des KWS ist eine sogenannte „wilde“ vermehrte biologische Phosphorelimination (BioP), welche ungezielt in den Belebungsbecken stattfindet. Ohne zusätzliche BioP-Becken oder aktive Bestrebungen BioP auf der Kläranlage zu implementieren, liegt der β -Wert zwischen 0,4 - 0,5 für den Fällmitteleinsatz im KWS. Bei vollständiger chemischer P-Fällung liegt der β -Wert üblicherweise bei 1,5. Dies bedeutet, dass der Phosphor, welcher in den Schlamm inkorporiert wird, zu einem großen Teil in den Bakterien und nicht gebunden an Eisen und Aluminium vorliegt.

2.4 Technische Beschreibung der mobilen P-Rückgewinnungsanlage und Darstellung der theoretischen Grundlagen

2.4.1 Prozessschema und Anbindung an die Kläranlage

Zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm hat die Universität Stuttgart, am Institut für Siedlungsbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaften (ISWA) das sogenannte „Stuttgarter Verfahren“ entwickelt. Bei diesem nass-chemischen Verfahren wird Phosphor in Form von Struvit ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) aus Faulschlamm zurückgewonnen. Die Firma MSE hat dieses Verfahren adaptiert und in eine modular aufgebaute mobile Versuchsanlage integriert. Die mobile Anlage besteht aus zwei 40 Fuß Hochseecontainern, welche mit LKW-Zugmaschinen transportiert werden können, einer Kammerfilterpresse zur Schlammwässerung und einer kleinen Kammerfilterpresse zur Struvit-Entwässerung (s. Abbildung 2-3).



Abbildung 2-3: MSE - Mobile Phosphorrückgewinnungsanlage

Zum Gewässerschutz vor Eutrophierung wird Phosphor auf Kläranlagen aus kommunalem Abwasser entfernt. Die Phosphorelimination kann mit chemischen oder biologischen Verfahren erfolgen. Im Falle der chemischen Elimination werden Metallsalze, meist auf Eisen- oder Aluminiumbasis, im Laufe der Abwasserbehandlung dazu dosiert, wobei schwerlösliche Metallphosphate ausfallen und diese mit dem Überschussschlamm im Nachklärbecken in Richtung Faulturn abgetrennt werden. Nach der anaeroben Stabilisierung des Faulschlammes und Zwischenlagerung in den Stapelbehältern beginnt die P-Rückgewinnung mit der MSE-Anlage (Abbildung 2-4). Durch die Planung 1/3 des anfallenden Klärschlammes entwässert in eine Kooperation zur Monoverbrennung zu geben, müssen lediglich 2/3 des Faulschlammes behandelt werden.

Damit Phosphor im späteren Verfahrensschritt als Struvit gefällt werden kann, muss das feststoffgebundene Phosphat in die wässrige Phase zurückgelöst werden. Hierfür wird der Faulschlamm in einem Ansäuerungsreaktor mit Schwefelsäure versetzt, wodurch es zur Absenkung des pH-Wertes kommt und die größtenteils als Metallphosphate gebundenen Phosphorverbindungen partiell in Lösung gehen. Im Anschluss daran erfolgt die Fest/Flüssig-Trennung bzw. die Entwässerung des Faulschlammes. Der phosphorabgereicherte Filterkuchen kann konventionell der thermischen Co-Verwertung als

Ersatzbrennstoff zugeführt werden. Das phosphorreiche Filtrat wird zur weiteren Behandlung zur MSE-Anlage (Abbildung 2-5) zurückgeleitet.

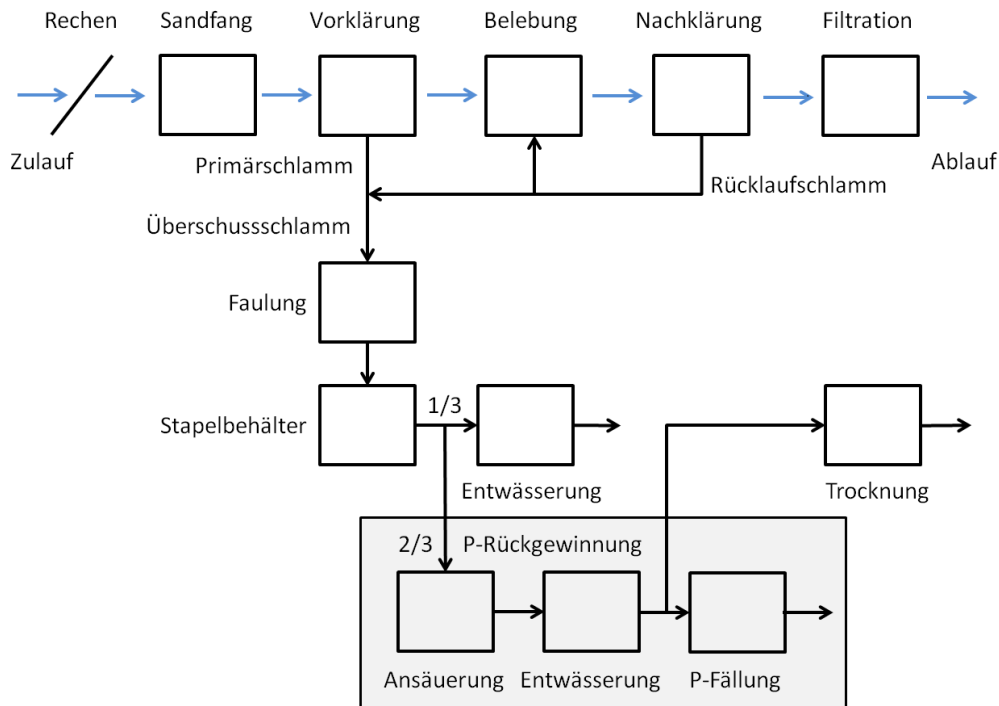


Abbildung 2-4: Einbindung MSE P-Anlage in Kläranlage

Zur Verhinderung von unerwünschten Rück- bzw. Nebenreaktionen werden bei der Ansäuerung ebenfalls rückgelöste Metalle mit Zitronensäure komplexiert. Anschließend wird das Filtrat mit Hilfe einer Ultrafiltration von Restorganik befreit und das Permeat den Fällungsreaktoren zugeführt. Zur Bereitstellung einer stöchiometrisch ausreichenden Magnesiummenge wird Magnesiumoxid dosiert und die Struvit-Kristallisation durch Anhebung des pH-Wertes mittels Zugabe von Natronlauge gestartet. Die entstehenden Struvit-Kristalle werden mit einer kleinen Kammerfilterpresse abgetrennt und der Rücklauf zum Klärwerkszulauf geleitet.

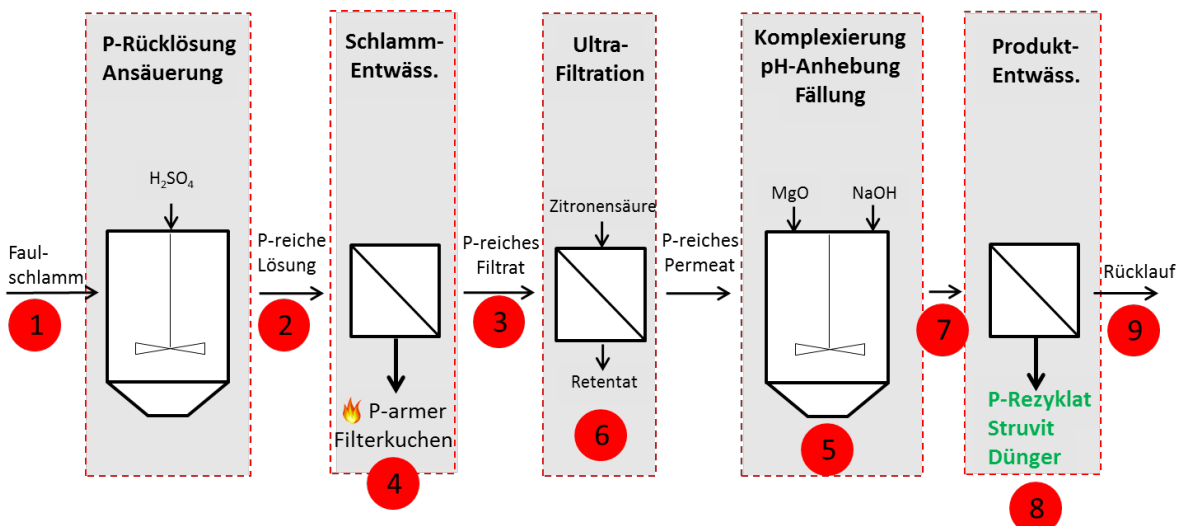
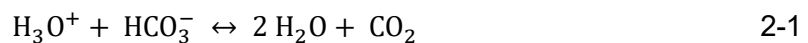


Abbildung 2-5: Verfahrensschema MSE P-Rückgewinnungsanlage

2.4.2 Ansäuerung / Rücklösung

Prinzipiell kann ausgefauter Faulschlamm als ein Vielstoffgemisch aus fein suspendierten Feststoffteilchen und emulgierten an-/organischen Bestandteilen betrachtet werden, wobei der Trockenrückstand in der Regel rund 2-5 % beträgt. Rohschlamm setzt sich generell aus Primärschlamm aus der Vorklärung und Überschussschlamm aus dem Nachklärbecken zusammen und wird zum Zwecke einer anaeroben Stabilisierung gewöhnlich in einem Faulturm behandelt. Nach ausreichender Verweilzeit im Faulturm nutzt die MSE P-Rückgewinnungsanlage den ausgefauten Faulschlamm als Phosphorquelle bzw. Ausgangsmaterial. Hierfür wird Faulschlamm angepumpt und in einem Ansäuerungsreaktor mit Schwefelsäure (37 wt-%) versetzt, wodurch es zu einer Rücklösung von physikalisch, chemisch und biologisch gebundenem Phosphor in die flüssige Phase kommt. Infolge des Säureeintrags verschiebt sich das Kohlensäuregleichgewicht (s. Formel 2-1) im Bereich um $\text{pH} = 6,5$ und CO_2 tritt gasförmig aus dem Faulschlamm aus. Hierbei kommt es zu einer Volumenausdehnung des Faulschlammes durch „Aufblähen“ um rund den Faktor 2. Nach vollständiger Entgasung nimmt der Faulschlamm wieder sein ursprüngliches Volumen ein. Diese zwischenzeitliche Volumenzunahme könnte durch entsprechende verfahrenstechnische und konstruktive Anpassungen reduziert werden.



Der Rücklösegrad der Ansäuerung lässt sich gemäß Gleichung 2-2 aus dem Verhältnis von rückgelöster Phosphorfracht zur Gesamtphosphorfracht berechnen. Die gesamt vorliegende Phosphorfracht ergibt sich aus dem Produkt der Gesamtkonzentration Phosphor im Faulschlamm und dessen Gesamtvolumen. Die aufgrund der Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) rückgelöste Phosphorfracht lässt sich über das Produkt der Phosphorkonzentration und dem Gesamtvolumen bestehend aus Faulschlamm- und Schwefelsäurevolumen ermitteln.

$$\eta_{\text{Rücklösung}} = \frac{m_{\text{P,Rückgelöst}}}{m_{\text{Pgesamt,FS}}} = \frac{c_{\text{PO}_4\text{-P}} \cdot (V_{\text{FS}} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4})}{c_{\text{P,gesamt}} \cdot V_{\text{FS}}} \quad 2-2$$

2.4.3 Entwässerung

In Nordrhein-Westfalen werden 75 % der kommunalen Klärschlämme der thermischen Verwertung zugeführt, wobei Monoverbrennungsanlagen als auch Mitverbrennungsanlagen die Verwertungssenken darstellen [11]. Aus ökologischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten erfolgt vor dem Transport des Faulschlammes zur Verwertungsanlage eine Massenreduzierung durch Abtrennung von überschüssigem Wasser. Zur Entwässerung von kommunalem Klärschlamm stellen Kammerfilterpressen und Zentrifugen die derzeit am häufigsten verwendeten Entwässerungsaggregate dar. Um eine Feststoffabtrennung zu ermöglichen, muss dem Schlamm ein Flockungshilfsmittel (FHM) zugegeben werden, wodurch eine Agglomeration der Mikrofloccen hin zu Makrofloccen erfolgt. Mit Hilfe des Entwässerungsaggregates kann anschließend das freie Wasser bzw. Filtrat von dem Feststoffagglomerat abgetrennt werden.



Abbildung 2-6: Mulde mit integriertem Rührwerk zur Einmischung von Filtrationshilfsmittel, Austragsband KFP, Filterkuchen in Mulde

Der Trockenrückstand im Filterkuchen wird durch den Quotienten aus der Trockenmasse und der Gesamtmasse berechnet:

$$TR_{FK} = \frac{m_{TR}}{m_{ges}} = \frac{m_{TR}}{m_{TR} + m_{H_2O}} \quad 2-3$$

Werden dem Faulschlamm bei der Entwässerung Holzspäne als Filtrationshilfsmittel zugegeben, ist im Vergleich zu einer Entwässerung ohne Holzspäne (bei identischem Wassergehalt) der TR-Gehalt höher. Damit ein Vergleich zwischen einer Entwässerung mit und ohne Zugabe von Holzspäne möglich ist, muss der TR-Gehalt wie folgt korrigiert werden (Herleitung s. Anhang):

$$TR_{FK,ohne HS} = \frac{m_{TR} \cdot TR_{FK,mit HS}}{m_{TR} + m_{HS} \cdot (1 - TR_{FK,mit HS})} \quad 2-4$$

Erfolgt im Zuge einer P-Rückgewinnung eine Ansäuerung des Faulschlammes kommt es zu einer Überführung von Phosphor aus der festen in die flüssige Phase. Damit zukünftig der P-abgereicherte Filterkuchen unter Einhaltung der Klärschlammverordnung konventionell der Mitverbrennung zugeführt werden kann, muss dessen P-Gehalt unter einen Gehalt von $c_{P,FK,TR} \leq 20 \text{ g}_P/\text{kg}_{TR}$ abgereichert werden. Der P-Gehalt des Filterkuchens (bezogen auf Trockenrückstand) kann unter Kenntnis der P-Konzentration ($\text{mg}_P/\text{kg}_{ges}$) des entwässerten Klärschlammes (EKS) und des Trockenrückstandes des Filterkuchens ($\text{g}_{TR}/\text{kg}_{ges}$) gemäß Formel 2-5 berechnet werden.

$$c_{P,FK,TR} = \frac{c_{P,FK,EKS}}{TR_{FK}} \quad 2-5$$

Werden bei der Entwässerung Holzspäne (HS) als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt, muss dies bei der Berechnung des P-Gehaltes des Filterkuchens (bezogen auf Trockenrückstand) nach Formel 2-6 berücksichtigt werden. Hierbei steht m_{HS} für die zugegebene Masse an Holzspänen und $m_{TR,FS}$ für die Trockenmasse bezogen auf 1 m³ Faulschlamm.

$$c_{P,FK,TR,ohneHS} = c_{P,FK,TR,mitHS} \cdot \left(1 + \frac{m_{HS}}{m_{TR,FS}} \right) \quad 2-6$$

Mit dem Ziel, die Erzeugung von Filtrat zu qualifizieren, wird der Entwässerungsgrad ermittelt (Formel 2-7). Dieser wird über das Verhältnis von Outputvolumen-Entwässerung bzw. Filtrat zu Inputvolumen-Entwässerung gebildet. Das Input Volumen setzt sich aus dem Gesamtvolumen von Faulschlamm, Schwefelsäure und eingesetzter Polymer-Gebrauchslösung zusammen.

$$\eta_{Entwässerung} = \frac{V_{Output}}{V_{Input}} = \frac{V_{Filtrat}}{V_{FS} + V_{H_2SO_4} + V_{Poly,Gebrauchslös.}} \quad 2-7$$

Der Verbrauch von Polymer-Wirksamkeit bezogen auf die reine Trockenmasse des unbehandelten Faulschlamm berechnet sich folgend:

$$\eta_{Polymerverbrauch} = \frac{m_{Poly,Wirksamkeit}}{m_{TR,FS}} \quad 2-8$$

2.4.4 Komplexierung

Bei der Entwässerung des angesäuerten Faulschlamm entstehen ein phosphorabreicherer Filterkuchen und ein phosphorangereichertes Filtrat. Aufgrund der Tatsache, dass der Filterkuchen eine Restfeuchte besitzt, verbleiben bilanziell gesehen rund 10 % des Filtrats in der abgetrennten Feststofffraktion und stehen der P-Rückgewinnung nicht mehr zur Verfügung. Die übrigen 90 % des Filtrats gelangen zu der mobilen Anlage zurück und können dort zum Zwecke der P-Rückgewinnung weiterverarbeitet werden.

Das Filtrat kann nach der Fest/Flüssig-Trennung als frei von größeren Partikel betrachtet werden. Dennoch besteht eine Trübung des Filtrats, verursacht durch Schwebstoffe, welche meist organischer Natur sind. Diese Restorganik würde zu einem gewissen Teil dem späteren P-Rezyklat mit anhaften und eventuell zulässige TOC-Höchstgrenzen des ausgefällten Produktes (Struvit) einer zukünftig angedachten Düngemittelverordnung von 3 % überschreiten [12]. Darüber hinaus kann vorhandene Restorganik die Kristallisation des Struvits bzw. dessen Abtrennung negativ beeinflussen. Aufgrund dieser möglichen Prozesseinschränkungen erfolgt eine zusätzliche Aufreinigung des Filtrats mit Hilfe einer Ultrafiltration (UF). Dieses Filtrationsverfahren ist ein druckbetriebenes Membranverfahren, bei welchem ein aufgereinigtes Permeat und ein mit den zurückgehaltenen Bestandteilen aufkonzentriertes Retentat entstehen. Die Filtrationsmodule bestehen aus Keramikrohren mit einer Porengröße von 0,05 µm. In der Abwassertechnik gilt eine Flüssigkeit als partikelfrei ab einer Trenngröße < 0,45 µm.

Aufgrund von entstehenden Ablagerungen auf der Oberfläche der Filtrationsmodule, wodurch es zu einer Verminderung des Permeat-Durchflusses kommt, ist eine Reinigung in gewissen Zyklen notwendig. Wie vom ISWA beobachtet, kann die Anzahl der

Reinigungszyklen drastisch reduziert werden, wenn die Zugabe der komplexbildenden Zitronensäure bereits in den Arbeitsbehälter der UF erfolgt [13].

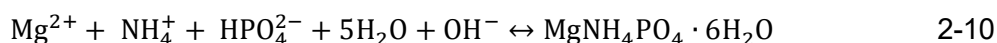
Die Zitronensäure dient als Komplexbildner um bei der Kristallisation des Struvites ungewünschte Nebenreaktionen von ebenfalls rückgelösten Metallionen mit Phosphationen zu unterdrücken bzw. zu minimieren. Eine gute Komplexierung zeichnet sich dahingehend aus, dass vor und nach der Auskristallisation von Struvit die gleiche Menge an gelösten Metallionen in der Flüssigkeit vorliegt. Im unerwünschten Falle würden in einer Nebenreaktion Metallphosphate ausfallen und bei der Analyse (nach Membranfiltration) nicht mehr als gelöste Metallionen vorliegen. Der Wirkungsgrad der Komplexierung lässt sich nach Formel 2-9 beschreiben. Ein Komplexierungsgrad von 100 % entspricht einem vollständigen Verbleib der Stoffkomponente in der gelösten Wasserphase ohne Ausfällung als Metallphosphat. Wohingegen ein Komplexierungsgrad von 0 % einer kompletten Ausfällung als Metallphosphat entsprechen würde.

Der Prozessschritt vor der Neutralisation wird folgend „Permeat“ genannt. Der Prozessschritt nach der Neutralisation wird folgend „Neutralisation“ genannt.

$$\eta_{\text{Komplex}} = \frac{c_{i,\text{Neutra}} \cdot V_{\text{Neutra}}}{c_{i,\text{Permeat}} \cdot V_{\text{Permeat}}} \quad 2-9$$

2.4.5 Struvit Kristallisation

Struvit oder auch MAP (**M**agnesium**A**mmonium**P**hosphat) genannt, ist ein Phosphatsalz, welches in dem Bereich der Abwassertechnik öfters anzutreffen ist. Sofern alle Reaktionspartner gelöst in einer wässrigen Phase vorliegen, kann es sich oberhalb von pH ≈ 6,0 als kristalline Ausfällung gemäß Reaktionsgleichung 2-10 bilden.



Bei Abwasserbehandlungsanlagen mit vermehrter biologischer P-Elimination und einer Zentrifugen-Schlammwässerung kann ein erhöhter Phosphatgehalt zu unerwünschten Inkrustationen in den Prozesswasserleitungen führen. Als Ursache hierfür kann die spontane CO₂-Strippung und die damit verbundene pH-Wert-Erhöhung durch die Einbringung größerer Mengen mechanischer Energie in der Zentrifuge genannt werden.

Die Struvitbildung kann jedoch auch zu Zwecken der Nährstoffrückgewinnung ganz gezielt angestrebt werden. Aufgrund der Magnesium-, Ammonium-Stickstoff- und Phosphoranteile bietet sich Struvit hervorragend als Mehrkomponentendünger an.

Das bei der P-Rückgewinnung erzeugte Filtrat bzw. Permeat besitzt aufgrund der Ansäuerung einen hohen Phosphatgehalt. Unabhängig davon ist ein hoher Ammoniumgehalt zu beobachten, so dass ein stöchiometrischer Ammoniumüberschuss im Verhältnis zur gelösten P-Menge vorliegt. Aus Betriebserfahrungen vorheriger Standorte liegt der stöchiometrische Ammoniumüberschuss im Bereich von 2,7-4,7. Magnesium ist dagegen nur in geringen Stoffkonzentrationen vorhanden und muss mittels einer externen Mg-Stoffquelle hinzugefügt werden. Um eine stöchiometrisch ausreichende Konzentration zu erreichen wird Magnesiumoxid (MgO) in Pulverform dem Permeat zudosiert. Magnesiumoxid für gewöhnlich

wasserunlöslich, besitzt im sauren pH-Milieu des Permeats hingegen sehr gute Löslichkeitseigenschaften und wird mit einem gewissen molaren Überschuss zu dosiert.

Wenn alle Reaktionsedukte in ausreichender Stoffmenge vorliegen, kann die Ausfällung bzw. Kristallisation von Struvit initiiert werden. Wie der Reaktionsgleichung 2-10 zu entnehmen ist, begünstigt eine hohe Hydroxidkonzentration bzw. ein hoher pH-Wert die Bildung von Struvit. Diese Reaktionsbedingung wird durch Zugabe von Natronlauge erreicht bis sich ein pH-Wert im Bereich zwischen 8,0 und 8,5 einstellt. Die Einstellung eines pH-Wertes > 9,0 würde zu einem erhöhten Lauge-Verbrauch und insbesondere zu einer unerwünschten Strippung von Ammonium in Form von Ammoniak führen. Infolge der Fällungsreaktion kommt es zur Ausbildung dreieckiger, trapez- und sogenannter „Sargdeckel“-förmiger Kristalle (s. Abbildung 2-7).

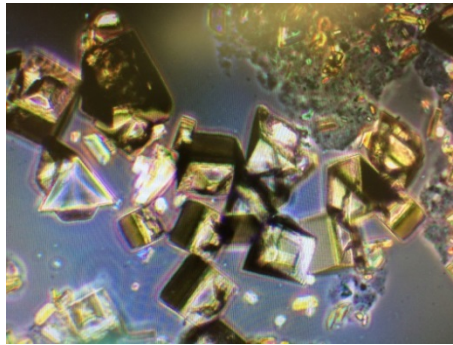


Abbildung 2-7: Struvit- Kristalle unter dem Mikroskop

Bei der Fällungsreaktion wird das gelöste Phosphat in eine feste Kristallstruktur des Struvits eingebaut. Hierdurch kommt es zu einer Abnahme der ortho-Phosphatkonzentration im Rücklauf zum Klärwerkszulauf.

Der Reaktionsumsatz bzw. der Kristallisationswirkungsgrad der Struvitbildung wird über das Verhältnis von P-Fracht vor und nach Kristallisation gemäß Formel 2-11 berechnet. Bei einem hypothetischen Gesamtumsatz zu Struvit würde die ortho-Phosphatkonzentration nach der Neutralisation den Wert 0 mg/L annehmen und somit der Kristallisationswirkungsgrad 100 % betragen.

Die ortho-Phosphat-Phosphor-Konzentration, $PO_4\text{-P}$ bezieht sich folgend immer auf den elementaren Phosphor in der Phosphatverbindung.

$$\eta_{\text{Kristallisation}} = 1 - \frac{c_{PO_4\text{-P,Neutra}} \cdot V_{\text{Neutra}}}{c_{PO_4\text{-P,Permeat}} \cdot V_{\text{Permeat}}} \quad 2-11$$

Der Abtrennungsgrad der Kammerfilterpresse ermittelt sich nach folgender Berechnung (Herleitung s. Anhang):

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = \frac{m_{\text{P, Abgetrennt in KFP}}}{m_{\text{P, Ausgefällt in Reaktor}}}$$

2-12

$$= 1 + \frac{(c_{\text{PO4-P, NACH Neutra}} - c_{\text{Pges, NACH KFP}}) \cdot V_{\text{Rücklauf}}}{c_{\text{PO4-P, VOR Neutra}} \cdot V_{\text{Permeat+Zitro}} - c_{\text{PO4-P, NACH Neutra}} \cdot V_{\text{Rücklauf}}}$$

2.5 Einsatz Betriebsmittel

Während der Versuche wurden folgende Betriebsmittel eingesetzt:

Tabelle 2-3: Eingesetzte Betriebsmittel während Versuchsreihe auf Klärwerk Düsseldorf-Süd

Betriebsmittel	Zustand	Konzentration wt-%
Schwefelsäure	Flüssig	37
Zitronensäure	Flüssig	50
Magnesiumoxid	Pulverform	96
Natronlauge	Flüssig	25
Polymer-Wirksamsubstanz Zetag® 9068FS	Flüssig	50
Holzspäne	Fasern	100

3 Einfahrbetrieb

3.1 Aufbau und Inbetriebnahme

Der Aufbau der mobilen P-Rückgewinnungsanlage auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd erfolgte auf der Freifläche neben den Nacheindickern. Zur Erhöhung der Bodenfestigkeit im Falle von Starkregen, wurde die Rasenfläche mit zusätzlichen Bodenschutzmatten ausgelegt. Nach Positionierung der einzelnen Anlagenaggregate wurden die Verkabelung und die Verlegung der Schläuche durchgeführt. Dieser Arbeitsschritt benötigte rund 1-2 Arbeitstage.

Der Anschluss der druckfesten Faulschlammleitung erfolgte im nahegelegenen Kellertrakt unterhalb der Nacheindicker. Die Länge der verlegten DN80-Leitung betrug ungefähr 50 m, bei einer Höhendifferenz von Kellertrakt zu Anschluss Schlammpumpe von ca. 10 m. Anfallendes Abwasser und Rückführung von Prozesswässern erfolgte in einen bestehenden Bodenablauf des Nachbargebäudes. Über das Kanalsystem der Kläranlage erfolgte anschließend die Einleitung in den Zulauf der Kläranlage. Die Bereitstellung elektrischer Energie wurde über einen Verteilerkasten realisiert.

Die Betriebsmittel-IBC wurden aus Sicherheitsgründen auf Auffangwannen gelagert, so dass im Falle einer Havarie, das Austreten von wassergefährdenden Stoffen in das Erdreich sicher verhindert wird.

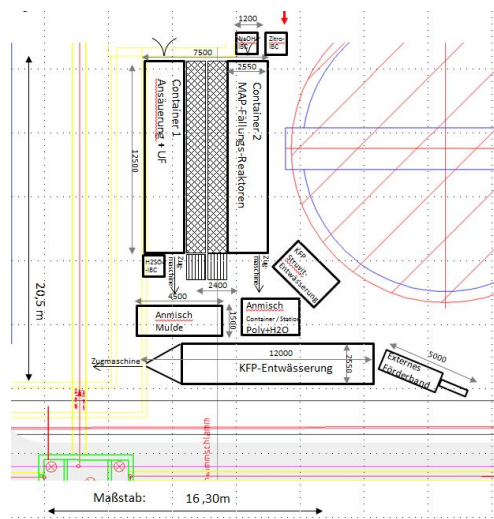


Abbildung 3-1: Aufbau P-Anlage auf Klärwerk D- Süd , Aufstellungsplan

3.2 Rücklöseversuche

Für die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben der AbfKlärV und unter Verwendung eines nasschemischen Verfahrens, bei welchem das Wasserrecht gültig ist, muss zukünftig Klärschlamm auf einen P-Gehalt $< 20 \text{ g}_P/\text{kg}_{\text{TR}}$ abgereichert werden.

Bei Verwendung des Stuttgarter Verfahrens erfolgt die P-Abreicherung durch die Überführung von Phosphaten und Phosphorverbindungen aus der Feststoffphase in die flüssige Phase des ausgefaulten Faulschlammes. Hierfür wird der pH-Wert des Faulschlammes

durch Zugabe von Mineralsäure (Schwefelsäure) abgesenkt. Bei einer tieferen pH-Wertabsenkung erhöht sich der P-Rücklösegrad. Aufgrund anlagenspezifischer Faulschlammeigenschaften, erfolgte die Bestimmung des Rücklösegrads in Abhängigkeit des Ansäuerungs-pH-Wertes experimentell.

Für die Untersuchung des Rücklöseverhaltens des Faulschlammes des Klärwerk Düsseldorf-Süd, wurden vier Batches mit jeweils 3,3 - 3,5 m³ Faulschlamm angesäuert. Zur Ermittlung der pH-Wertabhängigkeit wurde die Ansäuerung stufenweise mit stationären Haltepunkten durchgeführt. Bei Erreichen eines gewissen pH-Wert-Haltepunktes, wurde ausreichend abgewartet (gegebenenfalls Säure nachdosiert) bis sich ein zeitlich stationärer Betriebszustand einstellte. Im Falle eines konstanten pH-Wertes erfolgte zu Analyse Zwecken eine Probenahme. Unter Kenntnis der im Faulschlamm gesamt und gelöst vorliegenden Phosphormenge lässt sich die pH-Wert abhängige Rücklöserate bestimmen (s. Formel 2-2).

Die Rücklöseversuche wurden im pH-Bereich zwischen 4,5 und 2,5 durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass in dem pH-Bereich von 4,5 bis 3,0, die Phosphor-Rücklösung nahezu konstant ansteigt. Bei pH-Wert = 3,0 kann eine Phosphor-Rücklösung von rund 50 % erreicht werden. Eine minimal niedrigere Rücklösung konnte bei den ersten zwei Rücklöseversuchen beobachtet werden, was evtl. auf die Verwendung einer nicht optimalen Kalibrierflüssigkeit für die pH-Sonde zurück zu führen ist. Eine weitere Absenkung des pH-Wertes auf 2,5, resultierte in einer exponentiell ansteigenden P-Rücklösung auf bis zu 82 %.

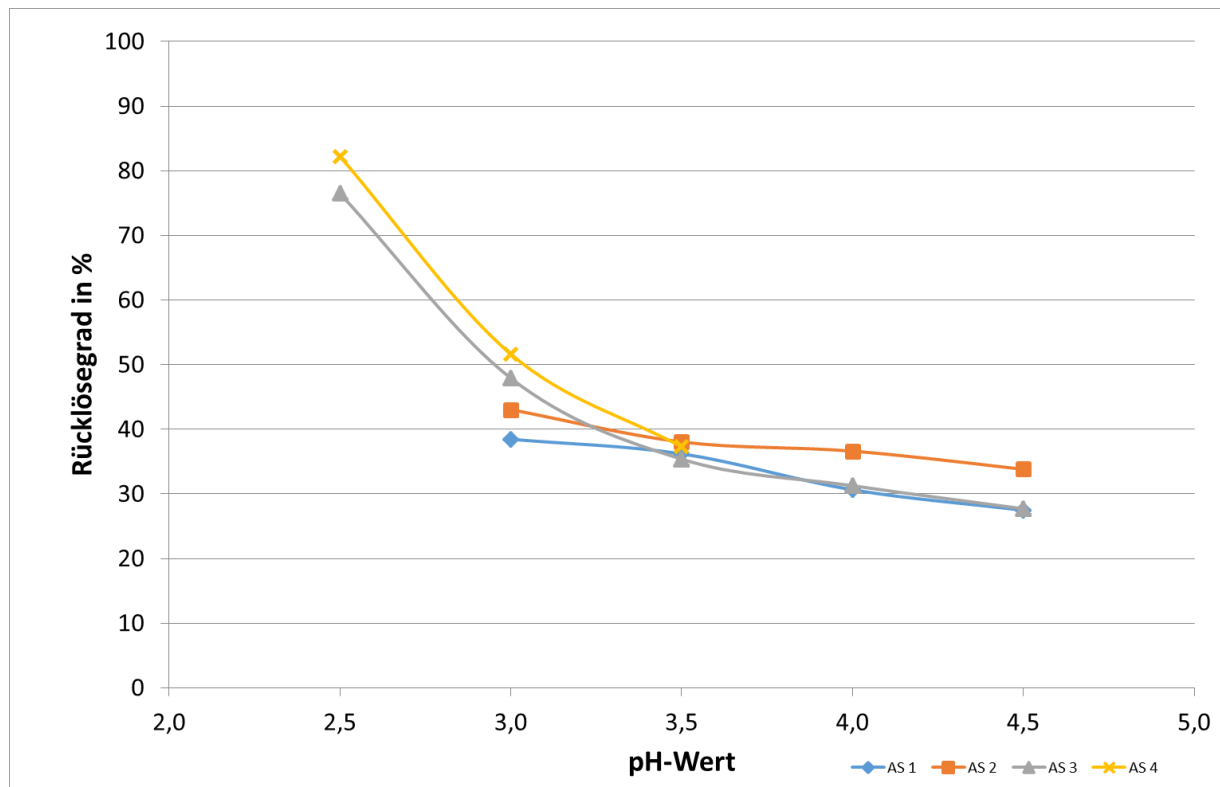


Abbildung 3-2: Rücklöserate in Abhängigkeit von der pH-Wert Ansäuerung

Mittels Einstellung von pH-Wert = 2,5, erfolgte eine hohe Phosphor-Rücklösung, wodurch grundsätzlich dem Ziel einer hohen Phosphorrückgewinnung entsprochen wird. Allerdings bewirkt eine tiefe pH-Wertabsenkung ebenfalls eine hohe Schwermetall-Mobilisierung aus der Faulschlammmatrix sowie ein ungünstiges Faulschlamm-Entwässerungsverhalten.

Hinsichtlich dieser Randbedingungen wurde für die weiteren Untersuchungen, ein Ansäuerungs-pH-Wert von 3,0 festgelegt.

Zum Zeitpunkt der Versuche (Oktober-Januar) wurde neben der vermehrten biologischen Phosphorelimination Phosphate auch mit Aluminiumsalzlösungen gefällt. Im Vergleich zu einer eisen-basierten P-Elimination benötigen Aluminium gefällte Faulschlämme eine tiefere pH-Wertabsenkung um die entsprechenden Rücklöseraten zu erreichen. Im Klärwerk Düsseldorf-Süd wird in den Sommermonaten vermehrt mit Eisensalzlösungen gefällt, so dass sich hierdurch der kalkulatorische Schwefelsäureverbrauch gegenüber den Versuchsergebnissen verringern könnte.

3.3 Entwässerung Faulschlamm

Während des Einfahrbetriebes wurden fünf Entwässerungen des angesäuerten Faulschlammes durchgeführt, wobei der Ansäuerungs pH-Wert jeweils 3,0 betrug.

Als Entwässerungshilfsmittel wurden dem Faulschlamm vor der Entwässerung Holzspäne zugegeben. Diese zusätzlich zugegebene Trockenmasse wirkt sich „erhöhend“ auf Trockenrückstand und „verdünnend“ auf den P-Gehalt des Filterkuchens aus. Zur Bereinigung dieser Einflüsse, wurden die Holzspäne bei der Ergebnisermittlung herausgerechnet (s. Formel 2-4 und 2-6).

Die Ergebnisse der Entwässerungskampagnen zeigen, dass ein durchschnittlicher Trockenrückstand des Filterkuchens (korrigiert, ohne Holzspäne) nach dem Ansäuern von 30 % erreicht wurde. Der mittlere P-Gehalt lag bei 18,7 g_P/kg_{TR} (Holzspäne herausgerechnet).

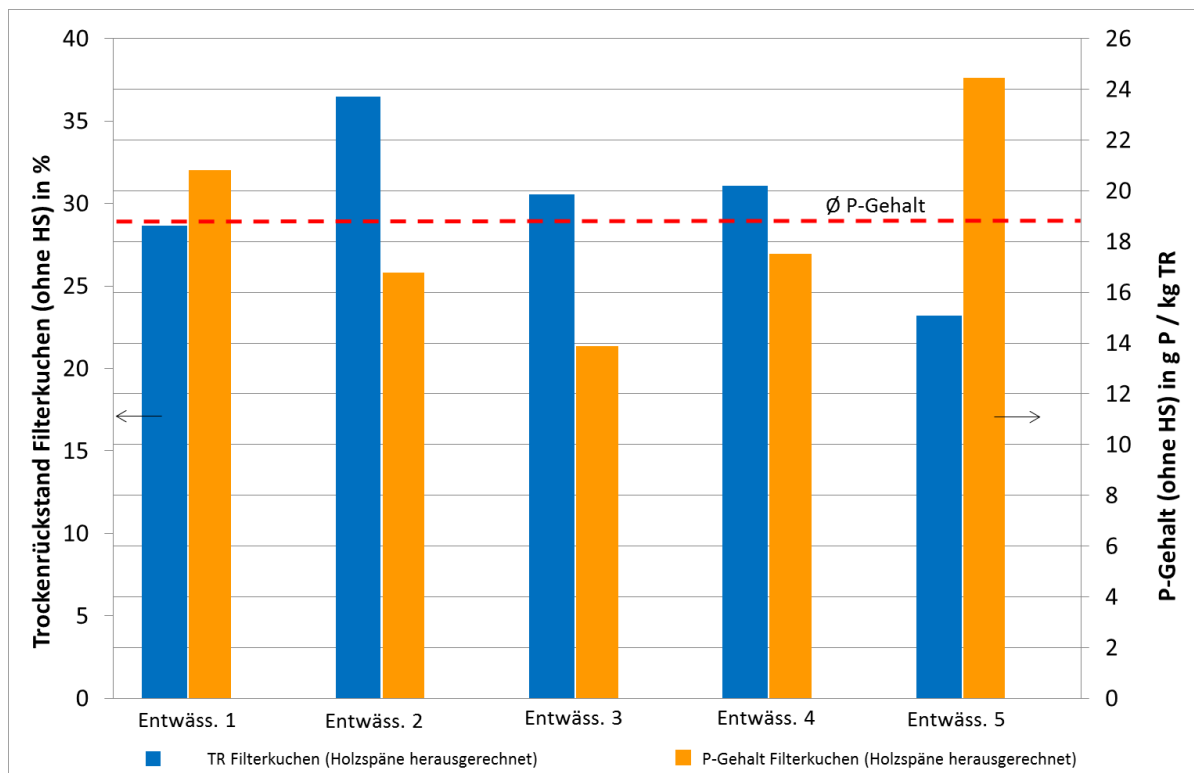


Abbildung 3-3: Trockenrückstand im Filterkuchen, P-Gehalt des Filterkuchen bezogen auf den Trockenrückstand (Einfahrbetrieb)

Dies bedeutet, dass der Filterkuchen hinsichtlich seines mittleren P-Gehaltes unter den zukünftigen Grenzwert der AbfklärV von 20 g_P/kg_{TR} abgereichert wurde und somit die thermische Verwertung in der Mitverbrennung weiterhin möglich ist.

3.4 Ermittlung der Komplexierungsrate und Fällungsrate

Ziel der Struvit-Kristallisation ist ein hoher Phosphorumsatz mit höchst möglicher Selektivität hin zur Struvitbildung als Zielprodukt und minimalem Anteil an Nebenprodukten, wie Metallphosphate. Zu diesem Zweck werden die gelöst vorliegenden Metallionen im Filtrat mittels Zitronensäure komplexiert.

Während des Einfahrbetriebes wurde die Abhängigkeit von dosierter Zitronensäuremenge zur Filtratmenge bzw. der Komplexierungsgrad untersucht. Unter Einbeziehung relevanter Metalle sind Eisen und Calcium in den höchsten Konzentrationen nachweisbar und werden daher als Referenzelemente für die Bewertung der Komplexierung herangezogen.

Die Ergebnisse zeigten, dass bei Zugabe einer Komplexmittelmenge von 5 und 10 L_{Zitro}/m³_{Filtrat} keine vollständige Komplexierung zu beobachten ist. Gute Komplexierungswerte konnten bei Dosierungen von 15 und 20 L_{Zitro}/m³_{Filtrat} erreicht werden. Eine Steigerung der Komplexmittelzugabe auf 25 L_{Zitro}/m³_{Filtrat} besitzt keine nennenswerte Verbesserung und wäre aus betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten unvorteilhaft.

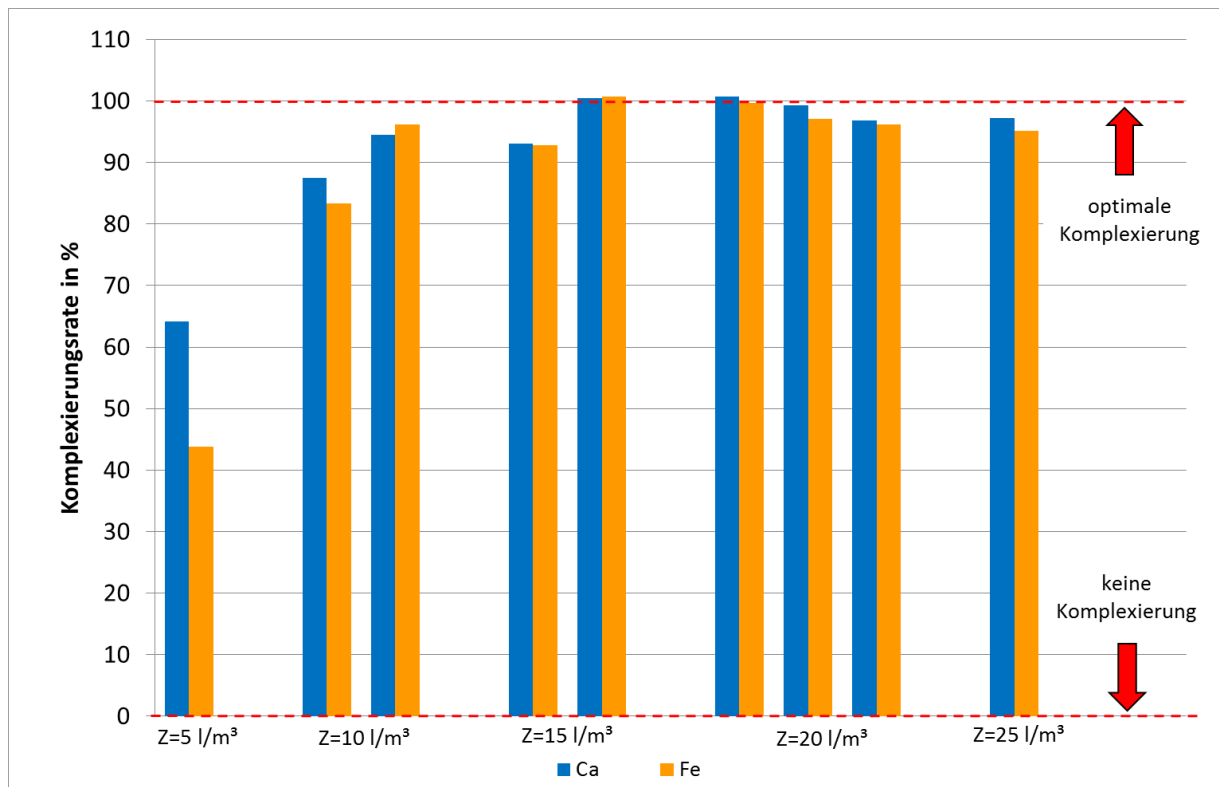


Abbildung 3-4: Komplexierungsrate Eisen und Calcium (Einfahrbetrieb)

Bei Betrachtung der Phosphorausfällungen in Abhängigkeit der Zitronensäuremenge ist die unvollständige Komplexierung bei 5 L_{Zitro}/m³_{Filtrat} zu erkennen (Abbildung 3-5). Hierbei war zwar ein hoher Kristallisationsgrad zu beobachten, allerdings resultierend auf einem

niedrigen Komplexierungsgrad. Somit fand eine Phosphorausfällung nicht als Struvit sondern als Calcium- oder Eisenphosphat statt. Weshalb die Fällungsraten bei 15 und 20 $L_{\text{Zitro}}/m^3_{\text{Filtrat}}$ trotz guter Komplexierung nicht höher ausfielen, kann nicht eindeutig geklärt werden. Ein Erklärungsansatz ist die fehlerbehaftete PO_4 -P-Analyse der neutralisierten Suspension, ohne Membranfiltration, infolgedessen es zu einer Rücklösung von Struvitkristallen in die flüssige Phase kam und somit scheinbar geringere Ausfällungen detektiert werden.

