

**Abschlussbericht**  
zum Forschungsvorhaben:

**„Phosphorrecycling –  
Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich  
verwertbaren Phosphorverbindungen  
aus Abwasser und Klärschlamm“**

AZ IV - 9 - 042 423

für das



Aachen, 31. Mai 2007

  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp  
(Projektleiter)



# Inhalt

<b>Verzeichnis der Bilder</b> .....	<b>V</b>
<b>Verzeichnis der Tabellen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> .....	<b>XV</b>
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>1</b> <b>Veranlassung</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b> <b>Phosphorrückgewinnung aus Fällschlammern der chemischen Phosphorelimination im Labormaßstab (Phase 1)</b> .....	<b>9</b>
2.1   Häufig eingesetzte Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen in NRW .....	9
2.2   Produktion von reinen Fällschlammern .....	10
2.2.1   Beschreibung der Versuchsanlage.....	10
2.2.2   Eingesetzte Fällmittel .....	12
2.2.3   Zusammensetzung und Eigenschaften der produzierten Fällschlammern .....	13
2.3   Rückgewinnung von Phosphor aus Fällschlamm.....	19
2.3.1   Laugung des Fällschlammern und anschließende Filtration.....	20
2.3.2   Ergebnisse und Interpretation .....	20
2.4   Zusammenfassung der Ergebnisse.....	24
<b>3</b> <b>Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammern im Labormaßstab (Phase 1)</b> .....	<b>26</b>
3.1   Ziel und Aufgabenstellung .....	26
3.2   Laugung von Klärschlammern .....	28
3.2.1   Verfahrensprinzip der Laugung .....	28
3.2.2   Versuchsdurchführung .....	28
3.2.3   Ergebnisse und Interpretation .....	28
3.2.3.1   Untersuchung von unterschiedlichen Laugungslösungen.....	28
3.2.3.2   Untersuchung von unterschiedlichen Klärschlammern .....	31
3.2.3.3   Untersuchung von unterschiedlichen Säurekonzentrationen und Laugungszeiten .....	32
3.2.3.4   Untersuchung von unterschiedlichen Laugungstemperaturen .....	37

3.2.3.5	Untersuchung von unterschiedlichen Klärschlammmaschen .....	41
3.3	Metallabtrennung durch Solventextraktion, Ionenaustausch und Fällung .....	43
3.3.1	Beschreibung der Verfahrensprinzipien .....	43
3.3.1.1	Solventextraktion .....	43
3.3.1.2	Ionenaustausch .....	44
3.3.1.3	Fällung .....	44
3.3.2	Untersuchungen zur Metallabtrennung .....	45
3.3.2.1	Eisenabtrennung durch Solventextraktion .....	45
3.3.2.1.1	Versuchsdurchführung .....	45
3.3.2.1.2	Ergebnisse und Interpretation .....	46
3.3.2.1.3	Bestimmung der Eisenbeladung im Extraktionsmittel (Beladungs- grenzen) .....	48
3.3.2.2	Extraktion von Metallen mit flüssigen Kationenaustauschern .....	49
3.3.2.2.1	Versuchsdurchführung .....	49
3.3.2.2.2	Ergebnisse und Interpretation .....	50
3.3.2.3	Metallabtrennung durch Ionenaustauscherharze .....	52
3.3.2.3.1	Versuchsdurchführung .....	52
3.3.2.3.2	Ergebnisse der Abtrennung mit stark basischen Anionenaustauschern .....	52
3.3.2.3.3	Ergebnisse der Abtrennung mit sauren Kationenaustauschern .....	53
3.3.3	Fällung der PO <sub>4</sub> -P-Verbindungen .....	55
3.3.3.1	Versuchsdurchführung .....	55
3.3.3.2	Ergebnisse und Interpretation .....	55
3.4	Produktzusammensetzung .....	58
3.4.1	Zusammensetzung des phosphorreichen Recycling-Produktes .....	58
3.4.2	Zusammensetzung des eisenhaltigen Produktes .....	59
3.5	Zusammenfassung der Stoff- und Verfahrensparameter .....	60
3.6	Zusammenfassung der Ergebnisse .....	61
<b>4</b>	<b>Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlamm- behandlung im halbtechnischen Maßstab (Phase 2) .....</b>	<b>63</b>
4.1	Versuchsaufbau .....	63

4.1.1	Vermehrte Biologische Phosphorelimination.....	63
4.1.2	Schlammbehandlung.....	64
4.1.3	MAP-Kristallisationsanlage.....	65
4.2	Versuchsdurchführung.....	68
4.2.1	Betrieb der Anlage zur vermehrten biologischen Phosphorelimination.....	68
4.2.2	Betrieb der Anlagen der Schlammbehandlung.....	68
4.2.3	Betrieb der Anlage zur MAP-Kristallisation.....	72
4.3	Ergebnisse.....	74
4.3.1	Ergebnisse der vermehrten biologischen Phosphorelimination.....	74
4.3.2	Ergebnisse der Schlammbehandlung.....	75
4.3.2.1	Vermehrte Rücklösung im Voreindicker.....	75
4.3.2.2	Rücklösung in Nacheindicker.....	88
4.3.2.3	Bilanzierung der Rücklösung.....	89
4.3.3	Ergebnisse der MAP-Kristallisation.....	91
4.3.3.1	Kenntnisstand und Vorbemerkungen.....	91
4.3.3.2	Weiterführende Untersuchungen zur MAP-Kristallisation.....	92
4.3.4	Zusammensetzung des Sekundärphosphates.....	101
4.3.4.1	Nährstoffgehalte.....	101
4.3.4.2	Anorganische Schadstoffe.....	102
4.3.4.3	Spurenstoffe.....	105
4.3.4.4	Fazit.....	110
4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	111
<b>5</b>	<b>Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm im halbertechnischen Maßstab (Phase 2).....</b>	<b>112</b>
5.1	Versuche im labortechnischen Maßstab.....	113
5.1.1	Laugung des Faulschlammes.....	113
5.1.2	Komplexierung von Aluminium und Eisenfällung.....	119
5.1.3	Magnesiumphosphatfällung.....	123
5.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	129
5.2	Halbertechnische Versuche.....	131

5.2.1	Versuchsbeschreibung .....	131
5.2.2	Ergebnisse der 1. Versuchsreihe .....	133
5.2.2.1	Magnesiumphosphatfällung direkt nach der Filtration .....	135
5.2.2.2	Magnesiumphosphatfällung nach Lagerung des Filtrats .....	136
5.2.3	Untersuchungen zum Einfluss der ersten Fest-Flüssig-Trennung auf die Magnesiumphosphatfällung .....	137
5.2.4	Ergebnisse der 2. Versuchsreihe .....	138
5.2.4.1	Magnesiumphosphatfällung direkt nach der Filtration .....	139
5.2.4.2	Magnesiumphosphatfällung nach Lagerung des Filtrats .....	140
5.2.5	Ergebnisse der 3. Versuchsreihe: Auswirkung der Lagerung des Filtrats auf die Magnesiumphosphatfällung .....	141
5.2.6	Bewertung der Ergebnisse .....	143
<b>6</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>144</b>

## Verzeichnis der Bilder

Bild 2.1:	Verfahrensschema der Phosphatnachfällung zur Produktion von reinen Fällschlämmen .....	10
Bild 2.2:	Mischreaktor mit Rührwerk und Absetzbecken der Nachfällungseinheit.....	11
Bild 2.3:	Fällmitteldosierung .....	11
Bild 2.4:	Siebdurchgang des TS-Gehalts der produzierten Fällschlämme bei unterschiedlichen Maschenweiten.....	17
Bild 2.5:	Schlammvolumen der produzierten Fällschlämme.....	18
Bild 2.6:	Verfahrensschema zur Phosphorrückgewinnung aus Fällschlämmen der chemischen Phosphorelimination.....	19
Bild 2.7:	Phosphatphosphorkonzentration im Filtrat zweier gelaugter Fällschlämme .....	21
Bild 2.8:	Laugungsausbeuten bzgl. der Parameter Phosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen am Beispiel des Fällschlamms mit Pollfloc®-AFS 80 .....	22
Bild 2.9:	Laugungsausbeuten bzgl. der abwasserrelevanten Schwermetalle bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen am Beispiel des Fällschlamms mit Pollfloc®-AFS 80 .....	23
Bild 3.1:	Zusammensetzung an $P_{ges}$ , Al, Fe und Mg in unterschiedlichen Klärschlammmaschen .....	27
Bild 3.2:	Laugungsausbeuten bei unterschiedlichen Laugungsmitteln.....	30
Bild 3.3:	Laugung mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV ( $T = 87\text{ °C}$ , $t_{max} = 1,5\text{ h}$ ) .....	34
Bild 3.4:	Mitlaugung von Metallen bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV ( $T = 87\text{ °C}$ , $t = 1,5\text{ h}$ ) .....	34
Bild 3.5:	Laugung mit unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV ( $T = 30\text{ °C}$ , $t_{max} = 1\text{ h}$ ).....	36
Bild 3.6:	Mitlaugung von Metallen bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV ( $T = 30\text{ °C}$ , $t = 1\text{ h}$ ) .....	36
Bild 3.7:	Rücklösung bei unterschiedlichen Temperaturen salzsaurer Laugungslösungen ....	38
Bild 3.8:	Rücklösung bei unterschiedlichen Temperaturen schwefelsaurer Laugungslösungen .....	40
Bild 3.9:	Laugungsausbeuten bei unterschiedlichen Klärschlammmaschen, Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure ( $T = 33\text{ °C}$ , $t = 20\text{ min}$ ).....	42

Bild 3.10:	Schematische Darstellung der Solventextraktion .....	43
Bild 3.11:	PO <sub>4</sub> -P-Restkonzentration und Verbrauch von NaOH (20%) .....	55
Bild 4.1:	Belebungsstufe der Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab .....	63
Bild 4.2:	Versuchsanlage Schlammbehandlung .....	64
Bild 4.3:	MAP-Kristallisationsanlage 1 mit Sedimentation .....	65
Bild 4.4:	MAP-Kristallisationsanlage 2 mit Sedimentation .....	66
Bild 4.5:	Versuchsanlage MAP-Kristallisation mittels Beutelfilter .....	67
Bild 4.6:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (in Phase 1 – 5 berechnete Werte).....	76
Bild 4.7:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 1, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	77
Bild 4.8:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 1.....	78
Bild 4.9:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 2, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	79
Bild 4.10:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 2.....	79
Bild 4.11:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	80
Bild 4.12:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3.....	81
Bild 4.13:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 4, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	82
Bild 4.14:	Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 4.....	82
Bild 4.15:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 5, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte).....	83