Aufgrund hoher P-Ausfällungsraten bei 20 $L_{\text{Zitro}}/m^3_{\text{Filtrat}}$ und einer betriebswirtschaftlich vertretbaren Zitronensäuremenge, wurde für die folgenden Messkampagnen diese Einstellung festgelegt.

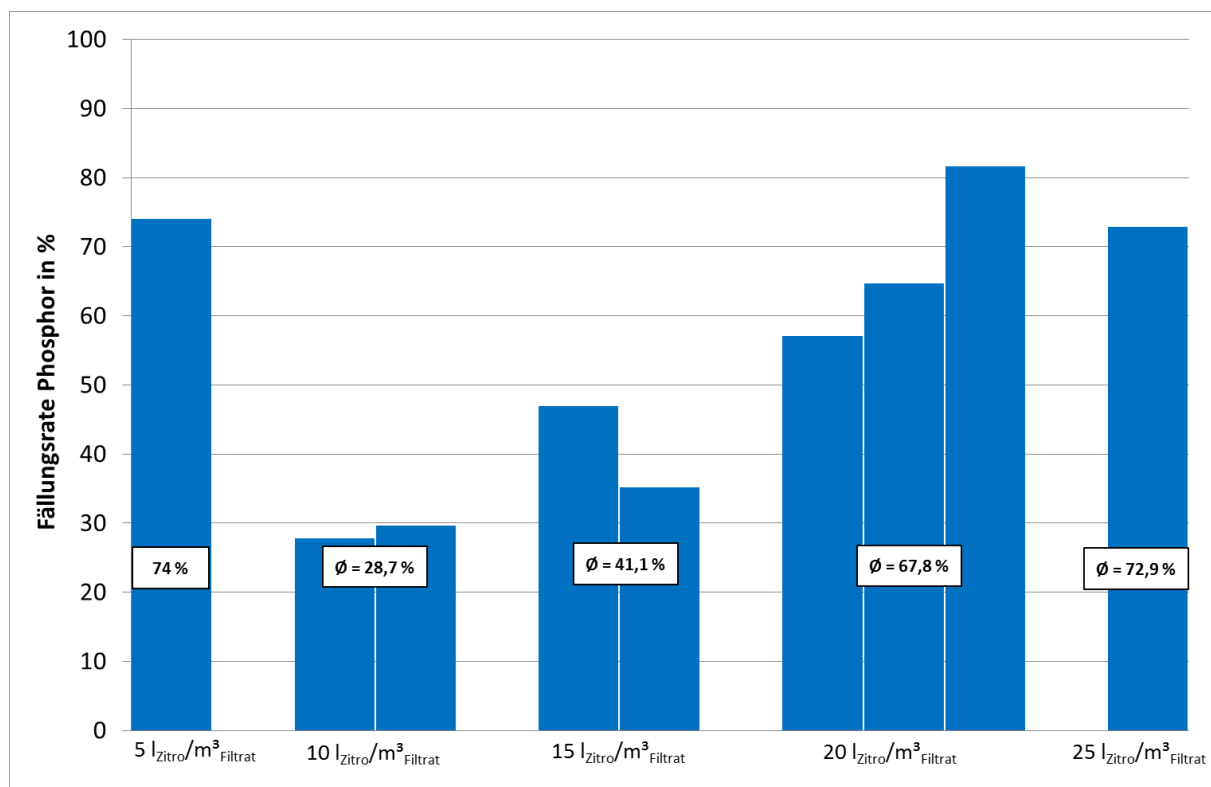


Abbildung 3-5: Kristallisationsraten von Phosphor in Form von Struvit im Einfahrbetrieb in Abhängigkeit der Zitronensäure-Dosierung ($L_{\text{Zitro}}/m^3_{\text{Filtrat}}$)

3.5 Entwässerung Struvit

Nach Beendigung der Neutralisation und Abwarten einer ausreichenden Kristallisationszeit wurde die Suspension mit Hilfe der kleinen Kammerfilterpresse entwässert.

Aufgrund einer relativ geringen Struvitmenge (abhängig von der P-Konzentration im Faulschlamm) in der neutralisierten Suspension benötigte es längere Zeit bis die Kammern der Presse gefüllt waren. Die Abtrennung der Kristalle funktionierte sehr gut ohne nennenswerten Verlust von Feststoff-Partikeln in das Filtrat.

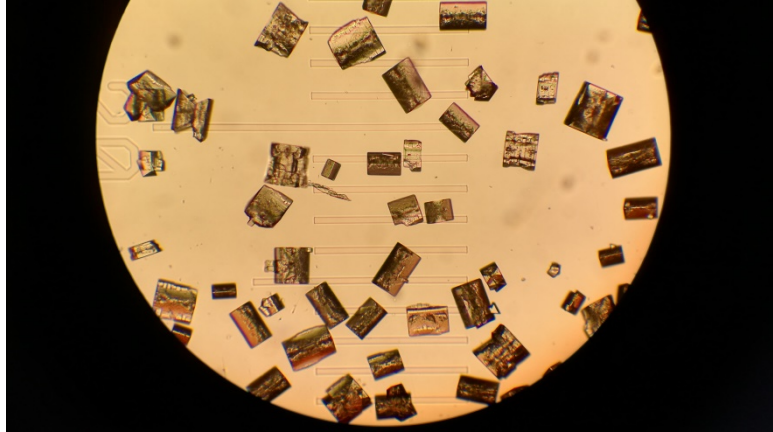


Abbildung 3-6: Entwässertes Struvit in der Kammerfilterpresse, Struvit-Kristalle unter dem Mikroskop

3.6 Rücklösung mit Ultraschall

Versuche zur Phosphorrücklösung mittels Ultraschall wurden durchgeführt, um festzustellen in wie weit sich mit dieser Methode die an / in den Bakterienzellen angereicherten Polyphosphate für den Prozess des Stuttgarter-Verfahrens für die Phosphorrückgewinnung freisetzen lassen.

Der β -Wert gibt das molare Verhältnis von zu dosiertem Fällmittel zu vorliegender Phosphat-Menge im Belebungsbecken einer Kläranlage wieder. Auf Kläranlagen mit reiner chemischer P-Elimination findet gewöhnlicher Weise eine überstöchiometrische Dosierung von Fällmittel statt, womit ein β -Wert $> 1,0$ vorliegt.

Aufgrund eines günstigen C:N:P-Konzentrationsverhältnisses in der Belebungsstufe der Kläranlage Düsseldorf-Süd, findet neben einer regulären chemischen P-Elimination auch eine gewisse Menge an vermehrt biologischer P-Elimination statt. Aufgrund dessen, ist eine stöchiometrisch geringere Fällmittelzugabe ausreichend. Der β -Wert in der Belebungsstufe beträgt im Jahresmittel rund 0,4 - 0,5.

Chemisch festgelegte P-Anteile im Faulschlamm können nur mit Säure zurückgelöst werden. Im Gegensatz dazu, ist bei biologisch inkorporiertem Phosphor in Faulschlämmen eine Rücklösung mit alternativen Verfahrensweisen möglich. Eine Möglichkeit besteht in der Rücklösung von zellulär gebundenem Phosphor durch Zellaufspaltung mittels Ultraschall. Diesbezüglich wurden Ultraschall-Desintegrations-Untersuchungen mit einer mobilen Einheit durchgeführt.

Hierfür wurden mit einem mobilen Ultraschallgerät, jeweils 2 L Faulschlamm behandelt ($P_{\text{Wirk}} \approx 700 \text{ W}$). Zur Abbildung eines realitätsnahen Verfahrens, wurde unbehandelter Faulschlamm ($\text{pH} \approx 7,0$) zunächst einer Ultraschalleinwirkung ausgesetzt und anschließend mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 3,0 angesäuert. Die jeweilige Beschallungszeit betrug $t = 2$ und 5 Minuten.



Abbildung 3-7: Vorrichtung zur Desintegration von Faulschlämmen mit Ultraschall

Die Ergebnisse zeigen, dass bei unbehandeltem Faulschlamm bereits 3,7 % der Gesamtposphormenge als $\text{PO}_4\text{-P}$ gelöst vorlagen. Durch eine Ultraschalleinwirkungszeit von $t = 2$ min erhöhte sich der effektiv gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ -Anteil um 0,8 % (Tabelle 3-1). Nach der Probenahme fand im Anschluss die pH-Wertabsenkung auf 3,0 mittels Zugabe von Schwefelsäure statt. Infolge der Ansäuerung erhöhte sich die P-Rücklösung auf rund 54 %.

Anschließend wurde eine zweite Probe mit einer längeren Beschallungszeit von $t = 5$ min behandelt. Eine längere Beschallungszeit erbrachte jedoch nur eine Erhöhung des gelöst vorliegenden P-Anteils um 0,3 % Punkte.

Die Resultate zeigen, dass die Einwirkung von Ultraschall bezüglich der Rücklösung von Phosphor im Faulschlamm nur einen minimalen Effekt erbrachten. Eine Erhöhung der Beschallungszeit hatte keine Steigerung der P-Rücklösung zur Folge.

Mit der pH-Wert Absenkung mittels Mineralsäure konnte die gewohnt hohe P-Rücklösung im Faulschlamm erreicht werden.

Auf Grundlage der Ergebnisse wurde die Variante der Ultraschallrücklösung zur Optimierung des Gesamtprozesses nicht weiter verfolgt.

Tabelle 3-1: Ergebnisse der Ultraschallbehandlung von Faulschlamm

Medium	Einwirkzeit Ultraschall min	pH- Wert	$\text{PO}_4\text{-P}$ (membran- filtriert) mg/L	P_{ges} mg/L	Anteil gelöst vorliegender Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$) %	Anteil rückgelöster Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$) infolge Ultraschall- Behandlung %
ausgefaulter Schlamm (unbehandelt):	$t = 0$	7,0	19,7	535	3,7	
ausgefaulter Schlamm + Ultraschall:	$t = 2$	7,0	24,2		4,5	0,8
ausgefaulter Schlamm + Ultraschall + H_2SO_4	$t = 2$	3,0	287		53,6	
ausgefaulter Schlamm + Ultraschall:	$t = 5$	7,0	21,4		4,0	0,3

4 Messkampagnen

4.1 Beschreibung der Vorgehensweise in den Messkampagnen

Nach Beendigung der Einfahrbetriebsphase und Festlegung der Betriebsparameter kam es zur Durchführung der Messkampagnen. Zweck der Messkampagnen war die detaillierte Bilanzierung aller ein- und ausgehenden Stoffströme bzw. Frachten der gesamten P-Rückgewinnungsanlage. Hierdurch sollen aussagekräftige Informationen bezüglich folgender Punkte getroffen werden:

- Rücklösegrade der Nährstoffe (P, N) und Metalle aus dem Faulschlamm infolge der Ansäuerung bzw. der pH-Wertabsenkung,
- Abreicherungsgrad des Phosphors im Filterkuchen,
- Qualität des Filterkuchens (TR, Verbrennungsparameter, Konzentration Schadstoffe),
- Komplezierungsgrade der gelösten Metalle in Permeat,
- Kristallisationswirkungsgrad für die Phosphorfällung als Struvit,
- Phosphorrückgewinnungsgrad,
- Qualität des P-Rezyklat (Struvit),
- Qualität der Rückläufe zum Klärwerk,
- Verbleib der Schwermetalle in den Stoffströmen,
- Ermittlung der Betriebsmittelverbräuche,
- Wirtschaftlichkeitsberechnungen

Während der Versuchszeit in Düsseldorf wurden sieben Messkampagnen durchgeführt. Eine Messkampagne bestand aus 5-6 Ansäuerungschargen mit rund 3,3 m³ Faulschlamm je Batch (Ausnahme MK 7). Der angesäuerte Faulschlamm wurde entwässert und zu Filtrat bzw. Permeat aufgearbeitet, woraus drei Batches für die Fällungsreaktion mit rund 3 x 4,2 m³ entstanden.

Die Bestimmung der Betriebsmittelverbräuche erfolgte durch Auswiegen der Chemikalienbehälter jeweils vor und nach jeder Messkampagne. Eine Massenbestimmung der erzeugten Filterkuchenmenge erfolgte ebenfalls durch Auswiegen der gesamten Mulde jeweils vor und nach jeder Messkampagne. Hierfür wurde eine Bodenwaage eines benachbarten Betriebes für Komposterzeugung verwendet.

Bezüglich der Messkampagnen können die Versuchseinstellungen, wie Volumina und ausgewählte Analysedaten den Tabelle 4-1, Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 entnommen werden.

Tabelle 4-1: Versuchseinstellungen und Ergebnisse von Messkampagnen 1-7 - Betriebsmitteleinsatz, Faulschlamm und Ansäuerung

1	Messkampagne		1	2	3	4	5	6	7	Ø
2	pH-Wert Ansäuerung	/	3,0	3,0	3,0	3,0	2,7	2,7	2,7	
3	Anzahl Ansäuerung Batches	/	5	5	5	5	5	6	12	
4	Zitronensäure-Dosierung	L _{Zitro} /m ³ _{Filtr}	20	20	20	20	20	20	20	
Betriebsmittel										
5	Volumen H ₂ SO ₄	m ³	0,238	0,214	0,222	0,200	0,223	0,305	0,597	
6	Zitronensäure	m ³	0,315	0,297	0,306	0,309	0,290	0,353	0,755	
7	NaOH	m ³	0,361	0,334	0,345	0,348	0,325	0,422	0,975	
8	MgO	kg	10,2	10,0	10,0	10,2	9,7	11,7	26,4	
Faulschlamm										
9	Volumen Faulschlamm	m ³	16,362	16,261	16,366	16,495	16,043	19,636	39,887	
10	Trockenrückstand Faulschlamm	%	2,2	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9	1,8	1,9
11	Glühverlust Faulschlamm	%	64,1	65,3	64,3	63,4	65,3	64,1	64,3	64,4
12	Trockenmasse Faulschlamm	kg	360	309	311	313	321	373	718	
13	Konz. Pges Faulschlamm	mg _P /L _{FS}	570	598	625	550	626	744	585	614
14	PO ₄ -P Faulschlamm (unbehandelt)	mg/L	keine Daten	23,9	24,3	21,6	24,6	24,4	21,3	23,4
15	Anteil PO ₄ -P an gesamt P Faulschlamm (unbehandelt)	%	keine Daten	4,0	3,9	3,9	3,9	3,3	3,6	3,8
16	P-gesamt Faulschlamm	g _P /kg _{TR}	25,9	31,5	32,9	28,9	31,3	39,2	32,5	31,7
Ansäuerung										
17	Volumen spez. H ₂ SO ₄	L _{H2SO4} /m ³ _{FS}	14,6	13,2	13,6	12,1	13,9	15,5	15,0	
18	Ø Volumen spez. H ₂ SO ₄ MK 1-4 & MK 5-7		13,4				14,8			
19	PO ₄ -P Faulschlamm (angesäuert)	mg/L	keine Daten	317,0	255,0	228,0	349,0	keine Daten	387,0	
20	Rücklösung Phosphor	%	keine Daten	53,7	41,4	42,0	56,5	keine Daten	67,1	
21	Ø Rücklösung Phosphor MK 1-4 & MK 5-7	%	45,7				61,8			

Tabelle 4-2: Versuchseinstellungen und Ergebnisse Messkampagnen 1 bis 7 - Entwässerung

Entwässerung / Filterkuchen											
22	Konz. Stammlösung Poly-Handelsware / Anmisch-H ₂ O	L/m ³	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0		
23	Polymer Stammlösung	m ³	0,416	0,360	0,398	0,256	0,341	0,379	0,757		
24	Polymer-Handelsware	L	4,16	3,60	3,98	2,56	3,41	3,79	7,57		
25	Polymer-Wirksamsubstanz	L	2,08	1,80	1,99	1,28	1,70	1,89	3,79		
26	Polymerverbrauch (100%-Wirksamsubst./TR)	kg _{Poly} /t _{TR}	5,8	5,8	6,4	4,1	5,3	5,1	5,3		
27	Ø Polymerverbrauch (100%-Wirksamsubst./TR) MK 1-4 & MK 5-7	kg _{Poly} /t _{TR}	5,5				5,2				
28	Masse Holzspäne	kg	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5	225	450		
29	Holzspäne / Trockenmasse_Faulschlamm	kg/kg	0,521	0,607	0,603	0,598	0,584	0,603	0,627		
30	Trockenrückstand Filterkuchen (inkl. Holzspäne)	%	30,3	30,6	36,9	27,2	36,8	35,5	39,6		
31	Trockenrückstand Filterkuchen (Holzspäne herausgerechnet)	%	22,2	21,5	26,7	18,9	26,9	25,6	28,7		
32	Ø Trockenrückstand Filterkuchen (Holzspäne herausgerechnet) MK= 1-4 & MK=5-7	%	22,4				27,1				
33	P-gesamt Filterkuchen TR (inkl. Holzspäne)	g _P /kg _{FK,TR}	9,65	12,8	12,6	11,8	8,72	6,05	6,52		
34	P-gesamt Filterkuchen TR (Holzspäne herausgerechnet)	g _P /kg _{FK,TR}	14,68	20,57	20,20	18,86	13,82	9,70	10,61		
35	Ø P-gesamt Filterkuchen TR (Holzspäne herausgerechnet) MK= 1-4 & MK=5-7	g _P /kg _{FK,TR}	18,6				11,4				
36	Masse Filterkuchen gewogen (mit Holzspäne)	kg	1730	1640	1620	1640	1730	1740	3570		
37	Masse Filterkuchen theor. berechnet (mit Holzspäne)	kg	1807	1622	1351	1842	1381	1685	2949		
38	Masse Filterkuchen (ohne Holzspänen)	kg	1543	1453	1433	1453	1543	1515	3120		
39	Masse Filterkuchen (Ø TR = 25,1% konventionelle Entwässerung, unangesäuert, ohne Holzspänen)	kg	1434	1231	1239	1249	1278	1486	2860		
40	Filterkuchen, effektiver Massezuwachs	kg	296	409	381	391	452	254	710		
41	Input Entwässerung	m ³	17,017	16,835	16,986	16,951	16,607	20,320	41,241		
42	Output Entwässerung (Filtrat)	m ³	15,754	14,868	15,296	15,443	14,498	17,637	37,752		
43	Entwässerungsgrad	%	92,6	88,3	90,1	91,1	87,3	86,8	91,5		

Tabelle 4-3: Versuchseinstellungen und Ergebnisse von Messkampagnen 1 bis 7 - Komplexierung, Kristallisation und Struvit

Komplexierung										
44	Volumen Permeat	m ³	15,281	14,422	14,837	14,980	14,063	17,108	36,619	
45	Volumen Neutralisation	m ³	15,642	14,756	15,182	15,327	14,388	17,530	37,594	
46	Volumen Neutralisation / Volumen Permeat	m ³ / m ³	1,024	1,023	1,023	1,023	1,023	1,025	1,027	
47	Fe Permeat	mg/L	456,7	415,3	keine Analyse	291	471	480	448	
48	Fe Neutralisation	mg/L	441	401	keine Analyse	448	376	368	405	
49	Fe Komplexierung	%	98,8	98,8	keine Analyse	nicht plausibel	81,7	78,6	92,8	
50	∅ Fe Komplexierung	%	98,8		keine Analyse	nicht plausibel	84,3			
51	Ca Permeat	mg/L	704,3	617,3	keine Analyse	432	685	741	607	
52	Ca Neutralisation	mg/L	442,7	586	keine Analyse	702	472	507	554	
53	Ca Komplexierung	%	64,3	97,1	keine Analyse	nicht plausibel	70,5	70,1	93,7	
54	∅ Ca Komplexierung	%	80,7		keine Analyse	nicht plausibel	78,1			
Kristallisation										
55	PO ₄ -P Permeat	mg/L	280	225	297	268	337	392	366	
56	PO ₄ -P Neutralisation	mg/L	63	100,6	110	86	34,5	30	180	
57	Kristallisationsrate PO ₄ -P	%	77,0	54,3	62,1	67,2	89,5	92,2	49,5	70,2
Struvit										
58	Trockenrückstand Struvit	%	67,4	73,5	69,0	72,5	67,0	68,4	64,6	68,9

4.2 Rücklösung / Ansäuerung

Die Phosphorrücklösung aus dem Faulschlamm erfolgt gemäß den Erläuterungen in Abschnitt 2.4.2. Die Ermittlung des Rücklösegrades wird unter Nutzung von Formel 2-2 durchgeführt.

Zur Einstellung eines konstanten pH-Werts im Ansäuerungsbehälter wurde in der Regel eine Zeit von 60 min benötigt. Im Faulschlamm lagen vor Absenkung des pH-Wertes durchschnittlich 3,8 % (MK 1-7) des Gesamtphosphors in gelöster Form (PO₄-P) vor.

In den Messkampagnen (MK 1-4) wurde ein Ansäuerungs-pH-Wert von 3,0 festgelegt, bei den Messkampagnen (MK 5-7) erfolgte die Rücklösung bei pH = 2,7.

Bei Betrachtung der Resultate ist zu erkennen, dass bei einem pH-Wert von 3,0 die durchschnittliche Rücklöserate rund 46 % betrug (Abbildung 4-1). Bei Einstellung eines leicht niedrigeren pH-Wertes von 2,7 konnte eine durchschnittliche Rücklöserate von rund 62 % beobachtet werden. Aufgrund nicht vorhandener Analysewerten bei MK 1 und MK 6 konnte hier keine Aussage über die Rücklösung erfolgen.

Bezüglich des Mineralsäureeinsatzes, konnte bei pH = 3,0 ein mittlerer Verbrauch von 13,4 L_{H₂SO₄}/m³_{FS} gemessen werden. Bedingt durch eine leicht stärkere Ansäuerung war bei pH = 2,7 ein durchschnittlicher Verbrauch von 14,8 L_{H₂SO₄}/m³_{FS} festzustellen.

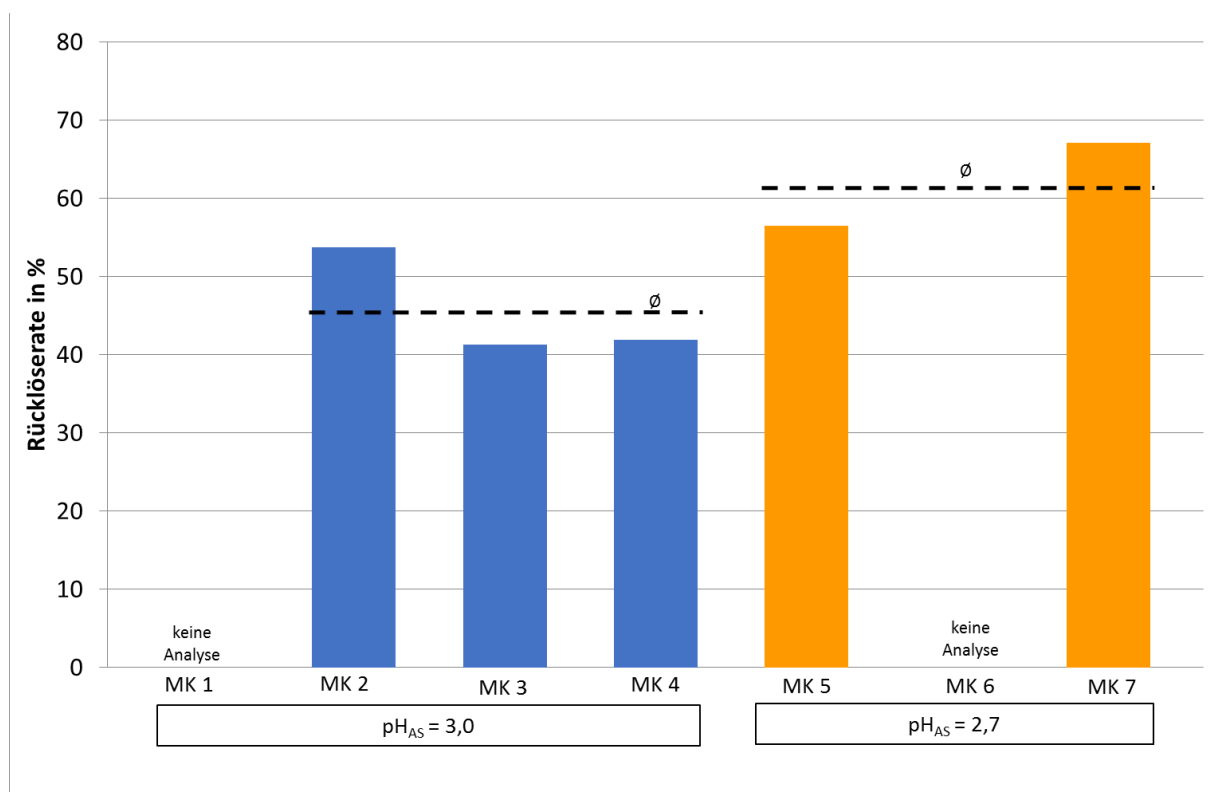


Abbildung 4-1: P-Rücklöserate aus dem Faulschlamm in Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes Ansäuerung (MK 1-7)

4.3 Entwässerung Faulschlamm

Die Entwässerung des angesäuerten Faulschlamms erfolgte gemäß den Erläuterungen in Abschnitt 2.4.3. Als Entwässerungshilfsmittel wurden Holzspäne eingesetzt, welche eine gute Entwässerung des angesäuerten Faulschlamms unter Gewinnung eines stichfesten Filterkuchens ermöglichen.

4.3.1 P-Gehalt im Filterkuchen

Bei Anwendung eines nass-chemischen Verfahrens zur P-Rückgewinnung, dient der P-Gehalt des entwässerten Klärschlammes als Bemessungskriterium für die Einhaltung der AbfKlärV. Der P-Gehalt des Klärschlammes muss hierbei zwingend unterhalb von 20 g_P/kg_{TR} liegen. Zur einheitlichen Vergleichbarkeit erfolgt bei Ermittlung der P-Gehalte eine kalkulatorische Bereinigung der Holzspäne, wodurch der P-Gehalt auf die reine Trockenmasse des Klärschlammes bezogen ist.

Gemäß Abbildung 4-2 betrug der durchschnittliche P-Gehalt des unbehandelten Faulschlamms bei den Messkampagnen 1-7 rund 32 g_P/kg_{TR}. Bei einem eingestellten pH-Wert von 3,0 wurde das Kriterium von 20 g_P/kg_{TR} in den MK 1 und 4 erfolgreich unterschritten. Bei MK 2 und 3 kam es ebenfalls bei einem eingestellten pH-Wert von 3,0 jedoch zu einer minimalen Überschreitung der Grenzwert, wodurch keine sichere Erfüllung der AbfKlärV gegeben war.

Zur sicheren Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben wurde daher eine Absenkung des pH-Werts auf 2,7 festgelegt.

Infolge dieser Maßnahme konnte der P-Gehalt des Klärschlammes dauerhaft unter den Grenzwert von 20 g_P/kg_{TR} reduziert werden. Der durchschnittliche P-Gehalt des Filterkuchens lag während den Messkampagnen 5 - 7 bei 11,4 g_P/kg_{TR}. Die Ergebnisse zeigen, dass hierdurch eine gesetzeskonforme Einhaltung der AbfKlärV gewährleistet werden kann.

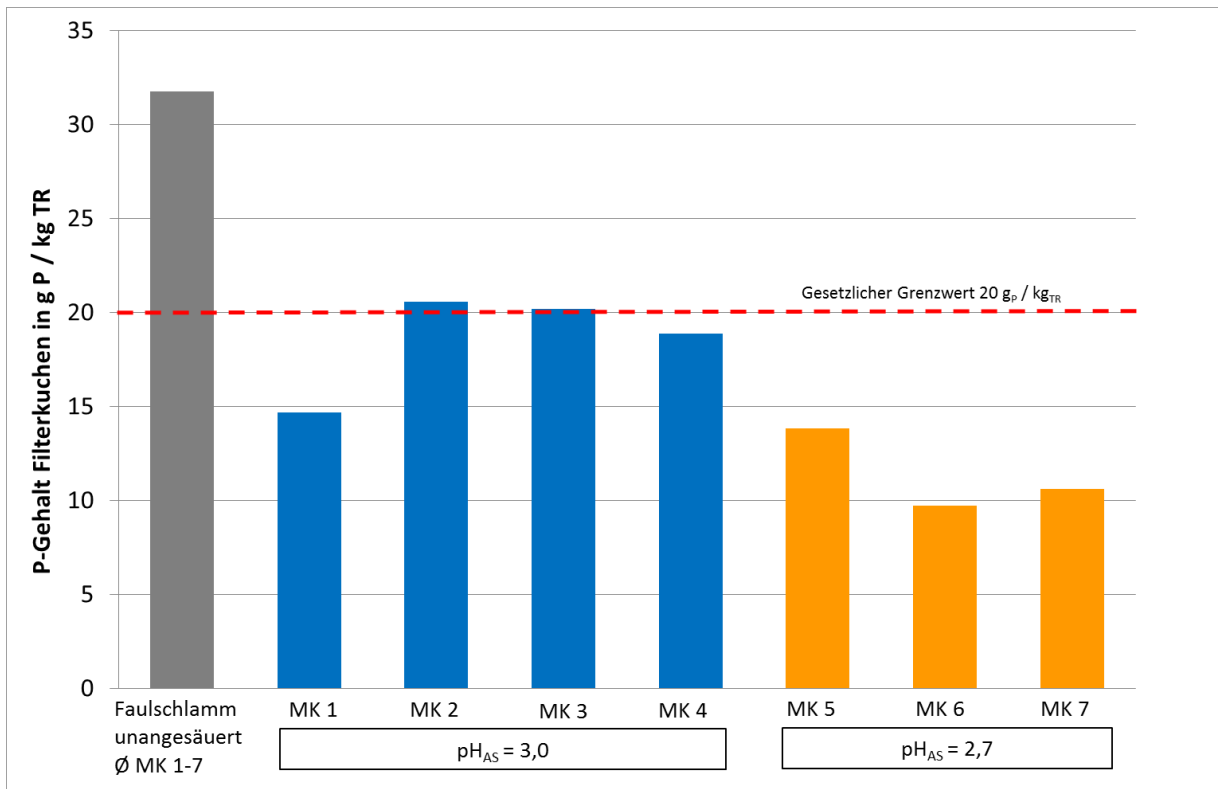


Abbildung 4-2: P-Gehalt Filterkuchen (Holzspäne herausgerechnet)

4.3.2 Trockenrückstand im Filterkuchen

Der bei den Entwässerungen erzeugte Filterkuchen nach der P-Rücklösung war stichfest und besaß einen hohen Trockenrückstand (Abbildung 4-3).



Abbildung 4-3: P-abgereicherter Filterkuchen

Die Darstellung (Abbildung 4-4) der Filterkuchen-Trockenrückstände erfolgte sowohl inklusive als auch exklusive Holzspäne (s. Formel 2-4).

Während den Messkampagnen 1 - 4, unter Nutzung eines Rücklöse pH-Werts von 3,0, wurde ein durchschnittlicher $TR_{mit\ HS}$ -Gehalt von 31,3 % erreicht. Mittels einer kalkulatorischen Bereinigung der Holzspäne, resultiert daraus ein $TR_{ohne\ HS}$ -Gehalt von 22,4 %.

Die Messkampagnen 5-7, bei welchen eine Ansäuerung bis $pH = 2,7$ durchgeführt wurde, resultierten in einem durchschnittlichen $TR_{mit\ HS}$ -Gehalt von 37,3 %. Dies entspricht einem bereinigten Ergebnis von $TR_{ohne\ HS} = 27,1\ %$.

Die Ursache für die Verbesserung des Entwässerungsergebnisses bei Absenkung des pH-Wertes, kann nicht eindeutig geklärt werden. Bei tieferen pH-Werten ist im Regelfall eine geringere Funktionswirkung der Polymere zu erwarten.

Wie in Abbildung 4-4 dargestellt, beträgt der durchschnittliche Filterkuchen-Trockenrückstand der konventionellen Entwässerung im Klärwerk Düsseldorf-Süd von unbehandeltem Faulschlamm und unter Nutzung einer Kammerfilterpresse 25,1 %. Dies verdeutlicht, dass bei Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes stets gleich hohe oder höhere TR-Werte des Filterkuchens erzeugt wurden.

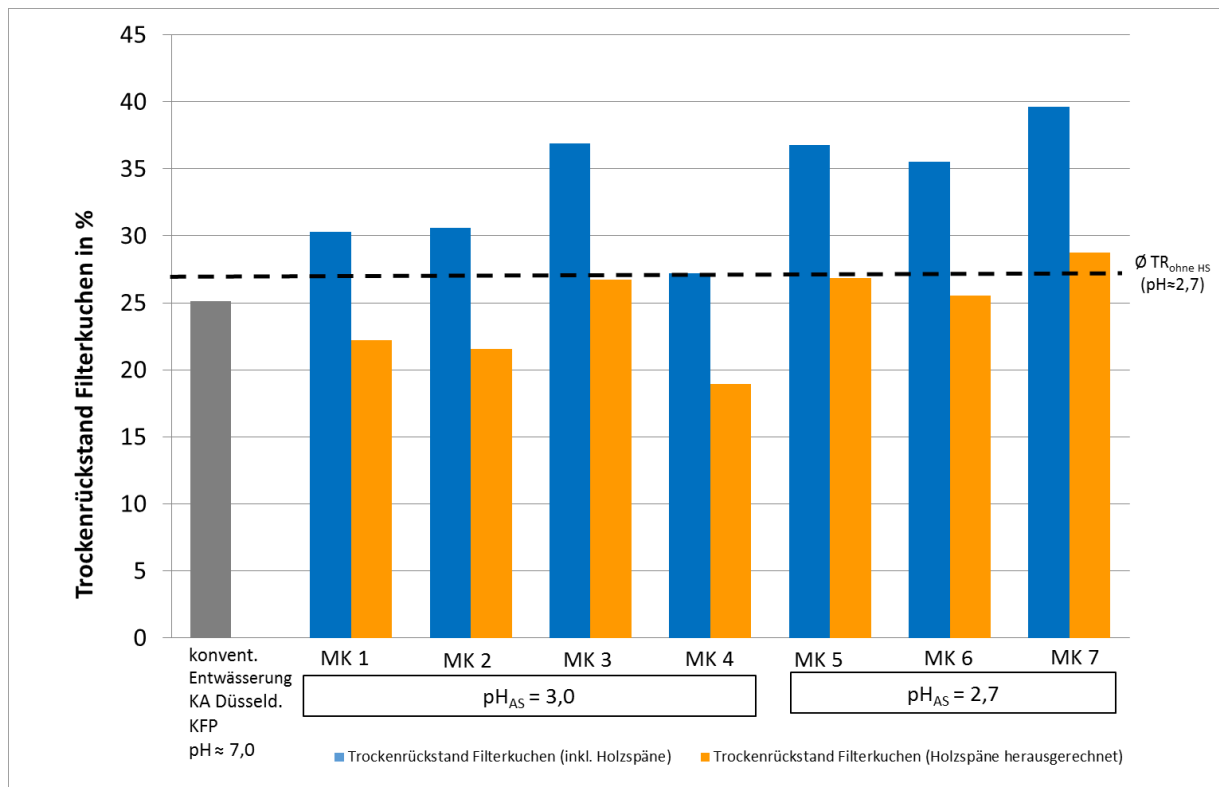


Abbildung 4-4: Trockenrückstand der Filterkuchen aus der Kammerfilterpresse (Messung mit Holzspänen und korrigiert ohne Holzspäne, MK1-7)

4.3.3 Entwässerungsgrad / Erzeugung Filtrat

Ziel einer Faulschlammmentwässerung, ist die optimale Trennung von Feststofffraktion und Flüssigphase. Hierbei soll eine größtmögliche Filtratmenge erzeugt werden bzw. eine bestmögliche Entwässerung des Filterkuchens erfolgen. Als Bewertungskriterium für die Erzeugung von Filtrat kann gemäß Formel 2-7 der Entwässerungsgrad herangezogen werden.

Während der Messkampagnen zeigte sich, dass der Entwässerungsgrad unabhängig vom jeweiligen Ansäuerungs-pH-Wert konstant hoch war (Abbildung 4-5)

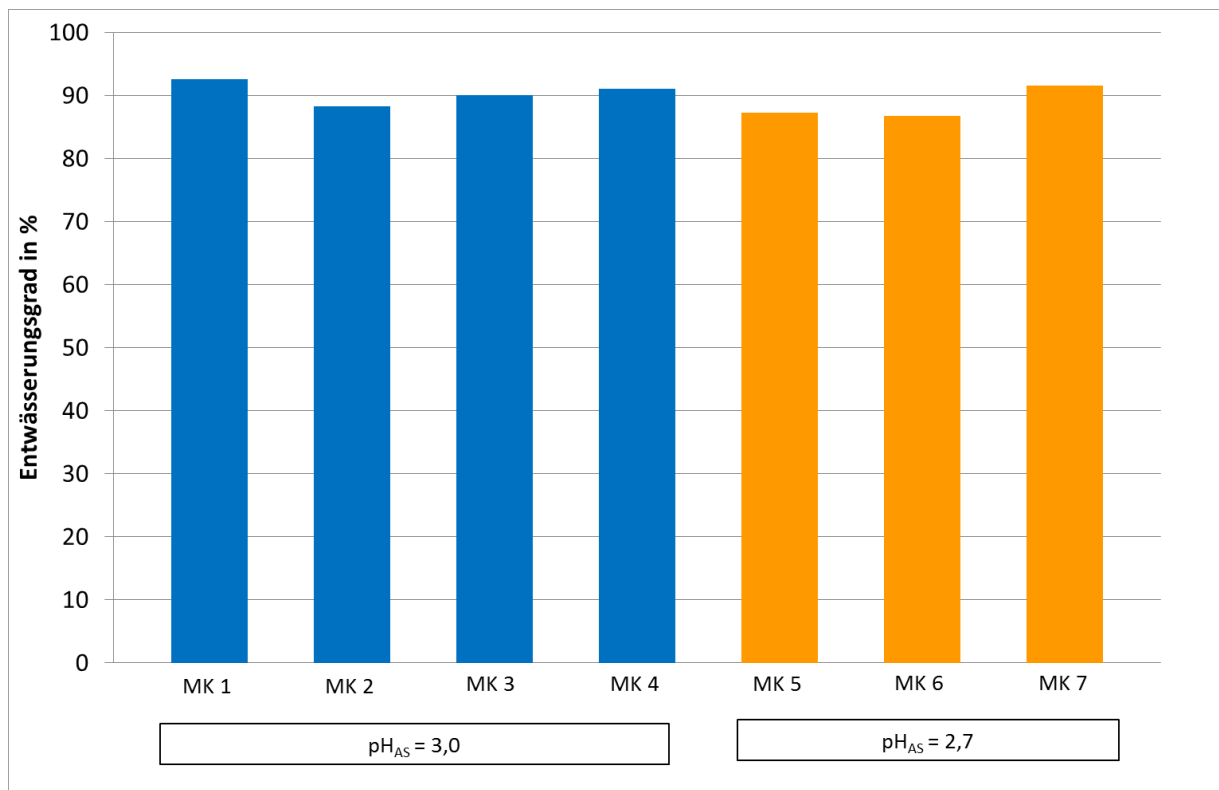


Abbildung 4-5: Entwässerungsgrad (MK 1-7)

4.3.4 Qualität des Filtrats

Infolge der Faulschlammmentwässerung konnte unabhängig vom jeweiligen Ansäuerungs-pH-Wert, ein von größeren Partikeln freies Filtrat erzeugt werden. Analog zu den Ablaufwerten einer Kläranlage kann das Filtrat mittels der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) bezüglich vorhandener feiner Feststoffpartikel bewertet werden.

Die Bestimmung suspendierter Stoffe aus den Messkampagnen 1-4 (pH_{AS}-Wert = 3,0) ergaben im Mittel 176 mg/L abfiltrierbare Stoffe. Bei niedrigerem pH_{AS}-Wert von 2,7 in den Messkampagnen 5-7 wurden im Mittel 265 mg/L abfiltrierbare Stoffe festgestellt (Tabelle 4-4).

Erfahrungsgemäß liegt bei den angesäuerten Filtraten ein sehr niedriger AFS-Wert vor.

Infolge der Zugabe von Schwefelsäure verbleibt eine gewisse Salzmenge im Filtrat und wird als Trockenrückstand detektiert.

Tabelle 4-4: Qualität der Filtrate aus den Messkampagnen 1-7

Messkampagne		1	2	3	4	5	6	7	∅
AFS - Abfiltrierbare Stoffe	mg/L	179	175	199	150	228	284	282	214
Trockenrückstand Filtrat	g_TR/kg_Filtrat	12,2	11	12	11	12	14	12	12



Abbildung 4-6: Filtrat nach der Faulschlammwässerung

4.3.5 Polymerverbrauch

Der Polymerverbrauch bezogen auf die reine Trockenmasse des unbehandelten Faulschlammes berechnet sich gemäß Formel 2-8.

Bei den Messkampagnen 1-4 (pH_{AS} -Wert = 3,0) ergab sich ein durchschnittlicher Polymerverbrauch von $5,5 \text{ kg}_{\text{Poly, Wirks.}} / t_{TR}$. Dem gegenüber konnte bei Messkampagnen 5-7 (pH_{AS} -Wert = 2,7) ein Polymerverbrauch von $5,2 \text{ kg}_{\text{Poly, Wirks.}} / t_{TR}$ gemessen werden.

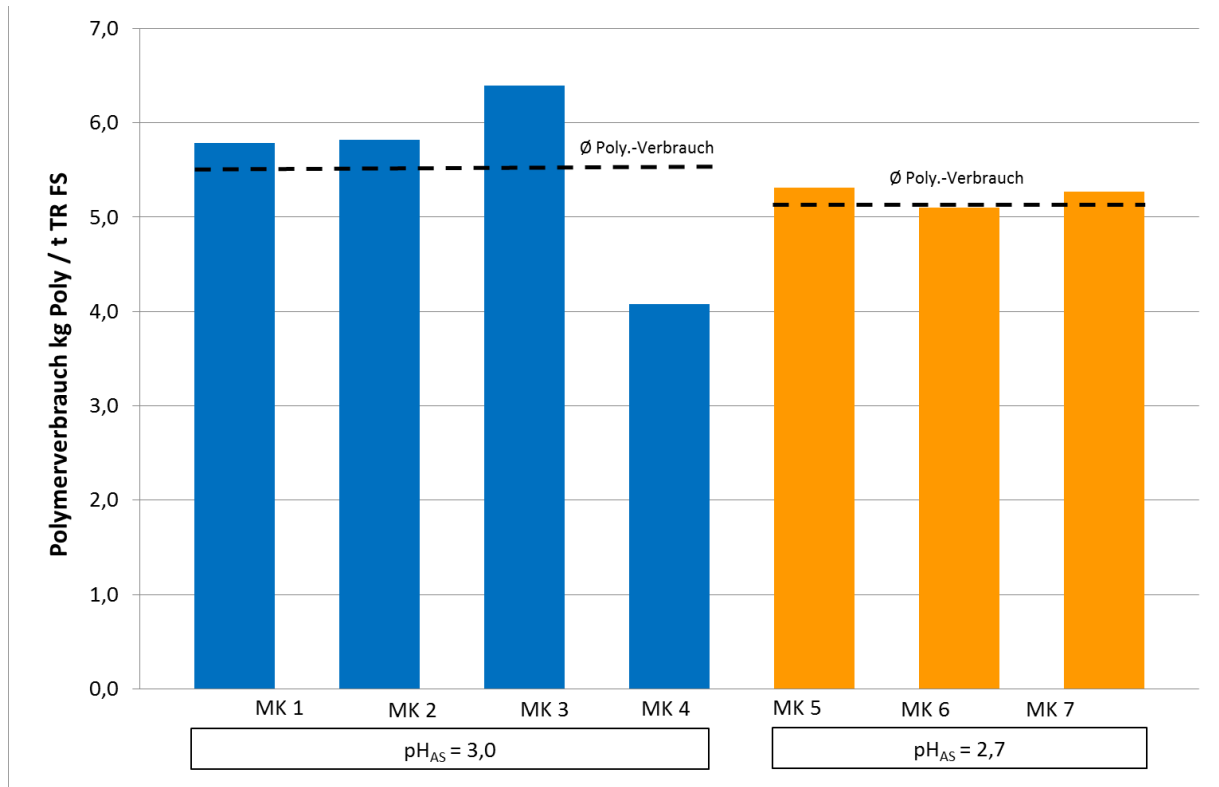


Abbildung 4-7: Polymerverbrauch je Tonne Trockenrückstand im Faulschlamm (MK1-7)

Erfahrungsgemäß wäre bei Absenkung des Ansäuerungs-pH-Wertes eine erhöhte Polymerzudosierung während der Entwässerung notwendig. Der zu beobachtende gegensätzliche Trend (verminderter Polymerverbrauch bei tieferem pH-Wert) kann nicht eindeutig geklärt werden.