Bild 4.16: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 5.....	84
Bild 4.17: PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 6.....	85
Bild 4.18: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 6.....	85
Bild 4.19: Erhöhung der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung sowie Rücklösung im Voreindicker 2 in Phase 1 – 6 (Mediane) .....	87
Bild 4.20: Vereinfachte Phosphorströme in der Kläranlage .....	89
Bild 4.21: Vereinfachte Phosphorströme in der Schlammbehandlung des PRISA-Verfahrens .....	90
Bild 4.22: PO <sub>4</sub> -P-Restkonzentrationen sowie resultierende PO <sub>4</sub> -P-Kristallisation .....	92
Bild 4.23: Einfluss der Phosphatphosphorkonzentration auf den Kristallisationsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit .....	93
Bild 4.24: PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen und -Kristallisationsgrade bei der Kristallisation und Filtration im Beutelfilter .....	99
Bild 5.1 Prozessablauf des Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm.....	112
Bild 5.2: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat während einer 24-stündigen Laugung .....	115
Bild 5.3: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen .....	117
Bild 5.4: Laugungsausbeuten bzgl. Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen .....	118
Bild 5.5: Phosphoranteil in Lösung bei der Komplexbildung mit unterschiedlichen Komplexbildnern bei verschiedenen Dosierungen .....	121
Bild 5.6: Fällung von Eisensulfid bei unterschiedlichen pH-Werten .....	123
Bild 5.7: Phosphatphosphorverluste während der Komplexbildung und Eisenfällung bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat.....	126
Bild 5.8: Phosphatphosphorelimination bzw. -rückgewinnung während der Magnesiumphosphatfällung bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat .....	126

---

Bild 5.9:	Phosphatphosphorausbeuten insgesamt bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat .....	127
Bild 5.10:	Versuchsaufbau für die halbtechnischen Versuche zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm .....	131

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2.1:	Phosphor- und Stickstoffgehalte der Fällschlämme .....	13
Tabelle 2.2:	Metallgehalte (Median) der Fällschlämme.....	13
Tabelle 2.3:	Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Median) im Vergleich zu Klärschlamm (Median) (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006).....	14
Tabelle 2.4:	AOX-, NPE-, BPA und PAK-Gehalte der Fällschlämme (Median) im Vergleich zu Klärschlamm (Median) (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006; KLOPP und ESCHKE, 2003).....	16
Tabelle 2.5:	Schlammvolumenindizes der produzierten Fällschlämme nach 30 Minuten .....	18
Tabelle 3.1:	Zusammensetzung der Klärschlammaschen .....	26
Tabelle 3.2:	Zusammensetzung der Asche IV sowie von Laugungsrückständen der Asche IV (T = 90 °C, t = 1 h).....	29
Tabelle 3.3:	Zusammensetzung des Laugungsrückstands der Asche IV bei der Behandlung mit Wasser (T = 90 °C, t = 5 h).....	29
Tabelle 3.4:	Zusammensetzung der Rückstände aus salzsaurer Laugung (17 % HCl), Aschen I, II, III und IV (T = 90 °C, t = 1,0 h).....	31
Tabelle 3.5:	Zusammensetzung der Rückstände aus schwefelsaurer Laugung (16 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), Aschen I, II, III und IV (T = 90 °C, t = 1,5 h) .....	32
Tabelle 3.6:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen und Reaktionszeiten, Asche IV (T = 87 °C, t <sub>max</sub> = 1,5 h) .....	33
Tabelle 3.7:	Fe-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 87 °C, t = 1,5 h).....	33
Tabelle 3.8:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen und Reaktionszeiten, Asche IV (T = 30 °C, t <sub>max</sub> = 1,0 h) .....	35
Tabelle 3.9:	Fe-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 30 °C, t = 1,0 h) .....	35
Tabelle 3.10:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min).....	37
Tabelle 3.11:	Fe-Konzentrationen bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min).....	37
Tabelle 3.12:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentration bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min).....	39

Tabelle 3.13: Fe-Konzentration bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min) .....	39
Tabelle 3.14: Zusammensetzung von Laugungsrückständen bei Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure, Aschen I, II, III und IV (T = 33°C, t = 20 min).....	41
Tabelle 3.15: Zusammensetzung der salzsauren Laugungslösung .....	45
Tabelle 3.16: Zusammensetzung der Raffinatlösung nach der einmaligen Eisen- Extraktion mit TBP, Alamine <sup>®</sup> 336 und Isoamylalkohol .....	46
Tabelle 3.17: Extraktion von Eisenchlorid mit Alamine <sup>®</sup> 336/ Kerosin/ Isodekanol (25/60/15) .....	48
Tabelle 3.18: Verdünnungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften .....	49
Tabelle 3.19: Extraktion von Metallen mit Cyanex <sup>®</sup> 301 (30 %) und DEHPA (30 %) aus salzsaurer Laugungslösung.....	50
Tabelle 3.20: Extraktion von Metallen mit Cyanex <sup>®</sup> 301 (30 %) und DEHPA (30 %) aus schwefelsaurer Laugungslösung .....	50
Tabelle 3.21: Al-Konzentrationen in der organischen Phase nach der Extraktion mit Cyanex <sup>®</sup> (30 %) bzw. DEHPA (30 %) aus schwefelsaurer und salzsaurer Laugungslösung .....	51
Tabelle 3.22: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Anionenaustausch mit M 500 und Amberjet 4200 Cl (stark basisch) .....	52
Tabelle 3.23: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Kationenaustausch mit S 100 Na (stark sauer) .....	53
Tabelle 3.24: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Kationenaustausch mit CNP 80 (schwach sauer).....	54
Tabelle 3.25: Restgehalte an PO <sub>4</sub> -P nach Zugabe von Natronlauge .....	56
Tabelle 3.26: Zusammensetzung der verwendeten Klärschlammasche und drei Aluminiumphosphat-Produkten .....	56
Tabelle 3.27: Durchschnittliche Zusammensetzung von Rohlösung und Filtrat bei der Aluminiumphosphat-Fällung .....	57
Tabelle 3.28: Vergleich von mittleren Konzentrationen an Schwermetallen in Klärschlamm, unterschiedlichen Mineraldüngern (BANNICK et al., 2001) und dem Recycling-Produkt 1 .....	58
Tabelle 3.29: Verhältnisse von P zu Metallen in Klärschlamm, Asche und Produkt .....	58
Tabelle 3.30: Erwartete durchschnittliche Zusammensetzung der eisenhaltigen Lösung.....	59

Tabelle 4.1:	Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage.....	66
Tabelle 4.2:	Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage.....	68
Tabelle 4.3:	Versuchsphasen und Betriebseinstellungen der Schlammbehandlung.....	69
Tabelle 4.4:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1 .....	70
Tabelle 4.5:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 2 Tage Voreindickung.....	71
Tabelle 4.6:	Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 3 Tage Voreindickung.....	71
Tabelle 4.7:	Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2.....	72
Tabelle 4.8:	Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation .....	73
Tabelle 4.9:	Ablaufwerte Bio-P-Anlage Versuchstag 1 bis 239.....	74
Tabelle 4.10:	Arithmetische Mittelwerte und Mediane der PO <sub>4</sub> -P-Konzentration sowie der PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2.....	86
Tabelle 4.11:	Ergebnisse des Vergleichstests zwischen Anlage 1 und 2 .....	94
Tabelle 4.12:	Ergebnisse (Mittelwerte) des Vergleichs unterschiedlicher MgO-Fällmittel.....	95
Tabelle 4.13:	Kristallisationsversuche (Mittelwerte) mit Trinkwasser .....	96
Tabelle 4.14:	Ergebnisse (Mittelwerte) der Gegenüberstellung unterschiedlicher Feststoffkonzentrationen .....	97
Tabelle 4.15:	Zusammenstellung verschiedener Untersuchungsgegenstände.....	100
Tabelle 4.16:	Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger .....	101
Tabelle 4.17:	Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundärphosphate .....	101
Tabelle 4.18:	Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundärphosphate .....	102
Tabelle 4.19:	Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfklärV, 2003; DüMV, 2003; EU, 2000; BERGS, 2007).....	103
Tabelle 4.20:	Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern – bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger nach (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte (EU, 2000) .....	104
Tabelle 4.21:	AOX-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU- Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b) .....	106

Tabelle 4.22:	Gehalte an Moschusverbindungen in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b).....	106
Tabelle 4.23:	Gehalte an Organozinnverbindungen in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b).....	107
Tabelle 4.24:	Bisphenol A-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b).....	107
Tabelle 4.25:	PAK-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b).....	108
Tabelle 4.26:	PCB-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b) .....	108
Tabelle 4.27:	Tensid-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b) .....	109
Tabelle 4.28:	Uran-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (KRATZ, 2004) .....	109
Tabelle 4.29:	Zusammenstellung der KS:MAP-Verhältnisse sowie Angaben zur Einhaltung diskutierter Grenzwerte für verschiedene Stoffe und Stoffgruppen .....	110
Tabelle 5.1:	Zusammensetzung der entwässerten Faulschlämme .....	113
Tabelle 5.2:	Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat während einer 24-stündigen Laugung .....	115
Tabelle 5.3:	Gehalte von Phosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium in den veraschten Laugungsrückständen während einer 24-stündigen Laugung .....	116
Tabelle 5.4:	Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen .....	117
Tabelle 5.5:	Zusammensetzung der Laugungslösung für die Komplexbildungsversuche .....	120

Tabelle 5.6:	Phosphatphosphorgehalt im Filtrat nach der Komplexierung mit unterschiedlichen Komplexbildnern (Komplexbildner/ Aluminium = 2) und Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 6.....	120
Tabelle 5.7:	Zusammensetzung des Filtrats nach der Komplexierung mit Natriumcitrat-Dihydrat und der Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 6 .....	121
Tabelle 5.8:	Eisengehalte in den Filtraten nach der Komplexierung mit Natriumcitrat-Dihydrat (11,5 g/ L) und der Eisenfällung bei unterschiedlichen pH-Werten .....	122
Tabelle 5.9:	Zusammensetzung der Laugungslösung vor der Komplexierung und Eisenfällung .....	123
Tabelle 5.10:	Gehalte von Phosphatphosphor, Ammoniumstickstoff, Eisen und Aluminium in der Lösung vor und nach der pH-Wert-Anhebung für die Magnesiumphosphatfällung.....	124
Tabelle 5.11:	Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Natriumcitrat-Dihydrat auf die Magnesiumphosphatfällung.....	125
Tabelle 5.12:	Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Tri-Ethanolamin auf die Magnesiumphosphatfällung.....	128
Tabelle 5.13:	Zusammensetzung von drei Fällprodukten .....	128
Tabelle 5.14:	Stoff- und Verfahrensparameter .....	130
Tabelle 5.15:	Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung (1. Versuchsreihe) .....	133
Tabelle 5.16:	Schwermetallgehalte im Schlamm vor und nach der sauren Rücklösung (1. Versuchsreihe) .....	133
Tabelle 5.17:	Zusammensetzung des Filtrates nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung (1. Versuchsreihe) .....	134
Tabelle 5.18:	Zusammensetzung des Filtrates nach der zweiten Fest-Flüssig-Trennung (1. Versuchsreihe) .....	134
Tabelle 5.19:	Ergebnisse der Fällversuche nach der Filtration (1. Versuchsreihe).....	135
Tabelle 5.20:	Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V1.1 und V1.2 (1. Versuchsreihe) .....	135
Tabelle 5.21:	Ergebnisse der Fällversuche nach Lagerung des Filtrats (1. Versuchsreihe)...	136
Tabelle 5.22:	Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V1.3 und V1.4 (1. Versuchsreihe) .....	137
Tabelle 5.23:	Analysenergebnisse der Vorversuche mit filtrierten Schlämmen .....	137

Tabelle 5.24: Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung (2. Versuchsreihe) .....	138
Tabelle 5.25: Schwermetallgehalte im Schlamm vor und nach der sauren Rücklösung (2. Versuchsreihe) .....	138
Tabelle 5.26: Zusammensetzung des Filtrates nach der Fest-Flüssig-Trennung (2. Versuchsreihe) .....	139
Tabelle 5.27: Ergebnisse der Fällversuche nach der Filtration (2. Versuchsreihe).....	139
Tabelle 5.28: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V2.1 und V2.2 (2. Versuchsreihe) .....	140
Tabelle 5.29: Ergebnisse der Fällversuche nach Lagerung des Filtrats (2. Versuchsreihe) ...	140
Tabelle 5.30: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V7 und V8 (2. Versuchsreihe) .....	141
Tabelle 5.31: Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der Ansäuerung, nach der Zugabe des Fällmittels und des Komplexbildners und der Fest-Flüssig- Trennung (3. Versuchsreihe).....	141
Tabelle 5.32: Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Lagerungszeiträumen des Filtrates und anschließender Magnesiumphosphatfällung (3. Versuchsreihe) .....	142
Tabelle 5.33: Beschaffenheit der Fällprodukte (3. Versuchsreihe) .....	142

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung	Einheit
A	Wässrige Phase (aqueous phase)	-
AbfklärV	Klärschlammverordnung	-
Ab-VK	vorgeklärtes Abwasser	
ABWV	Abwasserverordnung	-
AFS	abfiltrierbare Stoffe	[mg/L]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid	-
AlPO <sub>4</sub>	Aluminiumphosphat	-
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen	-
Bio-P	vermehrte biologische Phosphorelimination	-
BMU	Bundesministerium für Naturschutz, Umwelt und Reaktorsicherheit	-
BPA	Bisphenol A	-
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf	[mg/L]
BV	Bettvolumen	-
c	Konzentration	-
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/L]
d	Tag	-
D	Verteilungskoeffizient	-
DN	Nenndurchmesser	-
DPU	Deutsche Projekt Union GmbH	-
DüMV	Düngemittelverordnung	-
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	-
E	Einwohner	-
EDTA	Natriumdihydrogenethylendiamintetraacetat	-
EPA	Environmental Protection Agency	-
FB	Faulbehälter	-
FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Eisenchlorid	-
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Eisenphosphat	-
FeS	Eisensulfid	
FSE	Faulschlammentwässerung	-
GC	Gaschromatographie	-

GK	Größenklasse	-
GR	Glührückstand	[g/kg]
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	-
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	-
HCl	Salzsäure	-
i-Amyl	Isoamylalkohol	-
ISA	Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen	-
ISV	Schlammvolumenindex	-
KS	Klärschlamm	-
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz	-
LAS	lineare Alkylbenzolsulfonate	-
MP	Magnesiumphosphat	-
MAP	Magnesiumammoniumphosphat	-
Me	Metall	-
MgCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O	Magnesiumchlorid	-
MgO	Magnesiumoxid	-
MS	Massenspektrometrie	-
m <sub>T</sub>	Trockenmasse	[kg]
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz	-
n. e.	nicht ermittelbar	-
Na <sub>2</sub> O	Natriumoxid	-
NaOH	Natriumhydroxid	-
Na <sub>2</sub> S	Natriumsulfid	-
NE	Nacheindicker	-
N <sub>ges</sub>	Gesamtstickstoff	[mg/L; mg/kg]
NH <sub>3</sub>	Ammoniak	[mg/L]
NH <sub>4</sub> Cl*6H <sub>2</sub> O	Ammoniumchlorid	-
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Ammoniumhydrogencarbonat	-
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff	[mg/L]
NPE	Nonylphenoethoxylate	-
NPK-Dünger	Stickstoff-, Phosphor-, Kaliumdünger	-
NRW	Nordrhein-Westfalen	-
O	Organische Phase (organic phase)	-
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	-
P <sub>ges</sub>	Gesamtphosphor	[mg/L; mg/kg]

PO <sub>4</sub> -P	Phosphatphosphor	[mg/L]
PW-VE	Prozesswasser Voreindicker	-
Q	Volumenstrom	[L/h]
Q <sub>RS</sub>	Rücklaufschlammvolumenstrom	[L/h]
Q <sub>RZ</sub>	interne Rezirkulation	[L/d]
SBR	Sequencing Batch Reactor	-
SVA	Schlammverbrennungsanlage	-
T	Temperatur	[°C]
TBP	Tributylphosphat	-
TR	Trockenrückstand	[g/kg]
TS	Trockensubstanz	[g/L]
ÜSS	Überschussschlamm	-
V <sub>Deni</sub>	Volumen der Denitrifikation	[m <sup>3</sup> ]
VE	Voreindicker	-
VK Abwasser	Vorgeklärtes Abwasser	-
V <sub>Nitri</sub>	Volumen der Nitrifikation	[m <sup>3</sup> ]
VSV	Vergleichsschlammvolumen	[mL/L]
VT	Versuchstag	-
η	Wirkungsgrad	[%]
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf	[mg/L]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.	-



## Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen vier Ansätze zur Phosphorrückgewinnung im labor- (Phase 1) und halbtchnischen Maßstab (Phase 2) untersucht. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefasst.

### **Phosphorrückgewinnung aus Fällschlammern der chemischen Phosphorelimination im Labormaßstab (Phase 1)**

Ziel der Untersuchungen war es, die Möglichkeit der Phosphorrückgewinnung aus Fällschlammern mittels Laugung und anschließender gezielter Fällung mit einem magnesiumhaltigen Fällmittel zu überprüfen. Durch eine Umfrage bei Wasserverbänden und großen Kläranlagen in NRW wurden als bevorzugte Fällmittel zur Phosphorelimination im kommunalen Abwasserreinigungsprozess Eisen-(III)-Chlorid und Eisen-(II)-Chlorid ermittelt. Neben diesen Fällmitteln werden in NRW oftmals zusätzlich aluminiumhaltige Fällmittel zur Blähschlamm bekämpfung eingesetzt. Hierbei wurden gleichwertig Natriumaluminat, Polyaluminiumchlorid und Aluminiumsulfat genannt. Als Resultat dieser Befragung wurden für die Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung drei Fällschlämme durch den Einsatz der Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid, Natriumaluminat (Natra<sup>®</sup>-7) und einer Kombination aus Aluminiumchlorid und Eisen-(III)-Chlorid (Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80) produziert.

Die Produktion dieser drei Fällschlämme wurde durch eine Nachfällung hinter einem Membranbioreaktor realisiert, da nur mit dieser Verfahrensanordnung reine Fällschlämme gewonnen werden können. Die Dosierung der Fällmittel wurde mit einem Verhältnis von wirksamer Substanz des Fällmittels zu Phosphor von 1,5 eingestellt.

Die produzierten Fällschlämme wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht. Bei der Zusammensetzung der Fällschlämme fiel auf, dass der mit Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 und der mit Natra<sup>®</sup>-7 produzierte Schlamm einen etwa gleich hohen Gehalt an Phosphor aufwies. Das Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid band die geringste Menge Phosphor in den Fällschlamm ein.

Die Verhältnisse der Metall- und Erdalkaligehalte der Fällschlämme sind analog zu den Gehalten der wirksamen Substanzen in den Fällmitteln. Im Vergleich zu Klärschlamm sind bei den produzierten Fällschlammern wesentlich geringere Schwermetallgehalte zu verzeichnen. Die Fällschlämme, die durch den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid und Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 hergestellt wurden, wiesen einen deutlich erhöhten AOX-Gehalt gegenüber Klärschlamm auf. Des Weiteren wurde bei den Fällschlammern, die mit Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 und Natra<sup>®</sup>-7 produziert wurden, höhere BPA-Gehalte als in Klärschlamm gemessen. Die Gehalte der Schadstoffgruppen NPE und PAK sind in den Fällschlammern deutlich geringer als im Klärschlamm.

Der durch den Einsatz des Fällmittels Natral<sup>®</sup>-7 produzierte Fällschlamm bestand zu über 2/3 aus sehr feinen Schlammpartikeln bzw. -flocken, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Teil beinhaltete Partikel oder Flocken, die zu einem erheblichen Teil größer als 500 µm waren. Durch den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid wurde ein Fällschlamm hergestellt, der zu ca. 60 % aus Partikeln bzw. Flocken bestand, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Schlamm bestand zu ca. 35% aus Partikeln/ Flocken mit einer Größe zwischen 500 und 100 µm und zu ca. 65 % mit einer Größe von über 500 µm. Auffallend ist, dass der durch den Einsatz des Fällmittels Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 produzierte Fällschlamm nur aus Partikeln bzw. Flocken bestand, die kleiner als 100 µm waren.