4.3.6 Zusatzaufwand bei Entsorgung des Trockengutes aufgrund Nutzung von Holzspänen während Entwässerung

Gemäß Gleichung 4-1 kann die theoretische anfallende Trockengut-Masse bezogen auf m³ Faulschlamm ermittelt werden.

$$m_{FS} \cdot TR_{FS} = m_{Trockenmasse} = m_{FK} \cdot TR_{FK} = m_{Trockengut} \cdot TR_{Trockengut} \quad 4-1$$

Unter Voraussetzung eines Trockenrückstandes von 90 % nach der Trocknung aus dem zur Zeit laufenden Betrieb des Klärwerkes Düsseldorf-Süd, beträgt die theoretisch anfallende Trockengutmasse 21,6 kg_{Trockengut}/m³_{FS} (Tabelle 4-5). Infolge der Zugabe von Holzspänen, erhöht sich die spezifische Masse auf rund 33 kg_{Trockengut}/m³_{FS}. Somit erhöht sich die zu entsorgende Masse an Trockengut um 53 %.

Tabelle 4-5: Zunahme der zu entsorgenden Masse Filterkuchen bzw. Trockengut infolge des Einsatzes von Holzspänen bei der Schlamm-Entwässerung für das Klärwerk Düsseldorf-Süd

Trockenrückstand Faulschlamm (\emptyset MK 1-7)	%	1,94
Trockenmasse Faulschlamm berechnet (\emptyset MK 1-7)	kg / m ³ _{FS}	19,43
Trockengehalt Trockengut	%	90
Masse Trockengut berechnet \emptyset D-Süd 2018	kg / m ³ _{FS}	21,6
Masse Holzspäne (\emptyset MK 1-7)	kg / m ³ _{FS}	11,46
jährlich zusätzlich zu entsorgende Masse Trockengut	kg / m ³ _{FS}	33,05
Anstieg zusätzlich zu entsorgende Masse Trockengut	%	53
jährlich zu entwässernde Menge Faulschlamm	m ³ / a	184.720
Anstieg zusätzlich zu entsorgende Masse Trockengut	t / a	2.117
Entsorgungspreis	€/t	60
zusätzliche Kosten Entsorgung Trockengut	€ / a	127.013
zusätzliche Kosten Entsorgung Trockengut	€ / m ³ _{FS}	0,69

Bei einer angedachten jährlichen Entwässerungsleistung von 184.720 m³/a müssten zusätzlich 2117 t Trockengut entsorgt werden. Bei einem Entsorgungspreis von 60 € / t_{Trockengut} ergeben sich daraus zusätzliche Entsorgungskosten von 127.013 €.

4.4 Ultrafiltration / Komplexierungsrate / Fällungsrate

4.4.1 Ultrafiltration

Unter Nutzung einer Ultrafiltration (Abbildung 2-5, nach Punkt 3) wurde das Filtrat von Restorganik befreit und zu Permeat aufgereinigt (Abbildung 4-8). Die Restorganik wurde im Retentat aufkonzentriert.

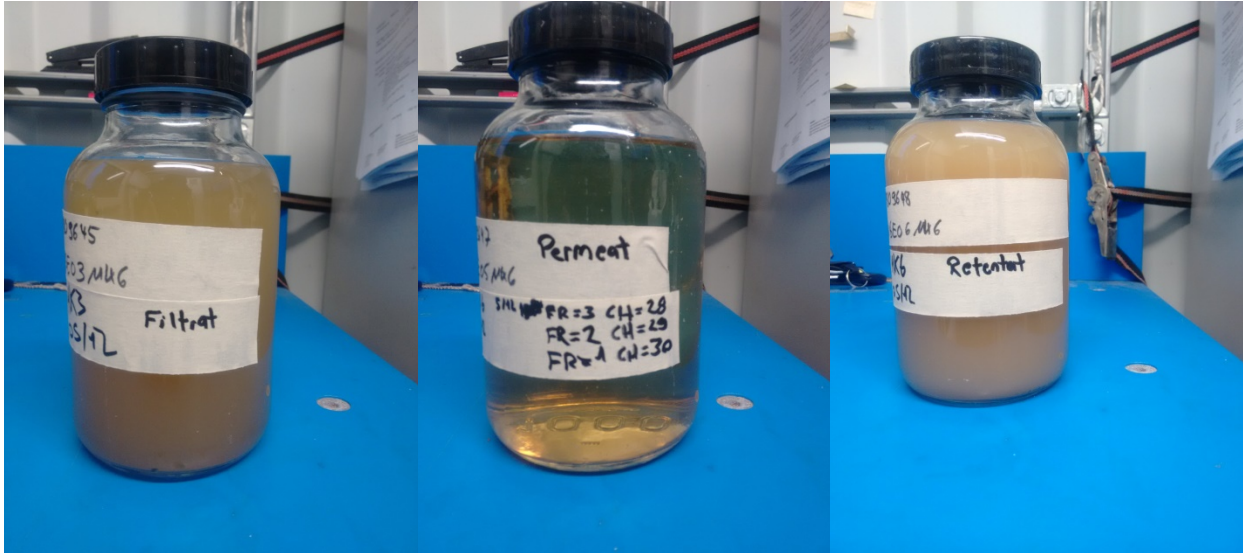


Abbildung 4-8: Aufreinigung von Filtrat zu Permeat durch Ultrafiltration, der Rückstand ist das Retentat

4.4.2 Komplexierungsrate von Eisen und Calcium

Während der Messkampagnen wurde eine Dosierungsmenge des Komplexbildners von $20 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$ festgelegt. Zu den Messkampagnen 3 und 4 waren keine Analysedaten vorhanden oder waren nicht plausibel und wurden daher nicht berücksichtigt.

Während der Messkampagnen 1 und 2 erfolgte die Ansäuerung des Faulschlammes bei einem pH-Wert von 3,0. Anhand der dargestellten Ergebnisse (Abbildung 4-9, Tabelle 4-9), kann festgestellt werden, dass die Komplexierung von Eisen mit einer Rate von 99 % nahezu vollständig ablief. Die Calcium-Komplexierung, erreichte einen Wirkungsgrad von 64 % und 97 %. Somit fand eine zufriedenstellende Komplexierung von Eisen und Calcium bei MK 1 und 2 statt.

In den Messkampagnen 5 bis 7 erfolgte die Ansäuerung des Faulschlammes bei einem pH-Wert von 2,7, wodurch eine leicht erhöhte Eisen- und Calciumkonzentration feststellbar war. Bei den Messkampagnen 5 bis 7 konnte eine mittlere Komplexierungsrate von Eisen mit 84 % erreicht werden. Die mittlere Komplexierung von Calcium lag bei 78 %. Die Werte liegen geringfügig niedriger als bei den Messkampagnen 1 und 2, jedoch kann weiterhin von einer guten Komplexierung gesprochen werden.

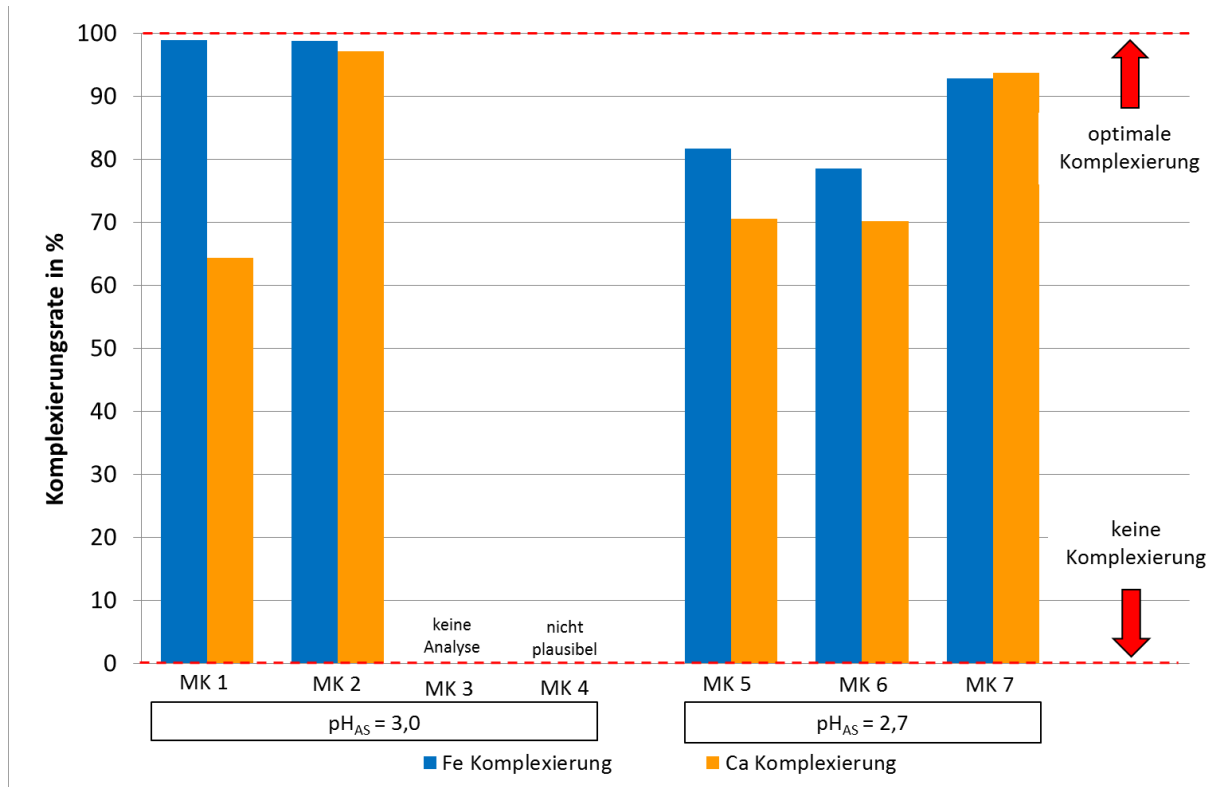


Abbildung 4-9: Komplexierungsrate Eisen und Calcium (MK 1 - 7)

4.4.3 Kristallisationsgrad von Phosphor als Struvit

Der Kristallisationsgrad wird gemäß Gleichung 2-11 ermittelt.

Zur korrekten Bestimmung der PO₄-P Konzentration nach der Fällungsreaktion, muss die flüssige Probe (Suspension) von Feststoffpartikeln befreit werden. Dies erfolgt durch eine standardmäßige Membranfiltration (Porenweite = 0,45 µm). Erfolgt keine Membranfiltration, kommt es während der PO₄-P Analyse, infolge der pH-Wertabsenkung, zu einer Rücklösung von Struvitkristallen. Daraus resultiert ein unerwünschter Anstieg der PO₄-P Konzentration und ein vermeintlich niedrigeres (verfälschtes) Ergebnis des Kristallisationsgrades.

Bis zur Messkampagne 4 erfolgte keine Membranfiltration vor der PO₄-P-Analyse der auskristallisierten Proben. Es ist stark davon auszugehen, dass es zu einer Rücklösung von PO₄-P während der Analyse kam und somit fälschlicherweise niedrigere Kristallisationsraten ermittelt wurden. Dies würde die bisher ermittelten niedrigen Kristallisationsraten, trotz guter Komplexierung erklären.

Bei Messkampagne 5 und 6 erfolgte eine korrekte Bearbeitung der Proben (Membranfiltration) nach der Kristallisation. Infolgedessen wurde in der feststofffreien Flüssigprobe eine niedrige PO₄-P-Konzentration bzw. ein hoher Kristallisationsgrad nachgewiesen. Der Phosphorumsatz lag bei rund 90 %, was einem sehr guten Ergebnis entspricht (Abbildung 4-10).

Im Gegensatz zu den Messkampagnen 1 bis 6 beinhaltete die Messkampagne 7 nicht 5-6 Teilansätze, sondern 12 Batches. Zur Einsparung von Analysekapazitäten, erfolgte die

Analyse nicht separat für jeden Kristallisationsbatch, sondern es wurde eine Mischprobe aus neun Fällungsbehältern gebildet.

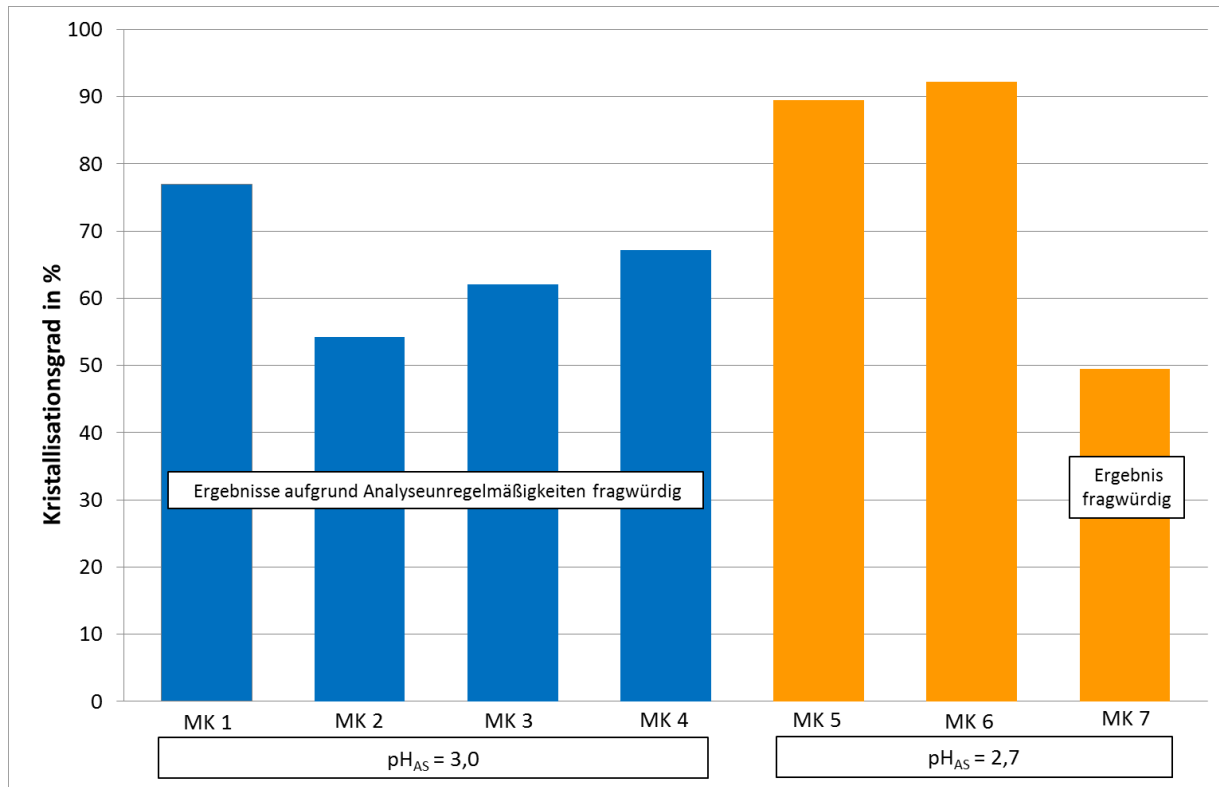


Abbildung 4-10: Kristallisationsgrad Phosphor in Form von Struvit (MK 1-7)

Dies hatte zur Folge, dass die Sammelprobe über einen Zeitraum von ca. 3 Tagen gebildet wurde. Mit der Bildung einer Mischprobe über diesen langen Zeitraum hinweg und den damit verbunden möglichen Rückreaktionen, bestand bis dahin keine Erfahrung. Von jedem Batch eines Fällungsreaktors werden zur Überprüfung der Kristallisationsrate, je eine 1-Literprobe entnommen und in einem Imhofftrichter gegeben. Über die Sedimentationshöhe kann eine einfache Überprüfung der Kristallisationsrate durchgeführt werden.

Im Vergleich zu bisherigen Batches konnte bei der Messkampagne 7 keine deutliche Abnahme der Sedimentation von Struvit beobachtet werden. Dennoch weist der Laboranalysewert eine niedrige Kristallisationsrate des Struvits von rund 50 % aus. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Sedimentation von Struvit im Imhofftrichter keine signifikante Abnahme stattfand, kann der niedrige Analysewert möglicherweise auf einem Analysefehler oder unbekanntem Effekten bei Bildung einer Sammelprobe über einen längeren Zeitraum beruhen.



Abbildung 4-11. Ausgefälltes Struvit in Imhoff-Trichter

Bezüglich der Struvit-Kristallisationsraten erlaubt dies die Schlussfolgerung, dass bei Messkampagne 5 und 6 eine realistische Abbildung der tatsächlichen Umsatzraten gewährleistet ist.

4.5 Entwässerung von Struvit

Die Abtrennung des Struvits aus der neutralisierten Suspension erfolgte mit gutem Ergebnis. Es bildeten sich feste Struvitplatten, welche sich ohne Probleme von dem Filtertuch der Kammerfilterpresse lösten. Der durchschnittliche Trockenrückstand des entwässerten Struvits lag bei rund 69 % (Tabelle 4-6). Bei längeren Standzeiten kann das abgetrennte Struvit zur Bildung von Agglomeraten neigen (Abbildung 4-12). Diese lassen sich jedoch mit geringem mechanischen Druck wieder aufbrechen.

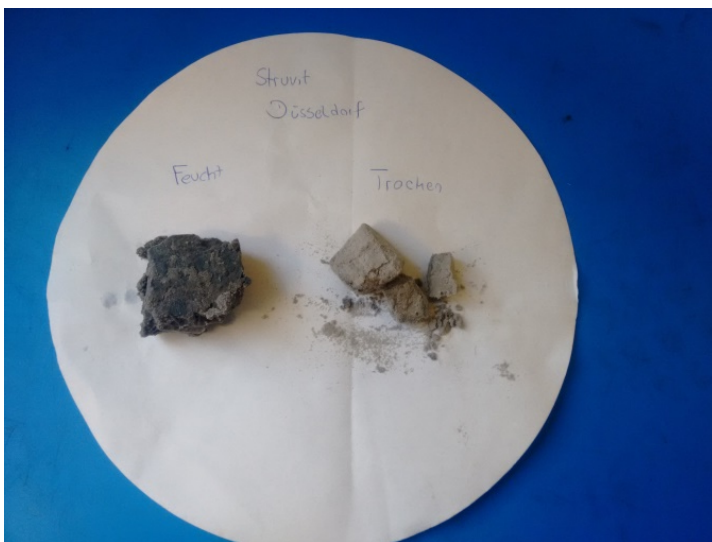


Abbildung 4-12: Struvit (feucht und dunkel, links) gegenüber Struvit (trocken und grau, rechts); abgetrenntes Struvit aus Düsseldorf

Fragen werfen die PO_4 -P-Werte nach Abtrennung der Struvitkristalle mit der Kammerfilterpresse auf. Sollten Struvitkristalle von den Filtertüchern nicht abgetrennt werden, dann müsste der PO_4 -P-Wert konstant bleiben und der P_{ges} -Wert entsprechend ansteigen. Ohne Plausibilität steigen allerdings die PO_4 -P-Werte stark an. Gemäß Gleichung 2-9 kann der Abtrennungsgrad bestimmt werden. Demnach ergeben sich Abtrennungsgrade zwischen 40 und 52 %.

Nach eigener Einschätzung (visuelle Betrachtung) erfolgte durch die Kammerfilterpresse eine Abtrennung der Struvit-Kristalle von mindestens 90 % (Tendenz höher). Diese Beobachtung steht den Analyseergebnissen konträr entgegen. Zur Klärung dieses Sachverhalts müssten weitere Untersuchungen bzw. Optimierungen durchgeführt werden.

		MK 4	MK 5	MK 6	MK 7
c_ PO_4 -P Permeat	mg/L	268	337,0	392,0	366,0
c_ PO_4 -P Neutralisation	mg/L	86	34,5	30,0	180,0
c_ PO_4 -P nach KFP (Messstelle 9)	mg/L	92	178,0	193,0	230,0
c_ P_{ges} nach KFP	mg/L	104	178	242	264
Masse PO_4 -P (nach Neutra)	kg	1,318	0,496	0,526	6,767
Masse P_{ges} (nach KFP)	kg	1,594	2,561	4,242	9,925
Masse P, ausgefällt in Reaktor	kg	2,696	4,243	6,180	6,636
Masse P, abgetrennt in KFP	kg		2,178	2,464	3,478
Abtrennungsgrad	%	89,8	51	40	52

Tabelle 4-6: Bestimmung des Abtrennungsgrades für Struvit mit kleiner Kammerfilterpresse (gemäß Formel 2-12)

4.6 Nährstoff- und Metallfrachtbilanzen

Innerhalb der Faulschlammatrix ist eine Vielzahl an verschiedenen Nährstoffen und Schwermetallen vorhanden. Infolge der P-Rückgewinnung mittels der MSE-Anlage werden verschiedene Produkt- bzw. Abfallströme erzeugt. Um Kenntnis über den Verbleib und Mengenanteil von Stoffkomponenten in den jeweiligen Stoffströmen zu erhalten werden Frachtenbilanzen aufgestellt.

Im Allgemeinen wird die Frachtenberechnung einer Stoffkomponente aus dem Produkt der gemessenen Konzentration und dem Gesamtvolumen bzw. -masse gebildet (s. Formel 4-2).

$$m_i = c_i \cdot V_{ges}$$

bzw.

4-2

$$m_i = c_i \cdot m_{ges}$$

Zur laboranalytischen Ermittlung der stoffspezifischen Konzentration an den jeweiligen Prozessschritten erfolgt eine Probennahme. Zum Zwecke einer möglichst umfassenden Frachtenbilanzierung erfolgte die Probennahme an mehreren Zwischen- sowie an den Ein- und Ausgangsströmen der Prozesskette. Die Probennahme- bzw. Messpunkte sind in Abbildung 4-13 und Tabelle 4-7 dargestellt.

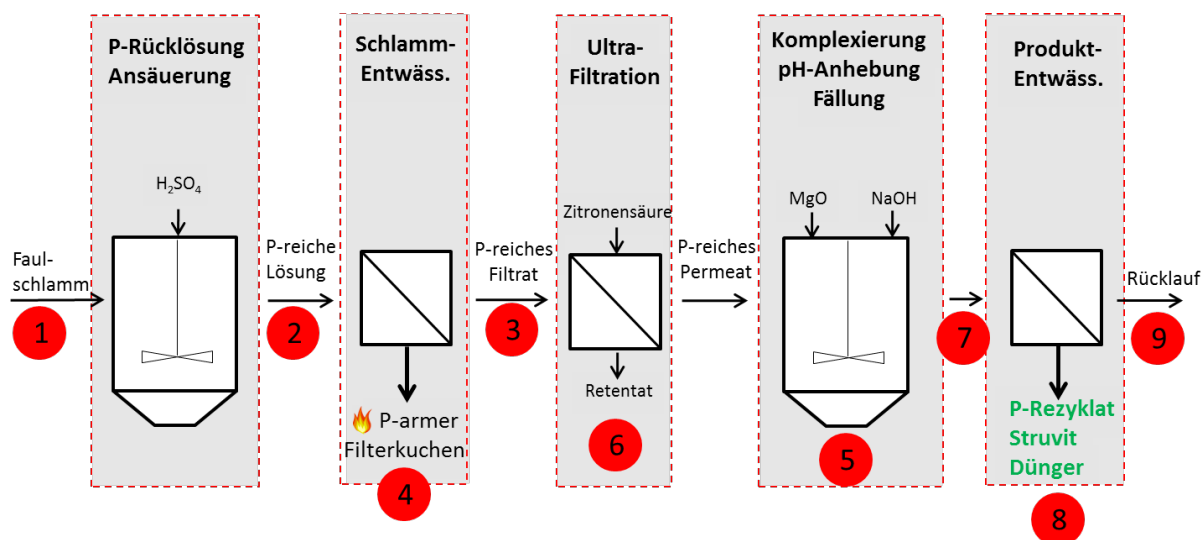


Abbildung 4-13: Probennahmestellen Messkampagnen

An den Messpunkten erfolgte zur Vergleichmäßigung von Konzentrationsdifferenzen die Erstellung einer Mischprobe aus mehreren Einzelproben. Die Erfassung der verschiedenen Volumina erfolgte über integrierte Durchflussmessungen und Füllstandsmessungen an den jeweiligen Zuflüssen sowie Anlagenbehältern.

Tabelle 4-7: Frachten-Ermittlung einzelner Komponente an jeweiligem Probenahmepunkt

	Bezeichnung Probenahmepunkte	Frachtberechnung
1	Faulschlamm	$m_{i,FS} = c_{i,FS} \cdot V_{FS}$
2	Ansäuerung	$m_{i,AS} = c_{i,AS} \cdot (V_{FS} + V_{H2SO4})$
3	Filtrat	$m_{i,Filtrat} = c_{i,Filtrat} \cdot V_{Filtrat}$
4	Filterkuchen	$m_{i,FK} = c_{i,FK} \cdot m_{FK}$
5	Permeat	$m_{i,Permeat} = c_{i,Permeat} \cdot (V_{Permeat} + V_{Zitro})$
6	Retentat	$m_{i,Retentat} = c_{i,Retentat} \cdot V_{Retentat}$
7	Neutralisation (vor KFP)	$m_{i,Neutra} = c_{i,Neutra} \cdot (V_{Permeat} + V_{Zitro} + V_{NaOH})$
8	Rezyklat	$m_{i,Rezyklat} = c_{i,Rezyklat} \cdot m_{Rezyklat}$
9	Rückbelastung (nach KFP)	$m_{i,Rückb.} = c_{i,Rückb.} \cdot (V_{Perm.} + V_{Zitro} + V_{NaOH})$

Die bei der Fest- / Flüssigtrennung entstandenen Filterkuchenmassen wurden über die Erfassung der Gewichts-differenzen der kompletten Mulde jeweils vor und nach der Messkampagne ermittelt. Hierfür wurde die Mulde auf einem angrenzenden Betrieb für Komposterzeugung mittels einer Fahrzeugbodenwaage ausgewogen.

Die Ermittlung der eingesetzten Betriebsmittel erfolgte mittels Auswaage des Betriebsmittelbehälters vor und nach jedem Batch.

An jedem Punkt der Prozesskette kann die komponentenspezifische Fracht in Bezug auf die Ausgangsfracht im Faulschlamm gemäß Formel 4-3 ermittelt werden.

$$x_{i,Probenahmepkt} = \frac{m_{i,Probenahmepkt}}{m_{i-gesamt,FS}} \quad 4-3$$

4.6.1 Frachtenbilanz Phosphor

Bezüglich der Phosphorfrachtenbilanzierung der MSE-Rückgewinnungsanlage, ist der relevante Bilanzraum in Abbildung 4-14 schematisch dargestellt. Hierbei sind alle P-reichen Input- und Outputströme abgebildet. Als Inputmaterial bzw. Phosphorquelle dient der ausgefaulte Faulschlamm. Die Phosphorsenken werden durch den P-abgereicherten Filterkuchen, das Retentat, der Rücklauf (Rückbelastung für die Kläranlage) sowie das P-Rezyklat Struvit gebildet.

Bei Erstellung der Phosphor-Frachtenbilanz konnte festgestellt werden, dass die Schließung der Massenbilanz weitestgehend gegeben ist. Abgesehen von Messkampagne 3 und 6, erfolgte sogar eine sehr gute Bilanzschließung. Hierbei stellte sich das Auswiegen des Filterkuchens auf einer Bodenwaage als sehr positiv heraus, um größere Ungenauigkeiten bei der Frachtenberechnung zu vermeiden.

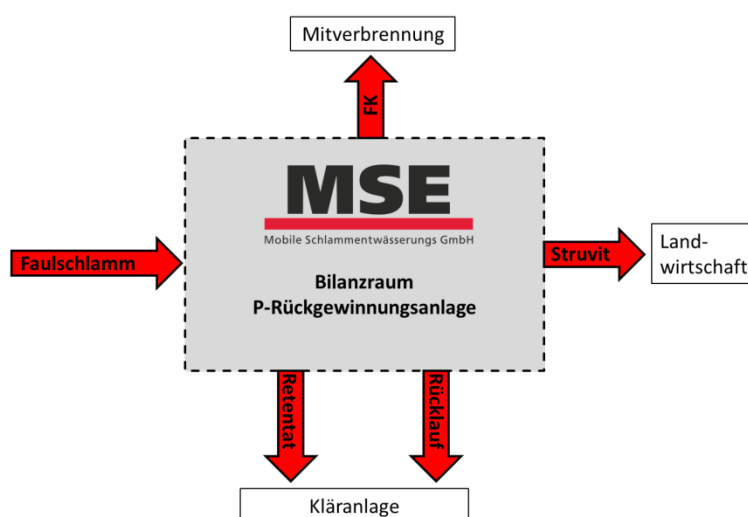


Abbildung 4-14: Bilanzraum P-Anlage für Phosphor-Frachtenbilanz

Analog zu der Ermittlung der Struvit-Kristallisationsrate bestand auch bei der Frachtenermittlung für die Messkampagnen 1-4 eine gewisse Ungenauigkeit bezüglich der Phosphormenge im Rezyklat bzw. Rücklauf. Hier kam es aufgrund der nicht durchgeführten Membranfiltration bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Analyse zu scheinbar geringeren Kristallisationsraten und somit zu niedrigeren P-Frachten im Rezyklat. Die tatsächlichen Kristallisationsraten bzw. Rückgewinnungsquoten müssten bei korrekt durchgeführter Analyse höher liegen.

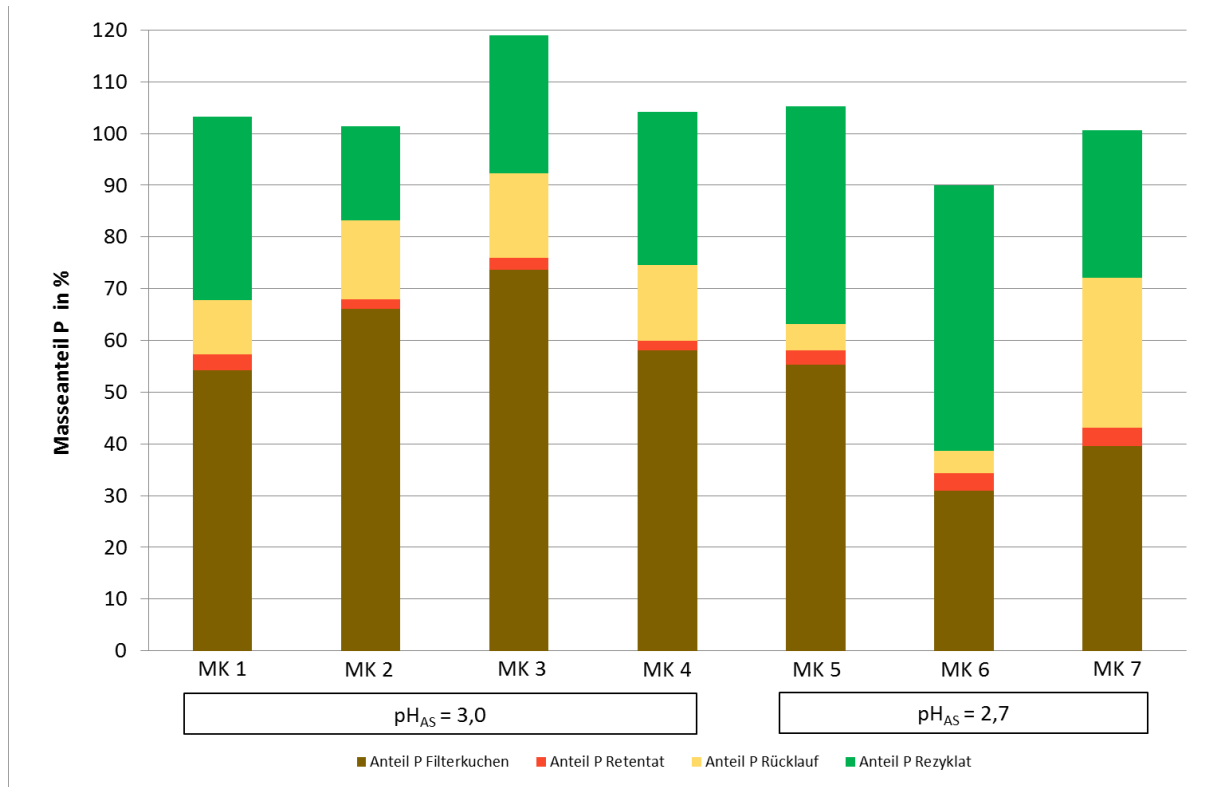


Abbildung 4-15: Frachtenbilanz P bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Aussagekräftige Informationen bezüglich der tatsächlichen P-Frachtenanteile im Rezyklat können MK 5 und 6 entnommen werden. Hierbei sind P-Rückgewinnungsquoten zwischen 42 % und 51 % erreicht worden (Tabelle 14-4).

Eine höhere Kristallisationsrate zog eine geringere P-Rückbelastung im Rücklauf zur Kläranlage nach sich. Die Rückbelastung in Form von nicht-kristallisiertem Phosphor betrug bei MK 6 und 7 rund 4-5 % bezogen auf die Gesamtphosphorfracht des Faulschlammes.

Ein Austrag an Phosphor durch den Filterkuchen erfolgte in Form von partikulär gebundenem Phosphor und als Metallphosphate. Aufgrund dessen, dass der Filterkuchen noch eine Restfeuchte besaß, wird Phosphor auch in gelöster Form aus dem Bilanzraum ausgeschleust. Gemäß Abbildung 4-5 verbleiben ungefähr 10 % des Filtrates im Filterkuchen. Bei einem Ansäuerungs-pH-Wert = 3,0 (MK 1-4) verbleiben im Mittel 63 % des Gesamtphosphors im Filterkuchen.

Weiterhin war ersichtlich, dass mit niedrigeren Ansäuerungs-pH-Wert = 2,7 (MK 5-7), auch eine höherer P-Rücklöserate und infolgedessen ein niedrigerer P-Frachtenanteil im Filterkuchen zu verzeichnen war. Der P-Frachtenanteil im Filterkuchen lag hier durchschnittlich bei 42 %.

Der Verlust von Phosphor anhand des Retentatstroms spielte aufgrund der vergleichsweise kleinen Volumina eine eher untergeordnete Rolle.

Anhand von Messkampagne 6 ist exemplarisch ein Fließbild der ein- und ausgehenden Phosphorströme abgebildet (Abbildung 4-16)

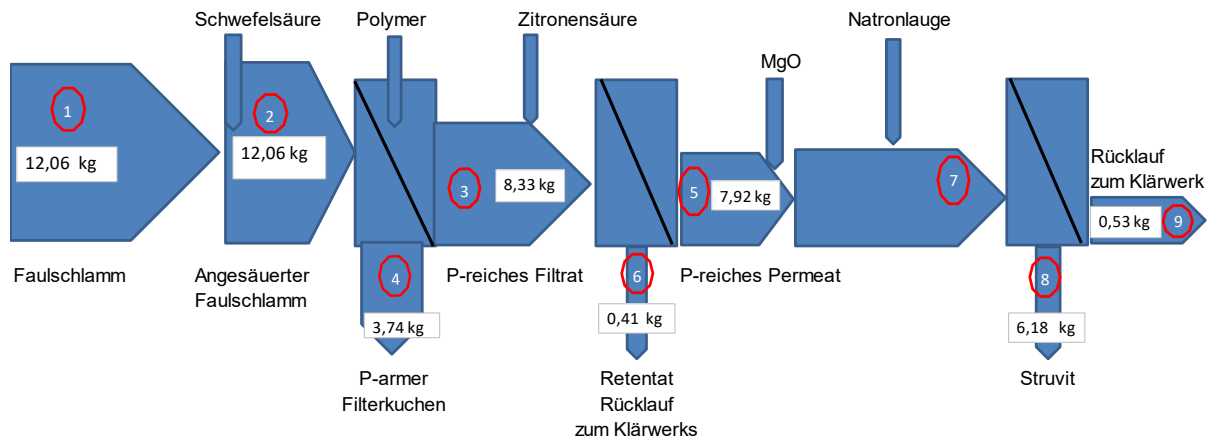


Abbildung 4-16: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Phosphorströme der P-Anlage (Messkampagne 6)

4.6.1.1 Phosphor-Rückbelastung

Um einen direkten Vergleich zu erstellen, bezüglich der Phosphorrückbelastung, zwischen der P-Anlage und der konventionellen Entwässerung der Kläranlage Düsseldorf-Süd (Faulschlamm unangesäuert), werden deren P-Konzentrationen im Rücklauf gegenüber gestellt.

Das Filtratwasser der konventionellen Entwässerung wurde 2018 stichprobenartig 3 x auf den P_{ges} -Wert untersucht. Dieser Wert betrug im Mittel 1,186 mg/L und wird dadurch erreicht, dass im Presskopf der Kammerfilterpresse zusätzlich $FeClSO_4$ mit zudosiert wird und somit gelöstes PO_4 -P simultan ausgefällt wird.

Werden die P-Konzentrationen von Rücklauf der P-Anlage und Filtratwasser der konventionellen Entwässerung verglichen, zeigte sich, dass die Rückbelastung der P-Anlage um Faktor 25 bis 29 höher liegt als der Betriebszustand des Klärwerkes Düsseldorf-Süd (s. Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8: Verhältnis der Phosphorrückbelastung zwischen der P-Anlage und der konventionellen Entwässerung (bei $P_{ges} = 1,186$ mg/L)

Verhältnis: P Rückbelastung P-Anlage / P Rückbelastung konv. Entwässerung KFP D-Süd			
Ø Konz. P_{ges} Filtratwasser konvent. Entwäss. D-Süd 2018 (mit $FeClSO_4$ -Fällung)	mg/L	1,186	
Ø Konz. P_{ges} Filtratwasser konvent. Entwäss. D-Süd (ohne $FeClSO_4$ -Fällung) Annahme aus MK 1-7	mg/L	23,4	
		MK5	MK6
P-Anlage Rücklauf - Konzentration PO_4 -P	mg/L	34,5	30,0
P-Rückbelast. P-Anlage / P-Rückbelast. konvent. Entwäss. D-Süd 2018 (mit $FeClSO_4$ -Fällung)	/	29,1	25,3
P-Rückbelast. P-Anlage / P-Rückbelast. konvent. Entwäss. D-Süd (ohne $FeClSO_4$ -Fällung) Annahme aus MK 1-7	/	1,5	1,3

Analysen während der Messkampagnen 1-7 zeigten jedoch, dass im unbehandelten Faulschlamm bereits eine gelöste $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration von durchschnittlich 23,4 mg/L (s.Tabelle 4-1) vorlag. Wird bei der konventionellen Faulschlamm-Entwässerung der Kläranlage Düsseldorf-Süd die gelöst vorliegende $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration = 23,4 mg/L von Messkampagnen 1-7 als Rückbelastung zugrunde gelegt (ohne Zugabe von FeClSO_4 im Presskopf der Kammerfilterpresse), reduziert sich das Verhältnis der P-Rückbelastung. Wird ebenfalls Messkampagne 5 und 6 als repräsentative Messkampagne verwendet, lag die P-Rückbelastung der P-Anlage lediglich um Faktor 1,3-1,5 höher als die P-Rückbelastung der konventionellen Entwässerung der Kläranlage Düsseldorf-Süd (Tabelle 4-8). Das Ergebnis der P-Rückbelastung, liegt somit in der Größenordnung aus vorangegangenen Standorten der MSE P-Rückgewinnungsanlage.

Werden alle repräsentativen Ergebnisse der Messkampagnen zur Berechnung der Phosphorbelastung im Klärwerkszulauf herangezogen und gehen wir nach unseren Messungen davon aus, dass durch das aktuell anfallende Presswasser etwa 1,1 kg/d Gesamtphosphor dem Klärwerkszulauf anfallen, würde sich durch den Einsatz des Stuttgarter Verfahrens die Phosphorrückbelastung wie folgt verändern: Durch das Prozesswasser der Messstelle 9, welches im Mittel mit 197 mg/L (Tabelle 4-6) Gesamtphosphor belastet ist und entsprechend der Wassermengenberechnung aus 2/3 des zu behandelnden Schlammes entstehen würde, würden 122 kg/d Gesamtphosphor anfallen.

Dazu kommt aus dem Retentat der Messstelle 6 eine weitere Auflastung von 11 kg/d Gesamtphosphor. Insgesamt würden inklusive des Presswassers, welches noch aus dem unbehandelten Faulschlamm anfällt, etwa 134 kg/d Gesamtphosphor zum Klärwerkszulauf geleitet.

Im Jahresmittel fallen im Zulauf des Klärwerks Düsseldorf-Süd inklusiv Brüdenkondensat etwa 590 kg/d Gesamtphosphor an. Diese Fracht würde sich unter Berücksichtigung der Prozesswässer der Messstellen 6 und 9 auf etwa 724 kg/d Gesamtphosphor erhöhen. Sollte die Trocknung weiterhin genutzt werden, vermindert sich dann die Phosphorfracht im Brüdenkondensat, so dass nach den bisherigen Betriebsmessungen von einer zusätzlichen Phosphorfracht von dann noch 130 kg/d auszugehen ist. Dies entspricht einer Phosphorfrachterhöhung im Klärwerkszulauf von knapp 22 %. Es ist daher auch mit einem erhöhten Fällmittelbedarf zu rechnen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Rückbelastung der P-Anlage eine hohe Eisenfracht mit sich führt, erfolgt damit auch eine Rückführung an Fällungsmittel. Das Stuttgarter Verfahren wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Vollstrom getestet. Inwiefern die rückgeführten Fällungsmittel fällungsaktiv sind, muss noch weitergehend untersucht werden.

4.6.2 Frachtenbilanz Stickstoff

Da in dem MSE-Prozess keine zusätzlichen stickstoffhaltigen Hilfsstoffe eingesetzt wurden, wird von einer Stickstoffbilanzierung abgesehen, zumal von einer viel höhere Stickstoffremobilisierung über die Schlamm-trocknung vom Brüdenkondensat ausgegangen wird, als vom Prozesswasser der MSE-Anlage gemessen wurde.

4.6.3 Frachtenbilanz Magnesium

Bezüglich der Magnesium-Frachtenbilanz, war die Bilanzschließung nur mit einem Überschuss an Magnesium möglich. Dies bedeutet, dass bei der Massenbilanz mehr Magnesium in den Output-Stoffströmen als in den Input-Stoffströmen zu verzeichnen war. Die Ursache für den Magnesiumüberschuss, kann nicht eindeutig geklärt werden. Eine Möglichkeit könnten Messunsicherheiten bei der Analyse darstellen.

Bezogen auf die Magnesium Input-Fracht stammten durchschnittlich 78 % aus der externen Zugabe von pulverförmigen MgO. Das MgO wurde in einem stöchiometrischen Verhältnis von Mg:P = 1,5:1 zu dosiert.