Die Ermittlung der Vergleichsschlammvolumina der produzierten Fällmittel über eine Zeit von 45 Minuten verdeutlichte, dass der Fällschlamm, der durch den Einsatz des Fällmittels Eisen-(III)-Chlorid produziert wurde, eine höhere Absetzgeschwindigkeit als die anderen beiden Fällschlämme zeigte. Aufgrund der sehr geringen Fällschlammengen, die in der installierten Nachfällungseinheit produziert werden konnten, und einer daher erforderlichen Sammlung der Fällschlämme zur Durchführung von Versuchen zur Bestimmung von Absetzverhalten und Eindickvermögen wurden Versuchsrandbedingungen geschaffen, die bei der Bestimmung von zusätzlichen Kennwerten wie z. B. dem Schlammvolumenindex zu widersprüchlichen Ergebnissen führen.

Bei der Laugung getrockneter Fällschlämme lässt sich mit Salzsäure ab einer Konzentration von 4,5 % innerhalb einer Stunde bei Umgebungstemperatur nahezu der gesamte im Fällschlamm gebundene Phosphor lösen. Anzumerken ist jedoch, dass bei dieser Säurekonzentration auch ein Großteil der im Schlamm gebundenen Metalle, Erdalkali und Schwermetalle in Lösung gehen. Hierbei steigt mit höherer Säurekonzentration auch die Ausbeute bzgl. dieser Stoffe.

Aufgrund der großen Probleme, vor allen Dingen während der Filtration der Laugungslösung, wurden die Versuche an dieser Stelle des Prozessablaufs abgebrochen. Durch die Laugung der Fällschlämme mit Säure wurden die genutzten Gefäße so stark kontaminiert, dass sie für andere Versuche unbrauchbar wurden. Bei der Filtration konnte nur mit sehr geringen Filtrationsgeschwindigkeiten gearbeitet werden, da die Laugungslösung anhaftete und zum Verkleben der Filtrationsapparatur neigte. Dadurch erwies sich die Trennung als schwierig und konnte nicht vollständig durchgeführt werden. Die Filtrationsapparatur konnte nur unvollständig gereinigt werden und war ebenfalls für andere Versuche nicht mehr brauchbar. Die Phosphorrückgewinnung aus Fällschlammern der chemischen Phosphorelimination mittels Laugung und gezielter Ausfällung ist aufgrund technischer Rahmenbedingungen nicht umsetzbar.

### Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche im Labormaßstab (Phase 1)

Die Zusammensetzung unterschiedlicher Klärschlammaschen wurde durch einen nass-chemischen Aufschluss ermittelt. Der durchschnittliche Gehalt von Phosphor betrug 74 g/ kg. Außerdem enthielten die Aschen größere Mengen an Aluminium (4 – 7 %), Eisen (13 – 14 %), Calcium (1 %) und Magnesium (1 %). Die Summe weiterer untersuchter Metalle (Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni und Hg) betrug 0,3 %, wobei Zn den größten Anteil ausmachte.

Die Untersuchungen zur Laugung wurden mit Schwefelsäure, Salzsäure, Natronlauge, Ammoniak und Wasser durchgeführt. Bei der Laugung mit Natronlauge, Ammoniak und Wasser können nur unwesentliche Mengen der P-Verbindungen gelöst werden. Damit die P-Verbindungen aus der Asche quantitativ gelöst werden, müssen Salzsäure oder Schwefelsäure höherer Konzentration verwendet werden. Insgesamt lassen sich die P-Verbindungen bei einer Temperatur von 30-40 °C nahezu vollständig in Lösung bringen. Neben P und Fe werden auch Al, Ca und weitere Metalle gelöst.

Der lösliche Anteil der Asche insgesamt betrug bei Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure 40 %, bei der Laugung mit 7 %-iger Schwefelsäure lediglich 20 %.

Zur Abtrennung von Eisen aus der Laugungslösung wurde die Solventextraktion angewandt, mit der das gelöste Eisen fast vollständig aus chloridischen Lösungen abgetrennt werden kann. Von den untersuchten Komplexbildnern Tributylphosphat (TBP), Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)amin (Alamine<sup>®</sup> 336) und Isoamylalkohol, drei handelsübliche Extraktionschemikalien die auch zur Reinigung von Nassphosphorsäure eingesetzt werden, ist Alamine<sup>®</sup> 336 die Chemikalien, die in Kerosinverdünnung am besten geeignet ist.

Zur Abtrennung von Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, Pb und Hg wurden unterschiedliche Ionenaustauscherharze untersucht. Bei den Harzen handelte es sich um stark basische Anionenaustauscher auf der Basis quarternärer Amine sowie stark und schwach saure Kationenaustauscher auf Sulfon- und Carbonsäurebasis. Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich mit stark basischen Anionenaustauscherharzen lediglich Cd vollständig aus der chloridhaltigen Laugungslösung abtrennen lässt. Für Cu, Zn und Pb ergeben sich nur unvollständige Abtrennungen. Bei der Verwendung von stark sauren Austauschharzen vom Typ Sulfonsäure (S 100 Na) werden keine der untersuchten Metalle abgetrennt, ebenso bei schwach sauren Austauschharzen (CNP 80) vom Typ Carbonsäure.

Nach der Metallabtrennung verbleibt eine saure Lösung, die neben HCl hauptsächlich aus Aluminium-, Calcium-, Magnesium- und Phosphorverbindungen besteht. Durch Anhebung des pH-Wertes der Lösung fällt ab einem pH-Wert von pH = 2 ein weißer Niederschlag aus. Bei der Verbindung handelt es sich um Aluminiumphosphat. Die Fällung ist bei einem pH-Wert von pH = 5 vollständig abgeschlossen. Der Gehalt an P<sub>ges</sub> im Recyclingprodukt beträgt zwischen 10 und 16 %.

In den Untersuchungen ist es nicht gelungen, gelöstes Aluminium aus den Aufschlusslösungen zu entfernen. Um ein Magnesium- bzw. Calciumphosphat ausfällen zu können, müssten verfahrenstechnische Lösungen erarbeitet werden, um das Aluminium vor einer pH-Wert-Anhebung abzutrennen bzw. die Aluminium-Phosphat-Verbindung erneut aufzulösen und durch Umkristallisation ein Magnesiumphosphat zu erzeugen.

Als weiteres Produkt aus der nasschemischen Behandlung fällt eine chloridische Fe(III)-Lösung an. Der Gehalt an Fe kann bis zu 35 g/L betragen. Ggf. kann die Lösung als Fällmittel im Abwasserreinigungsprozess eingesetzt werden.

Sonstige in Lösung befindliche Metalle, die bei der Fällung des Aluminiumphosphates nicht mitgefällt werden, müssen durch eine weitere pH-Wert-Änderung in eine feste Form überführt werden.

Nach den derzeitigen Erkenntnissen ist eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen durch Kombination unterschiedlicher Verfahrenstechniken technisch möglich. Die Umsetzung sollte in einer kontinuierlich betriebenen halbtechnischen Ausrüstung überprüft werden (Maßstabsvergrößerung).

### **Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung im halbtechnischen Maßstab (Phase 2)**

Zur Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung wurden Versuche im halbtechnischen Maßstab an einer kontinuierlich bzw. semi-kontinuierlich betriebenen Schlammbehandlungsanlage sowie batchweise betriebenen MAP-Kristallisationsanlagen durchgeführt.

Die Phosphatphosphorrücklösung im Voreindicker war bei einer Eindickzeit von drei Tagen und täglich zweimaliger Umwälzung des Eindickerinhaltes am höchsten. Eine Zugabe von geringen Mengen vorgeklärten Abwassers (ca. 9:1 Verhältnis Schlamm zu Abwasser) kann zur Verbesserung der Phosphatrücklösung führen. Mehr als 20 % des Phosphorgehaltes des zugeführten Überschussschlammes können so ins Überstandswasser des Voreindickers überführt werden.

Unter Berücksichtigung der Phosphatphosphorfrachten aus dem Nacheindicker stehen insgesamt 31 % des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf für eine Rückgewinnung im Prozesswasserstrom zur Verfügung. Durch die Integration der Filtrate bzw. Zenträte einer maschinellen Schlammmentwässerung kann die rückgewinnbare Phosphatfracht nochmals gesteigert werden.

Die MAP-Kristallisation lässt sich unter optimierten Bedingungen mit stabilen Rückgewinnungsgraden betreiben. Hohe Stickstoff-Phosphor-Verhältnisse > 6:1 begünstigen die Kristallisation ebenso wie hohe Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser. Der pH-Wert sollte zwischen

pH = 9 und 9,5 liegen. Als Fällmittel ist technisches MgO einzusetzen, das nicht lange offen gelagert werden kann, da ansonsten Minderungen der Reaktivität auftreten. Die Reaktionszeiten sind sehr gering und betragen maximal 30 bis 45 Minuten. Die Prozesswässer sollten möglichst feststofffrei sein, da der Kristallisationsprozess sonst gestört wird und Produktverunreinigungen auftreten können. Als verfahrenstechnische Ausgestaltung können separate Misch- und Sedimentationsbecken, SB-Reaktoren oder Beutelfiltersysteme eingesetzt werden.

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe bestehen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, das Recyclingprodukt zu Düngezwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen als auch an einschlägigen organischen Schadstoffen sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Ebenfalls die strikteren Grenzwerte der BMU-Novelle 2007 zur Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten MAP deutlich unterschritten.

## **Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm im labor- und halbtechnischen Maßstab (Phase 2)**

Die Zusammensetzung der entwässerten Faulschlämme wurde nach dem Trocknen und Veraschen der Schlämme mittels nasschemischen Aufschluss ermittelt. Der Gesamtphosphorgehalt betrug zwischen 6,4 und 6,7 g  $P_{ges}$ / kg Faulschlamm. Ferner wurden die Gehalte von Eisen (12,6 bis 20,4 g Fe/ kg Faulschlamm), von Aluminium (2,3 bis 3,6 g Al/ kg Faulschlamm), von Magnesium (0,5 bis 0,7 g Mg/ kg Faulschlamm) und von Calcium (3,2 bis 3,8 g Ca/ kg Faulschlamm) bestimmt. Der Trockenrückstand der Faulschlämme betrug zwischen 26 und 28 % und der Glühverlust etwa 11 %.

Die Laugung der entwässerten Faulschlämme wurde in einem schwefelsäurehaltigen Medium zunächst im Labor durchgeführt. Dabei wurde der pH-Wert mit Schwefelsäure auf pH = 2 eingestellt. Bei Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration zeigte sich, dass die Konzentration an Phosphatphosphor im Filtrat unter sonst gleichen Bedingungen weiter ansteigt. Neben Phosphor werden bei der Laugung mit Schwefelsäure auch Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium aus dem Faulschlamm rückgelöst. Anzumerken ist, dass sich lediglich 50 % des im Faulschlamm gebundenen Phosphors rüchlösen lässt. Für Aluminium, Eisen und Magnesium betragen die Laugungsausbeuten jeweils zwischen 50 und 60 %. Bei der Ermittlung der Laugungszeit wurde ersichtlich, dass die Konzentration an Phosphatphosphor im Filtrat nach etwa ein bis zwei Stunden nicht mehr wesentlich ansteigt. Die an die Laugung anschließende Filtration unter Vakuum (Büchnerfilter) erbrachte nur sehr mäßige Filtrationszeiten.

Um die gelösten Metalle und hier vor allem das rückgelöste Aluminium zu komplexieren, um bei einer Anhebung des pH-Werts Ausfällungen von Aluminiumphosphat zu vermeiden, wurden verschiedene Komplexbildner getestet. Hierbei wurden durch Einsatz des Komplexbildners Na-

triumcitrat-Dihydrat die besten Ergebnisse erzielt. Zur Abtrennung von Eisen aus der Laugungslösung wurde die mit dem Komplexbildner vermischte Rohlaugung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und danach mit Natronlauge auf einen pH-Wert von  $\text{pH} = 6$  eingestellt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von ausreichenden Mengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat nahezu sämtlicher Phosphatphosphor in Lösung bleibt. Bei einem Aluminiumgehalt von  $0,7 \text{ g Al/L}$  in der Rohlaugung waren dazu  $20 \text{ g Natriumcitrat-Dihydrat pro Liter Rohlaugung}$  notwendig. Bei der Bestimmung der Restgehalte an Eisen wurden bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 6$  noch größere Mengen an Eisen nachgewiesen. Um eine vollständige Elimination von Eisen aus der Lösung zu erreichen, muss der pH-Wert bis auf  $\text{pH} = 7$  angehoben werden.

Für die Magnesiumphosphatfällung wurden die Fällmittel Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ) erprobt. Es wurde festgestellt, dass zu hohe Dosierungen des Komplexbildners die Ausfällung des Magnesiumphosphats verhindern. Bei den Untersuchungen zum optimalen Dosierungsverhältnis des Komplexbildners stellte sich heraus, dass maximal  $6 \text{ bis } 10 \text{ g Natriumcitrat-Dihydrat/L}$  eingesetzt werden dürfen. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Fällprodukte zeigt sich, dass dann die reinste Magnesiumphosphatverbindung gewonnen werden konnte, wenn die Eisenfällung bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 7$  stattfand und als Fällmittel für die Magnesiumphosphatfällung Magnesiumchlorid genutzt wurde.

Nach Abschluss dieser Versuche im Labormaßstab bildeten die ermittelten Stoff- und Verfahrensparameter die Basis für die halbtechnischen Versuche zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm. Aufgrund der Handhabung und der Gefährlichkeit einzelner Chemikalien wurden bei diesen Versuchen als Fällmittel für die Eisenfällung Natriumsulfid und für die Magnesiumphosphatfällung Magnesiumoxid genutzt.

Zu diesem Verfahren muss angemerkt werden, dass ein erheblicher technischer Aufwand betrieben sowie große Mengen an Chemikalien dosiert werden müssen, um eine relativ geringe Menge an Phosphor bezogen auf den Phosphorgehalt im Ausgangsstoff rückgewinnen zu können. Dieser hohe Aufwand ist mit ebenso hohen Kosten verbunden. Aufgrund der verfahrenstechnischen Komplexität konnten die Versuche nur im Batchbetrieb durchgeführt werden. Des Weiteren war es nicht möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Aus diesen Gründen wird das untersuchte Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm als nicht großtechnisch umsetzbar bewertet.

# 1 Veranlassung

Das Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen hat mit dem Schreiben vom 15.01.2003 vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW) den Auftrag erhalten, wissenschaftlich die Phosphorrückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm zu untersuchen.

Ziel des Vorhabens war es, die im Abwasser und im Schlamm enthaltenen Phosphorverbindungen in hoch konzentrierter und wieder verwertbarer Form zurück zu gewinnen, um den Phosphorkreislauf weitgehend und auf möglichst kurzem Wege zu schließen.

In Deutschland haben sich die chemische Fällung und die vermehrte biologische Phosphorelimination als Verfahren zur Entfernung von Phosphor aus dem Abwasser etabliert. Die Verwertung des anfallenden Klärschlammes erfolgt bisher in der Landwirtschaft bzw. im Landschaftsbau, zur Entsorgung wurde der Klärschlamm deponiert bzw. spätestens ab Juni 2005 verbrannt. Im Zuge der schärferen Grenzwerte für eine stoffliche Klärschlammverwertung wird in Zukunft die Verbrennung von Klärschlamm einen Entsorgungspfad mit wachsender Bedeutung darstellen.

Ausgehend von dem Ziel, Phosphor zurück zu gewinnen, ergaben sich aus der derzeitigen Situation der Abwasser- und Schlammbehandlung drei verschiedene Ansätze für das Phosphorrecycling, die untersucht und optimiert werden sollten:

- Ansatz 1: Rückgewinnung von Phosphor aus dem Überschussschlamm der biologischen Phosphorelimination
- Ansatz 2: Rückgewinnung von Phosphor aus dem Fällschlamm der chemischen Phosphorelimination
- Ansatz 3: Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche

Das Projekt war in zwei Projektphasen gegliedert:

- Phase 1: Versuche im kleinen technischen Maßstab bzw. Labormaßstab
- Phase 2: Betreiben einer halbtechnischen Versuchsanlage auf einer Kläranlage des Wupperverbandes, basierend auf den Ergebnissen der Versuche aus Phase 1  
Entwicklung des Konzeptes und der Planungsgrundlagen für die Großtechnik durch ein Ingenieurbüro

Das Ziel der Phase 2, ein betriebsstabiles Verfahrenskonzept zur Phosphorrückgewinnung aus dem Überschussschlamm großtechnisch auf der Kläranlage Burg (Wupperverband) umzusetzen, konnte nicht erreicht werden. Die technischen Versuche haben gezeigt, dass ein stabiler Anlagenbetrieb mit reproduzierbaren Ergebnissen und vertretbaren Aufwendungen an Personaleinsatz, Anlagen- und Steuerungstechnik sowie Hilfsstoffen sich großtechnisch nicht realisieren

lässt. Eine Umsetzung anderer Verfahren auf der Kläranlage Burg konnte aufgrund des Entwicklungsstandes der Verfahren bzw. der technischen Rahmenbedingungen der Kläranlage vor Ort nicht durchgeführt werden. Gründe hierfür waren, dass auf der Kläranlage Burg zu diesem Zeitpunkt eine Betriebsweise mit ausschließlich vermehrter biologischer Phosphorelimination nicht zu realisieren und eine Arbeitsmehrbelastung durch noch nicht großtechnisch einsetzbare Technik dem Klärwerkpersonal nicht zu zumuten war.

Mit der Änderungsanzeige vom 18.10.2004 wurde in Absprache mit dem MUNLV NRW die Neuausrichtung der Forschungsarbeiten in der Phase 2 mit folgenden Untersuchungspunkten festgelegt:

1. Errichtung einer Technikumsanlage zur Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung
2. Errichtung einer Technikumsanlage zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm mittels Säureaufschluss und anschließender MAP-Fällung
3. Rückgewinnung durch Kristallisation sowie die Erstellung einer Studie über die Bildung amorpher und kristalliner Kalziumphosphate im aufgeschlossenen Schlamm

Durch den Wegfall des Baus der großtechnischen Versuchsanlage auf der KA Burg (Wupperverband) konnte der geplante Arbeitspunkt „Erstellung eines technischen Entwurfs für die Realisierung einer großtechnischen Anwendung durch das Ingenieurbüro Deutsche Projekt Union GmbH (DPU)“ aus dem bestehenden Antrag nicht durchgeführt werden. Anstelle dieses klärtechnischen Entwurfes wurde die Erstellung einer Studie, die alle untersuchten Verfahrensvarianten aus den vom MUNLV geförderten Projekten zur Phosphatrückgewinnung hinsichtlich ihres Umsetzungspotentials und insbesondere der hierfür erforderlichen Investitionen, bau-, maschinen- und elektrotechnischen Maßnahmen beinhaltet, festgelegt. Diese Studie wurde in Zusammenarbeit der Hochschulen und mit Unterstützung der DPU hinsichtlich marktrelevanter Kostenansätze erstellt.

## 2 Phosphorrückgewinnung aus Fällschlämmen der chemischen Phosphorelimination im Labormaßstab (Phase 1)

Die Zielstellung des Schwerpunktes „Phosphorrückgewinnung aus Fällschlämmen der chemischen Phosphorelimination“ im Forschungsvorhaben war die Überprüfung, unter welchen Bedingungen Teilschritte des Recyclings von Wasserwerkschlämmen auch auf die Fällschlämme aus der Abwasserreinigung übertragbar sind. Dabei sollten Fällschlämme von verschiedenen Abwasserreinigungsanlagen untersucht werden, wobei der zu untersuchende Fällschlamm aus der Nachfällung bzw. Filterrückspülung zunächst entwässert und anschließend getrocknet werden sollte. Ausgehend von der Erkenntnis, dass bereits gefällte Phosphate durch Zugabe von Säuren wieder in Lösung gehen, sollten Versuche zum Aufschluss des Fällschlammes und einer anschließenden Phosphorrückgewinnung durchgeführt werden. Ziel der Versuche war es, das Phosphat aus dieser Aufschluss suspension in einer verwertbaren Form zurückzugewinnen. Gleichzeitig sollte das ursprünglich eingesetzte Fällmittel ebenso zurückgewonnen werden, um es dann wieder im Abwasserreinigungsprozess nutzen zu können.