Für die Messkampagnen 4-7 konnte die Aussage getroffen werden, dass ca. 40-50 % des Magnesiums im Struvit gebunden sind (Abbildung 4-17). Rund 50 % verlassen das System im Rücklauf in Richtung Klärwerkszulauf. 5-10 % verbleiben im Filterkuchen sowie ein geringfügiger Anteil im Retentat. Und würde hinsichtlich der Natriumionenrückbelastung durch die eingesetzte Natronlauge einen positiven Effekt auf die Schlammflockenmorphologie ausüben.

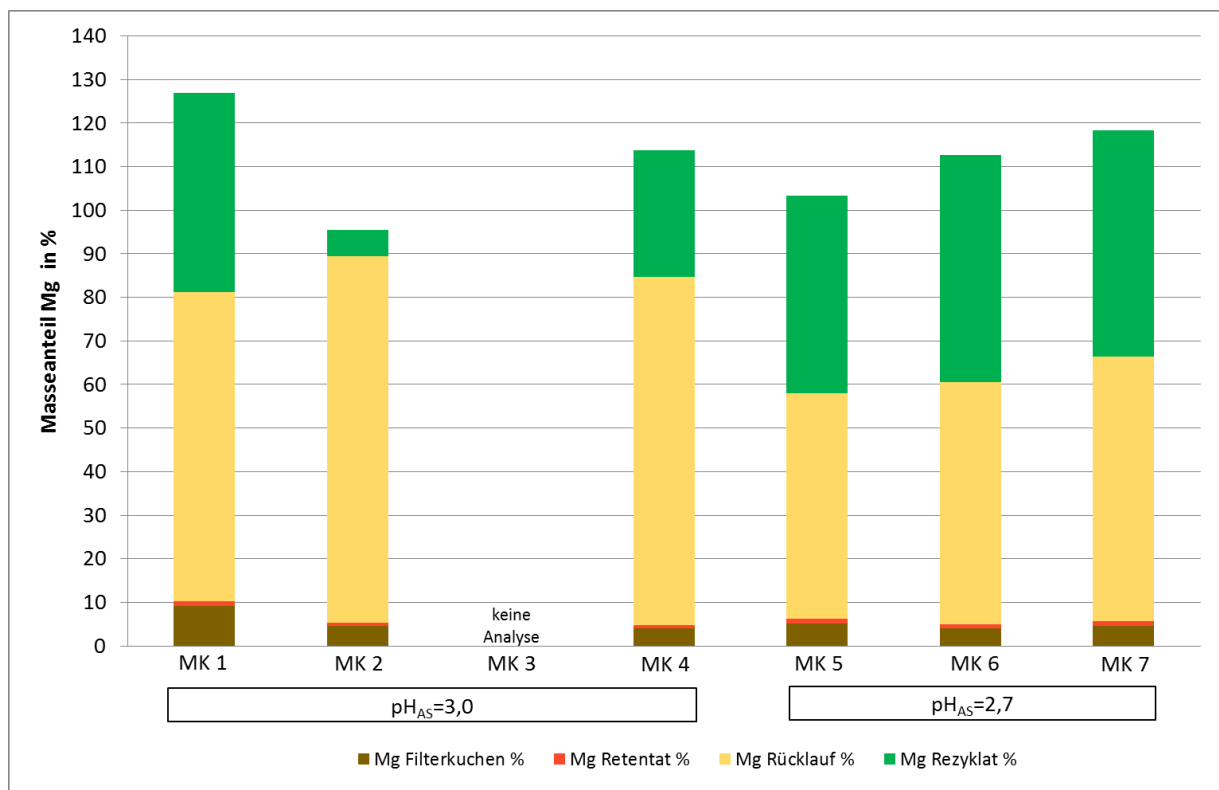


Abbildung 4-17: Frachtenbilanz für Magnesium bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7)

4.6.4 Frachtenbilanz Schwefel

Bei Betrachtung der Schwefel-Inputströme (Tabelle 14-5) in den Bilanzraum der P-Rückgewinnungsanlage, zeigte sich, dass durchschnittlich 88 % des Schwefeleintrages durch die Schwefelsäure erfolgte (MK 1-7). Der spezifische Schwefeleintrag betrug dabei rund 2,4 kg_S/m³_{FS}.

Die Ausschleusung von Schwefel durch den Filterkuchen betrug durchschnittlich 16 %. Innerhalb des Faulschlamm-Ansäuerungsreaktors kam es vermutlich zur Ausfällung von Calcium- und Sulfat-Ionen in Form von Gips.

Der größte Teil der Schwefelfraktion fand sich im Rücklauf (Messpunkt 9) wieder, infolgedessen zwischen 60 % und 80 % der Schwefelfracht rückgeführt wurden (Abbildung 4-18). Dagegen werden über das Retentat nur 4 % in den Klärwerkszulauf zurückgeführt. (MK 1-7).

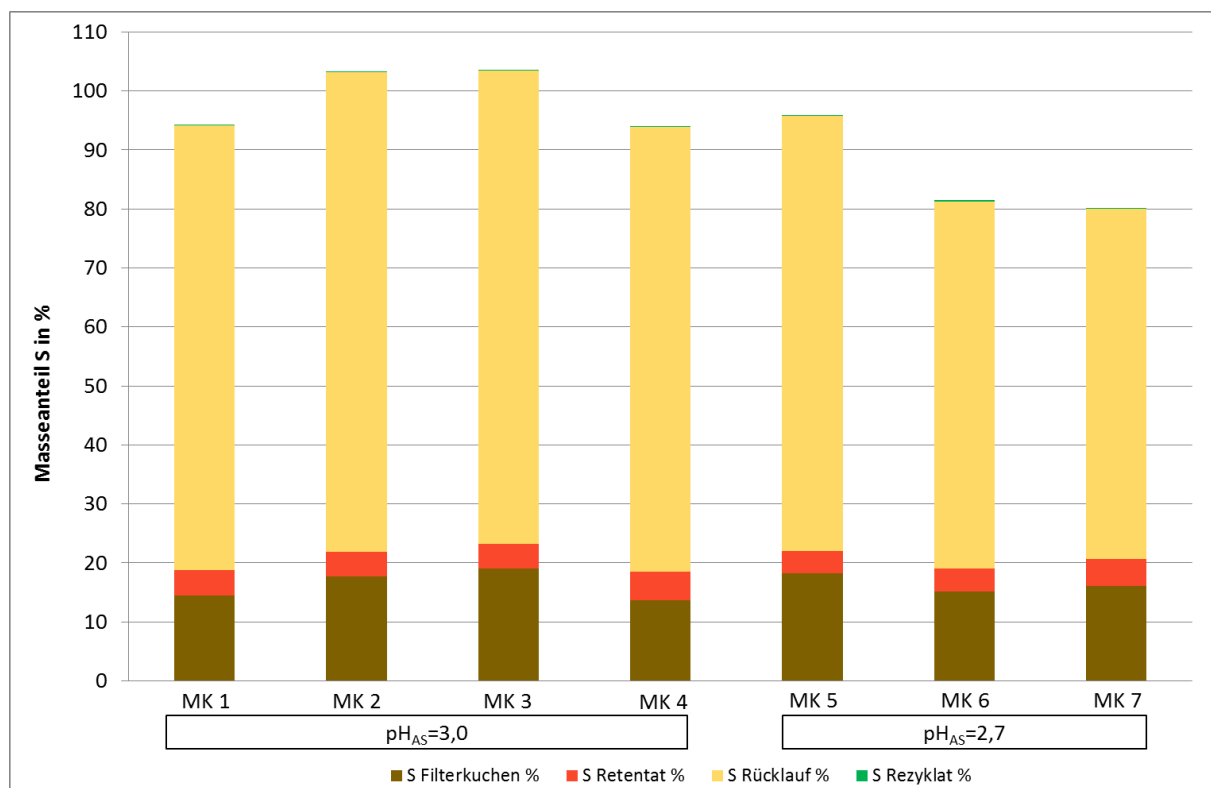


Abbildung 4-18: Frachtenbilanz von Schwefel bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7)

Anhand von Messkampagne 3 ist exemplarisch ein Fließbild der ein- und ausgehenden Schwefelströme abgebildet (Abbildung 4-19)

Unter den Bedingungen analog zur Gesamtphosphorbilanzierung wird sich nach den Messungen aus dem derzeit anfallenden Presswasser, der Messungen der Prozesswässer der Messpunkte 9 und 6 der MSE-Anlage die Sulfatfracht von 2166 kg/d auf etwa 4280 kg/d verdoppeln. Im Klärwerksablauf wird sich damit die Fracht von heute mit rund 12700 kg/d (Mittelwert von 2017-2018), unter Berücksichtigung des verminderten Presswasseranfalles und der veränderten Brüdenkondensatbelastung, um etwa 2000 kg/d erhöhen, was einem Konzentrationsanstieg im Klärwerksablauf im Jahresmittel von 140 mg/L auf etwa 160 mg/L ausmachen wird. Damit sind unter Umständen auch Maßnahmen bei der Faulgasentschwefelung und Abgasreinigung des BHKW´s zu beachten.

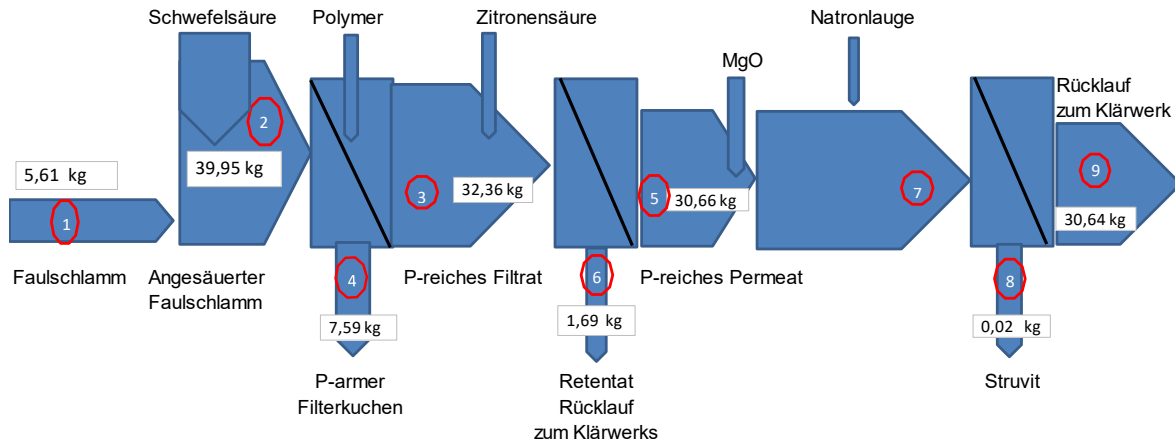


Abbildung 4-19: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Schwefelströme der P-Anlage (Messkampagne 3)

4.6.5 Frachtenbilanz Natrium

Bei den Messkampagnen 5-7 wurde infolge der Zugabe von Natronlauge ein spezifischer Natrium-Input von $4,2 \text{ kg}_{\text{Na}}/\text{m}^3_{\text{FS}}$ ermittelt (Tabelle 14-6).

Bedingt durch die Natronlauge-Zudosierung während der Neutralisation, treten in den Stoffströmen Filterkuchen und Retentat nur vernachlässigbare Natriumfrachten auf.

Eine gute Bilanzschließung von nahezu 100 % konnte bei Messkampagne 1, 4, 5 und 6 erreicht werden. Hierbei zeigt sich, dass nahezu die gesamte Natriumfracht im Rücklauf (Messstelle 9) wieder gefunden wurde (Abbildung 4-20). Bei MK 7 ist die Bilanzschließung eher unzureichend.

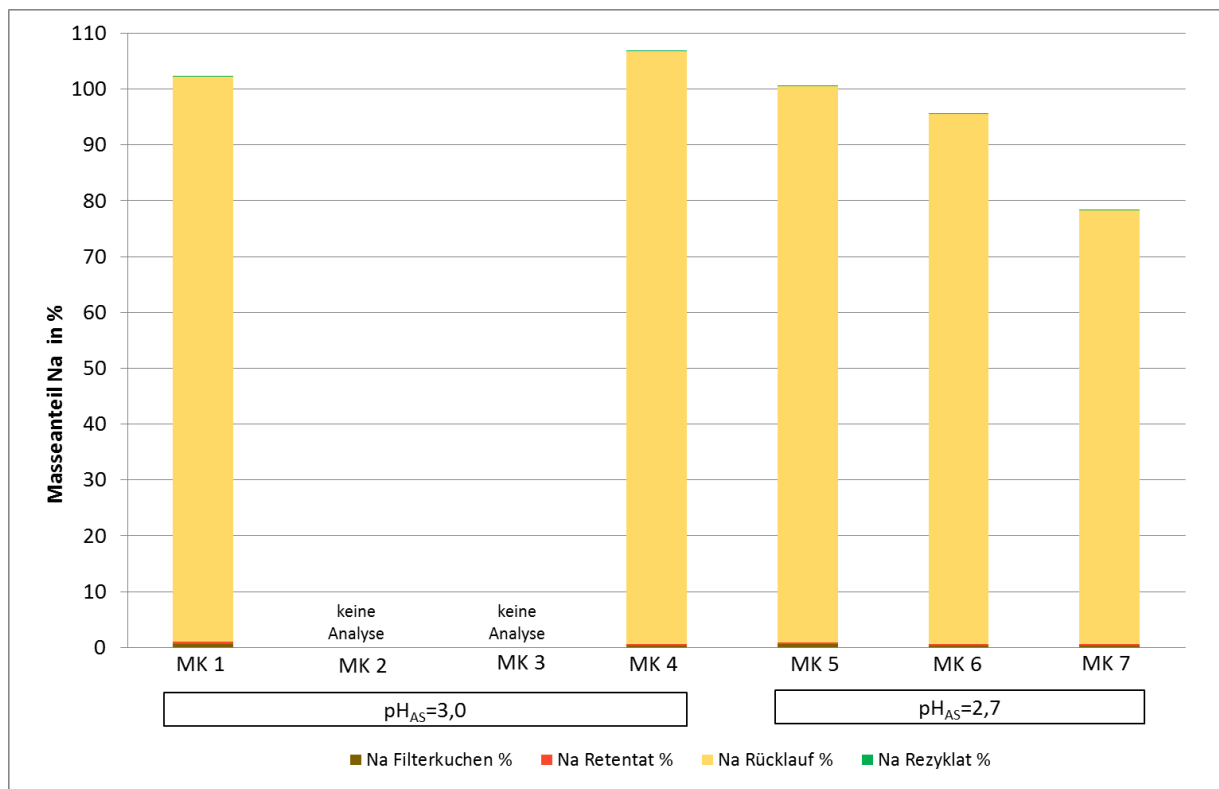


Abbildung 4-20: Frachtenbilanz Na bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Anhand von Messkampagne 5 ist exemplarisch ein Fließbild der ein- und ausgehenden Natriumströme abgebildet (Abbildung 4-21)

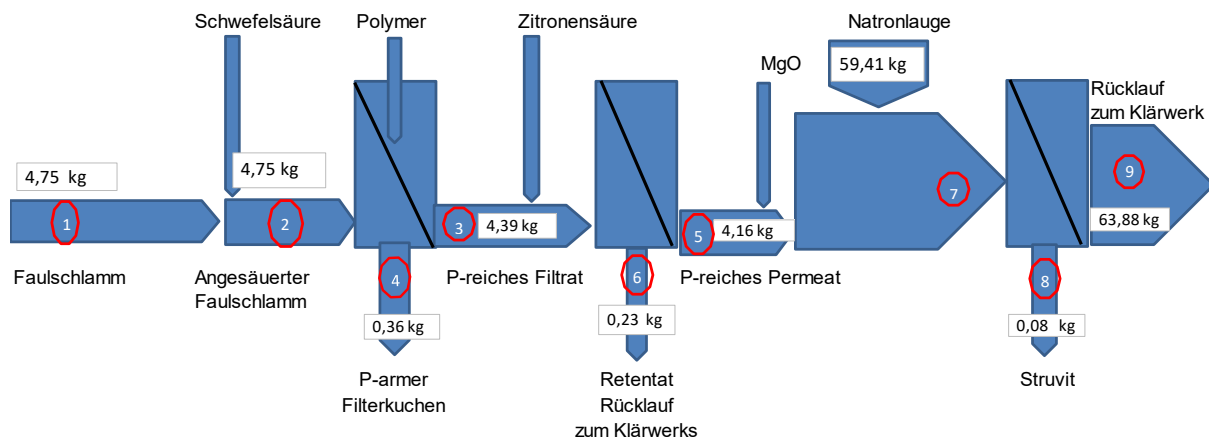


Abbildung 4-21: Fließbild Eingangs- und Ausgangs Natriumströme der P-Anlage (Messkampagne 5)

Unter den Bedingungen analog zur Gesamtposphorbilanzierung wird sich nach den Messungen aus dem derzeit anfallenden Presswasser und der Messungen des Prozesswasser des Messpunktes 9 der MSE-Anlage die Natriumionenfracht von 188 kg/d auf etwa 2600 kg/d im Klärwerk erhöhen. Im Klärwerkszulauf wird sich damit die Fracht von heute mit etwa 19800 kg/d, unter Berücksichtigung des verminderten Presswasseranfalles und der veränderten Brüdenkondensatbelastung, um etwa 2412 kg/d erhöhen, was einem Konzentrationsanstieg im Klärwerkszulauf im Jahresmittel von 220 mg/L auf etwa 246 mg/L ausmachen wird. Unter Berücksichtigung der erhöhten Magnesiumrückbelastung, ebenfalls durch das Prozesswasser des Messpunktes 9 der MSE-Anlage, werden durch die erhöhten Natriumionenkonzentration keine negativen Einflüsse auf die Belebtschlammflockenmorphologie erwartet.

4.6.6 Frachtenbilanz Kalium

Zur Phosphorückgewinnung werden keine kaliumhaltigen Hilfsstoffe verwendet, so dass unter Berücksichtigung der heute anfallenden Brüdenkondensate und Presswasser der Klärwerkszulauf insgesamt keiner zusätzlichen Kaliumauflastung ausgesetzt ist. Hinsichtlich der Kalium-Frachtenbilanz war erkennbar, dass die Hauptmenge über den Rücklauf zur Kläranlage gelangt. Ein kleinerer Anteil wurde über den Filterkuchen aus dem System ausgeschleust (Abbildung 4-22).

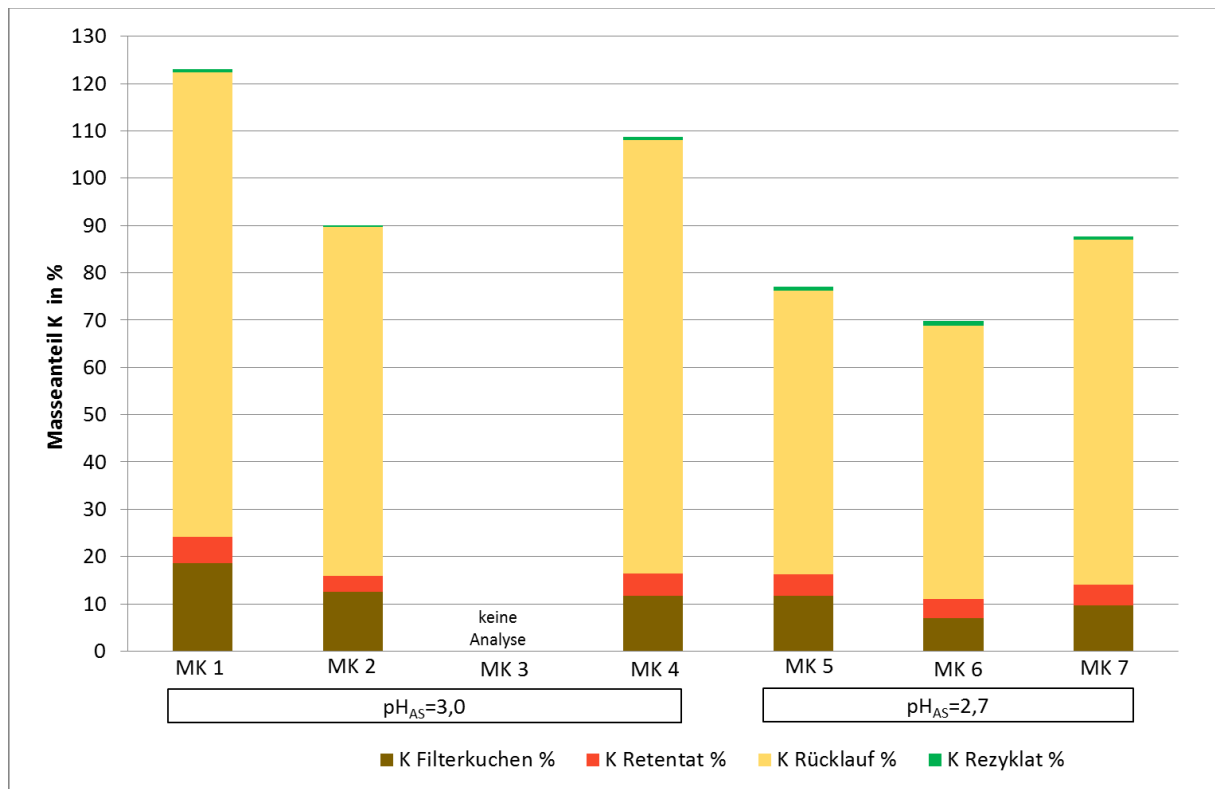


Abbildung 4-22: Frachtenbilanz von Kalium bezogen auf die Input-Fracht (MK 1-7)

4.6.7 Frachtenbilanz Schwermetalle

Bei der Ansäuerung des Faulschlammes mit Schwefelsäure werden neben Phosphor auch Schwermetalle partiell in die wässrige Phase zurückgelöst. Welche absolute Menge in Lösung geht ist von dem Ansäuerungs-pH-Wert und den Stoffeigenschaften des jeweiligen Elements abhängig. Je tiefer der pH-Wert ist, desto größer ist die Mobilisierung von Schwermetallen.

Idealerweise verbleibt der Großteil der Metalle im Filterkuchen, wodurch eine sichere Ausschleusung und Entsorgung aus dem Wasserkreislauf gewährleistet ist.

Um Informationen über den Verbleib der Schwermetalle zu gewinnen, werden analog zu den bisherigen Frachtenbilanzen die einzelnen Stoffströme bezüglich der Elemente analysiert.

Bei der Analyse der Elemente kann es vorkommen, dass die vorliegende Stoffkonzentration unter der Nachweisgrenze des Analysegeräts liegt. Dies führt dazu, dass bei Darstellung der Ergebnisse, die nicht nachweisbaren Elemente bzw. Stoffströme nicht angezeigt werden können.

Falls eine Massenbilanz über den Bilanzraum der P-Anlage nicht geschlossen werden kann, liegt das möglicherweise an Messergebnissen, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, zu starke Matrixeffekte aufweisen, Messfehlern der Volumina oder an der Messunsicherheit in niedrigen Konzentrationsbereichen.

Weiterhin kann der Fall auftreten, dass aufgrund der Messunsicherheit, die analysierte Stoffkonzentration nach der Fällungsreaktion höher ausfällt als die gemessene

Stoffkonzentration vor der Präzipitation. Infolgedessen wird ein negativer Stoffanteil im Rezyklat ermittelt, was allerdings nicht plausibel ist.

Im Folgenden wird der Verbleib der Schwermetallen in den jeweiligen Outputströmen und die absoluten Mengen erläutert. Alle Tabellen und Diagramme bezüglich Schwermetall-Frachtenbilanzen sind im Anhang dargestellt.

4.6.7.1 Cadmium

Die Messergebnisse lagen bei oder unterhalb der Nachweisgrenze, weswegen eine vollständige Bilanzierung nicht gelingen kann. Nach heutiger Erkenntnis wird sich die Rückbelastung im Klärwerkszulauf durch Cadmium nicht von der heute betriebenen Schlammwässerung unterscheiden.

4.6.7.2 Mangan

Mangan verblieb größtenteils im Rücklauf. Größere Anteile waren im Filterkuchen wiederzufinden (Abbildung 14-5). Der Rest im Retentat und Rezyklat. Nach heutiger Erkenntnis wird sich die Rückbelastung im Klärwerkszulauf durch Mangan nicht von der heute betriebenen Schlammwässerung unterscheiden.

4.6.7.3 Quecksilber

Das meiste Quecksilber bleibt trotz Ansäuerung im Filterkuchen und wird damit nicht mobilisiert. In den Prozesswässern Retentat und Rücklauf, die in den Klärwerkszulauf gelangen, lagen die Quecksilberkonzentrationen fast immer unterhalb der Nachweisgrenze von 1µg/L. Damit verhält sich Quecksilber ähnlich wie im heute praktizierten Entwässerungsprozess.

4.6.7.4 Nickel

Nickel war mit rund 70 % im Filterkuchen zu finden. Größere Anteile waren im Rücklauf. Im Rezyklat ist nahezu keine Ni-Fracht vorhanden (Abbildung 14-6). Nach heutiger Erkenntnis wird sich die Rückbelastung im Klärwerkszulauf durch Nickel nicht von der heute betriebenen Schlammwässerung unterscheiden.

4.6.7.5 Zink

Zink verblieb größtenteils im Filterkuchen. Restmengen sind im Rücklauf zu finden (Abbildung 14-7). Damit verhält sich Zink ähnlich wie im heute praktizierten Entwässerungsprozess. Deshalb ist von einer zusätzlichen Auflastung im Klärwerkszulauf nicht auszugehen.

4.6.7.6 Kupfer

Kupfer verblieb nahezu vollständig im Filterkuchen (Abbildung 14-8). Damit verhält sich Kupfer ähnlich wie im heute praktizierten Entwässerungsprozess. Deshalb ist von einer zusätzlichen Auflastung im Klärwerkszulauf nicht auszugehen.

4.6.7.7 Blei

Nahezu die gesamte Blei-Fracht konnte im Filterkuchen gefunden werden, lediglich kleine Anteile im Rücklauf (Abbildung 14-9). Damit verhält sich Blei ähnlich wie im heute praktizierten Entwässerungsprozess. Deshalb ist von einer zusätzlichen Auflastung im Klärwerkszulauf nicht auszugehen.

4.6.7.8 Chrom

Chrom konnte fast ausschließlich im Filterkuchen analysiert werden (Abbildung 14-10). Damit verhält sich Chrom ähnlich wie im heute praktizierten Entwässerungsprozess. Deshalb ist von einer zusätzlichen Auflastung im Klärwerkszulauf nicht auszugehen.

4.7 Flockenstabilität durch Natriumzugabe

Die Flockenstabilität wird in großem Maße durch die Konzentration an einwertigen (K, Na) bzw. zweiwertigen (Mg, Ca) Kationen beeinflusst. Durch Zugabe von NaOH zur Neutralisation wird eine große Menge an Natrium-Kationen in das System eingebracht, welche zu 95-99 % in den Rücklaufstrom zurück in die Kläranlage gelangen. Einwertige Kationen, wie Natrium können in höheren Konzentrationen einen negativen Einfluss auf die Flockenstruktur und somit auf die Entwässerung des Klärschlamm bewirken, oder bereits den Flockenzerfall in der biologischen Reinigungsstufe einleiten, was zu einem schlechten Absetzverhalten des Belebtschlamm in der Nachklärung führt und damit die Überwachungswerte für Stickstoff, Phosphor und CSB nicht eingehalten werden könnten. Sind jedoch genügend hohe Magnesium- und Calciumkonzentrationen im Abwasser vorhanden, kann der Flockenzerfall auch bei hohen Natriumkonzentrationen verhindert werden.

Durch die Zugabe von im Schnitt $29,01 \text{ kg/m}^3_{\text{FS, MK5-7}}$ 25-%iger NaOH kommt es zu einem ungefähr 10 bis 14 fachen Anstieg der Natrium-Ionen innerhalb des Phosphor-Rückgewinnungsprozesses. Damit steigt die Natriumionentrückbelastung aus aktuellen Messungen von 188 kg/d Na auf rund 2600 kg/d Na . In den Klärwerkszulauf gelangen aus dem Einzugsgebiet täglich 19.800 kg Natriumionen, so dass von einer zusätzlichen Natriumaufstockung von 2412 kg ausgegangen werden muss. Das sind im Jahresmittel täglich etwa 12 % höhere Natriumionen-Frachten im Klärwerkszulauf. Dennoch konnte im Versuchsbetrieb dank hoher Calcium- und Magnesiumkonzentrationen keine nachteilige Auswirkung auf die Belebtschlammflockenstruktur festgestellt werden.

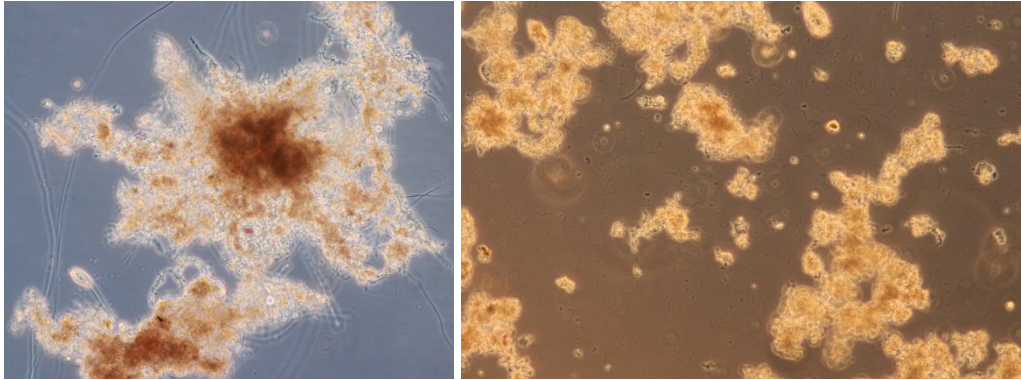


Abbildung 4-23: Stabile Flocke KWS gegen lockere Flocke KWN (mit „Miniflocken“)

4.8 Einfluss der Säurekapazität auf Belebung

Die Säurekapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität von Wasser, um den pH-Wert bei einem Säureeintrag stabil zu halten. Sie gibt an, wieviel Säure für eine definierte Wassermenge verbraucht wird, bis ein stabiler pH-Wert von 4,3 eingestellt ist. Der Wert für die Säurekapazität des Rücklaufwassers liegt im Schnitt bei 80,3 mmol/L. Im Phosphorrückgewinnungsprozess stehen im Verhältnis zum neutralisierten Rücklaufwasser in den Klärwerkszulauf mit einer Säurekapazität von im Mittel 80 mmol/L nur etwa 5 Volumenprozent saures Retentat gegenüber, welches ebenfalls als Prozesswasser in den Klärwerkszulauf gelangt. Daraus ist abzuleiten, dass auch im Betrieb der Phosphorrückgewinnung keine Säurekapazitätsdefizite für die Nitrifikation und vermehrte biologische Phosphorelimination zu befürchten sind.

4.9 Aufsalzung KA-Ablauf

4.9.1 Aufsalzung durch Sulfat

Im Jahr 2018 lag der Sulfateintrag in den Rhein durch den Klärwerksablauf im Mittel bei 144 mg/L, durch die Phosphorrückgewinnung aus 2/3 des Klärschlammes würde sich dieser Wert auf 160 mg/L erhöhen (siehe Tabelle 4-9). Dies bedeutet, dass sich die Ablaufwerte um ca. 15 % erhöhen würden. Nach der Oberflächengewässerverordnung 2016 (OGewV) wird für sandgeprägte Ströme, die dem Fließgewässertyp 20 angehören, wie für den Rhein bei Düsseldorf, ein Jahresmittelwert für Sulfat von ≤ 200 mg/L angegeben. Seit den Messungen durch das LANUV NRW werden bei mittleren Pegelständen zwischen 40 und 80 mg/L Sulfat im Rhein bei Flehe gemessen. Es findet damit schon jetzt eine Aufsalzung durch das Klärwerk Düsseldorf-Süd statt. Eine pragmatische Einschätzung eines Betriebes zur Phosphorrückgewinnung mit Einsatz von Schwefelsäure kann daher durch die Bezirksregierung dahingehend abgegeben werden, dass durch die Klärwerkseinleitungen KWN und KWS bei einem Gesamtwassermengenanteil von ca. 0,2 % der Rheinwasserführung der Jahresmittelwert auch dann nicht überschritten wird und damit keine Gefährdung der Einleitererlaubnis festzustellen wäre.

Tabelle 4-9: Konzentrationen der Tagesfrachten von Sulfat und Natrium gemessen im Jahr 2018 und Hochrechnungen durch P-Rück Versuche

	mg/L	kg/d	
Sulfat Ablauf KWS (2018)	144	13.035	23 x Doppelmessungen
Sulfat Ablauf KWS (mit P-Rück)	160	15.154	Hochrechnung
Natrium Ablauf KWS (2018)	221	20.006	12x 24h Proben
Natrium Ablauf KWS (mit P-Rück)	250	22.606	Hochrechnung

4.9.2 Aufsatzung durch Natriumionen

Der Eintrag an Natrium würde sich von 221 mg/L im Jahr 2018 auf ca. 250 mg/L erhöhen, dies ist ein prozentualer Anstieg um ca. 13 %.

4.10 Aerobe und anaerobe Abbaubarkeit der Prozesswässer mit Einfluss des Schwefels auf Faulgasbehandlung

4.10.1 Aerober biologischer Abbau

Der aerobe Abbau des Rücklaufwassers ergab eine sehr hohe Abbaubarkeit über jeweils 24 h von im Durchschnitt 98 %. Dem gegenüber steht eine um gut das 20-fache höhere gelöste CSB-Fracht von im Mittel 5400 kg/d, die in den Klärwerkszulauf geleitet werden würde, wenn 2/3 des anfallenden ausgefaulten Schlammes über die P-Rückgewinnungsanlage behandelt werden. Der Rest-CSB, der bis in den Klärwerksablauf gelangt liegt damit bei etwa 117 kg/d. Nach der aktuell in Betrieb befindlichen Schlammbehandlung gelangen über das Presswasser täglich 248 kg nicht biologisch abbaubarer CSB über den Klärwerkszulauf bis in den Ablauf des Klärwerkes. Nach den bis jetzt vorliegenden Erkenntnissen würde damit eine leichte Entspannung der CSB-Konzentration im Ablauf resultieren.

Bei der Betrachtung des in den Zulauf rückgeführten Retentats fallen ebenfalls hohe CSB-Belastungen an. Die CSB-Konzentrationen liegen bei 12.000 bis 16.500 mg/L CSB, sind aber innerhalb von 24 Stunden zu mehr als 86 % biologisch abbaubar, so dass die Rückbelastung im Klärwerksablauf bei etwa 60 kg/d liegt.

Somit ergeben sich aus den beiden Prozesswässern, Rücklauf und Retentat eine tägliche CSB-Rückbelastung im Klärwerksablauf von etwa 177 kg/d CSB, die damit immer noch niedriger ist als die zurzeit anfallenden CSB-Rückbelastungen.

Dem gegenüber steht in der biologischen Reinigungsstufe ein erhöhter Belüftungsbedarf für den biologischen Abbau der Prozesswässer aus der P-Rückgewinnungsanlage.

4.10.2 Anaerobes biologisches Eliminationsverhalten

Für den anaeroben Abbau wurde ein Versuch durchgeführt, der aus einem Referenzansatz ohne Aufstockung mit Natriumsulfat und aus einem Ansatz mit Aufstockung von 0,30 g/L Schwefel und 0,43 g/L Natrium bestand, um den Einfluss der beiden Stoffe zu untersuchen. Die Ansätze sind jeweils im Doppelansatz geprüft. Die Gasmengen wurden täglich, bei fortschreitender Versuchsdauer und sinkender Gasproduktion dann in mehrtägigen Abständen abgelesen und tabellarisch erfasst. Die Gasmengen werden vom jeweiligen Ansatz auf Norm-Temperatur umgerechnet und danach aufaddiert. Aus den Doppelbestimmungen werden die Mittelwerte errechnet. Die Mittelwerte der Gesamtgasmengen in Milliliter der Kontrollprobe und der Aufstockung werden in einem Diagramm (siehe Abbildung 4-24) zu Gasentwicklungskurven gegen die Versuchsdauer in Tagen aufgetragen.

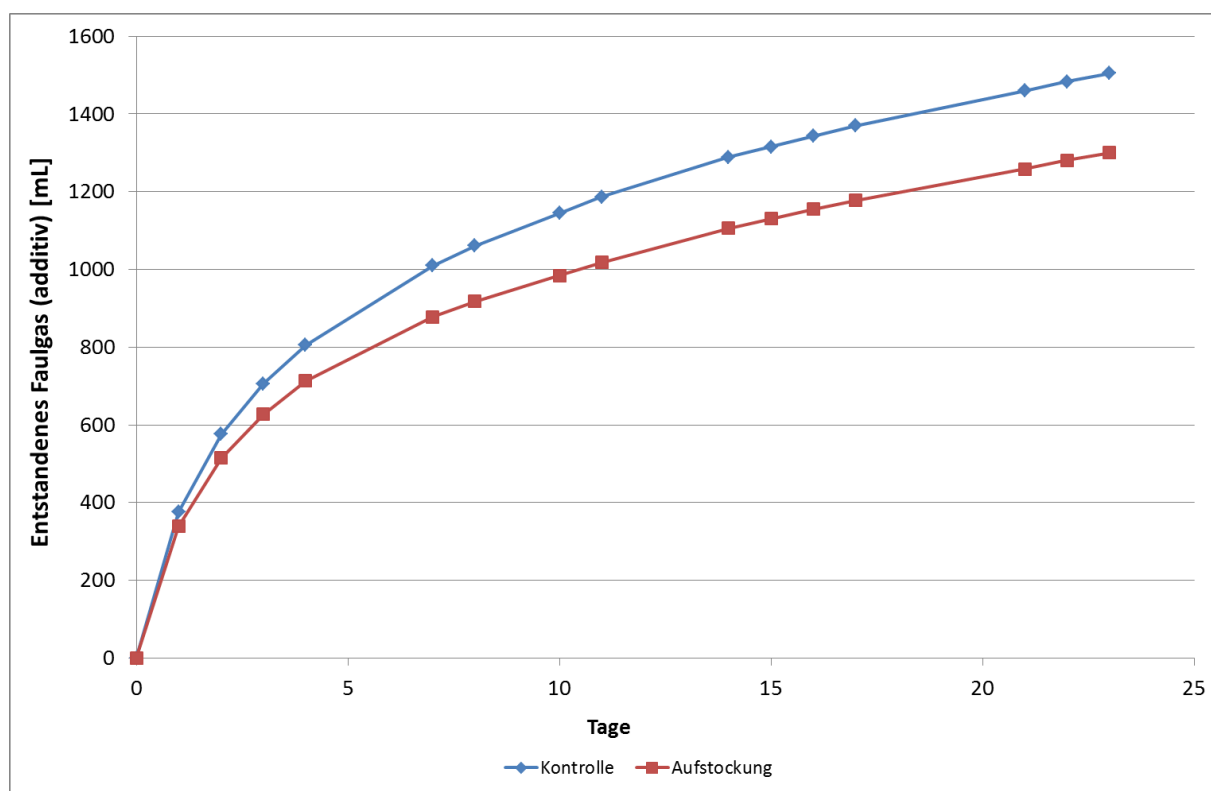


Abbildung 4-24: Faulgasentwicklung eines Faulschlammes aufgestockt mit 0,30 g/L Schwefel und 0,43 g/L Natrium

Bei Betrachtung der Gasentwicklung ist auffällig, dass durch die Aufstockung ein ca. 14-%iger Rückgang der Faulgasentwicklung ersichtlich wird (Mittelwerte: 1505 ml in den Kontrollansätzen zu 1300 ml in der Testansätzen). Die Faulgasentwicklung der Kontrollansätze nach 23 Tagen lag in den Versuchsreihen bei 1505 ml und lag damit innerhalb der für das Klärwerk Düsseldorf-Süd bisher gefundenen Faulgasentwicklung von 500 bis 1600 ml über einen Zeitraum von 30 Tagen bei der o. a. Mischung aus ausgefaultem Schlamm und Rohschlamm. Mit dieser bisher gemessenen Spannweite sind in der Vergangenheit die meisten Betriebszustände nachgefahren worden und schließen Adaptationsvorgänge durch Fällmittelwechsel und Schwankungen der Abwasserzusammensetzung ein.

5 Betriebsmittel- / Energieverbrauch

5.1 Betriebsmittelverbrauch

Der spezifische Betriebsmittelverbrauch bezogen auf das Gesamtvolumen Faulschlamm berechnet sich wie folgt:

$$m_{i,\text{spez.FS}} = \frac{m_{i,\text{ges}}}{V_{\text{FS,ges}}} \quad 5-1$$

Die stoffspezifischen Dichten können dem Anhang entnommen werden (Tabelle 14-3).

Die Betriebsmittelverbräuche während der Messkampagnen sind in Tabelle 5-1 dargestellt. Ebenso können der Tabelle die Betriebsmittelverbräuche unter Nutzung von optimierten Chemikalienkonzentrationen entnommen werden. Höhere Chemikalienkonzentrationen besitzen den Vorteil, dass die zu transportierende Masse bzw. Volumina geringer sind und somit logistische Vorteile bestehen. Bezüglich der Arbeitssicherheit werden die Chemikalien vor Ort auf niedrigere Konzentrationen verdünnt.

Verwendet man die Betriebsmittelverbräuche mit optimierten Konzentrationen ergeben sich spezifische Gesamtbetriebsmittelkosten von durchschnittlich 15,50 €/m³_{Faulschlamm}. Die Messkampagnen 5, 6 und 7 wurden hierbei als Referenzmesskampagnen verwendet, da bei diesen Messkampagnen der P-Gehalt im Filterkuchen gesichert unterhalb 20 g_P/kg_{TR} lag.