### 2.1 Häufig eingesetzte Fällmittel zur Phosphorelimination auf kommunalen Kläranlagen in NRW

Zur Ermittlung, welche Fällmittel zur Phosphorelimination in NRW bevorzugt werden, wurden sieben Wasserverbände und vier große Kläranlagen, die durch Städte betrieben werden, befragt. Das Ergebnis dieser Befragung war, dass auf den meisten Kläranlagen überwiegend eisenhaltige Verbindungen zur Phosphorfällung genutzt werden. Hierbei wurde an erster Stelle Eisen-(III)-Chlorid und Eisen-(II)-Chlorid genannt, gefolgt von Eisen-(II)-Sulfat und Eisen-(III)-Chloridsulfat. Zusätzlich wurden neben diesen Fällmitteln in geringen Mengen aluminiumhaltige Fällmittel genutzt. Diese dienen aber nicht nur zur Phosphorfällung sondern auch zur Bekämpfung von Blähschlamm. Als Fällmittel wurden hier gleichwertig Natriumaluminat, Polyaluminiumchlorid und Aluminiumsulfat genannt. Auf einem Großteil der in der Befragung erfassten Kläranlagen wird eine Simultanfällung betrieben. Aufgrund der hohen Anzahl von Abwasserfiltrationsanlagen in NRW ist auf diesen Anlagen in der Regel zusätzlich eine Flockungsfiltration als Nachfällung mit eisenhaltigen Fällmitteln installiert.

Aufgrund dieser Befragung wurden für die Versuche zur Phosphorrückgewinnung drei Fällschlämme ausgesucht, die durch folgende Fällmittel entstanden sind:

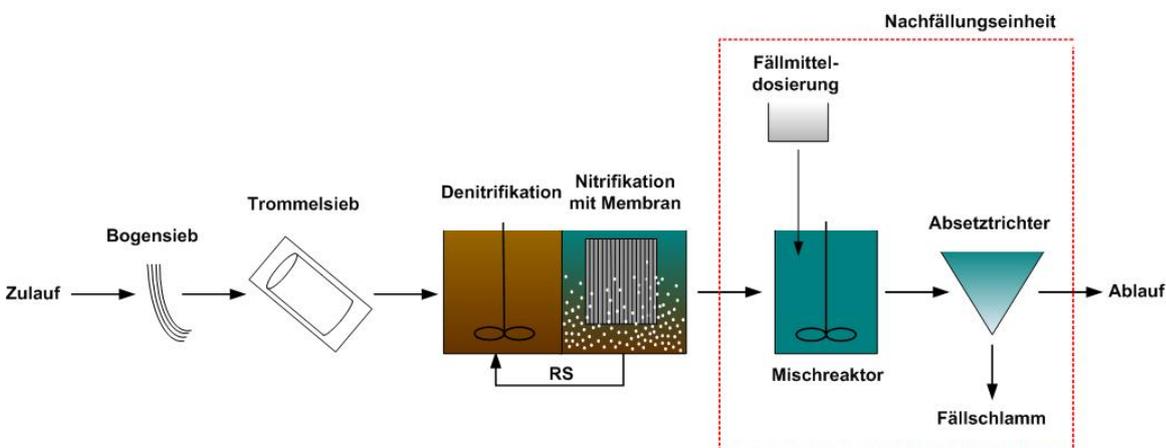
- Eisen-(III)-Chlorid
- Natriumaluminat
- Kombination aus Aluminiumchlorid und Eisen-(III)-Chlorid

## 2.2 Produktion von reinen Fällschlamm

Durch Synergieeffekte in diesem Projekt und in dem ebenfalls durch das ISA durchgeführten Forschungsvorhaben „Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers «Magnesiumammoniumphosphat – MAP» aus Abwasser und Klärschlamm“ gefördert durch das Umweltbundesamt, wurde für beide Projekte die selbe Versuchsanlage zur Produktion von reinen Fällschlamm genutzt und auch die erzeugten Fällschlamm bzgl. ihrer Zusammensetzung nur einmal untersucht. So konnte der Untersuchungsumfang in beiden Projekten erheblich ausgeweitet werden.

### 2.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Für die Versuche zur Rückgewinnung von Phosphor aus Fällschlamm wurden reine Fällschlamm benötigt, um ideale Voraussetzungen für den Rückgewinnungsprozess zu erhalten. Da diese zumeist aber nicht auf Kläranlagen gesondert gesammelt sondern bei der Simultanfällung mit dem Überschussschlamm gemischt werden und somit nicht in reiner Form zur Verfügung standen, wurden auf der Halbtechnischen Kläranlage Neuss (HtK Neuss) reine Fällschlamm mittels Nachfällung hinter einem Membranbioreaktor produziert. Um diese Phosphatnachfällung durchzuführen, wurde auf der HtK Neuss eine Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab errichtet. Das Verfahrensschema ist in Bild 2.1 dargestellt.



**Bild 2.1: Verfahrensschema der Phosphatnachfällung zur Produktion von reinen Fällschlamm**

Der Zulauf der HtK Neuss wird als Teilstrom aus dem Abwasser der Kläranlage Neuss-Süd hinter dem Sand- und Fettfang entnommen. Somit hat das Abwasser bereits einen Teil der mechanischen Vorreinigung der großtechnischen Kläranlage durchlaufen.

Zum Schutz der im Membranbioreaktor eingesetzten Membran vor Verblockungen und Verzopfungen wurden weitere mechanische Reinigungsschritte bestehend aus einem Bogensieb mit einer effektiven Maschenweite von 0,6 mm und einem Trommelsieb mit einer Maschenweite von 0,1 mm installiert. Im Anschluss an die Vorreinigung wurde das Abwasser in den Membranbioreaktor geleitet. Die Stickstoffelimination wurde nach dem Verfahren der vorgeschalteten

Denitrifikation ( $V_{\text{Deni}} = V_{\text{Nitri}} = 3 \text{ m}^3$ ) durchgeführt. Im Nitrifikationsbecken befand sich eine getauchte Membran bestehend aus 3 Membranmodulen (Typ ZeeWeed<sup>®</sup> 500, Fa. Zenon Environmental Inc.). Der Durchfluss der Anlage betrug 800 L/h und die Rezirkulation 1.000 L/h. Der TS-Gehalt im Membranbioreaktor lag bei 8 g/L.

Das Filtrat der Membranstufe mit einem Volumenstrom von  $0,55 \text{ m}^3/\text{h}$  wurde der Nachfällungseinheit, die aus einer Dosierstation für das Fällmittel, einem Mischreaktor ( $V = 0,75 \text{ m}^3$ ) und einem Absetzbecken ( $V = 0,3 \text{ m}^3$ ) bestand (Bild 2.2), zugeführt.

Da im Filtrat des Membranbioreaktors nur noch geringe Phosphatphosphor-Konzentrationen zu verzeichnen waren und die Fällmittel dementsprechend auch nur in geringen Mengen dosiert werden mussten, wurde eine spezielle Fällmitteldosierung bestehend aus einer handelsüblichen Probenahme flasche und einem in der Medizin genutzten Infusionsbesteck eingebaut (Bild 2.3).



**Bild 2.2: Mischreaktor mit Rührwerk und Absetzbecken der Nachfällungseinheit**      **Bild 2.3: Fällmitteldosierung**

Der Ablauf des Membranbioreaktors wurde dem Mischreaktor der Nachfällungseinheit zugeführt. In diesem wurde das Fällmittel dem Abwasser zudosiert und mit einem Rührwerk gleichmäßig verteilt. Die Aufenthaltszeit im Mischreaktor betrug ca. 80 min.

Das Verhältnis von wirksamer Substanz des Fällmittels zu Phosphor wurde bei jedem der getesteten Fällmittel mit 1,5 eingestellt. Hierzu wurden der Zulauf der Nachfällungseinheit (Ablauf des Membranbioreaktors) täglich beprobt und die Phosphatphosphorkonzentration ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) mittels Schnelltests (Fa. Dr. Lange) bestimmt. Nach der Zudosierung des Fällmittels und der Durchmischung wurde das Wasser dem Absetzbecken zugeführt. Die Aufenthaltszeit betrug hier ca. 30 min. Der im Trichter des Beckens abgesetzte Fällschlamm wurde periodisch abgezogen.

### 2.2.2 Eingesetzte Fällmittel

Zur Produktion der Fällschlämme wurden drei verschiedene Fällmittel genutzt, die im Folgenden detaillierter beschrieben werden.

#### Eisen-(III)-Chlorid

Das Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid der Fa. Poll GmbH ist eine rot-bräunliche, ätzende, saure Lösung mit einem pH-Wert von  $\text{pH} < 1$ . Das verwendete Fällmittel besteht zu 40 % aus Eisen-(III)-Chlorid. Der Hersteller gibt keine weiteren Angaben zu den Inhaltsstoffen an.

Laut eigener Analyse sind bei den Schwermetallen auffallend hohe Konzentrationen bezüglich Cadmium, Chrom, Nickel und Zink zu verzeichnen, die sich negativ auf die Qualität des Fällschlammes auswirken. Aufgrund der hohen Eisengehalte konnte die Konzentration von Blei nicht bestimmt werden, da bei einer ICP-OES-Analyse bei einem hohen Eisengehalt der Peak für Blei von dem für Eisen überlagert wird.

Eisen-(III)-Chlorid wird technisch erzeugt, indem bei ca.  $650^\circ\text{C}$  Chlor über Eisenschrott geleitet wird (N.N., 2006a). Durch diesen Prozess kommt es zu hohen AOX-Konzentrationen im Fällmittel. Die Konzentration für den Summenparameter AOX beträgt  $220 \text{ mg/L}$  laut Analyse. Somit ist auch im Fällschlamm mit einer erhöhten AOX-Konzentration zu rechnen.

#### Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80

Das Fällmittel Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 der Firma Poll GmbH wurde als anorganisches Flockungsmittel für die Reinigung stark verschmutzter Abwässer entwickelt. Es ist ein Mischprodukt aus Aluminiumchlorid und Eisen-(III)-chlorid. Nach Herstellerangaben sind die wirksamen Substanzen Eisen- und Aluminiumionen ( $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen) in einer Menge von jeweils ca.  $1,6 \text{ mol/kg}$  enthalten.

Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 ist eine klare bräunliche, saure und ätzende Lösung mit einem pH-Wert von  $\text{pH}=1,8$ . Laut Herstellerangaben sind die Schwermetallkonzentrationen im Fällmittel als gering zu bewerten, so dass keine erhöhten Schadstoffeinträge durch Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 in den Fällschlamm zu erwarten sind.