Tabelle 5-1: Betriebsmittelverbräuche Messkampagnen 1-7, Betriebsmittelkosten (MK 1-7)

		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø MK 5 ; 6 ; 7
Faulschlamm	m ³	16,362	16,261	16,366	16,495	16,043	19,636	39,887	25,189
Betriebsmittelverbräuche während Versuchskampagne									
H ₂ SO ₄ 37%	m ³	0,238	0,214	0,222	0,200	0,223	0,305	0,597	0,375
Zitro 50%	m ³	0,315	0,297	0,306	0,309	0,290	0,353	0,755	0,466
NaOH 25%	m ³	0,361	0,334	0,345	0,348	0,325	0,422	0,975	0,574
MgO 96%	kg	10,2	10,0	10,0	10,2	9,7	11,7	26,4	15,9
Polymer Handelsware	L	4,16	3,60	3,98	2,56	3,41	3,79	7,57	4,92
Masse Holzspäne	kg	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5	225,0	450,0	287,5
H ₂ SO ₄ spez. FS 37%	L / m ³ _{FS}	14,57	13,16	13,58	12,13	13,92	15,53	14,97	14,89
Zitro. spez. FS 50%	L / m ³ _{FS}	19,26	18,29	18,69	18,72	18,07	17,96	18,93	18,50
NaOH spez. FS 25%	L / m ³ _{FS}	22,04	20,52	21,07	21,07	20,23	21,49	24,44	22,78
MgO spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	0,62	0,62	0,61	0,62	0,60	0,60	0,66	0,63
Polymer spez. FS Handelsware	L / m ³ _{FS}	0,25	0,22	0,24	0,15	0,21	0,19	0,19	0,20
Holzspäne spez. FS	kg / m ³ _{FS}	11,46	11,53	11,46	11,37	11,69	11,46	11,28	11,41
H ₂ SO ₄ spez. FS 37%	kg / m ³ _{FS}	18,60	16,80	17,34	15,48	17,77	19,84	19,12	19,02
Zitro. spez. FS 50%	kg / m ³ _{FS}	23,88	22,68	23,18	23,22	22,41	22,28	23,47	22,94
NaOH spez. FS 25%	kg / m ³ _{FS}	28,08	26,13	26,84	26,84	25,77	27,37	31,13	29,01
MgO spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	0,62	0,62	0,61	0,62	0,60	0,60	0,66	0,63
Polymer spez. FS Handelsware	kg / m ³ _{FS}	0,20	0,18	0,19	0,12	0,17	0,15	0,15	0,16
Holzspäne spez. FS	kg / m ³ _{FS}	11,46	11,53	11,46	11,37	11,69	11,46	11,28	11,41
Betriebsmittelverbräuche - Konzentration optimiert									
H ₂ SO ₄ spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	7,17	6,48	6,68	5,97	6,85	7,65	7,37	7,33
Zitro. spez. FS 100%	kg / m ³ _{FS}	11,94	11,34	11,59	11,61	11,21	11,14	11,74	11,47
NaOH spez. FS 50%	kg / m ³ _{FS}	14,04	13,07	13,42	13,42	12,88	13,69	15,56	14,51
MgO spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	0,62	0,62	0,61	0,62	0,60	0,60	0,66	0,63
Polymer spez. FS 100%	kg / m ³ _{FS}	0,10	0,09	0,10	0,06	0,08	0,08	0,08	0,08
Holzspäne spez. FS	kg / m ³ _{FS}	11,46	11,53	11,46	11,37	11,69	11,46	11,28	11,41
Betriebsmittelkosten - Konzentration optimiert									
spez. Preis H ₂ SO ₄ 96%	€/ kg	0,10							0,10
spez. Preis Zitro 100%	€/ kg	0,65							0,65
spez. Preis NaOH 50%	€/ kg	0,215							0,215
spez. Preis MgO 96%	€/ kg	0,77							0,77
spez. Preis Polymer 100%	€/ kg	3,60							3,60
spez. Preis Holzspäne	€/ kg	0,30							0,30
H ₂ SO ₄ spez. FS 96%	€/ m ³ _{FS}	0,72	0,65	0,67	0,60	0,68	0,76	0,74	0,73
Zitro. spez. FS 100%	€/ m ³ _{FS}	7,76	7,37	7,53	7,55	7,28	7,24	7,63	7,45
NaOH spez. FS 50%	€/ m ³ _{FS}	3,02	2,81	2,89	2,88	2,77	2,94	3,35	3,12
MgO spez. FS 96%	€/ m ³ _{FS}	0,48	0,47	0,47	0,48	0,46	0,46	0,51	0,49
Polymer spez. FS 100%	€/ m ³ _{FS}	0,37	0,32	0,35	0,22	0,31	0,28	0,27	0,28
Holzspäne spez. FS	€/ m ³ _{FS}	3,44	3,46	3,44	3,41	3,51	3,44	3,38	3,42
Gesamtbetriebsmittelkosten - Konzentration optimiert									
spez. Gesamtkosten	€/ m ³ _{FS}	15,78	15,08	15,34	15,14	15,02	15,12	15,88	15,50

5.2 Energieverbrauch

Eine detaillierte Aufnahme des Strombedarfs der einzelnen Prozesseinheiten (P-Anlage, Kammerfilterpresse, Ultrafiltration) erfolgte bei MK 5 und 7.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-1 und Tabelle 5-2 dargestellt. Dabei ist ersichtlich, dass die Ultrafiltration durchschnittlich 63,3 % des Gesamtenergiebedarfs für die Bereitstellung der Pumpenenergie benötigt. Die P-Anlage benötigt 26,6 % der Gesamtenergie für den Betrieb von Pumpaggregaten, Rührwerken etc. Die Kammerfilterpresse (Faulschlamm-

Entwässerung) ist mit 10,1 % Gesamtenergieverbrauch eine vergleichsweise energiearme Verbrauchseinheit.

Der volumen-spezifische Stromverbrauch lag im Mittel bei 13,2 kWh/m³_{FS}.

Tabelle 5-2: Stromverbrauch P-Rückgewinnung: Gesamtverbrauch, Verbrauch Prozesseinheit, spezifischer Gesamtstrombedarf, MK 5 = 2 Tage, MK 7 = 4 Tage

	Messkampagne		5	7	Ø MK (5 + 7)
Stromverbrauch	P-Anlage + Nebenaggregate	kWh	41,4	154,6	98,0
	Kammerfilterpresse	kWh	20,0	54,7	37,4
	Ultrafiltration	kWh	97,6	368,8	233,2
Anteil an Gesamtverbrauch	P-Anlage + Nebenaggregate	%	26,1	26,7	26,6
	Kammerfilterpresse	%	12,6	9,5	10,1
	Ultrafiltration	%	61,4	63,8	63,3
	Gesamtverbrauch	kWh	159,0	578,1	368,6
	Volumen Faulschlamm	m ³	16,043	39,887	28,0
	spez. Gesamtverbrauch	kWh/m ³ _{FS}	9,9	14,5	13,2
	Strompreis	€/ kWh	0,23	0,23	
	spez. Stromkosten	€/ m ³ _{FS}	2,28	3,33	3,0

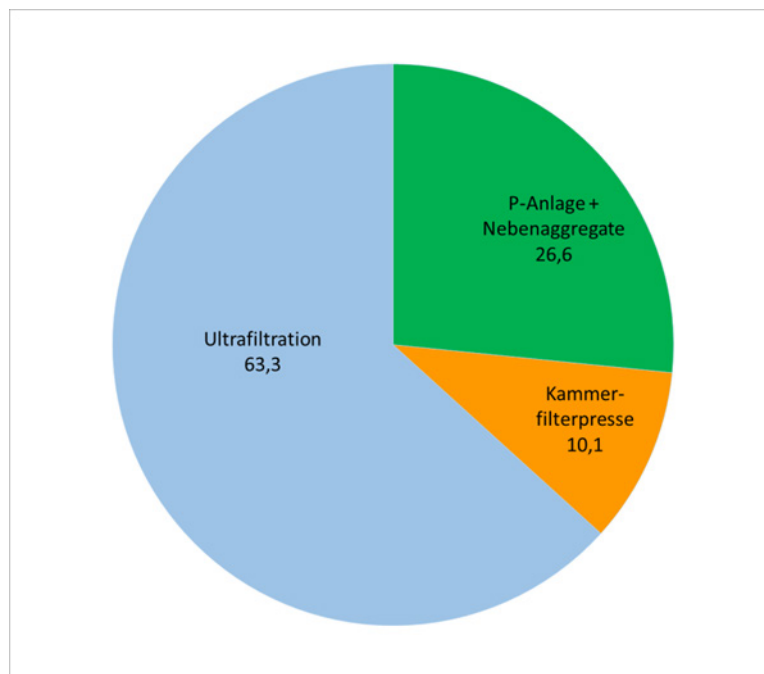


Abbildung 5-1: Anteiliger Stromverbrauch der Prozesseinheiten in % (Ø MK 5+7)

6 Filterkuchen-Zusammensetzung

Basierend auf der Phosphorrücklösung und der anschließenden Faulschlamm-Entwässerung, konnte ein P-abgereicherter Filterkuchen erzeugt werden (Kapitel 4.3). Dieser Filterkuchen hat die gesetzlichen Vorgaben bezüglich eines Phosphorgehaltes von unter $20 \text{ g}_P/\text{kg}_{TR}$ eingehalten. Somit wäre eine zukünftige Verwertung/ Entsorgung des Filterkuchens in der Co-Verbrennung weiterhin möglich.



Abbildung 6-1: Filterkuchen Messkampagne

Die einzelnen Bestandteile bzw. jeweiligen Konzentrationen analysierter Elemente im Filterkuchen sind in Tabelle 6-1 dargestellt. Die Konzentrationen sind sowohl mit Bezug auf den Trockenrückstand (inkl. Holzspäne) als auch auf den korrigierten Trockenrückstand (exkl. Holzspäne) dargestellt.

Bei der thermischen Verwertung in der Mitverbrennung, müssen bezüglich der Bestandteile des Filterkuchens, gewisse Verbrennungsparameter eingehalten werden. Eines dieser Kriterien stellt der Schwefelgehalt im Filterkuchen dar. Aufgrund des Einsatzes von Schwefelsäure bei der Faulschlammansäuerung, verbleibt ein gewisser Anteil der Sulfatfracht als Gips im Filterkuchen.

Unter Einbeziehung aller Messkampagnen besaß der Filterkuchen einen durchschnittlichen Schwefelgehalt (elementar) von rund 1,9 % bezogen auf die Trockenmasse (ohne Holzspäne). Somit ist die thermische Verwertung des Filterkuchens weiterhin in der Mitverbrennung möglich.

Auf den reinen Trockenrückstand bezogen (ohne Holzspäne) beläuft sich der Quecksilbergehalt auf durchschnittlich $0,80 \text{ mg/kg}$ (MK 1-7). Die gewöhnliche Annahmebedingung in der Mitverbrennung für Quecksilber liegt bei $1,0 \text{ mg/kg}$.

Die restlichen Verbrennungsparameter bezüglich der Schwermetalle weisen keine Besonderheiten auf.

In feuchtem Zustand besaß der Filterkuchen einen Heizwert von 6.462 kJ/kg . Bezogen auf den Trockenrückstand (inkl. Holzspäne) wurde ein Heizwert von 22.640 kJ/kg ermittelt.

Tabelle 6-1: Gemessene Werte in Filterkuchen (MK 1-7)

Messkampagne		1	2	3	4	5	6	7	Ø
Prozess-Parameter									
pH-Wert Ansäuerung	/	3,0	3,0	3,0	3,0	2,7	2,7	2,7	
Trockenrückstand Filterkuchen	g/kg	303,0	306,0	369,0	272,0	368,0	355,0	396,0	338,4
Masse Holzspäne	kg	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5	225	450	
Trockenmasse Faulschlamm	kg	360	309	311	313	321	373	718	386,5
Holzspäne / Trockenmasse Faulschlamm	kg/kg	0,521	0,607	0,603	0,598	0,584	0,603	0,627	0,592
Konzentration (mit Holzspäne)									
S ges (mit Holzspäne)	mg/kg TR	11500	13200	12700	10900	11100	12900	keine Analyse von Labor	12050
Cd (mit Holzspäne)	mg/kg TR	0,70	0,70		0,50	0,50	0,60	0,60	0,60
Cr (mit Holzspäne)	mg/kg TR	22,4	18,4		17,8	17,2	16,8	16,3	18,2
Pb (mit Holzspäne)	mg/kg TR	38,7	30,8		31,6	27,2	34,8	30,2	32,2
Cu (mit Holzspäne)	mg/kg TR	229,0	303,0		254,0	270,0	285,0	264,0	267,5
Zn (mit Holzspäne)	mg/kg TR	570,0	678,0		623,0	613,0	589,0	599,0	612,0
Ni (mit Holzspäne)	mg/kg TR	16,6	14,5	keine Analyse von Labor	13,9	12,7	12,3	11,6	13,6
Hg (mit Holzspäne)	mg/kg TR	0,51	0,52		0,50	0,52	0,54	0,44	0,51
Ca (mit Holzspäne)	mg/kg TR	3580,0	3180,0		2940,0	2460,0	2030,0	1990,0	2696,7
Mg (mit Holzspäne)	mg/kg TR	1300,0	683,0		642,0	610,0	578,0	639,0	742,0
Fe (mit Holzspäne)	mg/kg TR	5760,0	7780,0		7740,0	6420,0	5580,0	5550,0	6471,7
Al (mit Holzspäne)	mg/kg TR	6920,0	9260,0		8700,0	6420,0	4390,0	4411,0	6683,5
Mn (mit Holzspäne)	mg/kg TR	46,0	38,0		35,4	31,0	28,0	33,6	35,3
Na (mit Holzspäne)	mg/kg TR	861,0	775,0		558,0	569,0	422,0	436,0	603,5
K (mit Holzspäne)	mg/kg TR	911,0	740,0		635,0	542,0	436,0	480,0	624,0
Konzentration (ohne Holzspäne)									
S ges (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	17490,2	21210,8	20357,9	17421,1	17586,5	20679,7	keine Analyse von Labor	19124,4
Cd (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	1,06	1,12		0,80	0,79	0,96	0,98	0,95
Cr (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	34,1	29,6		28,4	27,3	26,9	26,5	28,8
Pb (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	58,9	49,5		50,5	43,1	55,8	49,1	51,1
Cu (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	348,3	486,9		406,0	427,8	456,9	429,5	425,9
Zn (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	866,9	1089,5		995,7	971,2	944,2	974,4	973,7
Ni (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	25,2	23,3	keine Analyse von Labor	22,2	20,1	19,7	18,9	21,6
Hg (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	0,78	0,84		0,80	0,82	0,87	0,72	0,80
Ca (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	5444,8	5109,9		4698,9	3897,5	3254,3	3237,3	4273,8
Mg (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	1977,2	1097,5		1026,1	966,5	926,6	1039,5	1172,2
Fe (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	8760,3	12501,5		12370,6	10171,6	8945,2	9028,6	10296,3
Al (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	10524,5	14879,7		13904,9	10171,6	7037,5	7175,7	10615,7
Mn (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	70,0	61,1		56,6	49,1	44,9	54,7	56,0
Na (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	1309,5	1245,3		891,8	901,5	676,5	709,3	955,7
K (Holzspäne herausgerechnet)	mg/kg TR	1385,5	1189,1		1014,9	858,7	698,9	780,8	988,0
Heizwert (mit Holzspäne)									
Heizwert, mit Holzspänen, entwässerter Filterkuchen, TR=35,5 %	kJ / kg	/	/	/	/	/	6462	/	
Heizwert, mit Holzspänen, Filterkuchen, TR=100%	kJ / kg	/	/	/	/	/	22640	/	

7 Zentrifugen – Entwässerung

7.1 Zentrifugen-Entwässerung Faulschlamm

Während der Versuche mit der P-Rückgewinnungsanlage auf der Kläranlage Düsseldorf-Süd wurde zur Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes eine Kammerfilterpresse eingesetzt. Als Entwässerungshilfsmittel mussten dem Faulschlammgemisch Holzspäne beigefügt werden. Mit Hilfe der Holzspäne konnte ein feststofffreies Filtrat sowie ein stichfester Filterkuchen erzeugt werden. Die Holzspäne, als zusätzliches Betriebsmittel stellen jedoch einen logistischen und finanziellen Mehraufwand dar.

Mit dem Ziel diesen Mehraufwand zu minimieren bzw. vollständig zu vermeiden, wurde ein alternatives Verfahren gesucht. An einem vorangegangenen Standort der mobilen P-Rückgewinnungsanlage wurden bereits Versuche zur Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes mit einer Zentrifuge durchgeführt. An diesem Standort erfolgte die Ansäuerung des Faulschlammes bei einem pH-Wert im Bereich von 3,4 bis 4,0. Die Resultate zeigten, dass unter Nutzung einer Zentrifuge die Entwässerung von angesäuertem Faulschlamm ohne Holzspäne möglich ist. Die dabei erzielten Entwässerungsergebnisse waren vergleichbar mit der konventionellen Entwässerung mittels Zentrifugen ohne Ansäuerung.

In Düsseldorf wurde ebenso entschieden, die Entwässerung von angesäuertem Faulschlamm mit einer Zentrifuge zu untersuchen. Es wurde eine mobile Versuchszentrifuge der Fa. Hiller verwendet, wobei deren Servicemitarbeiter die Bedienung der Zentrifuge durchführte. Für die Versuche in Düsseldorf wurde sich für eine Zentrifuge mit einem Nenndurchsatz von 2,7 m³/h entschieden. Der Trommelwerkstoff ist in Edelstahl (1.4571) ausgeführt, einem Werkstoff mit sehr guter Korrosionsbeständigkeit.

Mit der Zentrifuge sollten zwei verschiedene Entwässerungsversuche durchgeführt werden:

- Entwässerung angesäuertes Faulschlamm bei pH = 3,0
- Entwässerung angesäuertes Faulschlamm bei pH = 2,7



Abbildung 7-1: Mobile Versuchs-Zentrifuge – Fa. Hiller

Im Gegensatz zu dem vorangegangenen Standort, wurde in Düsseldorf ein niedrigerer pH-Wert bei der Entwässerung mittels Zentrifugen des angesäuerten Faulschlamm verwendet. Als Flockungshilfsmittel wurde ebenfalls Zetag® 9068FS verwendet.

7.1.1 Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,0

Die Untersuchungen zeigten, dass die Entwässerung von angesäuertem Faulschlamm bei pH = 3,0 mit der Zentrifuge kaum möglich war. Es war zwar eine gute Flockenbildung durch Zugabe von einem Polymer im Faulschlamm möglich, jedoch besaß diese Flocke in der Zentrifuge keine Scherfestigkeit. Dies hatte zur Folge, dass die Schlammflocke von der Austragsschnecke nicht ausreichend konstant aus der Zentrifugentrommel heraus gefördert werden konnte. Die Flocke zerfiel dabei und wurde mit dem Zentrat aus dem Zentrifugenkörper „herausgespült“. Am Feststoffaustrag erfolgte keine konstante Ausbringung von „bröseligem“ Filterkuchen, wie bei einem regulären Zentrifugenbetrieb üblich. Vielmehr erfolgte die Ausbringung sehr unregelmäßig und in feucht-nasser „Klumpenform“. Über einen Zeitraum von einem Arbeitstag wurden diverse Einstellungsparameter variiert wie Volumenstrom, Polymerzugabe, Trommel- und Differenzdrehzahl. Bei keiner Einstellung konnte ein stationärer Zustand mit zufriedenstellenden Ergebnissen erreicht werden.

Die Ursache für die nicht zufriedenstellenden Ergebnisse war vermutlich der zu tiefe pH-Wert von 3,0. Hierdurch wurde die Wirkungsweise des Polymers beeinflusst, wodurch es zu einer Reduzierung der Flockenscherfestigkeit kam. Bei einer Kammerfilterpresse konnte dieser Effekt mit Hilfe der Holzspäne ausgeglichen werden.

7.1.2 Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,5

Um die prinzipielle Zentrifugenentwässerbarkeit von angesäuertem Faulschlamm aufzuzeigen, wurde im Anschluss der pH-Wert auf 3,5 angehoben. Hierbei konnte ein feststofffreies Filtrat erzeugt werden. Der Filterkuchen war leicht „klumpig“ aber in seiner Konsistenz weitestgehend akzeptabel. Wie aus Tabelle 7-1 ersichtlich, lag die Menge der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) des Filtrats bei 338 mg/L. Im Vergleich zu der Entwässerung mit der Kammerfilterpresse unter Einsatz von Holzspänen mit einem AFS-Wert von durchschnittlich 214 mg/L, ist das Resultat der Zentrifuge leicht erhöht. Der Trockenrückstand des Filterkuchens lag bei rund 20 %. Im Vergleich zu der Entwässerung mit der Kammerfilterpresse (Holzspäne herausgerechnet), bei welcher ein TR-Gehalt von durchschnittlich 27 % (pH = 2,7) erreicht wurde, ist dies ein geringerer Wert.



Abbildung 7-2: Filterkuchen + Filtrat Zentrifugen Entwässerung, pH-Wert Ansäuerung = 3,5

7.1.3 Ansäuerungsversuch bei pH-Wert = 3,2

Nach der erfolgreichen Entwässerung bei einem Ansäuerungs-pH-Wert von 3,5, wurde die Grenze bzw. der tiefst mögliche pH-Wert für die Zentrifugen-Entwässerung gesucht.



Abbildung 7-3: Filterkuchen + Filtrat Zentrifugen Entwässerung, pH-Wert Ansäuerung = 3,2

Es zeigte sich, dass bei einem pH-Wert von 3,2 die Entwässerbarkeit mittels Zentrifugen noch gelang, aber die Entwässerbarkeit unbefriedigend war. Der Filterkuchen besaß lediglich noch einen TR von 17 %. Der AFS-Wert des Zentrats lag bei 401 mg/L. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass ein großtechnischer Einsatz unter diesen Bedingungen nicht zufriedenstellend ist.

Tabelle 7-1: Entwässerungsversuche mit der Zentrifuge bei unterschiedlichen pH-Werten und die Resultate im Zentrat und Filterkuchen

		pH = 3,5 Zentrifuge	pH = 3,2 Zentrifuge	pH = 3,0 Zentrifuge	pH = 2,7 Zentrifuge	pH = 2,7 KFP (bei TR: Holzspäne herausgerechnet)
AFS - Abfiltrierbare Stoffe	mg/L	338	401			265
Trockenrückstand Filterkuchen	%	20,1	17	kein stichfester Filterkuchen	kein stichfester Filterkuchen	27,1

7.1.4 Struvitentwässerung mittels Zentrifuge (ohne Ultrafiltration)

Alternativ zu den Messkampagnen 1 bis 7, in denen das gefällte Struvit mit Ultrafiltration und Kammerfilterpresse gewonnen wurde, sollte auch ein Versuch zur Entwässerung mittels alleiniger Entwässerung mit einer Zentrifuge erprobt werden.

Der Prozessschritt der Ultrafiltration ermöglicht die Entnahme der restlichen organischen Bestandteile aus dem Filtrat, sodass die TOC-Konzentration im Rezyklat reduziert werden kann.

Das druckbetriebene Membranverfahren, besitzt allerdings einen hohen Bedarf an elektrischer Energie. Auch kann ein Absinken des Permeatfluxes infolge von Ablagerungen auf den Membranflächen auftreten. Um eine Vereinfachung des Gesamtprozesses zu erreichen, wurde die Kristallisation von Struvit aus der Filtrat-Flüssigkeit (ohne UF) untersucht.

Die direkte Ausfällung aus dem Filtrat resultierte durch ein simultanes Ausfällen einer gewissen Restorganikmenge, welche sich an den Struvitkristallen ablagerte (Abbildung 7-4).

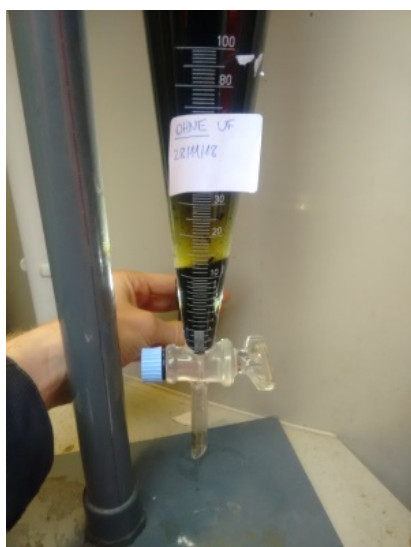


Abbildung 7-4: Struvit aus Filtrat (ohne UF) in Imhoff-Trichter, Filtertuch verblockt durch Struvit aus dem Filtrat (ohne UF)

Eine Abtrennung dieser Suspension mit der Kammerfilterpresse führte zu einem „Verblocken“ der Filtertücher. Das Struvit und die Restorganik lagerten sich auf der Oberfläche ab und verhinderten somit die weitere Entwässerung (Abbildung 7-4).

Unter der alleinigen Nutzung der Zentrifuge wurde untersucht, ob eine Entwässerung der auskristallisierten Suspension möglich ist. Schon nach kurzer Zeit wurde das erste Struvit (aus Filtrat) aus der Zentrifuge ausgetragen. Im Anschluss erfolgte ein konstanter Produktaustrag. Das Struvit hatte bei frischer Entnahme eine dunkelgraue Färbung, welche dann bei Trocknung bei 40°C in eine hellgraue Farbe änderte. Der Trockenrückstand des abgetrennten Struvits betrug 67,1 % und besaß nahezu den identischen Trockenrückstand wie die Struvit-Abtrennung mit der Kammerfilterpresse $TR_{\text{ØMK1-6}} = 68,9 \%$. Somit wäre eine Herstellung von Struvit ohne Verwendung einer Ultrafiltration möglich. Wie sich bei den Analysen zeigte lag der TOC-Gehalt des Struvites (hergestellt aus Filtrat, ohne UF) bei 3,3 %. Dieser Wert liegt knapp oberhalb des vorläufigen Grenzwertes der europäischen Düngemittelrichtlinie von 3 % (anorganischen Dünger) [12]. Bezüglich des TOC-Wertes müssten daher weitere Untersuchungen durchgeführt werden, ob eine dauerhafte Überschreitung bezüglich den Kriterien eines anorganischen Düngers vorliegt.



Abbildung 7-5: Struvit (aus Filtrat) entwässert mit Zentrifuge ; Struvit aus Filtrat (ohne UF) entwässert mit Zentrifuge: feucht, dunkel vs. getrocknet, grau

8 Struvit-Qualität

Das Struvit wurde im Labor auf verschiedene Elemente untersucht. Hierfür wurde das feuchte Material bei einer Temperatur von 40 °C getrocknet und der Trockenrückstand bestimmt. Anschließend erfolgte die Analyse mittels einer ICP-Untersuchung.

Ein idealer Struvit-Kristall besitzt folgende Zusammensetzung:

Tabelle 8-1: theoretische Zusammensetzung Struvit-Kristall

		Mg	N	P	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Molmasse	g/mol	24,305	14,0067	30,974	245,4021
Anteil	wt-%	9,90	5,71	12,62	100

Die Struvit-Analysen der jeweiligen Messkampagnen sind folgend dargestellt:

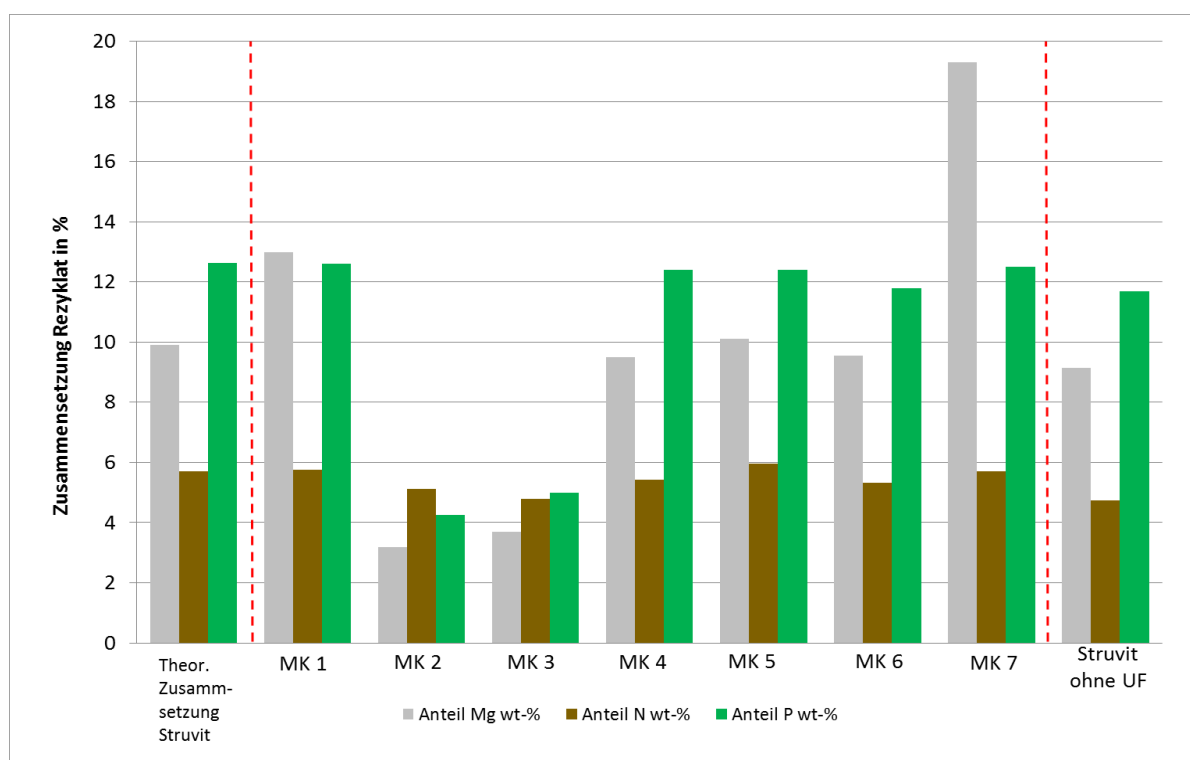


Abbildung 8-1: Struvit-Zusammensetzung: Gegenüberstellung theoretischer und gemessener Zusammensetzungen aus den MK 1-7 , Struvit (ohne Ultrafiltration, aus Filtrat)

Hierbei zeigte sich, dass ausgenommen bei Messkampagne 2 und 3, die prozentuale Zusammensetzung des Rezyklats nahe der idealen Struvit-Zusammensetzung lag. Bei MK 7 ist eine sehr hohe Magnesium-Konzentration zu beobachten, die Gründe hierfür sind unbekannt.

Welche Ursache die niedrigen Phosphor und Magnesiumanteile bei MK 2 und 3 hatten, kann nicht eindeutig geklärt werden. Falls unerwünschte Nebenprodukte bei MK 2 und 3 entstanden sind, müssten diese hauptsächlich aus Eisen- und Calciumverbindungen bestehen. In diesem Fall müsste ein erhöhter P-Anteil im Struvit zu beobachten sein, was

jedoch nicht der Fall ist. Bei Betrachtung der Eisen und Calciumanteile im Rezyklat, ist keine erhöhte Konzentration der Elemente zu beobachten (Abbildung 8-2). Der Eisenanteil bewegte sich im Bereich von 0,5 % und der Calciumanteil konnte mit 0,3 % nachgewiesen werden. Somit sind keine unerwünschten Nebenreaktionen in erhöhtem Maße abgelaufen. Eventuell sind auch Messungenauigkeiten für die niedrigen Phosphor- und Magnesiumwerte bei MK 2 und 3 verantwortlich.

Bei MK 1 und 7 wurden erhöhte Magnesiumwerte analysiert. Die Ursache hierfür konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Wie in Kapitel 7.1.4 beschrieben, wurde auch ein Struvit direkt aus Filtrat ohne Nutzung der Ultrafiltration erzeugt. Dieses Struvit wurde mit der Zentrifuge aus der Suspension abgetrennt. Die Analysen haben gezeigt, dass dieses Struvit, nahezu die identische Zusammensetzung besitzt wie das theoretisch ideale Struvit (Abbildung 8-1). Hinsichtlich des Eisenanteils waren jedoch leicht höhere Werte zu messen. Der Calciumanteil bewegte sich im Bereich des Struvits aus MK 1-7 (Abbildung 8-2).

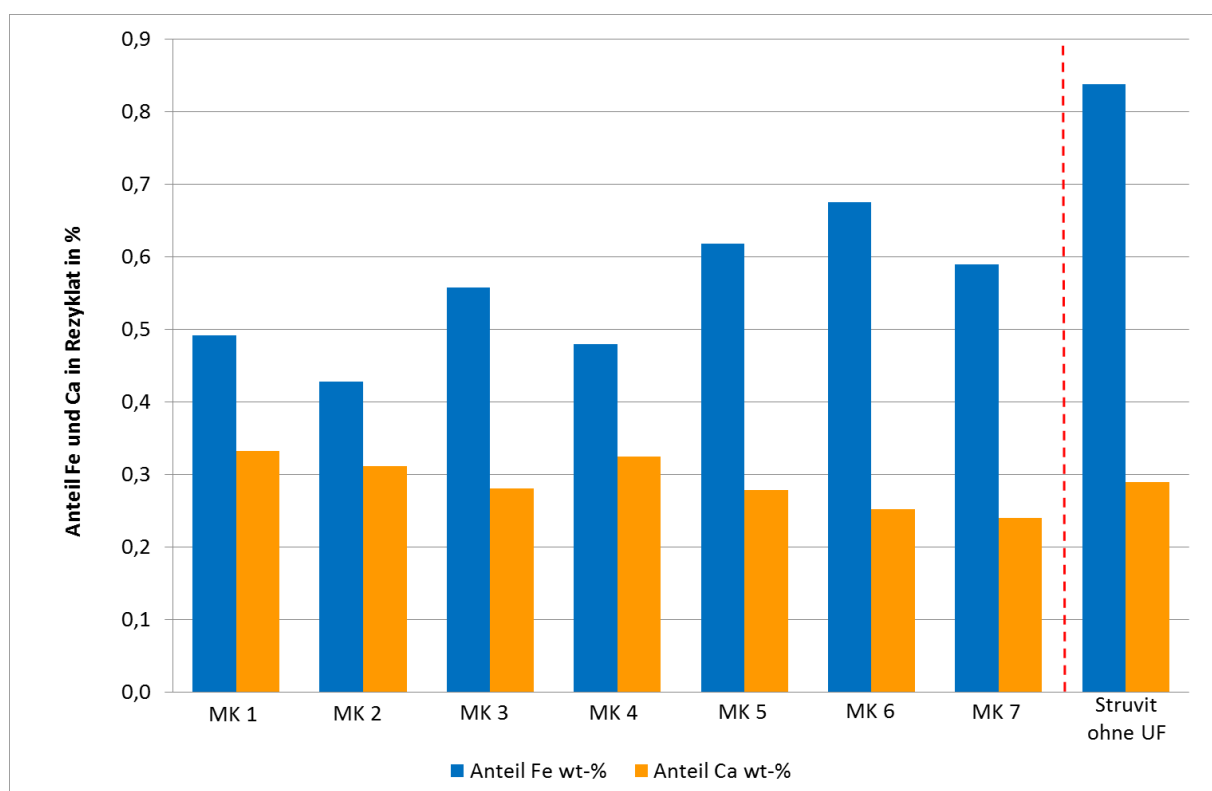


Abbildung 8-2: Anteile von Fe und Ca in Rezyklat: MK 1 - 7 , Struvit (ohne Ultrafiltration, aus Filtrat)

Die Schwermetallkonzentrationen des Struvits wurden ebenfalls analysiert (Tabelle 8-2). Hierbei lagen alle Analysewerte weit unter den Grenzwerten der DÜMV. Infolgedessen stellt das Struvit einen hochreinen Dünger dar.

Der durchschnittliche TOC-Gehalt des Struvits (MK 1-7) lag bei 0,5 %, wodurch nur geringe Spuren von organischen Reststoffen dem Rezyklat anhafteten. Bei dem ohne Ultrafiltration hergestellten Struvit, konnte ein TOC-Gehalt von 3,3 % festgestellt werden. Der angedachte Grenzwert der europäischen Düngemittelverordnung für anorganische Dünger liegt bei 3 %.

Daher kann mit Hilfe der Ultrafiltration ein P-Rezyklat hergestellt werden, welches sicher den Kriterien eines anorganischen Düngers entspricht.

Tabelle 8-2: Analysen der Struvitzusammensetzungen aus dem Messkampagnen 1 bis 7

	Einheit	Kennzeichnung DüMV in mg/kg TM oder gen. Einheit	Grenzwerte DüMV	1	2	3	4	5	6	7	Ø MK 1-7	Struvit - ohne Ultrafiltration
Trockenrückstand Struvit	%			67,4	73,5	69,0	72,5	67,0	68,4	64,6	68,9	58,3
Mg	mg/kg TR			130000	31800	37000	94900	101000	95500	193000	97600	91400
NH4-N	mg/kg TR			57490	51300	47900	54300	59700	53300	57100	54441	47400
P ges	mg/kg TR			126000	42500	50000	124000	124000	118000	125000	101357	117000
P ₂ O ₅	mg/kg TR			288540	97325	114500	283960	283960	270220	286250	232108	267930
TOC	%			0,4	0,4	0,7	0,6	0,2	0,7	0,6	0,5	2,9
S ges.	mg/kg TR			1200	1100	1080	1130	2610	2460	1690	1610	keine Daten
As	mg/kg TR	20	40	0,20							0,20	< 1,5
Tl	mg/kg TR	0,5	1,0	< 0,004							< 0,004	< 2,5
Cd	mg/kg TR	1,0	1,5	0,01							0,01	0,5
Cd	mg Cd/kg P ₂ O ₅	20	50	0,035	0,103	0,087	0,035	0,035	0,037	0,035	0,05	1,06
Cr	mg/kg TR			1,2							1,20	3,9
Pb	mg/kg TR	125	150	1,1	0,5	0,5	2,1	2,7	1,1	1,1	1,3	2,0
Cu	mg/kg TR			9,4	8,3	9,2	21,1	30,2	16,2	15,1	15,6	13
Zn	mg/kg TR			20,0	23,4	24,4	23,1	299	225	280	128	332
Ni	mg/kg TR	40	80	1,6	1,0	1,6	3,9	4,0	5,0	3,3	2,9	6,7
Hg	mg/kg TR	0,5	1,0	keine Daten	0,025	0,025	0,06	0,07	0,11	0,06	0,06	0,08
Fe	mg/kg TR			4920	4280	5570	4790	6180	6750	5890	5483	8380
Ca	mg/kg TR			3320	3110	2810	3250	2780	2520	2400	2884	2890
Al	mg/kg TR			71,8	58,5	53,7	46,9	161	210	210	116	85
Mn	mg/kg TR			180	187	221	194	129	118	121	164	152
Na	mg/kg TR			2390	1720	2010	1800	2480	2730	2840	2281	5720
K	mg/kg TR			753	742	691	745	830	781	876	774	786
Molmenge Mg	mmol/kg TR			5348,7	1308,4	1522,3	3904,5	4155,5	3929,2	7940,8	4015,6	3760,5
Molmenge N	mmol/kg TR			4104,4	3662,5	3419,7	3876,6	4262,2	3805,2	4076,5	3886,7	3384,0
Molmenge P	mmol/kg TR			4067,9	1372,1	1614,3	4003,4	4003,4	3809,6	4035,6	3272,3	3777,4
Molverhältnis P/N	mol/mol			0,99	0,37	0,47	1,03	0,94	1,00	0,99	0,84	1,12
Molverhältnis Mg/N	mol/mol			1,30	0,36	0,45	1,01	0,97	1,03	1,95	1,03	1,11
Anteil Mg	wt-%		9,90	13,0	3,2	3,7	9,5	10,1	9,6	19,3	9,8	9,1
Anteil N	wt-%		5,71	5,7	5,1	4,8	5,4	6,0	5,3	5,7	5,4	4,7
Anteil P	wt-%		12,62	12,6	4,3	5,0	12,4	12,4	11,8	12,5	10,1	11,7
Anteil Fe	wt-%			0,49	0,43	0,56	0,48	0,62	0,68	0,59	0,55	0,84
Anteil Ca	wt-%			0,33	0,31	0,28	0,33	0,28	0,25	0,24	0,29	0,29

Das in Düsseldorf gewonnene Struvit repräsentiert einen hochreinen Pflanzendünger, welcher bedenkenlos in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann. Das Struvit kann durch Granulation zu kleinen handelsüblichen Kügelchen weiterverarbeitet werden (Abbildung 8-3). Das Granulat ist trocken, staubfrei, geruchsarm und wurffähig. Dieses Produkt kann mit üblichen Wurfstreuern in der Landwirtschaft auf die bewirtschafteten Agrarflächen ausgebracht werden.

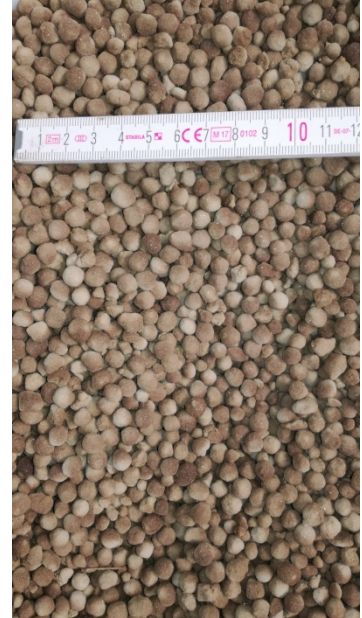


Abbildung 8-3: Granuliertes Struvit – Düngeprodukt (links) ; Granulat aus Struvit Düsseldorf (rechts)

9 Entwässerung mit Trockengut

Für die Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes in der Kammerfilterpresse wurden in Düsseldorf Holzspäne eingesetzt. Für dieses zusätzliche Betriebsmittel sind zusätzliche finanzielle Aufwendungen notwendig.

Als kostenfreie Alternative könnte das anfallende Trockengut der Klärschlamm-trocknung in einem Bypass als Entwässerungshilfsmittel mit eingesetzt werden.

Bei der MSE wurden diesbezüglich Entwässerungsversuche mit Trockengut im Labor durchgeführt. Der angesäuerte Faulschlamm ($\text{pH} = 3,0$) wurde mit $30 \text{ g}_{\text{Trockengut}}/\text{L}_{\text{FS}}$ ($30 \text{ kg}_{\text{Trockengut}}/\text{m}^3_{\text{FS}}$) versetzt. Dabei ließ sich ein Filterkuchen mit guter Tuchablösung und einem feststofffreien Filtrat (s. Abbildung 9-1) erzeugen, sodass dies eine interessante Alternative zu den Holzspänen darstellen könnte. Diese Verfahrensvariante müsste jedoch noch großtechnisch geprüft werden.



Abbildung 9-1: Filterkuchen von der Laborentwässerung mit Trockengut als Strukturmittel und das dabei entstandene feststofffreie Filtrat

10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einer zukünftigen Vollstromanlage zur P-Rückgewinnung nach dem Stuttgarter Verfahren, wird eine Vollkostenbetrachtung durchgeführt. Alle genannten Preise / Kosten verstehen sich exklusive der gesetzlichen Mehrwertsteuer.

Hierbei werden folgende Kostenpunkte in Betracht gezogen:

- Investment Anlagenbau = 8 Millionen € (Abschätzung),
- Personalkosten = 4 Mitarbeiter á 60.000 €,
- Instandhaltungskosten = 2,5 % von Anlageninvestment,
- Betriebsmittelverbrauch = s. Tabelle 10-1,
- Bedarf elektrischer Energie = s. Tabelle 5-2,
- Kostenkalkulation durch den Einsatz von Holzspänen und deren Verbleib im Trockengut.

Folgende Punkte wurden nicht berücksichtigt:

- Rückführung Fällmittel (Metall-Zitronensäure-Komplex),
- Einleitung von Zitronensäure als leicht verfügbare Kohlenstoffquelle (Denitrifikation),
- Reduzierung von Ammoniumrückbelastung - Einsparung elektrischer Energie für Druckluftindüsung (Nitrifikation),
- Mehraufwand für die Abgasreinigung am BHKW durch erhöhte Schwefelwasserstoffbelastung im Faulgas.

Die Gesamtkosten ermitteln sich aus dem Produkt von spezifischen Kosten (Bezug auf Faulschlammvolumen) und Jahresfaulschlammmenge. Die zu behandelnde Faulschlammmenge beträgt $\frac{2}{3}$ der Gesamtjahresmenge ($V_{FS} = 277.080 \text{ m}^3/\text{a} \times \frac{2}{3} = 184.720 \text{ m}^3/\text{a}$).

Die anfallenden Zusatzkosten für das P-Recycling werden aller Voraussicht auf die Abwassergebühr umgelegt, dies ist jedoch in NRW noch nicht abschließend geklärt.

10.1 Betriebsmittelkosten

Bezogen auf die anfallenden Betriebsmittelkosten besitzt die Zitronensäure, als preisintensivste Chemikalie, einen signifikanten Einfluss. Somit wurden bei Erstellung der Wirtschaftlichkeitsberechnung, vier unterschiedliche Zudosierungsmengen an Zitronensäure bzw. Varianten untersucht:

1. Zitronensäure = $20 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$
2. Zitronensäure = $15 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$
3. Zitronensäure = $15 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$, ohne Holzspäne
4. Zitronensäure = $10 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$

Bedingt durch die niedrigeren Rücklöse pH-Werte bei den Messkampagnen 5-7, wurden die P-Gehalte bzw. P-Abreicherungsraten im Filterkuchen sicher eingehalten. Aufgrund dessen wurden für die Betriebsmittelverbräuche die Mittelwerte aus diesen drei Messkampagnen gebildet.

Unter Annahme konservativer Randbedingungen (Variante 1), ergeben sich spezifische Betriebsmittelkosten von 15,50 €/m³_{FS}.

Unter Einbeziehung einer Betriebsvariante mit optimierten Randbedingungen (Variante 3) ergeben sich spezifische Betriebsmittelkosten von 10,21 €/m³_{FS}.

Tabelle 10-1: Betriebsmittelverbräuche und Betriebsmittelpreise bei optimierten Betriebsmittelkonzentrationen und Variation der Zitronensäure-Dosierung

Betriebsmittelkosten		Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
		Zitronensäure = 20 L/m ³ _{Filtrat}	Zitronensäure = 15 L/m ³ _{Filtrat}	Zitronensäure = 15 L/m ³ _{Filtrat} ohne Holzspäne	Zitronensäure = 10 L/m ³ _{Filtrat}
Ø TR Faulschlamm (MK 1-7)	%	1,9			
H ₂ SO ₄ spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	7,33	7,33	7,33	7,33
Zitro. spez. FS 100%	kg / m ³ _{FS}	11,47	8,60	8,60	5,73
NaOH spez. FS 50%	kg / m ³ _{FS}	14,51	14,51	14,51	14,51
MgO spez. FS 96%	kg / m ³ _{FS}	0,63	0,63	0,63	0,63
Polymer spez. FS 100%	kg / m ³ _{FS}	0,08	0,08	0,08	0,08
Holzspäne spez. FS	kg / m ³ _{FS}	11,41	11,41	0	11,41
spez. Preis H ₂ SO ₄ 96%	€/ kg	0,10			
spez. Preis Zitro 100%	€/ kg	0,65			
spez. Preis NaOH 50%	€/ kg	0,215			
spez. Preis MgO 96%	€/ kg	0,77			
spez. Preis Polymer 100%	€/ kg	3,60			
spez. Preis Holzspäne	€/ kg	0,30			
H ₂ SO ₄ spez. FS 96%	€/ m ³ _{FS}	0,73	0,73	0,73	0,73
Zitro. spez. FS 100%	€/ m ³ _{FS}	7,45	5,59	5,59	3,73
NaOH spez. FS 50%	€/ m ³ _{FS}	3,12	3,12	3,12	3,12
MgO spez. FS 96%	€/ m ³ _{FS}	0,49	0,49	0,49	0,49
Polymer spez. FS	€/ m ³ _{FS}	0,28	0,28	0,28	0,28
Holzspäne spez. FS	€/ m ³ _{FS}	3,42	3,42	0,00	3,42
spez. Betriebsmittelkosten	€/ m ³ _{FS}	15,50	13,64	10,21	11,77
spez. Betriebsmittelkosten	€/ t _{TR}	797,7	701,8	525,6	605,9

10.2 Vollkostenbetrachtung

Unter Einbeziehung aller Kostenpunkte sind die Ergebnisse der Vollkostenbetrachtung in Tabelle 10-2 dargestellt.

Hierbei ist ersichtlich, dass unter Einbeziehung konservativer Randbedingungen (Variante 1, Zitronensäure-Dosierung = 20 L/m³_{Filtrat}), die Kosten für die P-Rückgewinnung einen zusätzlichen Abwasserpreis von 14 Cent/m³_{Abwasser} ergeben. Bezogen auf den Trockenrückstand resultieren daraus Kosten von 1260 €/t_{TR}.

Erfolgt eine P-Rückgewinnung unter optimierten Bedingungen (Variante 3, Zitronensäure-Dosierung = 15 L/m³_{Filtrat} und Substitution Holzspäne durch Trockengut) reduziert sich der

Anstieg des Abwasserpreises auf 10 Cent/m³_{Abwasser}. Bezogen auf den Trockenrückstand ergeben sich daraus Kosten von 953 €/t_{TR}.

Tabelle 10-2: Betriebswirtschaftlichkeitsrechnung für stationäre P-Rückgewinnungsanlage

		<u>Variante 1</u> Zitronensäure = 20 L/m ³ _{Filtrat}	<u>Variante 2</u> Zitronensäure = 15 L/m ³ _{Filtrat}	<u>Variante 3</u> Zitronensäure = 15 L/m ³ _{Filtrat} ohne Holzspäne	<u>Variante 4</u> Zitronensäure = 10 L/m ³ _{Filtrat}
Volumen Faulschlamm	m ³ _{FS} /a	184.720			
Ø TR Faulschlamm (MK 1-7)	%	1,9			
Anlagenkosten	€	8.000.000			
Personalkosten	€ / a	240.000			
Dauer Abschreibung	a	15			
Instandhaltung	%	2,5			
spez. Preis Strom	€ / kWh	0,23			
spez. Strombedarf	kWh/m ³ _{FS}	13,20			
spez. Masse P-Rückgewinnung	kg _P /m ³ _{FS}	0,25			
zusätzliche Kosten Entsorgung Trockengut	€ / m ³ _{FS}	0,69	0,69	0	0,69
spez. Abschreibungskosten	€ / m ³ _{FS}	2,89			
spez. Instandhaltung	€ / m ³ _{FS}	1,08			
spez. Betriebsmittelkosten	€ / m ³ _{FS}	15,50	13,64	10,21	11,77
spez. Personalkosten	€ / m ³ _{FS}	1,30			
spez. Stromkosten	€ / m ³ _{FS}	3,04			
spez. Gesamtkosten	€ / m ³ _{FS}	24,49	22,63	18,52	20,76
spez. Gesamtkosten	€ / t _{TR}	1260,6	1164,7	953,0	1068,8
jährliche Gesamtkosten	€/a	4.524.069	4.179.829	3.420.305	3.835.590
Masse P Gesamt	kg _P /a	45908			
Masse Struvit Gesamt	kg/a	363594			
spez. Kosten P	€ / kg _P	98,55	91,05	74,50	83,55
Gesamtabwasser Menge	m ³ /a	33.040.000			
Kosten pro m ³ Abwasser	€ / m ³	0,14	0,13	0,10	0,12

Der Anteil der Betriebsmittelkosten an den Gesamtkosten beläuft sich auf rund 63 % (Abbildung 10-1, Variante 1, Zitronensäure-Dosierung = 20 L/m³_{Filtrat}). Die Zitronensäure als preisintensive Chemikalie nimmt rund 30 % der Gesamtkosten der P-Rückgewinnungsanlage in Anspruch.

Bei Annahme optimaler Randbedingungen (Abbildung 10-2, Variante 3, Zitronensäure-Dosierung = 15 L/m³_{Filtrat}, Substitution Holzspäne durch Trockengut), kann der Anteil der Betriebsmittel an den Gesamtkosten auf rund 55 % gesenkt werden.

Werden die Gesamtkosten der P-Rückgewinnung auf die rückgewonnene Phosphor-Menge (elementar) bezogen, ergeben sich gemäß Tabelle 10-2 für Variante 1 spezifische Kosten

von 98,55 €/kg_{P,elementar} und für Variante 3 von 74,50 €/kg_{P,elementar}. Der Weltmarktpreis für elementaren Phosphor (in Form von Triplesuperphosphat) betrug im Zeitraum 2009-2019 durchschnittlich 1,48 €/kg_{P,elementar} [14].

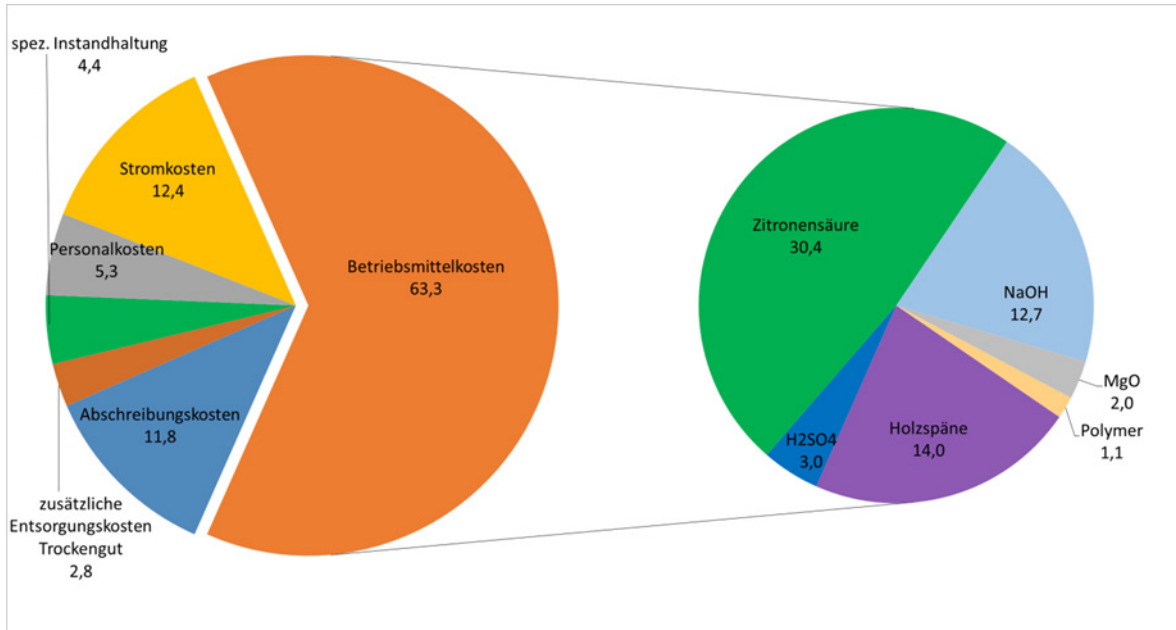


Abbildung 10-1: Zusammensetzung der Gesamtkosten einer stationären P-Rückgewinnungsanlage in % (Variante 1, Zitronensäure-Dosierung = 20 L/m³ Filtrat inkl. Einsatz von Holzspänen)

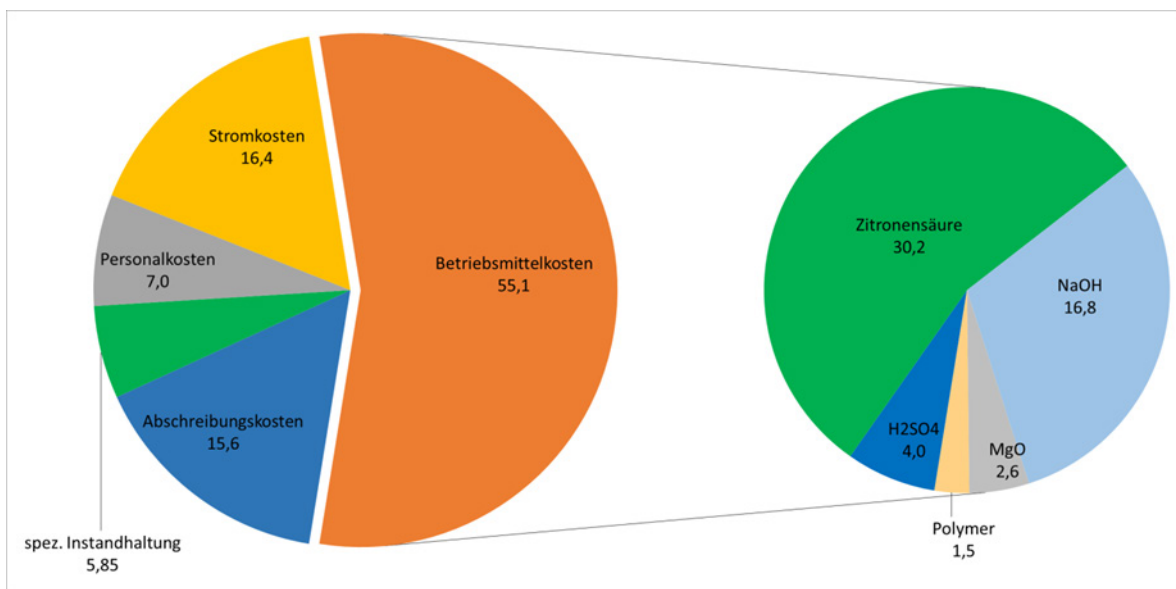


Abbildung 10-2: Zusammensetzung der Gesamtkosten einer stationären P-Rückgewinnungsanlage in % (Variante 3, Zitronensäure-Dosierung = 15 L/m³ Filtrat ohne Einsatz von Holzspänen)

11 Diskussion

11.1 Faulschlamm-Rücklösung

Während der Messkampagnen 1-7 konnte ein durchschnittlicher Faulschlamm-Trockenrückstand von $19 \text{ g}_{\text{TR}}/\text{kg}_{\text{FS}}$ mit einem mittleren Glühverlust von 64,4 % nachgewiesen werden.

Phosphor lag in der Faulschlamm-Suspension im Durchschnitt (MK1-7) zu 96,4 % feststoffgebunden und zu 3,6 % in bereits gelöster Form ($\text{PO}_4\text{-P}$) vor. Durch Absenkung des pH-Wertes auf 2,7 konnte der Anteil an gelöstem Phosphor auf rund 62 % erhöht werden. Hierbei wurde ein mittlerer Schwefelsäurebedarf von rund $14,9 \text{ L}_{\text{H}_2\text{SO}_4,37\%}/\text{m}^3_{\text{FS}}$ benötigt.

Grundsätzlich verlief das Fördern bzw. Anpumpen des Faulschlammes problemlos. Verzapfungen wurden durch einen eingebauten Mazerator zuverlässig zerkleinert und damit Betriebsprobleme verhindert. Die Ansäuerungszeit bis zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes betrug in der Regel ca. 60 min. Ein „Aufblähen“ des Faulschlammes während der Ansäuerung infolge des Ausgasens von CO_2 war wie gewohnt zu beobachten. Diese Effekte könnten durch entsprechende verfahrenstechnische und konstruktive Anpassungen reduziert werden.

Der Prozess der Ansäuerung verlief weitestgehend problemlos.

11.2 Faulschlamm-Entwässerung

Zum Zwecke der Faulschlammwässerung wurde dem angesäuerten Faulschlamm das Flockungshilfsmittel Zetag® 9068FS zugegeben. Unabhängig vom pH-Wert (3,0 und 2,7) konnte eine stabile Flocke hergestellt werden. Bei einem Ansäuerungsversuch bei $\text{pH} = 2,7$ wurde ein durchschnittlicher Polymerverbrauch von $5,2 \text{ kg}_{\text{Poly, Wirks.}}/t_{\text{TR}}$ gemessen. Im Gegensatz dazu wurde bei $\text{pH} = 3,0$ ein Polymerverbrauch von $5,5 \text{ kg}_{\text{Poly, Wirks.}}/t_{\text{TR}}$ detektiert. Aufgrund der Zugabe von Schwefelsäure kommt es zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Faulschlammes, dies führt gewöhnlich zu einer Verschlechterung der Wirksamkeit von Polymeren. Infolge dessen müsste bei tieferem pH-Wert ein höherer Polymerverbrauch zu erwarten sein. Weshalb dies hier nicht der Fall ist, kann nicht eindeutig geklärt werden.

Für die Entwässerung des angesäuerten Faulschlammes wurden Holzspäne als Filtrationshilfsmittel benötigt. Ohne ein Entwässerungshilfsmittel konnte kein stichfester Filterkuchen erzeugt werden. Mögliche Gründe für die schlechten Entwässerungseigenschaften könnte die Erhöhung der Leitfähigkeit infolge des Sulfat-Anioneneintrags sein oder eine negative Veränderung der Faulschlamm-Entwässerungsstruktur durch die pH-Wertabsenkung.

Unter Nutzung von Holzspänen konnte ein stichfester Filterkuchen sowie ein feststofffreies Filtrat erzeugt werden. Bei einem Ansäuerungs-pH-Wert von 2,7 (MK 5-7) konnte ein Filterkuchen mit einem Trockenrückstand von 27,1 % (Holzspäne herausgerechnet) erzeugt werden. Bei der konventionellen Faulschlamm-Entwässerung (unangesäuert, KFP, Klärwerk-Süd) liegt der durchschnittliche Trockenrückstand des Filterkuchens bei 25,1 %. Somit lag

der Trockenrückstand des angesäuerten Filterkuchens um rund 2 % höher als bei der konventionellen Entwässerung des nicht angesäuerten Faulschlamm.

Analog zu der Beobachtung eines reduzierten Polymerverbrauchs bei erhöhtem Ansäuerungs-pH-Wert, liegt bei pH = 3,0, ein leicht niedrigerer Trockenrückstand des Filterkuchens (TR = 22,4 %, Holzspäne herausgerechnet) vor. Gemäß der Erfahrung müsste bei einem höheren Ansäuerungs-pH-Wert ein höherer Trockenrückstand bei der Faulschlammwässerung erreicht werden. Die Ursachen für die gegensätzlichen Auswirkungen können auch hier nicht eindeutig geklärt werden. Dies wäre Gegenstand, weitergehender Untersuchungen.

Bei Zugabe von rund 11,5 kg Holzspäne je m³ Faulschlamm wird die Trockenmasse im Filterkuchen um rund 50-60 % erhöht. Dieser Anstieg der Trockenmasse resultiert in einer zusätzlich zu entsorgenden Trockengutmasse von rund 53 %.

Um diesen Entsorgungsmehraufwand zu minimieren bzw. zu eliminieren, kann alternativ zu Holzspänen Trockengut als Filtrationshilfsmittel dem Entwässerungsprozess beigemischt werden. Entwässerungsversuche im Labor zeigten erste vielversprechende Ergebnisse mit einer Zudosierung von 30 g_{Trockengut}/L_{FS} (bzw. 30 kg_{Trockengut} /m³_{FS}). Dabei konnte ein stichfester Filterkuchen mit guter Tuchablösung und ein feststoffreies Filtrat gewonnen werden. Um Aussagen über die Praxistauglichkeit dieser Methode treffen zu können, sind jedoch weitergehende Untersuchungen notwendig.

Mit dem konkreten Ziel, die Zugabe von Holzspänen bei der Faulschlamm-Entwässerung zu vermeiden, wurden Entwässerungsversuche mit einer mobilen Zentrifuge durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass trotz Ausbildung einer guten Schlammflocke infolge der Polymerzugabe, eine technisch vernünftige Entwässerung des angesäuerten Faulschlamms einzig bis zu einem pH-Wert von 3,5 möglich war. Dabei konnte ein Filterkuchen-Trockenrückstand von rund 20 % erreicht werden (Holzspäne herausgerechnet). Eine weitere Absenkung des Ansäuerungs pH-Werts auf 3,2 resultierte in einem Filterkuchen-Trockenrückstand von lediglich 17 %. Im Bereich niedrigerer pH-Werte von 3,0 und 2,7 war keine Ausbildung eines festen Filterkuchens möglich. Hierbei war die Flockenscherfestigkeit in der Zentrifugentrommel vermutlich zu gering, dass die Austragsschnecke keinen Feststoff fördern konnte, sondern dieser mit dem Zentrat ausgetragen wurde. Zur Ermittlung eines Flockungshilfsmittels, welches evtl. doch bei diesen tiefen Ansäuerungs-pH-Werten in der Zentrifuge eingesetzt werden kann, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Bei einem Ansäuerungs-pH-Wert von 2,7, bei welchem die P-Gehalte im Filterkuchen gesichert unter der Vorgabe von 20 g_P/kg_{TR} liegen, ist somit keine Entwässerung mit Hilfe einer Zentrifuge möglich.

Um dennoch den Einsatz von Holzspänen zu vermeiden und somit eine Entwässerung mittels Zentrifugen zu ermöglichen, könnte ein alternatives Schlamm-Desintegrationsverfahren eingesetzt werden. Hierbei würde der biologisch gebundene Phosphoranteil im Faulschlamm zurückgelöst werden, ohne dass eine Absenkung des pH-Wertes < 3,5 erfolgen müsste. Zur Identifikation eines geeigneten Verfahrens sind jedoch weiterer Untersuchungen notwendig.

Ein alternatives Schlamm-desintegrationsverfahren wurde im Labormaßstab im Zuge der Versuchsreihe untersucht. Dabei wurde Faulschlamm (V = 2 l) mit Ultraschall (P_{Wirk} ≈ 700 W) behandelt. Hierbei versprach man sich das „Aufbrechen“ der biologischen Zellen bzw. die

Freisetzung von zellulär gebundenem ortho-Phosphat. Infolge der Ultraschalleinwirkung, kam es jedoch lediglich zu einer Rücklösung von 0,3 – 0,8 % des gesamt vorliegenden Phosphors in die wässrige Phase. Die Schlammdesintegration mit Ultraschall wurde aufgrund der sehr niedrigen Rücklöseraten nicht weiter verfolgt.

11.3 Ultrafiltration

Das erzeugte Filtrat war nahezu frei von Feststoffen und ließ sich ohne größere Probleme zu Permeat weiterverarbeiten.

Aufgrund der Zitronensäuredosierung vor der Ultrafiltration konnte der UF-Betrieb ohne größere Abnahme des Permeatfluxes betrieben werden. Während des Versuchsbetriebes lag der Permeatflux im Bereich von 3 – 4 m³/h. Innerhalb des Untersuchungszeitraums war kein Reinigungszyklus der Ultrafiltration notwendig. Allerdings wirkt sich ein zu starkes Aufkonzentrieren des Retentats negativ auf den Permeatflux aus. Dieser Umstand ließ sich durch regelmäßiges Ablassen des Retentats erfolgreich verhindern.

Dennoch stellt die Ultrafiltration einen relativ „anspruchsvollen“ Prozessschritt in der P-Rückgewinnung dar. Zum einen ist dieser energieintensiv (ca. 63 % der Gesamtenergie) und zum anderen stellen „Verblockungen“ der UF-Keramikmodule immer ein gewisses Risiko für die Prozesskontinuität dar.

Eine Möglichkeit den verfahrenstechnischen Aufwand zu reduzieren und die Ultrafiltration zu vermeiden, wäre eine Struvitfällung direkt aus dem Filtrat anstelle von Permeat. Dies wurde in einem Versuch durchgeführt. Mit der Kammerfilterpresse konnte diese Suspension, aufgrund des Zusetzens der Filtertücher nicht entwässert werden. Jedoch konnte unter Nutzung der Zentrifuge diese Suspension ohne Probleme entwässert werden. Somit wäre eine Ausfällung von Struvit aus dem Filtrat prinzipiell möglich. Hinsichtlich einer Prozessvereinfachung, wäre ebenfalls denkbar, den Ultrafiltrationsbetrieb einzig im Teilstrom zu betreiben und eine Behandlung der restlichen Filtratmenge ohne Aufreinigung durchzuführen. Dies müsste in einem Verhältnis erfolgen, dass das rückgewonnene P-Rezyklat die TOC-Grenzwerte von 3 % gesichert unterschreitet.

11.4 Komplexierung der Begleitmetalle / Kristallisation von Struvit

Als vorbereitenden Schritt für die Struvitfällung wird vor der Ultrafiltration Zitronensäure als Komplexbildner zudosiert. Es zeigte sich, dass mit einer Komplexmittelzugabe von 20 L_{Zitro}/m³_{Filtrat}, gute Komplexierungsergebnisse erzielt werden konnten. Eisen konnte zu rund 90 % und Calcium zu rund 80 % komplexiert werden.

Die notwendige zu dosierende Menge Zitronensäure wurde während der Vorversuche anhand der Komplexierungsrate der Metalle aber auch an der Kristallisationsrate von Phosphor in Form von Struvit ermittelt. In der Untersuchungskampagne in Düsseldorf stellte sich leider erst spät heraus, dass bei der Analyse der PO₄-P-Konzentration (nach der Kristallisation) die Probe zuvor nicht membranfiltriert wurde. Hierdurch kam es vermutlich zur Rücklösung von Struvit bei der Analyse, bei welcher ein leicht saures Milieu vorliegt. Somit lag die analysierte PO₄-P-Ausfällungsrate unter der tatsächlichen Ausfällungsrate. Wäre dieser Umstand früher bekannt gewesen, wäre als ausreichende Komplexmittelzugabe evtl.

lediglich $15 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$ ermittelt worden. Diese hätte positive Auswirkungen auf die Gesamtbetriebsmittelkosten, da Zitronensäure den größten Anteil daran darstellt. Dieses Szenario wurde in der Vollkostenbetrachtung berücksichtigt.

Wie bereits erwähnt, war die Ermittlung der Phosphorausfällungsrate bis MK 5 mit einem gewissen Fehler behaftet. Somit konnte bei MK 5 und 6 die tatsächliche Kristallisationsrate ermittelt werden. Dabei wurde gelöstes $\text{PO}_4\text{-P}$ mit einem Wirkungsgrad von rund 90 % in die feste Struvitform übergeführt. Dies stellt ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis dar. Die Kristallisationszeit betrug nach Erreichen des Ziel-pH-Wertes von 8,5 rund 2 Stunden.

Im Gegensatz zu den vorherigen Messkampagnen erstreckte sich MK 7 über einen Zeitraum von 3 Tagen (anstelle von 1,5 Tagen). Dabei wurde eine Sammelprobe der Probenahmestelle (nach der Kristallisation) erstellt. Aufgrund einer vergleichsweise niedrigen Kristallisationsrate von rund 50 % hat womöglich bedingt durch die lange Standzeit der Probe, eine Rücklösung von Struvit in die flüssige Phase stattgefunden und entspricht somit nicht der tatsächlichen Fällungsrate bei $t_{\text{Kristall.}} \approx 2\text{h}$. Dies müsste jedoch, auch in Hinblick auf einen Einsatz im laufenden Klärwerksbetrieb, in weiteren Versuchen näher betrachtet werden.

11.5 Struvit-Entwässerung

Die Struvit-Entwässerung mit der kleinen Kammerfilterpresse funktionierte sehr zufriedenstellend. Bezüglich der Auswahl von geeigneten Filtertüchern besteht noch minimaler Optimierungsbedarf. Nach eigener Einschätzung (visuelle Kontrolle) erfolgte durch die Kammerfilterpresse eine Abtrennung der Struvit-Kristalle von mindestens 90 % (Tendenz höher). Die Ermittlung eines tatsächlichen Abtrennungsgrads stellte sich aufgrund von Messungenauigkeiten als schwierig heraus.

Als Alternative zu der Kammerfilterpresse kann die Entwässerung der Struvit-Suspension (hergestellt mit Ultrafiltration) mit Hilfe einer Zentrifuge erfolgen. Diese Methode funktionierte bei einem vorangegangenen Standort sehr gut.

Die Entwässerung des Struvits (hergestellt ohne Ultrafiltration, direkt aus Filtrat) stellte sich mit der KFP als nicht durchführbar heraus. Die etwas „schmierige“ Suspension setzte die Filtertücher zu. Diesbezüglich war die Entwässerung mit der Zentrifuge sehr erfolgreich. Mit Hilfe der Zentrifuge konnte ohne größere Probleme das Struvit (hergestellt ohne Ultrafiltration) von der restlichen Suspension abgetrennt werden. Der TOC-Gehalt des Struvits lag mit 3,3 % knapp über der vorgegebenen Grenze von 3 % einer zukünftigen Düngemittelverordnung (anorganischer Dünger). Somit wäre eine Herstellung von Struvit ohne Verwendung einer Ultrafiltration prinzipiell möglich, jedoch müssten bezüglich des TOC-Wertes weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

11.6 Struvit-Qualität

Die Analysen des Struvits zeigten, dass die tatsächliche Zusammensetzung sehr gut mit der theoretischen übereinstimmt. Das molare Verhältnis von Mg:N:P entsprach weitestgehend dem theoretischen Verhältnis von 1:1:1. Der Anteil Eisen und Calcium lag unterhalb von 1 %, wodurch bestätigt wurde, dass der Anteil an Metallphosphaten sehr gering ist.

Das Struvit weist eine sehr hohe Reinheit bezüglich der Schwermetallkonzentrationen auf. Hinsichtlich der Einhaltung der Düngemittelverordnung lagen die Werte weit unterhalb der geforderten Grenzwerte.

Der angedachte TOC-Grenzwert der europäischen Düngemittelverordnung für anorganische Dünger liegt bei 3 %. Das Struvit, hergestellt mit Ultrafiltration, unterschritt diesen Grenzwert deutlich. Das Struvit, hergestellt ohne Ultrafiltration, überschritt den Grenzwert knapp mit 3,3 %. Somit wäre zwar eine Herstellung von Struvit ohne Verwendung einer Ultrafiltration möglich, jedoch müssten bezüglich des TOC-Wertes weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Zum gezielten Düngeinsatz in der Landwirtschaft, kann das Struvit zu handelsüblichen Kügelchen granuliert werden und entspricht somit den Standards anderer kommerziell verfügbarer Düngemittel-Produkte.

Das Struvit würde von der Firma MSE und seinen Partnern abgenommen und vermarktet werden. Somit hätte das Klärwerk keinen weiteren organisatorischen Aufwand mit dem Phosphor-Rezyklat.

11.7 Frachtenbilanzen der Nährstoffe und Metalle

Bezüglich der Phosphorfrachtenbilanz können Messkampagne 5 und 6 als repräsentative Versuchsreihen betrachtet werden. Hierbei wurde ein Ansäuerungs pH-Wert verwendet, bei welchem die P-Gehalte im entwässerten Filterkuchen gesichert unter der Vorgabe von 20 g_P/kg_{TR} lagen. Zusätzlich wurden die PO₄-P-Werte nach der Kristallisation korrekt analysiert, so dass die gemessenen Kristallisationsraten den tatsächlichen Ausfällungsraten entsprachen. Bei Messkampagne 5 und 6 konnte eine Phosphorrückgewinnungsrate in Form von Struvit von rund 40 bis 50 % erreicht werden. Mit dem Filterkuchen wurden rund 42 % des Gesamtposphors ausgeschleust. Die restlichen Anteile an Phosphor wurden in Form des Retentats und des Rücklaufs zur Kläranlage zurückgeführt.

Bei Messkampagne 7 ist nicht eindeutig klar, weshalb es zu geringen Kristallisationsraten kam. Eventuell spielte die lange Standzeit der Mischprobe eine Rolle, was jedoch den ebenfalls hohen PO₄-P-Gehalt nach Abtrennung der Struvit-Kristalle nicht erklärt (s. Tabelle 4-6).

Für Stickstoff war aufgrund fehlender Analysewerte für den Filterkuchen keine Frachtenbilanz möglich.

Hinsichtlich der Schwefelfracht erfolgte der größte Eintrag durch Zugabe von Schwefelsäure. Im Filterkuchen verblieben ungefähr 16 % der Schwefelfracht. Der größte Anteil verblieb im Rücklauf und wurde der Kläranlage wieder zugeführt. Die Angabe von konkreten Zahlenwerten erwies sich zum Teil als schwierig, da die Wiederfindungsrate unterhalb von 100 % lag.

Ähnlich verhält es sich mit der Natriumfracht, welche in Form von Natronlauge zum Zwecke der Neutralisation am Prozessende zugeführt wird. Nahezu die gesamte Natriumfracht konnte im Rücklauf wiedergefunden werden.

Magnesium konnte bei den Messkampagnen 5 - 7 zu einem Frachtanteil von rund 50 % im Rezyklat in Form von Struvit wiedergefunden werden. Große Restmengen verlassen den

Bilanzraum in der wässrigen Phase Richtung Kläranlage. Kleinere Restmengen wurden über den Filterkuchen ausgeschleust.

Bezüglich der Schwermetalle kann festgehalten werden, dass der Großteil der Schwermetallfracht im Filterkuchen verbleibt. Einzig die unbedenklichen Metalle wie Calcium, Eisen, Kalium, Mangan und Magnesium verblieben vorerst in der flüssigen Phase und gelangten mit dem Rücklauf zur Kläranlage zurück.

11.8 Filterkuchen-Zusammensetzung

Aufgrund des Einsatzes von Schwefelsäure während der Faulschlammansäuerung besaß der Filterkuchen einen mittleren Schwefel-Gehalt von rund 1,9 % (Holzspäne herausgerechnet). Der Quecksilbergehalt lag mit 0,8 mg/kg_{TR} ebenfalls unterhalb der Annahmebedingungen vieler Mitverbrennungsanlagen. Bezüglich der Annahmeparameter stellten die restlich gemessenen Parameter keine Probleme dar.

Somit lässt sich der Filterkuchen bzw. das Trockengut problemlos in der Mitverbrennung verwerten.

11.9 Flockenstabilität

Die Flockenstabilität steht im direkten Zusammenhang mit der Konzentration an einwertigen Kationen, wie Kalium oder Natrium, welche in Konkurrenz mit den zweiwertigen Kationen, wie Calcium oder Magnesium stehen. Die zweiwertigen Kationen überbrücken die negativ geladenen Enden der EPS (extrazelluläre polymere Substanz) und verbinden diese so mit den Oberflächen der Mikroorganismen. Die zweiwertigen Kationen werden jedoch bei einer zu hohen Konzentration an einwertigen Kationen aus der Flocke irreversibel verdrängt, was einen negativen Einfluss auf die Flockenstruktur hat. Die Flocken bilden eine lose Struktur mit vielen kleinen Flocken aus, sodass sich das Absetzverhalten in der Nachklärung negativ verändert und damit Flockenfragmente in den Klärwerksablauf gelangen, die dazu führen, dass Überwachungswerte überschritten werden können. In der Schlammwässerung kann das Entwässerungsverhalten in einer Kammerfilterpresse oder einer Zentrifuge verschlechtert werden. In Abbildung 4-23 ist links eine Flocke aus dem KWS abgebildet, es ist eine stabile, kompakte Flocke zu erkennen, rechts sind Flocken aus dem KWN abgebildet, welche kleiner und diffuser wirken.

Im Klärwerk Nord kann es insbesondere im Winter zu Problemen bei der Schlammwässerung kommen, da die Flockenstruktur durch zeitweise hohe Streusalzfrachten bei Tauwetter gestört wird. Dadurch, dass die Belebtschlammflocken bereits in der biologischen Reinigungsstufe zerfallen, können auch die Überwachungswerte im Klärwerksablauf gefährdet werden. Die Sicherheit in der Betriebsführung muss daher durch eine Kalkdosierung sichergestellt werden.

Im KWS wurde das Ca- zu Na-Verhältnis in der Belebung gemessen, dieses liegt bei circa 0,56. Ein optimaler Wert liegt laut Literatur bei > 1. [15] Im KWS gibt es jedoch die Besonderheit, dass ein Indirekteinleiter über das ganze Jahr verteilt eine gleichbleibende Konzentration an Natrium-Kationen in die Kläranlage einbringt, sodass die Biologie sich hier

adaptiert hat und auch bei geringen Verhältnissen eine stabile, gut entwässerbare Flocke gewährleistet ist.

Werden bei der Phosphorrückgewinnung zusätzliche Natrium-Ionen, zur Anhebung des pH-Werts für die Ausfällung von Struvit zugegeben, könnte dieses Gleichgewicht gestört werden, die Flockenstabilität sinken und somit eine Entwässerung unmöglich werden. Auch im KWN muss bei Einführung einer Phosphorrückgewinnung im Winter mit noch größeren Problemen gerechnet werden.

11.10 Einfluss der Säurekapazität auf die Belebung

Die Säurekapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität von Wasser, um den pH-Wert bei einem Säureeintrag stabil zu halten. Sie gibt an, wieviel Säure für eine definierte Wassermenge verbraucht wird, bis ein stabiler pH-Wert von 4,3 eingestellt ist.

Normalerweise sollte der pH-Wert des Abwassers insbesondere in der Belebung bei circa 7,0 bis 8,0 liegen, sodass es zu keinen Einbußen in der Nitrifikationsleistung und auch daraus folgend der Flockenstabilität kommt. Laut Arbeitsblatt DWA-A 131 sollte der Wert der Säurekapazität in der Nachklärung nicht kleiner als 1,5 mmol/L sein [15]. Weiterhin kann durch saures Abwasser der Beton der Bauwerke stark angegriffen werden, sodass diese früher betontechnisch saniert werden müssen und eine Versäuerung des Vorfluters kann zu massiven Problemen der Artenvielfalt führen [16].

Im KWN kommt es besonders im Winter zu Problemen durch stark sauerstoffzehrende Winterdienstabwässer, die bei Tauwetter als TOC-Belastungsspitzen in das Klärwerk gelangen und die Belüftungskapazitäten überfordern. Zusammen mit niedrigen Na/K:Ca/Mg-Verhältnissen zerfällt die Flockenstruktur signifikant, so dass der Belebtschlamm in der Nachklärung durch schlechte Absetzeigenschaften unvollständig zurückgehalten werden und in den Vorfluter abgeleitet werden kann. Als Gegenmaßnahme muss jeweils eine große Menge basisches Neutralisationsmittel meist Kalk zugegeben werden, sodass die Pufferkapazität aufrechterhalten bleibt. Sollte dies nicht erfolgen, kommt es zu einer Änderung der Bedingungen im Wasser, es werden zumeist Calciumionen aus der Struktur der Belebtschlammflocke gelöst, sodass sich wie oben beschrieben das Absetzverhalten negativ verändert und auch die Entwässerbarkeit sinkt, was zu Problemen in der Abfolge des Klärwerkprozesses führt.

Im KWS ist dies kein Problem, da hier eine ausreichend hohe Säurekapazität des Wassers vorliegt. Durch Einsatz der Phosphorrückgewinnung auf dem KWS wird es vorrausichtlich zu keiner negativen Beeinflussung der Säurekapazität kommen. Durch die Zugabe von NaOH zur Neutralisation des Überstandwassers liegt der pH-Wert des Rücklaufwassers bei circa 7,6 und die Säurekapazität liegt im Mittel mit 80,3 mmol/L deutlich über dem von der DWA empfohlenen Wert. Nach der Vermischung mit dem Klärwerkszulauf ist daher mit keiner negativen Veränderung der Säurekapazitätsentwicklung zu rechnen.

Für das KWN könnte dieser Rücklaufstrom mit Einschränkungen über das Jahr hinweg zu einer Erleichterung bzw. zu einer leichten Erhöhung der Säurekapazität führen, jedoch muss bedacht werden, dass das Rücklaufwasser gegen den Hauptstrom der Kläranlagen lediglich einen kleinen Einfluss bringt. Im Winter wird es weiterhin zu massiven Problemen kommen.

11.11 Aufsalzung im Klärwerksablauf

Der Rhein ist auf Höhe Düsseldorf laut der letzten Erhebung bezüglich der Wasserrahmenrichtlinie in Bezug auf den ökologischen Zustand sowie auf das ökologische Potential in einem unbefriedigenden Zustand [17]. Um einen guten bzw. sehr guten Zustand zu erreichen, müssen die chemischen Bedingungen drastisch verbessert werden. Als Beispiele werden hier exemplarisch als Haupteintrag durch die Phosphorrückgewinnungsanlage die Parameter Sulfat (SO_4^{2-}) sowie Natrium (Na^+) durch Zudosierung von großen Mengen Schwefelsäure (H_2SO_4) bzw. Natronlauge (NaOH) aufgeführt. Es wird als schlimmster Fall angenommen, dass sämtliches Sulfat und Natrium, welches eingetragen wird, nicht in den Klärschlamm inkorporiert wird, sondern durch das gesamte Klärwerk in den Ablauf und somit in den Vorfluter Rhein gelangt.

Für die Einhaltung eines guten ökologischen Zustand werden in der OGeWV für den Rhein (Typ 20) Werte an Sulfat ≤ 200 mg/L gefordert, für einen sehr guten ökologischen Zustand ≤ 25 mg/L [18]. Seit 2012 werden Daten für Sulfat und Natrium auf Höhe des Wasserwerks Flehe (Messstelle 000309) gemessen und auf der Internetplattform ELWAS vermerkt [19]. Die letzten Datenwerte liegen bei 72 mg/L für Sulfat und bei 49 mg/L für Natrium (jeweils 20.11.2018). Die Tendenz ist jedoch seit 2012 leicht steigend (siehe Anhang Abbildung 14-1 und Abbildung 14-2).

Die Sulfat-Konzentrationen würden sich durch die Phosphorrückgewinnung im Ablauf Klärwerk um ca. 15 % erhöhen, die Natrium-Konzentrationen um ca. 13 %.

Der Ablauf des KWS lag im Jahr 2018 bei 33,04 Mio. m^3 Wasser, dies sind zusätzlich 0,117 % mehr Wasser, welche dem Rhein mit deutlich erhöhten Konzentrationen der Salze zugeführt werden (mit einer jährlicher Durchflussmenge Rhein von 28,2 Mrd. m^3 Wasser, 2018, sehr niederschlagarmes Jahr, [20]). Auch wenn dies nur ein sehr geringer Prozentsatz ist, können durch hohe Ablaufwerte verschiedenster Kläranlagen über den Verlauf des Flusses die Konzentrationen beispielsweise der Parameter Sulfat und Natrium ansteigen. Wird das KWN noch hinzugerechnet, wird durch beide Klärwerke die Jahreswassermenge um insgesamt ca. 0,228 % erhöht.

In Kleve-Bimmen (Messstelle 000504) an der Grenze zu den Niederlanden liegen die Messwerte mit 89 mg/L für Sulfat und 80 mg/L für Natrium deutlich höher, sodass daraus geschlossen werden kann, dass es zu einer sehr geringen Akkumulierung dieser Stoffe über den Verlauf des Rheins kommt [19]. Anhand der vorliegenden Messergebnisse im Rhein und vom Klärwerk ist davon auszugehen, dass alleine durch beide Klärwerkseinleitungen der Rhein nicht soweit aufgesalzen wird, dass der von der OGeWV geforderte Jahresmittelwert von ≤ 200 mg/L Sulfat überschritten werden würde. Daher ist die zusätzliche prognostizierte Sulfat- und Natriumfracht im Rhein vernachlässigbar. Diese Einstellung wird beim Betrieb einer P-Rückgewinnungsanlage nach dem Stuttgarter Verfahren von der Bezirksregierung Düsseldorf geteilt (Anfrage von Herrn Bendt an Herrn Odenthal im Juni 2019).

11.12 Der Einfluss von Schwefel und Natriumionen auf den aeroben und anaeroben biologischen Abbau

11.12.1 Der aerobe biologische Abbau

Der aerobe Abbau des Rücklaufwassers liegt nach 24 Stunden bei 98 %, daher kommt es hier zu keiner negativen Beeinflussung des biologischen Abbaus in der Belebung und somit zu keiner deutlichen CSB-Erhöhung im Ablauf der Kläranlage. Dem gegenüber steht eine um gut das 20-fache höhere gelöste CSB-Fracht von im Mittel 5400 kg/d, die in den Klärwerkszulauf geleitet werden würde, wenn 2/3 des anfallenden ausgefaulten Schlammes über die P-Rückgewinnungsanlage behandelt werden. Der Rest-CSB, der bis in den Klärwerksablauf gelangt liegt damit bei etwa 117 kg/d. Nach der aktuell in Betrieb befindlichen Schlammbehandlung gelangen über das Presswasser täglich 248 kg nicht abbaubarer CSB über den Klärwerkszulauf bis in den Ablauf des Klärwerkes. Nach den bis jetzt vorliegenden Erkenntnissen würde damit eine leichte Entspannung der CSB-Konzentration im Ablauf resultieren.

Bei der Betrachtung des in den Zulauf rückgeführten Retentats fallen ebenfalls hohe CSB-Belastungen an. Die CSB-Konzentrationen liegen bei 12.000 bis 16.500 mg/L CSB, sind aber innerhalb von 24 Stunden zu mehr als 86 % biologisch abbaubar, so dass die Rückbelastung im Klärwerksablauf bei etwa 60 kg/d liegt.

Somit ergeben sich aus den beiden Prozesswässern, Rücklauf und Retentat eine tägliche CSB-Rückbelastung im Klärwerksablauf von etwa 177 kg/d CSB, die damit immer noch niedriger ist als die zurzeit anfallenden CSB-Rückbelastungen.

11.12.2 Der anaerobe biologische Abbau

Am anaeroben Faulprozess, wie er üblicherweise im Faulturm von kommunalen Kläranlagen stattfindet, ist eine Mischung von anaerob gärenden und methanogenen Bakterien beteiligt. Die verschiedenen Mikroorganismen bauen die organischen C-Verbindungen über verschiedene Zwischenstufen zu den Abbauendprodukten Methan (CH₄) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) ab.

Der Prozess kann grob in vier Phasen aufgeteilt werden:

1. Hydrolyse: Umwandlung hochmolekularer, ungelöster Stoffe durch Enzyme in gelöste Bruchstücke
2. Versäuerungs-Phase: Bakterien bilden kurzkettige organische Säuren (z.B. Buttersäure, Essigsäure, Propionsäure) sowie H₂ und CO₂
3. Acetogene-Phase: Umsetzung organische Säuren zu Alkoholen und Essigsäure
4. Methanogene-Phase: Umsetzung zu Methan

Die Gemeinschaft all dieser Mikroorganismen bildet den Faulschlamm in der anaeroben Schlammbehandlung der Kläranlagen. Der Faulungsprozess kann durch das Einbringen von verschiedenen Substanzen, wie z.B. Salzen (Natrium und oder Sulfat) negativ beeinflusst werden.

Die Faulgasentwicklung der Kontrollansätze nach 23 Tagen lag in den Versuchsreihen bei 1505 mL und lag damit innerhalb der für das Klärwerk Düsseldorf-Süd bisher gefundenen Faulgasentwicklung von 500 bis 1600 mL über einen Zeitraum von 30 Tagen bei der o. a. Mischung aus ausgefaultem Schlamm und Rohschlamm.

Die Faulgasentwicklung der aufgestockten Probe lag mit 1300 mL circa 14 % unter der Gasentwicklung des Kontrollansatzes, sodass durch die Aufstockung mit Natriumsulfat von einer leichten, jedoch nicht signifikanten negativen Beeinflussung gesprochen werden kann.

Weiterhin kann bei so kleinen Ansätzen nicht die genaue Zusammensetzung des Gases (CH_4 , CO_2 und H_2S) ermittelt werden, daher kann nur vermutet werden, dass ein gewisser Teil unerwünschtes H_2S entsteht. Dieses muss vor der Verbrennung des Gases in einem BHKW über eine Aktivkohlebehandlung herausgeholt werden, welche nicht genau bezifferbare Kosten verursacht.