#### Natral<sup>®</sup>-7

Das Fällmittel Natriumaluminat ist eine hochkonzentrierte alkalisch gelöste Tonerde. In den Versuchen wurde Natral<sup>®</sup>-7 der Firma Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH genutzt. Das Produkt wird aus dem natürlichen, mineralischen Stoff Bauxit und aluminiumhaltigen Sekundärrohstoffen hergestellt.

Natral<sup>®</sup>-7 ist eine klare gelbliche bis hellbraune ätzende Lösung, die zu ca. 14 Gew.-% aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) besteht, was einem Aluminium-Anteil von ca. 7 Gew.-% Al entspricht. Natrium liegt zum einen als Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) mit ca. 20,5 Gew.-% und zum anderen als Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ ) mit ca. 26,5 Gew.-% vor. Dies ergibt einen Natrium-Anteil von ca. 15 Gew.-% Na.

Laut Herstellerangaben ist das Fällmittel nur sehr gering mit Schwermetallen belastet. Somit ist auch keine zusätzliche Schwermetallbelastung des Fällschlammes durch das Natriumaluminat zu erwarten.

### 2.2.3 Zusammensetzung und Eigenschaften der produzierten Fällschlämme

Die Untersuchung der produzierten Fällschlämme beinhaltet die Beschreibung und die Beurteilung der Nährstoffzusammensetzung, der Schwermetallgehalte sowie der Gehalte an organischen Schadstoffen. Des Weiteren wurden die Absetzeigenschaften sowie die Struktur d. h. die Partikel- und Flockengröße der Fällschlämme bestimmt.

Die Analyseergebnisse bzgl. der Nährstoffgehalte (Phosphor und Stickstoff) in den Fällschlammern sind in Abhängigkeit des Fällmittels in Tabelle 2.1 aufgelistet.

**Tabelle 2.1: Phosphor- und Stickstoffgehalte der Fällschlämme**

Nährstoffgehalt [g/kg m <sub>T</sub> ]	P <sub>ges</sub>		N <sub>ges</sub>	
	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Fällschlamm durch Einsatz von				
Eisen-(III)-Chlorid	4,63	5,78	2,57	2,81
Pollfloc®-AFS 80	38,10	38,10	3,01	2,47
Natral®-7	38,84	40,80	1,53	1,36

Bei den Phosphorgehalten weisen der mit Pollfloc®-AFS 80 und der mit Natral®-7 produzierte Fällschlamm einen etwa gleich hohen Gehalt an Phosphor von ca. 38 mg/ kg m<sub>T</sub> (Mittelwert) auf. Das Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid bindet die geringste Menge Phosphor (ca. 5 mg/ kg m<sub>T</sub> (Mittelwert)) in den Fällschlamm ein.

Des Weiteren wurden im Fällschlamm die Wirksubstanzen der eingesetzten Fällmittel d. h. die Gehalte von Eisen und Aluminium analysiert. Die Metallgehalte der Fällschlämme sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

**Tabelle 2.2: Metallgehalte (Median) der Fällschlämme**

Metallgehalte [g/kg m <sub>T</sub> ]	Fe	Al
Fällschlamm durch Einsatz von		
Eisen-(III)-Chlorid	514,11	3,76
Pollfloc®-AFS 80	82,17	130,93
Natral®-7	0,81	129,11

Die Verhältnisse der Metall- und Erdalkaligehalte der Fällschlämme sind analog zu den Gehalten der wirksamen Substanzen in den Fällmitteln.

Um einen Vergleich der Schadstoffgehalte der Fällschlämme mit denen eines Klärschlammes durchführen zu können, wurden die Ergebnisse der Untersuchung von Klärschlämmen aus Nordrhein-Westfalen genutzt, die im Band „Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme“ herausgegeben durch das MUNLV NRW und das ISA der RWTH Aachen dargestellt wurden.

Die Belastung der erzeugten Fällschlämme mit Schwermetallen ist ein wichtiges Kriterium für ihre Qualität bzw. für die Reinheit des im Rückgewinnungsprozess zu gewinnenden Phosphats. Schwermetalle sind z.T. toxische Schadstoffe, die ubiquitär vorhanden sind. Zum einen sind sie Bestandteil des natürlichen Erdhaushaltes, zum anderen werden sie zusätzlich durch anthropogene Einflüsse in die Umwelt eingetragen. Schwermetalle sind nicht abbaubar. Im kommunalen Abwasser sind Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg) und Zink (Zn) von besonderer Bedeutung. Im gelösten Zustand weisen die Metalle eine höhere Toxizität auf als im ungelösten Zustand. (MUNLV, 2004a) Die Schwermetallgehalte der Fällschlämme und von Klärschlamm werden in Tabelle 2.3 dargestellt.

**Tabelle 2.3: Schwermetallgehalte der Fällschlämme (Median) im Vergleich zu Klärschlamm (Median) (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006)**

Schwermetallgehalt [mg/kg m <sub>T</sub> ]	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Fällschlamm durch Einsatz von							
Eisen-(III)-Chlorid	0,2	82	15	0,20	11	16	166
Pollfloc®-AFS 80	0,3	13	6	0,21	8	3	208
Natral®-7	0,2	9	3	0,20	2	2	230
Klärschlamm	1,4	34	290	0,75	30	79	930

Im Vergleich zu Klärschlamm sind bei den produzierten Fällschlämmen wesentlich geringere Schwermetallgehalte zu verzeichnen. Ausnahme bildet der Chromgehalt des durch Eisen-(III)-Chlorid produzierten Fällschlammes, was auf die Zusammensetzung des Fällmittels zurückzuführen ist. Zu begründen ist dies dadurch, dass es sich bei den Fällschlämmen um Schlämme einer Nachfällung hinter einem Membranbioreaktor handelt, bei der der Hauptteil der Schwermetalle bereits in bzw. an den Belebtschlamm im Membranbioreaktor gebunden wurde und somit nicht mehr die Qualität der Fällschlämme beeinflussen kann.

Neben den Schwermetallen als anorganische Schadstoffe wurden auch folgende organische Schadstoffe bzw. Schadstoffgruppen in den Fällschlämmen analysiert:

- Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)
- Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen (NPE)
- Bisphenol A (BPA)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Unter dem Parameter AOX wird die Summe aller an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen zusammengefasst. Organische Halogenverbindungen werden in Lösungsmitteln, Ölen, Weichmachern etc. eingesetzt und gelangen auf diesem Weg ins Abwasser und in den Klärschlamm. Da sich der Parameter aus vielen Substanzen zusammensetzt, kann über die umwelt- und gesundheitsrelevanten Eigenschaften keine generelle Aussage gemacht werden. (MUNLV, 2004b)

Nonylphenoethoxylate (NPE) sind die meist verwendeten Tenside aus der Gruppe der Alkylphenoethoxylate. Nonylphenoethoxylate werden in der Leder-, Textil-, Metall-, Papier- und Papierindustrie eingesetzt. (MUNLV, 2004b) Sie zeigen einen guten Primärabbau, jedoch werden sie dabei hydrophober und lassen sich nur partiell mineralisieren. (KLOPP und ESCHKE, 2003)

BPA ist eine hormonell aktive Substanz und gehört zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien. Die Chemikalie beeinflusst negativ das Wachstum und die embryonale Entwicklung des Organismus bzw. die zur Fortpflanzung notwendigen Organfunktionen. Bisphenol A weist eine hohe Ökotoxizität auf und ist im Wesentlichen biologisch abbaubar. Es dient u. a. als Grundsubstanz für die Herstellung von Flammenschutzmitteln sowie zur Herstellung von Polycarbonaten, Epoxid- und Phenolharzen. Ins Abwasser gelangt die Substanz in ihrer ursprünglichen Form aus chemischen Prozessen oder nach der thermischen Depolymerisation aus Kunststoffen. (MUNLV, 2004a)

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)<sup>1</sup> umfassen weit über 300 Substanzen. Die Umweltbehörde der USA (EPA) hat davon 16 PAK als prioritär bewertet, da sie in der Umwelt am meisten verbreitet sind bzw. diese am meisten belasten. PAKs werden z. B. durch eine unvollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe gebildet. Durch Abschwemmungen von versiegelten Flächen oder atmosphärischer Deposition können die PAKs ins Abwasser und in den Klärschlamm eingetragen werden. Die verschiedenen Substanzen weisen unterschiedlich starke cancerogene und mutagene Eigenschaften auf. Alle PAKs besitzen eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe biologische Resistenz. (MUNLV, 2004b; N.N., 2006b; MUNLV, 2004a)

In Tabelle 2.4 sind die AOX-, NPE-, BPA- und PAK-Gehalte der Fällschlämme aufgeführt und zum Vergleich den Gehalten von Klärschlämmen gegenübergestellt.