Es ist zu berücksichtigen, dass die aktuellen Betriebszustände und die Schlammzusammensetzungen abhängig von der Abwasserzusammensetzung Einfluss auf die Faulschlammaktivität und aktuelle Adaptationsfähigkeit haben können, die in den vergangenen Jahren in Kontrollansätzen geprüft wurden und damit die Messergebnisse valide sind.

11.13 Wirtschaftlichkeitsberechnung

Bei Erstellung einer Vollkostenbetrachtung werden Anlageninvestition, Personalkosten, Betriebsmittelverbräuche, Stromverbrauch, Instandhaltung und evtl. zusätzliche Entsorgungskosten bei Verwendung von Holzspänen als Filtrationsmittel in der Kalkulation verwendet.

Bei der Vollkostenbetrachtung wurden Einsparungspotentiale wie die Rückführung des Eisen-Zitronensäure-Komplex, welcher als Fällungsmittel (Eisen) für P-Elimination und als externe Kohlenstoffquelle (Denitrifikation) dient, nicht berücksichtigt. Weiterhin wurde die reduzierte Stickstoffbelastung, infolge der Struvitbildung für den Gesamtprozess der Kläranlage nicht in die Kalkulation übernommen.

Als zusätzliche Kosten werden Kosten für eine eventuelle vermehrte Aktivkohlebehandlung des Faulgases nicht mit in die Kalkulation übernommen.

Wird eine Zitronensäure Dosierungs-Menge von $20 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$ und Holzspäne im Entwässerungs-Prozess eingesetzt, würde bei Umlage der Betriebskosten auf die Abwassergebühren sich ein zusätzlicher Zahlungsbetrag von $14 \text{ Cent}/\text{m}^3_{\text{Abwasser}}$ ergeben. Die Betriebsmittelkosten fallen dabei mit einem Anteil an den Gesamtkosten von rund 63 % am stärksten ins Gewicht. Hierbei ist die Zitronensäure mit einem Anteil von 30 % der Gesamtsumme, das Betriebsmittel, welches den größten Einfluss bei Einsparungspotentialen besitzen würde. Die Abschreibungskosten betragen lediglich 12 % der Gesamtsumme. Bezogen auf den Trockenrückstand ergeben sich Gesamtkosten von $1260 \text{ €/t}_{\text{TR}}$. Die vergleichsweise hohen spezifischen Gesamtkosten ergeben aufgrund des relativ niedrigen Trockenrückstandes des Faulschlammes von 1,9 %.

Wird die Komplexierung der Metalle lediglich mit einer Zitronensäure Dosierungs-Menge von $15 \text{ L}_{\text{Zitro}}/\text{m}^3_{\text{Filtrat}}$ betrieben und bei der Entwässerung Holzspäne durch Trockengut



substituiert, kann der Anstieg der Abwassergebühren auf rund $10 \text{ Cent/m}^3_{\text{Abwasser}}$ begrenzt werden. Bei dieser Systemvariante ergeben sich Gesamtkosten von $953 \text{ €/t}_{\text{TR}}$ bezogen auf den Trockenrückstand.

12 Zusammenfassung

Im Herbst 2017 wurde die „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung (AbfKlärV)“ verabschiedet, welche Kläranlagen > 100.000 EW ab 2029 dazu verpflichtet, eine Phosphorrückgewinnung durchzuführen. Diese Rückgewinnung kann wahlweise aus Klärschlamm oder aus der Asche (Monoverbrennung) erfolgen. Bei Rückgewinnung aus dem Faulschlamm, muss der P-abgereicherte Klärschlamm (Filterkuchen) zwingend einen P-Gehalt < 20 g_P/kg_{TR} aufweisen, damit dieser gemäß AbfKlärV weiterhin in der Mitverbrennung verwertet werden kann.

Die Kläranlage Düsseldorf-Süd mit rund 1.000.000 Einwohnerwerten ist ab 2029 somit verpflichtet Phosphor zurückzugewinnen. Ein Drittel des derzeit anfallenden Klärschlammes soll zukünftig in einer geplanten Monoverbrennungsanlage verwertet werden. Die anderen zwei Drittel des Faulschlammes sollen weiterhin als Trockengut in die Mitverbrennung. Hierfür muss Phosphor aus dem Faulschlamm auf dem Betriebsgelände des Klärwerks zurückgewonnen werden.

Die Firma MSE-Mobile Schlammwässerungs GmbH besitzt eine mobile Versuchsanlage, zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm nach dem „Stuttgarter Verfahren“. Bei diesem Verfahren wird der Faulschlamm mit Mineralsäure angesäuert und darin enthaltene Phosphatverbindungen zurückgelöst. Im Anschluss an die Faulschlammwässerung kann der P-abgereicherte Filterkuchen bzw. das Trockengut konventionell der Mitverbrennung zugeführt werden. Das P-reiche Filtrat wird mit Zitronensäure als Komplexbildner versetzt und mit einer Ultrafiltration nochmals gereinigt. Nach Zugabe von MgO wird durch Anhebung des pH-Wertes die Ausfällung des phosphorhaltigen Kristalls Struvit durchgeführt. Dieses P-Rezyklat weist sehr gute Düngemittleigenschaften auf und kann direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden.

Zur Untersuchung der Machbarkeit der P-Rückgewinnung aus Faulschlamm, wurde ein 9-wöchiger Versuchsbetrieb mit der MSE-Anlage auf dem Klärwerk Düsseldorf-Süd durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Gewinnung von Informationen bezüglich der P-Abreicherungsrate im Filterkuchen zur Einhaltung der AbfKlärV, Betriebsmittelverbräuche, Frachtenbilanzierung, Qualität des erzeugten P-Rezyklats, Wirtschaftlichkeit sowie weitere Parameter.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Ansäuerung des Faulschlammes, mit P-Rücklöseraten von 62 %, unter moderatem Einsatz von Mineralsäure möglich ist. Bei den untersuchten pH-Werteinstellungen von 2,7 und 3,0 war für die Faulschlammwässerung (Kammerfilterpresse) ein Filtrationshilfsmittel (Holzspäne) notwendig. Mit Bezug auf die Originaltrockenrückstand (Holzspäne herausgerechnet) konnte ein Filterkuchen mit einem TR-Gehalt von rund 27 % erzeugt werden, womit dieser leicht über dem mittleren TR-Gehalt von rund 25 % der konventionellen Entwässerung des Klärwerk-Süd lag. Die Vorgaben der AbfKlärV konnten mit einem P-Gehalt des Filterkuchens von rund 11 g_P/kg_{TR} nach Abzug der Holzspäne eindeutig und gesichert unterschritten werden.

Hinsichtlich der Ausfällungsrate von Phosphor in Form von Struvit konnten bei Nutzung einer Komplexmittelzugabe von 20 L_{Zitronensäure}/m³_{Filtrat} Werte von über 90 % erreicht werden. Bedingt durch eine Analyseunregelmäßigkeit bei Bestimmung der P-Kristallisationsrate, wäre

zukünftig jedoch ein reduzierter Einsatz der kostenintensiven Zitronensäure auf 15 $L_{\text{Zitronensäure}}/m^3_{\text{Filtrat}}$ vorstellbar.

Die Abtrennung der Struvit-Kristalle aus der neutralisierten Suspension unter Verwendung einer Kammerfilterpresse erfolgte mit gutem Ergebnis.

Analysen des Struvits weisen eine sehr reine Kristallzusammensetzung auf mit lediglich geringen Anteilen an Schwermetallen, wodurch die Grenzwerte der Düngemittelverordnung problemlos eingehalten werden. Der TOC-Gehalt des Struvits (mit Ultrafiltration) lag mit rund 0,5 % weit unter dem angestrebten Grenzwert von 3 % für anorganischen Dünger der europäischen Düngemittelverordnung. Hierdurch kann das P-Rezyklat sehr gut in der Landwirtschaft eingesetzt werden, wobei die hervorragende Pflanzenverfügbarkeit von Struvit bereits in mehreren Studien nachgewiesen wurde.

Mit dem Ziel, das Filtrationshilfsmittel (Holzspäne) bei der Faulschlammwässerung zu vermeiden, wurden Entwässerungsversuche mit einer Zentrifuge durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Fest-Flüssigphasentrennung lediglich bis zu einem pH-Wert von 3,5 durchführbar war. Bei niedrigeren geprüften pH-Werten war keine technisch vernünftige Entwässerung mehr möglich.

Weiterhin wurde die Betriebsweise ohne Ultrafiltration untersucht, wobei das Struvit direkt aus Filtrat gefällt wurde. Hierbei zeigte sich, dass die Produktsuspension mit einer Kammerfilterpresse nicht zu entwässern war. Unter Nutzung der Zentrifuge konnte jedoch eine problemlose Abtrennung der Struvitkristalle erreicht werden. Das Struvit wies einen TOC-Gehalt von 3,3 % auf, was knapp über dem angedachten Grenzwert liegt. Zur Unterschreitung dieses Grenzwertes, wäre ein Teilstrombetrieb der Ultrafiltration denkbar.

Zur Erstellung komponenten-spezifischer Frachtenbilanzierungen, erfolgte an allen Ein- und Ausgangsströmen der P-Anlage, die Erfassung aller relevanten Stoffkonzentrationen und Volumina. Bezüglich der Phosphorbilanz konnte eine effektive Phosphorrückgewinnungsquote zwischen 40 - 50 % in Form von Struvit erreicht werden. Hinsichtlich Schwefel- und Natriumionen waren die Hauptfrachtenanteile im Rücklauf wieder zu finden. Relevante Schwermetalle verblieben überwiegend im Filterkuchen und konnten somit sicher ausgeschleust werden.

Unter Berücksichtigung des Anlageninvestment, Instandhaltungs-, Betriebsmittel- und Personalkosten wurde eine Vollkostenbetrachtung für die P-Rückgewinnung durchgeführt. Hierbei ergibt sich unter Annahme konservativer Randbedingungen ein spezifischer Behandlungspreis von 24,49 $€/m^3_{\text{Faulschlamm}}$ bzw. 1260 $€/t_{\text{TR}}$. Unter optimalen Randbedingungen beläuft sich spezifischer Behandlungspreis auf 18,52 $€/m^3_{\text{Faulschlamm}}$ bzw. 953 $€/t_{\text{TR}}$. Erfolgt eine Umlage dieser Kosten auf die Abwassergebühr ergibt sich infolge der P-Rückgewinnung eine spezifische Erhöhung von 0,14 $€/m^3_{\text{Abwasser}}$ bzw. 0,10 $€/m^3_{\text{Abwasser}}$.

Durch eine mögliche Installation einer P-Rückgewinnungsanlage nach dem Stuttgarter Verfahren würde der Klärwerksablauf des Klärwerkes Düsseldorf-Süd und Nord bezüglich CSB, Stickstoff und Gesamtphosphor nicht negativ beeinflusst werden. Insbesondere die Aufsalzung mit Sulfat ist zu berücksichtigen, würde aber in diesem Falle von der Bezirksregierung pragmatisch beurteilt, da der Jahresmittelwert für Sulfat im Rhein nicht über das zulässige Qualitätsmerkmal für Sulfat von $\leq 200 \text{ mg/L}$ für das gute chemische Potential steigen würde.



Sollte das Verfahren in die engere Wahl kommen, sind bezüglich Sulfat und Natrium die Wahl der zu verbauenden Werkstoffe zu prüfen und der Einfluss von Sulfat auf die Schlammstabilisierung und die Einflüsse auf das BHKW und deren Abgase näher zu untersuchen.

13 Literaturverzeichnis

- [1] D. Montag et. al., „Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz,“ 2014.
- [2] Egle et. al., „Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser,“ 2014.
- [3] „Phosphor- Rückgewinnungsstrategie Baden-Württemberg,“ Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden- Württemberg, 2012.
- [4] R. Scholz und F.-W. Wellmer, „Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: What we may learn from the case of phosphorus?,“ Global Environmental Change, 2013.
- [5] „Große Herausforderung für die Industrie der EU: 20 kritische Rohstoffe,“ European Comission, Press release database, http://europa.eu/rapid/press-release_IP-14-599_de.htm, Stand: 25.01.2018.
- [6] „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung,“ AbfKlärV, 2017, In Kraft seit 03.10.2017.
- [7] B. C. Ortwein, „ AirPrex- ein Verfahren zur Schlammoptimierung mit der Option der Phosphat- Rückgewinnung, Innovationsforum THERMOLYPHOS,“ Halle (Saale), Okt. 2016 .
- [8] M. Bouché, „Anlage zur Phosphor- Rückgewinnung – Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb,“ Vortrag 3. P-Rück Kongres, Stuttgart , MSE - Mobile Schlammmentwässerungs GmbH, 22.-23.11.2017.
- [9] J.B.Kopp, „Beurteilung der Entwässerbarkeit von Klärschlamm,“ F & S Filtrieren und Separieren, 2010.
- [10] M. Heinrich, „Charakterisierung der anaeroben Vergärung von synthetischem Abwasser unter psychrophilen Bedingungen , PhD,“ Universität Stuttgart, 2017.
- [11] „Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen,“ Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, 12/2014 17.Auflage.
- [12] D. Huygens, H. Saveyn, D. Tonini, P. Eder und L. Delgado Sancho, „Pre-final STRUBIAS Report (Draft status),“ Circular Economy and Industrial Leadership Unit, Directorate B - Growth and Innovation, Joint Research Centre - European Commission, 2018.
- [13] R.-E. Mohn, H. Schönberger, C. Meyer, V. Preyl, W. Maier und B. Poppe, „Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus

Klärschlamm,“ 2017 / 03.

[14] „<https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=triple-superphosphate&months=120¤cy=eur>,“ 2009 - 2019.

[15] K. Sölter, „Der Einfluss von Natriumionen auf die Schlammstruktur,“ *wwt*, 20-22 10/2010.

[16] „Säurekapazität auf Kläranlagen-ein Wieso-Warum-Thema, <http://www.klaerwerk.info/Archiv/Saeurekapazitaet-auf-Klaeranlagen>,“ Klärwerk.info, 12-02.2019.

[17] „Internationale Kommission zum Schutz des Rheins,“ www.iksr.org/eu-richtlinien/wasserrahmenrichtlinie/bewirtschaftungsplan-2015, 02.04.2019.

[18] „Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer,“ OGeWV, 20.Juni 2016.

[19] Elwas, <https://www.elwasweb.nrw.de/elwas-web/index.jsf>, 02.04.2019.

[20] „Pegel,“ Pegel Düsseldorf, <https://undine.bafg.de/servlets/is/18898/>, 02.04.2019.

[21] „Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen,“ DWA, Arbeitsblatt -M 131, Juni 2016.

14 Appendix

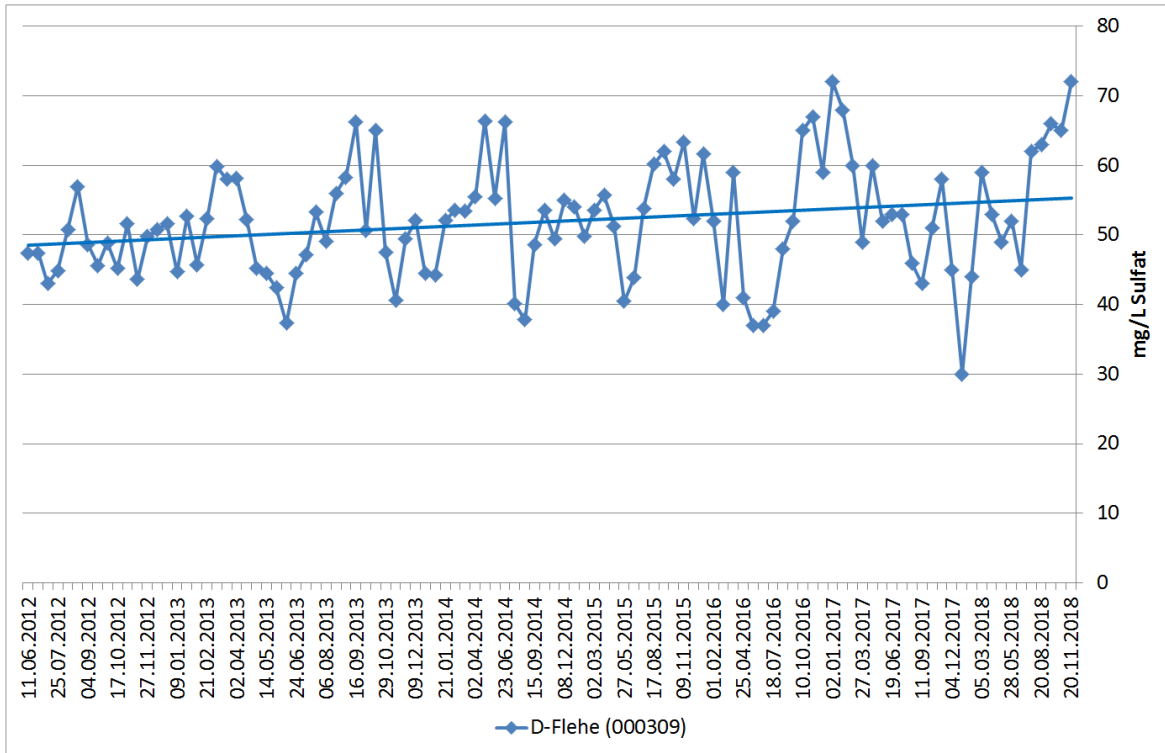


Abbildung 14-1: Daten der ELWAS Plattform für Sulfat in mg/L an der Messstelle 000309 Düsseldorf-Flehe zwischen 2012 und 2018

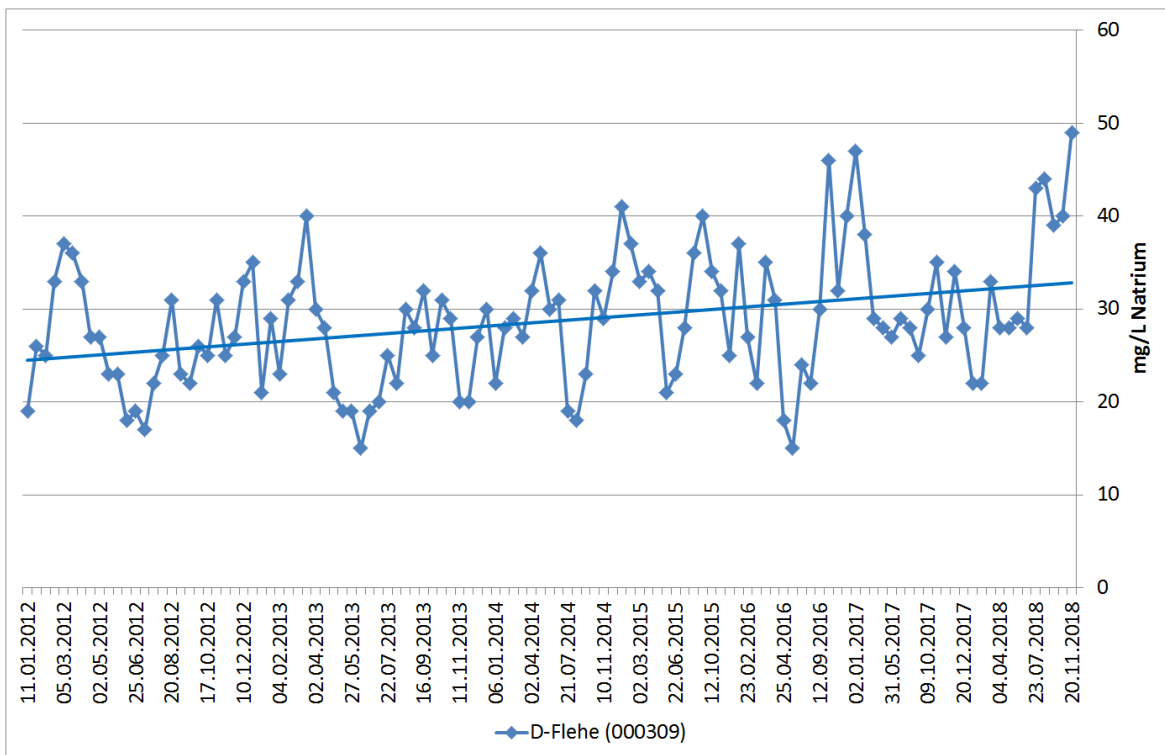


Abbildung 14-2: Daten der ELWAS Plattform für Natrium in mg/L an der Messstelle 000309 Düsseldorf-Flehe zwischen 2012 und 2018

14.1 Methoden Labor

14.1.1 Methoden Parametermessung

Tabelle 14-1: Analyse-Methoden Parametermessung

Parameter:	Analysenverfahren:
pH-Schlamm	EN 12176
pH	DIN EN38404-Teil5
Leitfähigkeit	DIN EN 27888
Trockenrückstand	EN 12880
Trockenrückstand	DIN 38409-1-1
Glühverlust	EN 12879
Glühverlust	DIN 38409-1-3
Abfiltrierbare Stoffe.	DIN EN 872
Säurekapazität, $K_{4,3}$	DIN 38409 Teil 7
Phosphor ges.	DIN EN ISO 11885
PO_4 -P (aus filtrierten Proben)	DIN EN ISO 6878 A4
Schwefel ges.	DIN EN ISO 11885
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1
Ammonium (NH_4 -N)	DIN EN ISO 6878 A4
Kjeldahl-Stickstoff	EN 25663
TOC u. DOC	DIN EN 1484
CSB u. CSB gel.	DIN 38409 Teil 41-1
Aerobe Abbaubarkeit	DIN EN ISO 9888
Bestimmung des Faulverhaltens	DIN 38414 S8
Cadmium	DIN EN ISO 11885
Chrom ges.	DIN EN ISO 11885
Blei	DIN EN ISO 11885
Kupfer	DIN EN ISO 11885
Zink	DIN EN ISO 11885
Nickel	DIN EN ISO 11885
Quecksilber	DIN EN 1483 A5
Calcium	DIN EN ISO 11885
Magnesium	DIN EN ISO 11885
Eisen	DIN EN ISO 11885
Aluminium	DIN EN ISO 11885
Mangan	DIN EN ISO 11885
Natrium	DIN EN ISO 11885
Kalium	DIN EN ISO 11885
Aufschluss Metalle	LEV AbwV (f. Wässer)

14.1.2 Anaerober Abbau

Zur Bestimmung der Faulgasentwicklung wurden folgende Ansätze bei 35 ± 1 °C inkubiert:

- Kontrollprobe
- Aufstockung der Kontrollprobe mit Natriumsulfat

Alle Kontrollproben und Aufstockungen wurden als Doppelbestimmungen mit jeweils 500 ml Volumen durchgeführt.

Die Kontrollprobe und Aufstockung bestanden dabei zu 95 % aus ausgefaultem Schlamm (ca. 27 Tage alt), dem zur „Vitalisierung“, das heißt um eine Basis-Faulgasentwicklung zu erhalten, 5 % an Rohschlamm zugesetzt worden ist.

Zur Aufstockung wurde den Testansätzen „Aufstockung“ eine definierte Menge an Natriumsulfat hinzugefügt um eine zusätzliche Belastung mit Schwefel zu simulieren, wie sie durch den Betrieb der Phosphorrückgewinnungsanlage hervorgerufen werden würde.

Im konkreten Fall wurden die Testansätze „Aufstockung“ jeweils (500 ml) mit 0,665 g Natriumsulfat aufgestockt, was folgenden Erhöhungen entspricht:

- Schwefel = 0,30 g/L
- Natrium = 0,43 g/L

Die Kontrollproben und die Aufstockungen wurden in die Inkubationsflaschen eingebracht, anschließend mit einem Schliffstopfen verschlossen und schonend ohne Lufteintrag homogenisiert. Danach sind die Inkubationsflaschen mit einem Eudiometeraufsatz bestückt und in auf 35 ± 1 °C temperierte Wasserbäder platziert worden. Die Befüllung der Eudiometer mit den Niveauflaschen erfolgte mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung als Sperrflüssigkeit bis zur Null-Marke bei geöffnetem Kegelhahn.

Arbeitstäglich wurden die Testansätze einmal geschwenkt und die Wasserbad- sowie die Raumtemperatur gemessen und protokolliert.

14.2 Frachtenbilanzen Daten und Grafiken

14.2.1 Basisdaten

Tabelle 14-2: Volumina und Massen von Stoffströmen während Messkampagne 1 - 6

		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7
Faulschlamm	m ³	16,362	16,261	16,366	16,495	16,043	19,636	39,887
Filtrat	m ³	15,754	14,868	15,296	15,443	14,498	17,637	37,752
Filterkuchen Trockenmasse	kg_TR	524,19	501,84	597,78	446,08	636,64	617,7	1413,72
Permeat (mit Zitro, ohne NaOH)	m ³	15,281	14,422	14,837	14,980	14,063	17,108	36,619
Retentat	m ³	0,788	0,743	0,765	0,772	0,725	0,882	1,888
Rücklauf	m ³	15,642	14,756	15,182	15,327	14,388	17,530	37,594
Rezyklat	kg_TR	26,129	13,949	21,682	21,364	33,616	48,968	52,575
H ₂ SO ₄	m ³	0,238	0,214	0,222	0,200	0,223	0,305	0,597
Zitronensäure	m ³	0,315	0,297	0,306	0,309	0,290	0,353	0,755
NaOH	m ³	0,361	0,334	0,345	0,348	0,325	0,422	0,975
MgO	kg	10,157	10,014	9,953	10,193	9,685	11,705	26,379
Polymerlösung	m ³	4,165	3,597	3,975	2,556	3,407	3,786	7,572
Holzspäne	kg	187,5	187,5	187,5	187,5	187,5	225,0	450,0
m_Holzspäne / m_Feststoff_Faulschlamm	kg / kg	0,521	0,607	0,603	0,598	0,584	0,603	0,627
Filterkuchen	kg_ESK	1730	1640	1620	1640	1730	1740	3570
Trockenrückstand Filterkuchen	g/kg	303	306	369	272	368	355	396

14.2.2 Dichte Betriebsmittel

Tabelle 14-3: Dichte Betriebsmittel

Dichte H ₂ SO ₄ 37%	kg / L	1,2770
Dichte Zitronensäure 50%	kg / L	1,2400
Dichte NaOH 25%	kg / L	1,2738
Dichte Polymer flüssig Handelsware	kg / L	0,800

14.2.3 Phosphor

Tabelle 14-4: Frachtenbilanz Phosphor (MK 1-7)

P-Bilanz		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	
c_Pges_FS	mg/L	570	598	625	550	626	744	585	
c_PO4-P_FS	mg/L	nicht filtrierbar	24	24	22	25	24	21	
c_Pges_AS	mg/L	631	523	615	550	587	605	547	
c_PO4-P_AS	mg/L	keine Daten	317	255	228	349	keine Daten	387	
c_Pges_Filtrat	mg/L	343	287	295	235	385	564	413	
c_PO4-P_Filtrat	mg/L	333	249	250	235	310	390	361	
c_P_FK	mg_P/kg_FK	nicht gemessen							
c_P_FK (inkl. Holzspäne)	g_P/kg_TM	9,65	12,80	12,60	11,80	8,72	6,05	6,52	
c_Pges_Retentat	mg/L	361	260	309	231	397	472	453	
c_PO4-P_Retentat	mg/L	321	260	262	239	162	442	375	
c PO4-P Permeat	mg/L	280	225	297	268	337	392	366	
c PO4-P Neutra	mg/L	63	101	110	86	35	30	180	
Masse P gesamt Faulschlamm	kg	9,33	9,72	10,23	9,07	10,04	12,06	23,33	
Masse P gelöst in Faulschlamm	kg	/	0,39	0,40	0,36	0,39	0,48	0,85	
Masse P gesamt Ansäuerung	kg	10,47	8,62	10,20	9,18	9,55	12,06	22,14	
Masse P Ansäuerung Rückgelöst	kg	/	5,22	4,23	3,81	5,68	/	15,67	
Masse P gesamt Filtrat	kg	5,40	4,27	4,51	3,63	5,58	9,95	15,59	
Masse P gesamt Filterkuchen	kg	5,06	6,42	7,53	5,26	5,55	3,74	9,22	
Masse P gesamt Retentat	kg	0,29	0,19	0,24	0,18	0,29	0,41	0,86	
Masse P gesamt Permeat	kg	4,28	3,24	4,41	4,01	4,74	6,71	13,40	
Masse P gesamt Rücklauf	kg	0,99	1,48	1,67	1,32	0,50	0,53	6,77	
Masse P gesamt Rezyklat	kg	3,30	1,76	2,74	2,70	4,24	6,18	6,64	
Input Phosphor Bilanzraum	kg	9,33	9,72	10,23	9,07	10,04	12,06	23,33	
Output Phosphor Bilanzraum	kg	9,63	9,86	12,18	9,46	10,58	10,85	23,48	
Bilanzvollständigkeit	%	103,23	101,39	119,04	104,23	105,34	89,94	100,61	
Anteil bezogen auf Input									
Anteil P Filterkuchen	%	54,2	66,1	73,6	58,0	55,3	31,0	39,5	
Anteil P Retentat	%	3,1	2,0	2,3	2,0	2,9	3,4	3,7	
Anteil P Rücklauf	%	10,6	15,3	16,3	14,5	4,9	4,4	29,0	
Anteil P Rezyklat	%	35,4	18,1	26,8	29,7	42,2	51,2	28,4	
spez. P-Rückgewinnung	kg P / m ³ FS	0,20	0,11	0,17	0,16	0,26	0,31	0,17	
Ø spez. P-Rückgewinnung MK= 1-4 & MK=5-7	kg P / m ³ FS	0,16				0,25			



14.2.4 Stickstoff

Keine Analysedaten für TKN von Filterkuchen.

Keine Aufstellung für Stickstoff-Frachtenbilanz möglich

14.2.5 Schwefel

Tabelle 14-5: Frachtenbilanz Schwefel (MK 1-7)

Schwefel		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm S	mg/L	292	272	343	275	271	291	246	291
c_Filterkuchen S	mg/kg_TR	11500	13200	12700	10900	11100	12900	11633	12050
c_Retentat SO4	mg/L	6840	6410	6630	6540	6140	7020	7330	6597
c_Permeat SO4	mg/L	6173	5867	6537	6387	6503	6560	6910	6338
c_Rücklauf SO4	mg/L	6003	6183	6320	5220	5960	5620	4830	5884
c_Retentat S	mg/L	2283	2140	2213	2183	2050	2343	2447	2202
c_Permeat S	mg/L	2061	1958	2182	2132	2171	2190	2307	2116
c_Rücklauf S	mg/L	2004	2064	2110	1742	1989	1876	1612	1964
c_Rezyklat S	mg/kg_TR	1200	1100	1080	1130	2610	2460	1690	1597
m_S_Faulschlamm	kg	4,778	4,423	5,614	4,536	4,348	5,714	9,812	4,90
m_S_H2SO4	kg	36,821	33,054	34,336	30,896	34,486	47,119	92,243	36,12
m_S_Filterkuchen	kg	6,028	6,624	7,592	4,862	7,067	7,968	16,446	6,69
m_S_Retentat	kg	1,798	1,591	1,693	1,686	1,486	2,066	4,618	1,72
m_S_Rücklauf	kg	31,345	30,455	32,027	26,707	28,624	32,885	60,611	30,34
m_S_Rezyklat	kg	0,031	0,015	0,023	0,024	0,088	0,120	0,089	0,05
m_Rezyklat / m_Rücklauf	%	0,100	0,050	0,073	0,090	0,306	0,365	0,146	0,16
S Filterkuchen	%	14,5	17,7	19,0	13,7	18,2	15,1	16,1	16,36
S Retentat	%	4,3	4,2	4,2	4,8	3,8	3,9	4,5	4,22
S Rücklauf	%	75,4	81,3	80,2	75,4	73,7	62,2	59,4	74,69
S Rezyklat	%	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,12
Input	kg	41,599	37,477	39,949	35,432	38,834	52,833	102,055	41,02
Output	kg	39,203	38,685	41,335	33,279	37,264	43,041	81,764	38,80
Differenz	kg	-2,395	1,209	1,386	-2,153	-1,570	-9,792	-20,290	-2,22
Abweichung	%	-5,8	3,2	3,5	-6,1	-4,0	-18,5	-19,9	-4,62
m_S_Input / m³_FS	kg/m³	2,5	2,3	2,4	2,1	2,4	2,7	2,6	2,4
m_S_Rücklauf / m³_FS	kg/m³	1,9	1,9	2,0	1,6	1,8	1,7	1,5	1,8
Anteil S H2SO4 / S-Input-Gesamt	%	88,5	88,2	85,9	87,2	88,8	89,2	90,4	88,0
m_Holzspäne / m_Feststoff_Faulschlamm	kg / kg				0,598	0,584	0,603	0,627	0,595
c_S_Filterkuchen	mg/kg_TR				10900	11100	12900	11633	11633
c_S_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR				17421	17586	20680	18925	18562

14.2.6 Natrium

Tabelle 14-6: Frachtenbilanz Natrium (MK 1-7)

Natrium		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	247	290	keine Analyse	239	296	310	260	276
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	861	775	keine Analyse	558	569	422	436	637
c_Retentat	mg/L	397	213	keine Analyse	248	312	292	252	292
c_Permeat	mg/L	357	339	keine Analyse	145	412	465	510	344
c_Rücklauf	mg/L	4530	keine Analyse	keine Analyse	4680	4440	4510	3900	4540
c_Rezyklat Na	mg/kg_TR	2390	1720	2010	1800	2480	2730	2840	2188
m_Na_Faulschlamm	kg	4,041	4,716	/	3,942	4,749	6,087	10,371	4,71
m_Na_Filterkuchen	kg	0,451	0,389	/	0,249	0,362	0,261	0,616	0,34
m_Na_Retentat	kg	0,313	0,158	/	0,191	0,226	0,258	0,476	0,23
m_Na_NaOH	kg	66,018	61,064	63,130	63,608	59,406	77,239	178,416	65,08
m_Na_Rücklauf	kg	70,859	/	/	71,733	63,882	79,061	146,617	/
m_Na_Rezyklat	kg	0,062	0,024	0,044	0,038	0,083	0,134	0,149	0,06
Na Filterkuchen	%	0,644			0,368	0,565	0,313	0,326	0,47
Na Retentat	%	0,446			0,283	0,353	0,309	0,252	0,35
Na Rücklauf	%	101,141			106,191	99,574	94,881	77,663	100,45
Na Rezyklat	%	0,089			0,057	0,130	0,160	0,079	0,11
Input	kg	70,059	65,780	/	67,550	64,155	83,326	188,787	70,17
Output	kg	71,685	/	/	72,211	64,554	79,712	147,858	72,04
Differenz	kg	1,626	/	/	4,661	0,399	-3,614	-40,929	0,77
Abweichung	%	2,3	/	/	6,9	0,6	-4,3	-21,7	1,38
m_Na_Input / m ³ _FS	kg/m ³	4,3	4,0	/	4,1	4,0	4,2	4,7	4,23
m_Holzspäne / m_Feststoff_Faulschlamm	kg / kg				0,598	0,584	0,603	0,627	0,595
c_Na_Filterkuchen	mg/kg_TR				558	569	422	436	516,3
c_Na_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR				892	902	677	709	823,3

14.2.7 Magnesium

Tabelle 14-7: Frachtenbilanz Magnesium (MK 1-7)

Magnesium		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	95	102	keine Analyse	64	116	112	107	98
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	1300	683	keine Analyse	642	610	578	639	
c_Retentat	mg/L	111	74	keine Analyse	59	115	105	100	93
c_Permeat	mg/L	475	471	keine Analyse	356	507	489	442	460
c_Rücklauf	mg/L	337	425	keine Analyse	362	268	284	316	335
c_Rezyklat Mg	mg/kg_TR	130000	31800	37000	94900	#####	95500	193000	81700
m_Mg_Faulschlamm	kg	1,561	1,659	/	1,047	1,861	2,199	4,268	1,67
m_Mg_Filterkuchen	kg	0,681	0,343	/	0,286	0,388	0,357	0,903	0,41
m_Mg_Retentat	kg	0,087	0,055	/	0,045	0,083	0,093	0,188	0,07
m_Mg_MgO	kg	5,880	5,797	5,762	5,901	5,607	6,776	15,271	5,95
m_Mg_Rücklauf	kg	5,276	6,271	/	5,549	3,856	4,979	11,880	5,19
m_Mg_Rezyklat	kg	3,397	0,444	0,802	2,027	3,395	4,676	10,147	2,46
Mg Filterkuchen	%	9,158	4,597	/	4,122	5,200	3,978	4,623	5,41
Mg Retentat	%	1,175	0,739	/	0,653	1,116	1,032	0,963	0,94
Mg Rücklauf	%	70,904	84,107	/	79,853	51,633	55,468	60,800	68,39
Mg Rezyklat	%	45,649	5,949	/	29,178	45,465	52,102	51,932	35,67
Input	kg	7,441	7,456	/	6,948	7,468	8,976	19,539	7,66
Output	kg	9,442	7,113	/	7,908	7,723	10,105	23,118	8,46
Differenz	kg	2,001	-0,344	/	0,959	0,255	1,129	3,579	0,80
Abweichung	%	26,9	-4,6	/	13,8	3,4	12,6	18,3	10,42
m_Mg_MgO / m_Mg_Input_gesamt	%	79,0	77,8	/	84,9	75,1	75,5	78,2	78,46
m_Holzspäne / m_Feststoff_Faulschlamm	kg / kg				0,598	0,584	0,603	0,627	0,595
c_i_Filterkuchen	mg/kg_TR				642	610	578	639	610,0
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR				1026	966	927	1040	973,0

14.2.8 Kalium

Tabelle 14-8: Frachtenbilanz Kalium (MK 1-7)

Kalium		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	∅
c_Faulschlamm	mg/L	157,00	182,00	keine Analyse	146,00	184,00	195,00	176,00	173,33
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	911,00	740,00	keine Analyse	635,00	542,00	436,00	480,00	624,00
c_Retentat	mg/L	180,00	135,00	keine Analyse	147,00	184,00	177,00	165,00	164,67
c_Permeat	mg/L	161,33	166,00	keine Analyse	122,00	174,00	183,00	148,00	166,39
c_Rücklauf	mg/L	153,00	148,00	keine Analyse	144,00	123,00	126,00	136,00	138,33
c_Rezyklat	mg/kg_TR	753,00	742,00	691,00	745,00	830,00	781,00	876,00	15,10
m_i_Faulschlamm	g	2568,83	2959,50	/	2408,27	2951,91	3829,02	7020,11	3622,94
m_i_Filterkuchen	g	477,54	371,36	/	283,26	345,06	269,32	678,59	404,19
m_i_Retentat	g	141,79	100,36	/	113,51	133,38	156,09	311,45	159,43
m_i_Rücklauf	g	2523,59	2183,82	/	2207,15	1769,70	2208,79	5112,79	2667,64
m_i_Rezyklat	g	19,68	10,35	14,98	15,92	27,90	38,24	46,06	26,36
K Filterkuchen	%	18,59	12,55	/	11,76	11,69	7,03	9,67	11,88
K Retentat	%	5,52	3,39	/	4,71	4,52	4,08	4,44	4,44
K Rücklauf	%	98,24	73,79	/	91,65	59,95	57,69	72,83	75,69
K Rezyklat	%	0,77	0,35	/	0,66	0,95	1,00	0,66	0,73
Input	kg	2568,83	2959,50	/	2408,27	2951,91	3829,02	7020,11	3622,94
Output	kg	3162,59	2665,89	/	2619,84	2276,04	2672,44	6148,88	3257,61
Differenz	kg	593,75	-293,61	/	211,57	-675,87	-1156,58	-871,23	-365,33
Abweichung	%	23,11	-9,92	/	8,79	-22,90	-30,21	-12,41	-7,26
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	1385,53	1189,09	/	1014,90	858,73	698,94	780,85	988,01

14.2.9 Eisen

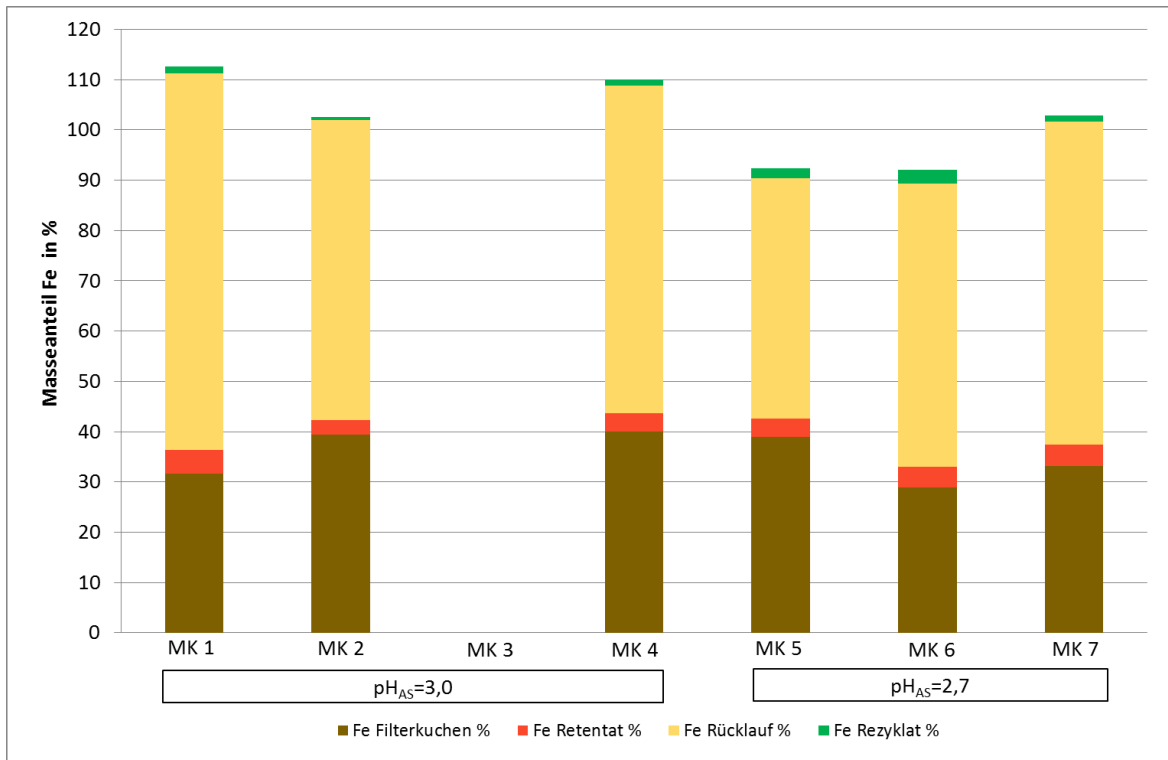


Abbildung 14-3: Frachtenbilanz Eisen bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-9: Frachtenbilanz Eisen (MK 1-7)

Eisen		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	583	609	keine Analyse	523	655	608	592	595,00
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	5760	7780	keine Analyse	7740	6420	5580	5550	6471,67
c_Retentat	mg/L	577	375	keine Analyse	407	537	557	530	497,17
c_Permeat	mg/L	457	415	keine Analyse	291	471	480	448	447,72
c_Rücklauf	mg/L	441	401	keine Analyse	367	349	384	403	390,83
c_Rezyklat	mg/kg_TR	4920	4280	5570	4790	6180	6750	5890	15,10
m_i_Faulschlamm	g	9539,0	9902,9	/	8626,9	10508,2	11938,7	23613,1	12354,8
m_i_Filterkuchen	g	3019,3	3904,3	/	3452,7	4087,2	3446,8	7846,1	4292,7
m_i_Retentat	g	454,5	278,8	/	314,3	389,3	491,2	1000,4	488,1
m_i_Rücklauf	g	7143,2	5917,0	/	5625,2	5021,3	6731,5	15150,4	7598,1
m_i_Rezyklat	g	128,6	59,7	120,8	102,3	207,7	330,5	309,7	189,8
Fe Filterkuchen	%	31,65	39,43	/	40,02	38,90	28,87	33,23	35,35
Fe Retentat	%	4,76	2,82	/	3,64	3,70	4,11	4,24	3,88
Fe Rücklauf	%	74,88	59,75	/	65,21	47,79	56,38	64,16	61,36
Fe Rezyklat	%	1,35	0,60	/	1,19	1,98	2,77	1,31	1,53
Input	g	9539,05	9902,95	/	8626,89	10508,17	11938,69	23613,10	12354,81
Output	g	10745,61	10159,76	/	9494,44	9705,59	11000,04	24306,64	12568,68
Differenz	g	1206,56	256,81	/	867,56	-802,58	-938,65	693,53	213,87
Abweichung	%	12,65	2,59	/	10,06	-7,64	-7,86	2,94	2,12
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	8760,300	12501,500	/	12370,590	10171,636	8945,194	9028,577	10296,30

14.2.10 Aluminium

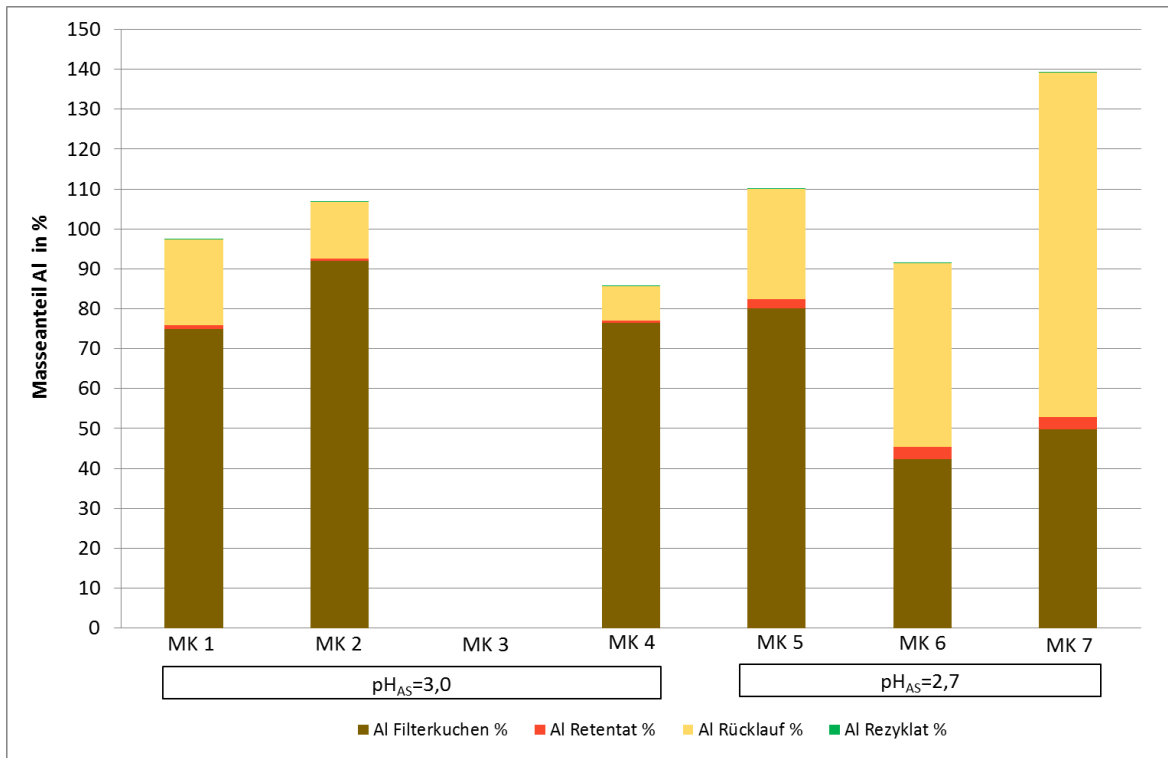


Abbildung 14-4: Frachtenbilanz Aluminium bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-10: Frachtenbilanz Aluminium (MK 1-7)

Aluminium		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	296,00	311,00	keine Analyse	308,00	318,00	327,00	314,00	312,33
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	6920,00	9260,00	keine Analyse	8700,00	6420,00	4390,00	4411,00	6683,50
c_Retentat	mg/L	56,10	42,60	keine Analyse	37,80	160,00	234,00	208,00	123,08
c_Permeat	mg/L	66,67	47,73	keine Analyse	31,00	123,00	184,00	152,00	103,52
c_Rücklauf	mg/L	62,00	49,00	keine Analyse	29,10	97,80	168,00	287,00	115,48
c_Rezyklat	mg/kg_TR	71,80	58,50	53,70	46,90	161,00	210,00	210,00	15,10
m_i_Faulschlamm	g	4843,15	5057,17	/	5080,46	5101,67	6420,97	12524,52	6504,66
m_i_Filterkuchen	g	3627,39	4647,04	/	3880,90	4087,23	2711,70	6235,92	4198,36
m_i_Retentat	g	44,19	31,67	/	29,19	115,99	206,36	392,62	136,67
m_i_Rücklauf	g	1042,80	723,02	/	446,03	1407,12	2945,05	10789,49	2892,25
m_i_Rezyklat	g	1,88	0,82	1,16	1,00	5,41	10,28	11,04	5,07
Al Filterkuchen	%	74,90	91,89	/	76,39	80,12	42,23	49,79	69,22
Al Retentat	%	0,91	0,63	/	0,57	2,27	3,21	3,13	1,79
Al Rücklauf	%	21,53	14,30	/	8,78	27,58	45,87	86,15	34,03
Al Rezyklat	%	0,04	0,02	/	0,02	0,11	0,16	0,09	0,07
Input	g	4843,15	5057,17	/	5080,46	5101,67	6420,97	12524,52	6504,66
Output	g	4716,27	5402,54	/	4357,11	5615,75	5873,39	17429,07	7232,36
Differenz	g	-126,89	345,37	/	-723,35	514,08	-547,58	4904,55	727,70
Abweichung	%	-2,62	6,83	/	-14,24	10,08	-8,53	39,16	5,11
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	10524,53	14879,68	/	13904,93	10171,64	7037,53	7175,69	10615,66



14.2.11 Cadmium

Gemäß den Anmerkungen in Kapitel 4.6.7.1 sind eine Großzahl der Cadmium-Analysedaten unterhalb der Nachweisgrenze und daher eine Bilanzerstellung nicht zielführend.

14.2.12 Mangan

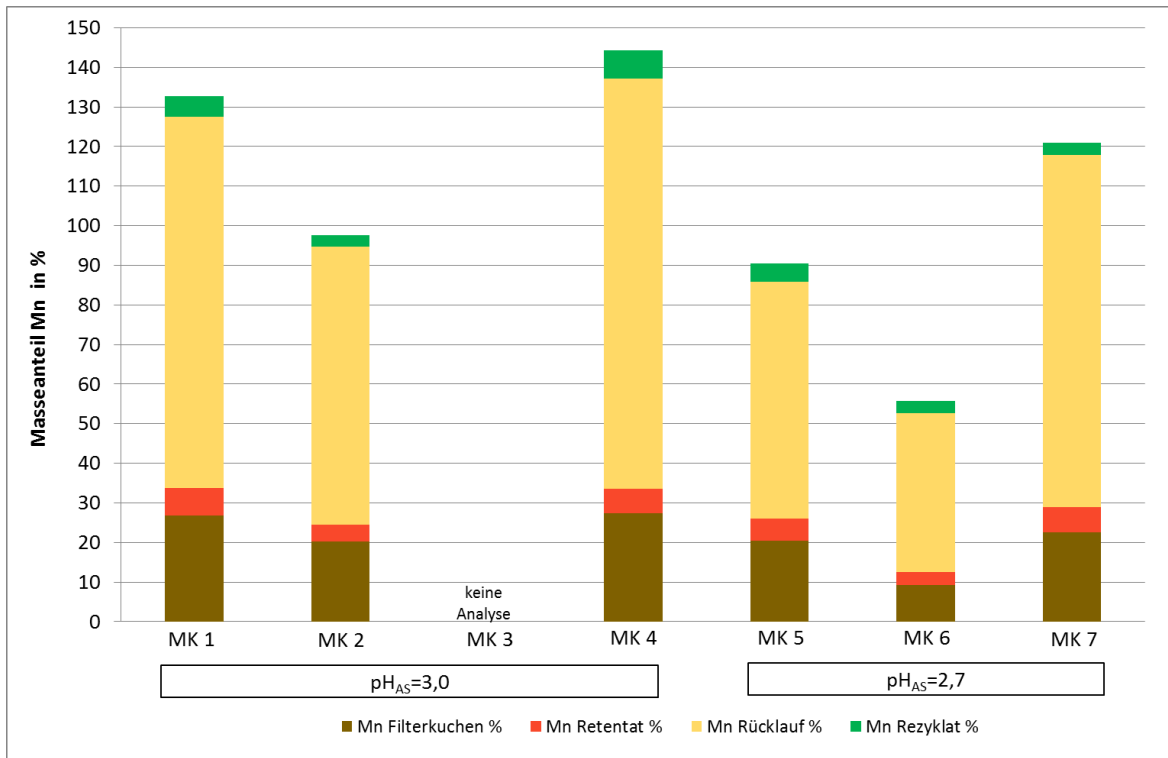


Abbildung 14-5: Frachtenbilanz Mn bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-11: Frachtenbilanz Mangan (MK 1-7)

Mangan		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	5,50	5,80	keine Analyse	3,50	6,00	9,60	5,30	5,95
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	46,00	38,00	keine Analyse	35,40	31,00	28,00	33,60	35,33
c_Retentat	mg/L	7,90	5,30	keine Analyse	4,70	7,45	7,30	7,28	6,66
c_Permeat	mg/L	6,23	6,03	keine Analyse	3,00	6,40	6,30	5,79	6,13
c_Rücklauf	mg/L	5,40	4,50	keine Analyse	3,90	4,00	4,30	5,00	4,52
c_Rezyklat	mg/kg_TR	180,00	187,00	221,00	194,00	129,00	118,00	121,00	15,1
m_i_Faulschlamm	g	89,99	94,31	/	57,73	96,26	188,51	211,40	123,03
m_i_Filterkuchen	g	24,11	19,07	/	15,79	19,74	17,30	47,50	23,92
m_i_Retentat	g	6,22	3,94	/	3,63	5,40	6,44	13,74	6,56
m_i_Rücklauf	g	84,47	66,40	/	59,78	57,55	75,38	187,97	88,59
m_i_Rezyklat	g	4,70	2,61	4,79	4,14	4,34	5,78	6,36	4,66
Mn Filterkuchen	%	26,79	20,22	/	27,35	20,50	9,18	22,47	21,09
Mn Retentat	%	6,91	4,18	/	6,29	5,61	3,42	6,50	5,48
Mn Rücklauf	%	93,86	70,40	/	103,54	59,79	39,99	88,92	76,08
Mn Rezyklat	%	5,23	2,77	/	7,18	4,51	3,07	3,01	4,29
Input	kg	89,99	94,31	/	57,73	96,26	188,51	211,40	123,03
Output	kg	119,51	92,02	/	83,34	87,02	104,89	255,57	123,73
Differenz	kg	29,52	-2,30	/	25,61	-9,23	-83,61	44,17	0,69
Abweichung	%	32,80	-2,43	/	44,36	-9,59	-44,36	20,90	6,94
c_i_Filterkuchen herausgerechnet	(HS) mg/kg_TR	69,96	61,06	/	56,58	49,12	44,89	54,66	56,04



14.2.13 Quecksilber

Gemäß den Anmerkungen in Kapitel 4.6.7.3 sind eine Vielzahl der Quecksilber-Analysedaten unterhalb der Nachweisgrenze und daher eine Bilanzerstellung nicht zielführend.

14.2.14 Nickel

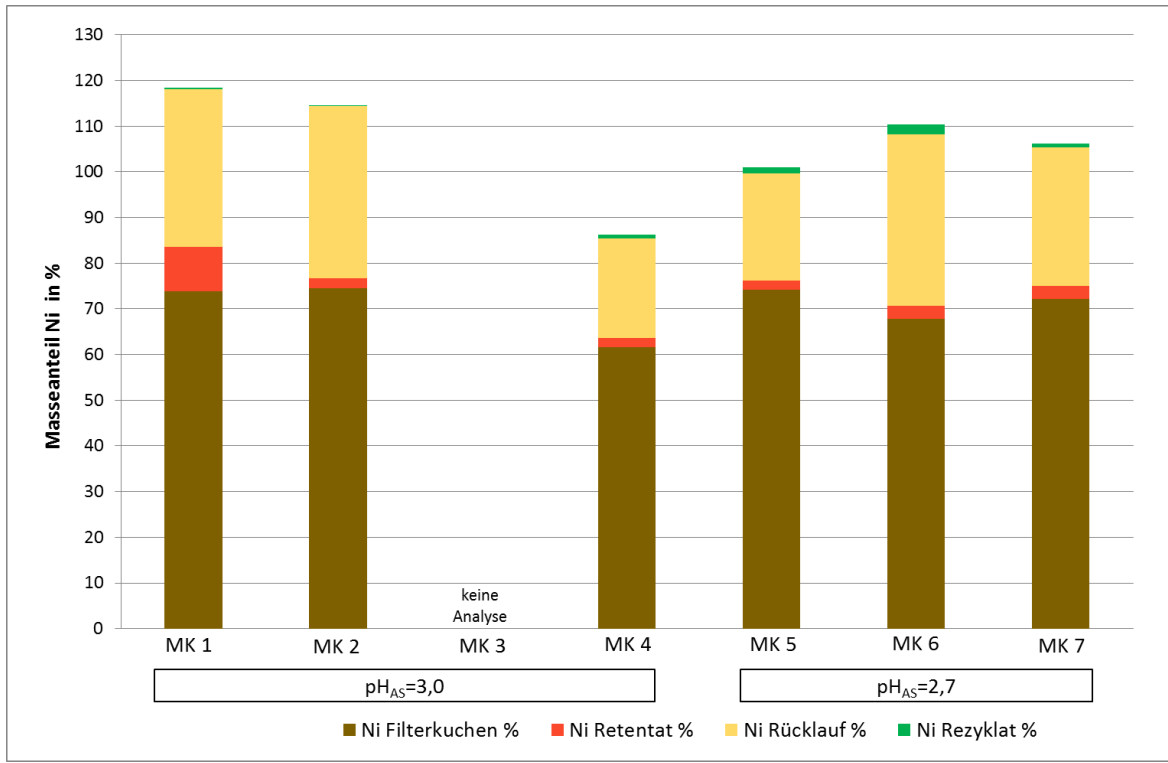


Abbildung 14-6: Frachtenbilanz Nickel bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-12 Frachtenbilanz Nickel (MK 1-7)

Nickel		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	0,720	0,600	keine Analyse	0,610	0,680	0,570	0,570	0,63
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	16,600	14,500	keine Analyse	13,900	12,700	12,300	11,600	13,60
c_Retentat	mg/L	1,440	0,270	keine Analyse	0,260	0,320	0,350	0,340	0,50
c_Permeat	mg/L	0,347	0,270	keine Analyse	0,210	0,330	0,280	0,260	0,29
c_Rücklauf	mg/L	0,260	0,250	keine Analyse	0,143	0,178	0,240	0,184	0,21
c_Rezyklat	mg/kg_TR	1,600	1,000	1,600	3,900	4,000	5,000	3,300	15,1
m_i_Faulschlamm	g	11,781	9,757	/	10,062	10,909	11,193	22,736	12,74
m_i_Filterkuchen	g	8,702	7,277	/	6,201	8,085	7,598	16,399	9,04
m_i_Retentat	g	1,134	0,201	/	0,201	0,232	0,309	0,642	0,45
m_i_Rücklauf	g	4,067	3,689	/	2,192	2,561	4,207	6,917	3,94
m_i_Rezyklat	g	0,042	0,014	0,035	0,083	0,134	0,245	0,173	0,12
Ni Filterkuchen	%	73,863	74,582	/	61,623	74,114	67,882	72,130	70,70
Ni Retentat	%	9,628	2,057	/	1,995	2,126	2,758	2,823	3,56
Ni Rücklauf	%	34,522	37,809	/	21,783	23,476	37,590	30,425	30,93
Ni Rezyklat	%	0,355	0,143	/	0,828	1,233	2,188	0,763	0,92
Input	kg	11,781	9,757	/	10,062	10,909	11,193	22,736	12,74
Output	kg	13,945	11,180	/	8,676	11,013	12,358	24,132	13,55
Differenz	kg	2,164	1,424	/	-1,386	0,104	1,166	1,396	0,81
Abweichung	%	18,369	14,591	/	-13,770	0,949	10,417	6,141	6,12
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	25,247	23,300	/	22,216	20,121	19,718	18,871	21,58

14.2.15 Zink

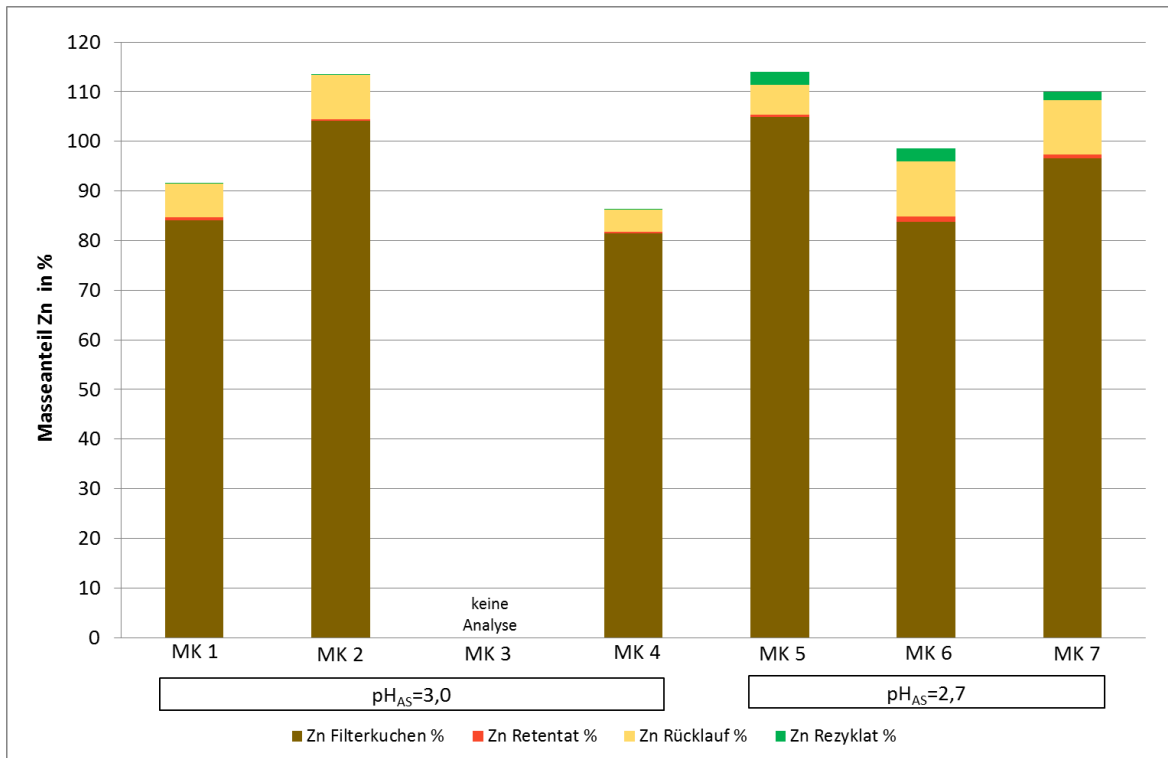


Abbildung 14-7: Frachtenbilanz Zink bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-13: Frachtenbilanz Zink (MK 1-7)

Zink		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	21,7	20,1	keine Analyse	20,7	23,2	22,1	22,0	21,63
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	570,0	678,0	keine Analyse	623,0	613,0	589,0	599,0	612,00
c_Retentat	mg/L	2,2	1,6	keine Analyse	1,9	3,0	4,7	4,3	2,94
c_Permeat	mg/L	1,9	1,7	keine Analyse	1,6	2,7	4,1	3,4	2,57
c_Rücklauf	mg/L	1,55	1,97	keine Analyse	1,0	1,5	2,8	2,5	1,89
c_Rezyklat	mg/kg_TR	20	23,4	24,4	23,1	299	225	280	15,1
m_i_Faulschlamm	g	355,055	326,846	/	341,447	372,198	433,956	877,514	451,17
m_i_Filterkuchen	g	298,788	340,248	/	277,908	390,260	363,825	846,818	419,64
m_i_Retentat	g	1,764	1,182	/	1,483	2,160	4,127	8,022	3,12
m_i_Rücklauf	g	24,245	29,068	/	15,067	22,013	48,558	95,489	39,07
m_i_Rezyklat	g	0,523	0,326	0,529	0,494	10,051	11,018	14,721	6,19
Zn Filterkuchen	%	84,153	104,100	/	81,391	104,853	83,839	96,502	92,47
Zn Retentat	%	0,497	0,362	/	0,434	0,580	0,951	0,914	0,62
Zn Rücklauf	%	6,829	8,894	/	4,413	5,914	11,190	10,882	8,02
Zn Rezyklat	%	0,147	0,100	/	0,145	2,701	2,539	1,678	1,22
Input	kg	355,055	326,846	/	341,447	372,198	433,956	877,514	451,17
Output	kg	325,321	370,824	/	294,951	424,485	427,528	965,050	468,03
Differenz	kg	-29,735	43,978	/	-46,496	52,288	-6,427	87,536	16,86
Abweichung	%	-8,375	13,455	/	-13,617	14,048	-1,481	9,975	2,33
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	866,905	1089,462	/	995,721	971,217	944,215	974,436	973,66

14.2.16 Kupfer

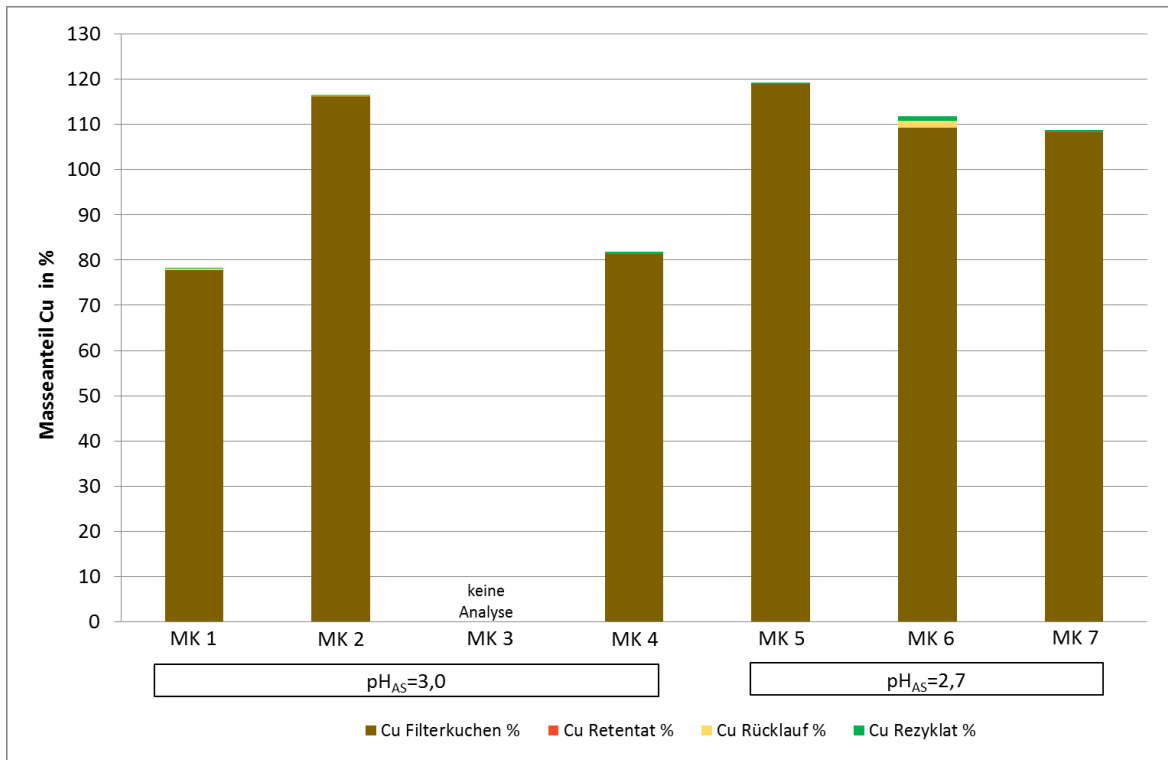


Abbildung 14-8: Frachtenbilanz Kupfer bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-14: Frachtenbilanz Kupfer (MK 1-7)

Kupfer		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	9,44	8,05	keine Analyse	8,44	9,01	8,20	8,64	8,63
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	229	303	keine Analyse	254	270	285	264	267,50
c_Retentat	mg/L	0,10	0,10	keine Analyse	0,08	0,08	0,05	0,20	0,10
c_Permeat	mg/L	0,015	0,015	keine Analyse	0,015	0,07	0,015	0,015	0,02
c_Rücklauf	mg/L	0,037	0,015	keine Analyse	0,014	0,0015	0,140	0,007	0,04
c_Rezyklat	mg/kg_TR	9,4	8,3	9,2	21,1	13,0	30,2	16,2	15,1
m_i_Faulschlamm	g	154,457	130,901	/	139,218	144,547	161,015	344,624	179,13
m_i_Filterkuchen	g	120,040	152,058	/	113,304	171,893	176,045	373,222	184,43
m_i_Retentat	g	0,079	0,074	/	0,062	0,058	0,044	0,378	0,12
m_i_Rücklauf	g	0,579	0,221	/	0,215	0,022	2,454	0,263	0,63
m_i_Rezyklat	g	0,246	0,116	0,199	0,451	0,437	1,479	0,852	0,60
Cu Filterkuchen	%	77,717	116,162	/	81,386	118,918	109,334	108,298	101,97
Cu Retentat	%	0,051	0,057	/	0,044	0,040	0,027	0,110	0,05
Cu Rücklauf	%	0,375	0,169	/	0,154	0,015	1,524	0,076	0,39
Cu Rezyklat	%	0,159	0,088	/	0,324	0,302	0,918	0,247	0,34
Input	kg	154,457	130,901	/	139,218	144,547	161,015	344,624	179,13
Output	kg	120,943	152,469	/	114,031	172,409	180,022	374,714	185,76
Differenz	kg	-33,515	21,568	/	-25,186	27,862	19,006	30,091	6,64
Abweichung	%	-21,698	16,477	/	-18,091	19,275	11,804	8,731	2,75
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	348,283	486,884	/	405,960	427,779	456,878	429,467	425,88

14.2.17 Blei

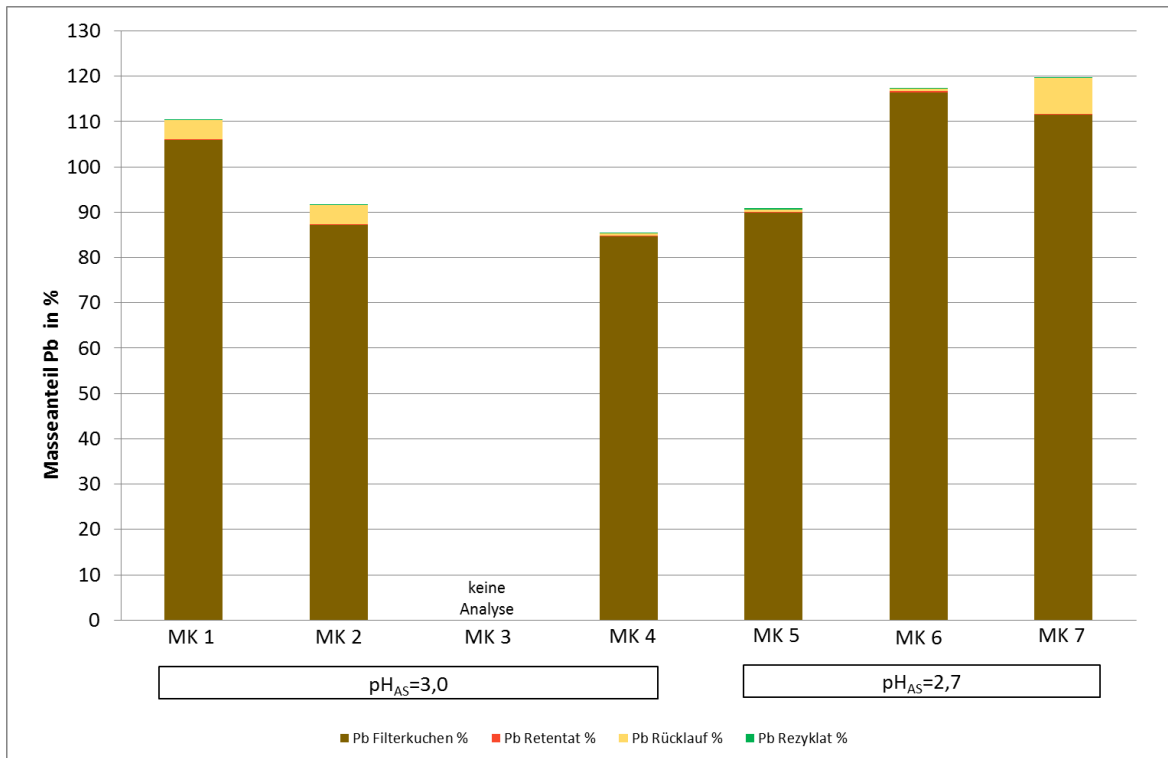


Abbildung 14-9: Frachtenbilanz Blei bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-15: Frachtenbilanz Blei (MK 1-7)

Blei		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	Ø
c_Faulschlamm	mg/L	1,17	1,09	keine Analyse	1,01	1,20	0,94	0,96	1,06
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	38,7	30,8	keine Analyse	31,6	27,2	34,8	30,2	32,22
c_Retentat	mg/L	0,05	0,05	keine Analyse	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
c_Permeat	mg/L	0,005	0,005	keine Analyse	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01
c_Rücklauf	mg/L	0,050	0,050	keine Analyse	0,005	0,005	0,005	0,081	0,03
c_Rezyklat	mg/kg_TR	1,1	0,5	0,5	2,1	2,7	1,1	1,1	1,43
m_i_Faulschlamm	g	19,144	17,724	/	16,660	19,252	18,458	38,292	21,59
m_i_Filterkuchen	g	20,286	15,457	/	14,096	17,317	21,496	42,694	21,89
m_i_Retentat	g	0,039	0,037	/	0,039	0,036	0,044	0,094	0,05
m_i_Rücklauf	g	0,782	0,738	/	0,077	0,072	0,088	3,045	0,80
m_i_Rezyklat	g	0,029	0,007	0,011	0,045	0,091	0,054	0,058	0,05
Pb Filterkuchen	%	105,969	87,205	/	84,611	89,949	116,460	111,498	99,28
Pb Retentat	%	0,206	0,210	/	0,232	0,188	0,239	0,246	0,22
Pb Rücklauf	%	4,085	4,162	/	0,460	0,374	0,475	7,952	2,92
Pb Rezyklat	%	0,150	0,039	/	0,269	0,471	0,292	0,151	0,23
Input	kg	19,144	17,724	/	16,660	19,252	18,458	38,292	21,59
Output	kg	21,136	16,239	/	14,256	17,516	21,682	45,892	22,79
Differenz	kg	1,993	-1,486	/	-2,404	-1,736	3,224	7,600	1,20
Abweichung	%	10,410	-8,383	/	-14,428	-9,018	17,465	19,848	2,65
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	58,858	49,492	/	50,505	43,095	55,787	49,128	51,14

14.2.18 Chrom

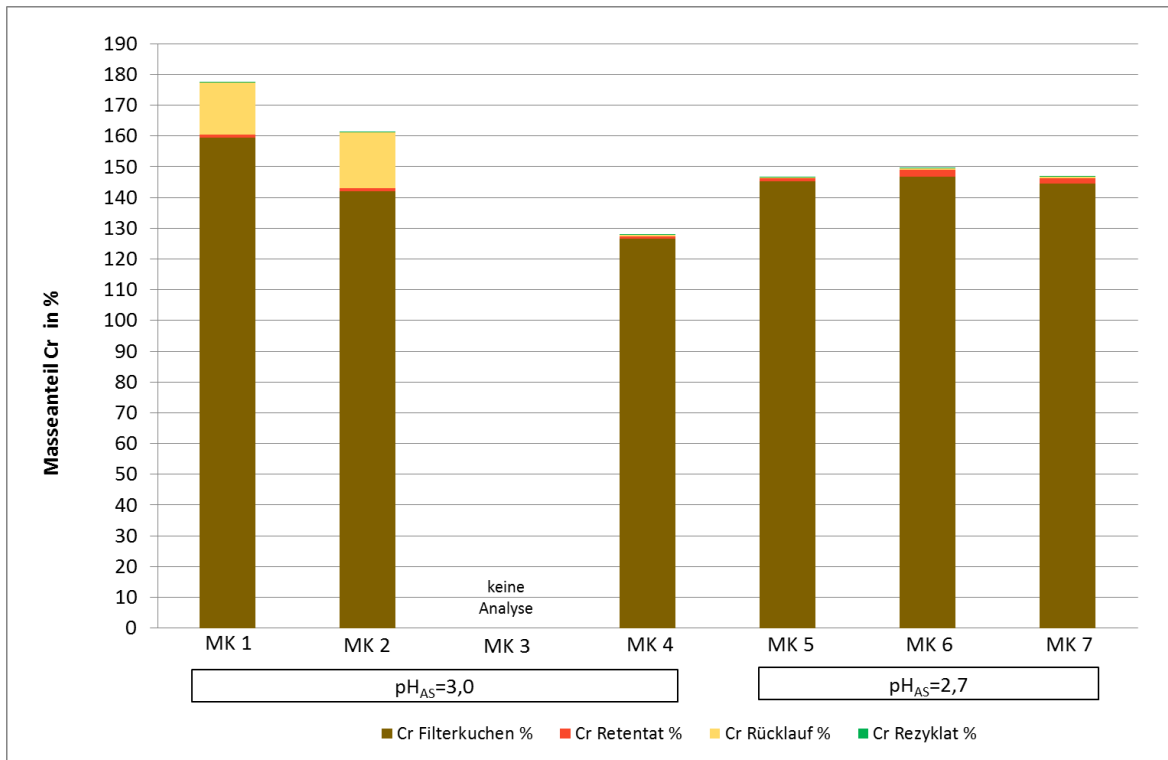


Abbildung 14-10: Frachtenbilanz Chrom bezogen auf Input-Fracht (MK 1-7)

Tabelle 14-16: Frachtenbilanz Chrom (MK 1-7)

Chrom		MK 1	MK 2	MK 3	MK 4	MK 5	MK 6	MK 7	∅
c_Faulschlamm	mg/L	0,45	0,40	keine Analyse	0,38	0,47	0,36	0,40	0,41
c_Filterkuchen	mg/kg_TR	22,4	18,4	keine Analyse	17,8	17,2	16,8	16,3	18,15
c_Retentat	mg/L	0,09	0,09	keine Analyse	0,05	0,10	0,17	0,16	0,11
c_Permeat	mg/L	0,067	0,067	keine Analyse	0,067	0,16	0,11	0,1	0,10
c_Rücklauf	mg/L	0,080	0,080	keine Analyse	0,002	0,002	0,002	0,002	0,03
c_Rezyklat	mg/kg_TR	0,2	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,25
m_i_Faulschlamm	g	7,363	6,504	/	6,268	7,540	7,069	15,955	8,45
m_i_Filterkuchen	g	11,742	9,234	/	7,940	10,950	10,377	23,044	12,21
m_i_Retentat	g	0,071	0,067	/	0,039	0,072	0,150	0,302	0,12
m_i_Rücklauf	g	1,251	1,180	/	0,031	0,029	0,035	0,075	0,43
m_i_Rezyklat	g	0,005	0,003	0,004	0,011	0,007	0,010	0,011	0,01
Cr Filterkuchen	%	159,473	141,963	/	126,677	145,224	146,802	144,431	144,09
Cr Retentat	%	0,963	1,029	/	0,616	0,961	2,121	1,893	1,26
Cr Rücklauf	%	16,996	18,148	/	0,489	0,382	0,496	0,471	6,16
Cr Rezyklat	%	0,071	0,043	/	0,170	0,089	0,139	0,066	0,10
Input	kg	7,363	6,504	/	6,268	7,540	7,069	15,955	8,45
Output	kg	13,069	10,484	/	8,020	11,058	10,572	23,431	12,77
Differenz	kg	5,706	3,980	/	1,752	3,518	3,503	7,477	4,32
Abweichung	%	77,503	61,183	/	27,952	46,656	49,557	46,861	51,62
c_i_Filterkuchen (HS herausgerechnet)	mg/kg_TR	34,068	29,567	/	28,449	27,251	26,932	26,516	28,80

14.3 Herleitung Berechnungs-Formeln

14.3.1 P-Gehalt Faulschlamm bezogen auf Trockenrückstand

Berechnung P-Gehalt Faulschlamm bezogen auf Trockenrückstand unter der Annahme 1
 $L_{FS} \triangleq 1 \text{ kg}_{FS}$

$$c_{P,FS,TR} = \frac{P_{ges,FS}}{TR_{FS}} \left[\frac{mg_P}{l_{FS}} \cdot \frac{kg_{FS}}{g_{TR}} \approx \frac{mg_P}{kg_{FS}} \cdot \frac{kg_{FS}}{g_{TR}} = \frac{mg_P}{g_{TR}} = \frac{g_P}{kg_{TR}} \right]$$

14.3.2 Berechnung Trockenrückstand Filterkuchen

Ohne Holzspäne:

$$TR_{FK,ohne HS} = \frac{m_{TR}}{m_{ges}} = \frac{m_{TR}}{m_{TR} + m_{H_2O}}$$

Mit Holzspäne:

$$TR_{FK,mit HS} = \frac{m_{TR} + m_{HS}}{m_{ges}} = \frac{m_{TR} + m_{HS}}{m_{TR} + m_{HS} + m_{H_2O}}$$

Korrigiert (Holzspäne herausgerechnet)

$$\frac{m_{TR}}{TR_{FK,ohne HS}} - m_{TR} = m_{H_2O} = \frac{m_{TR} + m_{HS}}{TR_{FK,mit HS}} - m_{TR} - m_{HS}$$

$$TR_{FK,ohne HS} = \frac{m_{TR} \cdot TR_{FK,mit HS}}{m_{TR} + m_{HS} \cdot (1 - TR_{FK,mit HS})}$$

14.3.3 Berechnung P-Gehalt Filterkuchen

P-Gehalt Filterkuchen bezogen auf Trockenmasse

$$c_{P,FK,TR} = \frac{c_{P,FK,EKS}}{TR_{FK}} \quad \left[\frac{mg_P}{kg_{FK,EKS}} \cdot \frac{kg_{FK,EKS}}{g_{TR}} = \frac{mg_P}{g_{TR}} = \frac{g_P}{kg_{TR}} \right]$$

Korrektur, P-Gehalt Filterkuchen ohne Holzspäne

$$\begin{aligned} m_{P,FK,TR,ohne\ HS} &= c_{P,FK,TR,ohne\ HS} \cdot m_{TR,FS} \\ m_{P,FK,TR,mit\ HS} &= c_{P,FK,TR,mit\ HS} \cdot (m_{TR,FS} + m_{HS}) \\ m_{P,FK,TR} &= m_{P,FK,TR,ohne\ HS} \\ c_{P,FK,TR,ohne\ HS} &= c_{P,FK,TR,mit\ HS} \cdot \left(1 + \frac{m_{HS}}{m_{TR,FS}} \right) \quad \left[\frac{g_P}{kg_{TR}} \right] \end{aligned}$$

14.3.4 Polymerverbrauch

$$\eta_{\text{Polymerverbrauch}} = \frac{m_{\text{Poly,Wirksamstoff}}}{m_{TR,FS}} = \frac{V_{\text{Polymer,Handelsware}} \cdot \rho_{\text{Poly,Handelsware}} \cdot X_{\text{Anteil,Wirksamstoff}}}{V_{FS} \cdot \rho_{FS} \cdot TR_{FS}}$$

$$\eta_{\text{Polymerverbrauch}} = \frac{m_{\text{Poly,Wirksamstoff}}}{m_{TR,FS}} \quad \left[\frac{kg_{\text{Poly,Wirksamstoff}}}{t_{TR,FS}} \right]$$

14.3.5 Komplexierungsgrad

$$\eta_{\text{Komplex}} = 1 - \frac{m_{i,Permeat} - m_{i,Neutra}}{m_{i,Permeat}}$$

$$\eta_{\text{Komplex}} = \frac{c_{i,Neutra} \cdot V_{Neutra}}{c_{i,Permeat} \cdot V_{Permeat}}$$

14.3.6 Kristallisation-Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Kristall. Struvit}} = \frac{m_{\text{PO4-P,Permeat}} - m_{\text{PO4-P,Neutra}}}{m_{\text{PO4-P,Permeat}}}$$

$$\eta_{\text{Kristall. Struvit}} = \frac{c_{\text{PO4-P,Permeat}} \cdot V_{\text{Permeat}} - c_{\text{PO4-P,Neutra}} \cdot V_{\text{Neutra}}}{c_{\text{PO4-P,Permeat}} \cdot V_{\text{Permeat}}}$$

$$\eta_{\text{Kristall. Struvit}} = 1 - \frac{c_{\text{PO4-P,Neutra}} \cdot V_{\text{Neutra}}}{c_{\text{PO4-P,Permeat}} \cdot V_{\text{Permeat}}}$$

14.3.7 Abtrennung Struvit-Kristalle

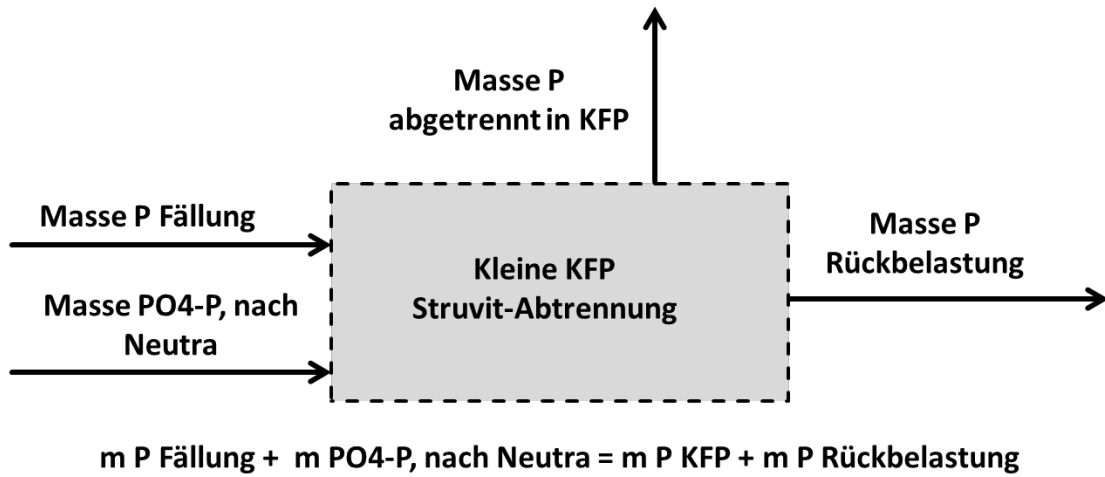


Abbildung 14-11: Bilanzraum kleine Kammerfilterpresse, Abtrennung Struvit

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = \frac{m_{\text{P, Abgetrennt in KFP}}}{m_{\text{P, Ausgefällt in Reaktor}}}$$

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = \frac{m_{\text{P, Fällung}} + m_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} - m_{\text{P, Rückbelastung}}}{m_{\text{P, Fällung}}}$$

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = 1 + \frac{m_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} - m_{\text{P, Rückbelastung}}}{m_{\text{P, Fällung}}}$$

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = 1 + \frac{c_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} \cdot V_{\text{Rücklauf}} - c_{\text{Pges, NACH KFP}} \cdot V_{\text{Rücklauf}}}{c_{\text{PO}_4\text{-P, VOR Neutra}} \cdot V_{\text{Permeat+Zitro}} - c_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} \cdot V_{\text{Rücklauf}}}$$

$$\eta_{\text{Abtrennung Struvit KFP}} = 1 + \frac{(c_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} - c_{\text{Pges, NACH KFP}}) \cdot V_{\text{Rücklauf}}}{c_{\text{PO}_4\text{-P, VOR Neutra}} \cdot V_{\text{Permeat+Zitro}} - c_{\text{PO}_4\text{-P, NACH Neutra}} \cdot V_{\text{Rücklauf}}}$$