---

<sup>1</sup> Folgende PAKs wurden in den Fällschlämmen analysiert und der Summenparameter gebildet: Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(123-cd)pyren

**Tabelle 2.4: AOX-, NPE<sup>2</sup>-, BPA und PAK-Gehalte der Fällschlämme (Median) im Vergleich zu Klärschlamm (Median) (PINNEKAMP und FRIEDRICH, 2006; KLOPP und ESCHKE, 2003)**

Gehalt an organischen Schadstoffen [mg/kg m <sub>T</sub> ]	AOX	NPE	BPA	PAK
Fällschlamm durch Einsatz von				
Eisen-(III)-Chlorid	323	0,045	0,0150	0,333
Pollfloc®-AFS 80	216	0,067	0,0315	0,369
Natral®-7	56	0,086	0,0360	0,291
Klärschlamm	190	7,040	0,0175	4,360

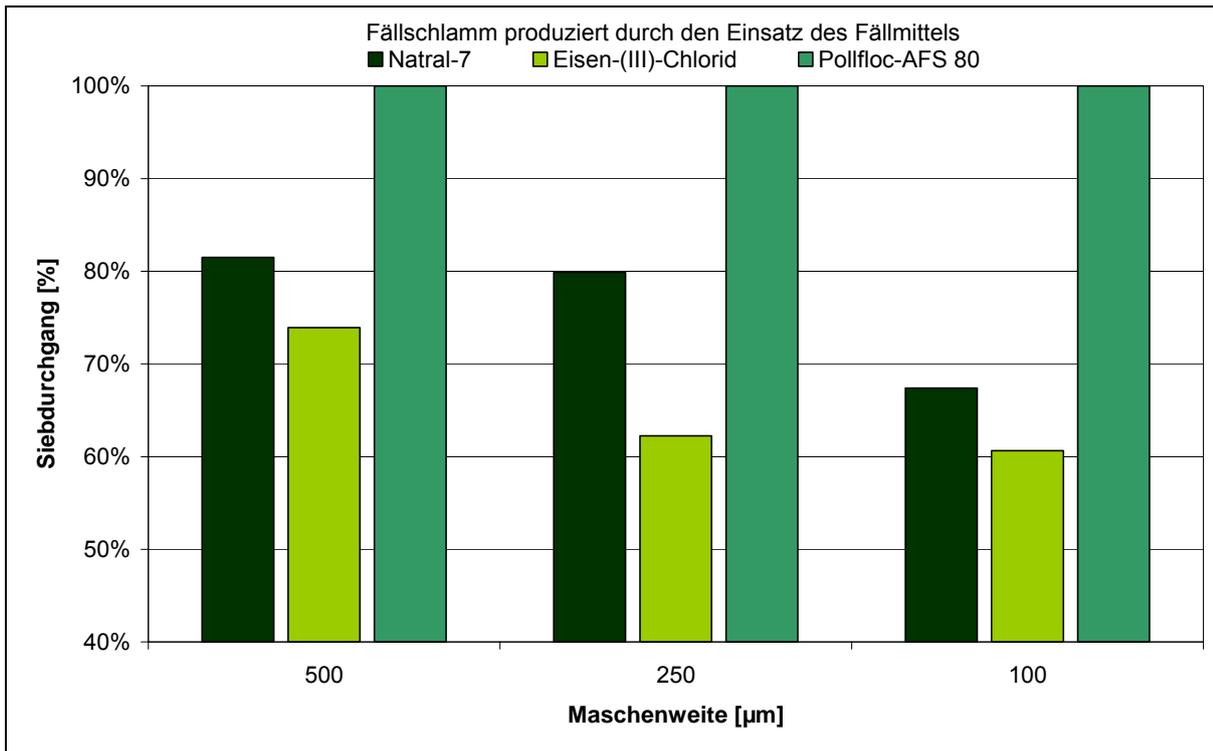
Bezüglich des Parameters AOX ist auffällig, dass die Fällschlämme, die durch den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid und Pollfloc®-AFS 80 hergestellt wurden, einen deutlich erhöhten Gehalt gegenüber Klärschlamm aufwiesen. Dies ist auf die hohen Eigenkonzentrationen der Fällmittel selbst zurückzuführen.

Des Weiteren wiesen die Fällschlämme mit Pollfloc®-AFS 80 und Natral®-7 höhere BPA-Gehalte als Klärschlamm auf. Vermutlich ist dies auch auf die Zusammensetzung der Fällmittel und hier vor allen Dingen auf die für beide Fällmittel relevante Wirksubstanz Aluminium zurückzuführen.

Die Gehalte der Schadstoffgruppen NPE und PAK sind in den Fällschlämmen deutlich geringer als im Klärschlamm, d. h. die im Abwasser bereits vorhandene Fracht wurde vom Belebtschlamm adsorbiert und durch die Fällmittel selbst wurden diese Stoffe nur in äußerst geringen Konzentrationen in den Fällschlamm eingebracht.

Um die Eigenschaften der produzierten Fällschlämme beurteilen zu können, wurde die Struktur bzw. die Partikel- und Flockengröße des Schlamms charakterisiert. Hierzu wurden drei Siebe mit den Maschenweiten 500 µm, 250 µm und 100 µm genutzt. Auf jedes Sieb wurde 500 mL des Fällschlamms aufgeschüttet und die Siebdurchgänge über eine Zeit von 45 Minuten festgehalten. Nach 45 Minuten wurde der TS-Gehalt jedes Siebdurchgangs bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 2.4 dargestellt.

<sup>2</sup> Zur Berechnung des NPE-Gehalts im Klärschlamm: Summenkonzentration von Nonylphenol (NP) und Nonylphenol-ethoxylaten (NPE) von 16 mg/ kg m<sub>T</sub> (Median), 44% der Belastung durch NPE



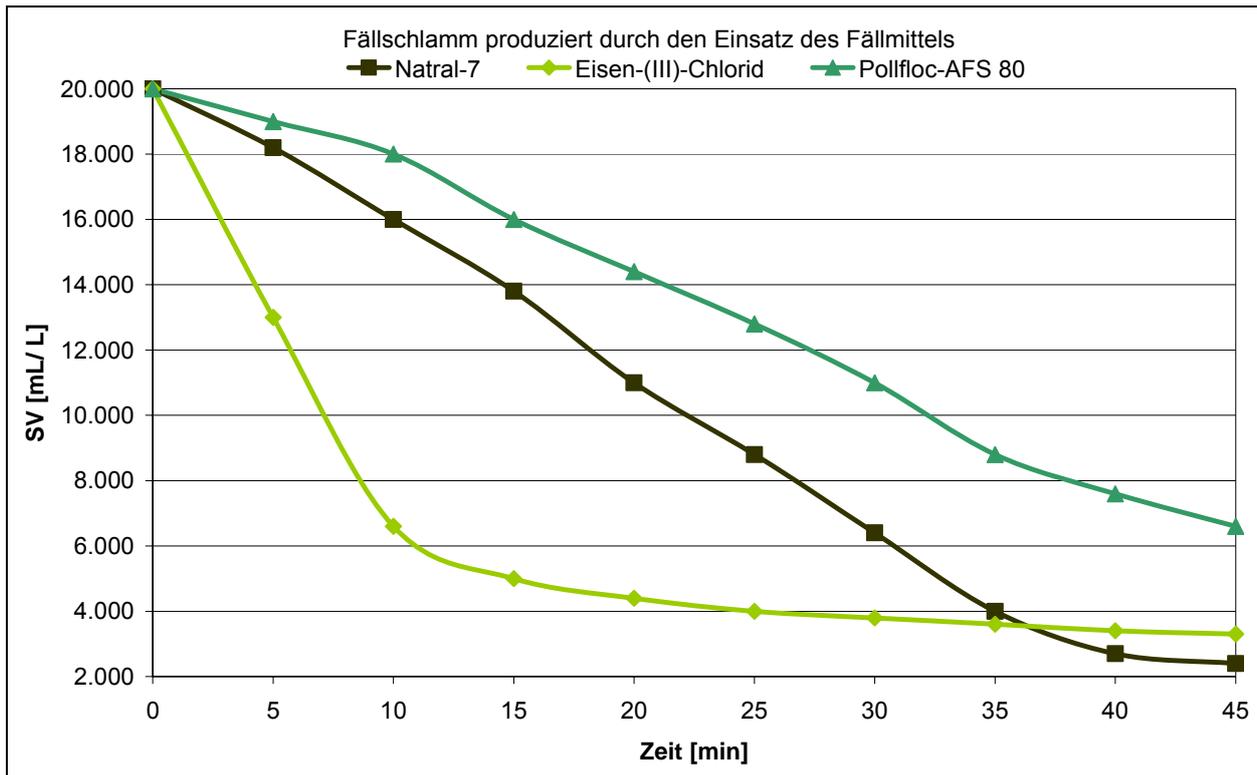
**Bild 2.4: Siebdurchgang des TS-Gehalts der produzierten Fällschlämme bei unterschiedlichen Maschenweiten**

Der durch den Einsatz des Fällmittels Natal<sup>®</sup>-7 produzierte Fällschlamm trat durch das Sieb mit der größten Maschenweite von 500 µm zu 81,51 %. Bei einer Maschenweite von 250 µm betrug der Siebdurchgang noch 79,89 % und bei einer Weite von 100 µm noch 67,41 %. Der Fällschlamm bestand dementsprechend zu über 2/3 aus sehr feinen Schlammteilchen, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Teil beinhaltete größere Partikel oder Flocken, die zu einem erheblichen Teil größer als 500 µm waren.

Mit Eisen-(III)-Chlorid wurde ein Fällschlamm hergestellt, der zu ca. 60 % aus Partikeln bzw. Flocken bestand, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Schlamm bestand zu ca. 35% aus Partikeln/ Flocken mit einer Größe zwischen 500 und 100 µm sowie zu ca. 65 % mit einer Größe von über 500 µm.

Auffallend ist, dass der durch den Einsatz des Fällmittels Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 produzierte Fällschlamm so fein war, dass er sogar zu 100 % durch das Sieb mit der Maschenweite von 100 µm trat.

Um eine Aussage über die Absetzbarkeit und die Eindickbarkeit der Fällschlämme treffen zu können, wurde das Schlammvolumen über eine Zeit von 45 Minuten ermittelt (Bild 2.5). Da im Ablauf des Membranbioreaktors nur eine sehr geringe Phosphatphosphorkonzentration vorhanden war und somit bei einer Dosierung mit einem Verhältnis von wirksamer Substanz des Fällmittels zu Phosphor von 1,5 nur sehr geringe Mengen Fällschlamm anfielen, konnten diese Versuch nur mit schon voreingedicktem Schlamm durchgeführt werden. Das Schlammvolumen wurde daher mit einer Verdünnung von 1:20 ermittelt.



**Bild 2.5: Schlammvolumen der produzierten Fällschlämme**

Beim Fällschlamm, der durch den Einsatz des Fällmittels Eisen-(III)-Chlorid produziert wurde, zeigt sich eine höhere Absetzgeschwindigkeit als bei den beiden anderen Fällschlamm. Nach ca. 15 Minuten befindet sich der Schlamm bereits in der Kompressionsphase. Beim durch den Einsatz von Natral®-7 hergestellten Fällschlamm beginnt diese Phase erst nach ca. 35 Minuten, beim Schlamm, der durch den Einsatz von Pollfloc®-AFS 80 produziert wurde, ist der Beginn der Kompressionsphase nach ca. 45 Minuten noch nicht absehbar.

Aus dem Schlammvolumen nach 30 Minuten und dem TS-Gehalt der Schlämme wurde für jeden der drei produzierten Fällschlämme der Schlammvolumenindex aus dem Quotient dieser beiden Größen errechnet (Tabelle 2.5).

**Tabelle 2.5: Schlammvolumenindizes der produzierten Fällschlämme nach 30 Minuten**

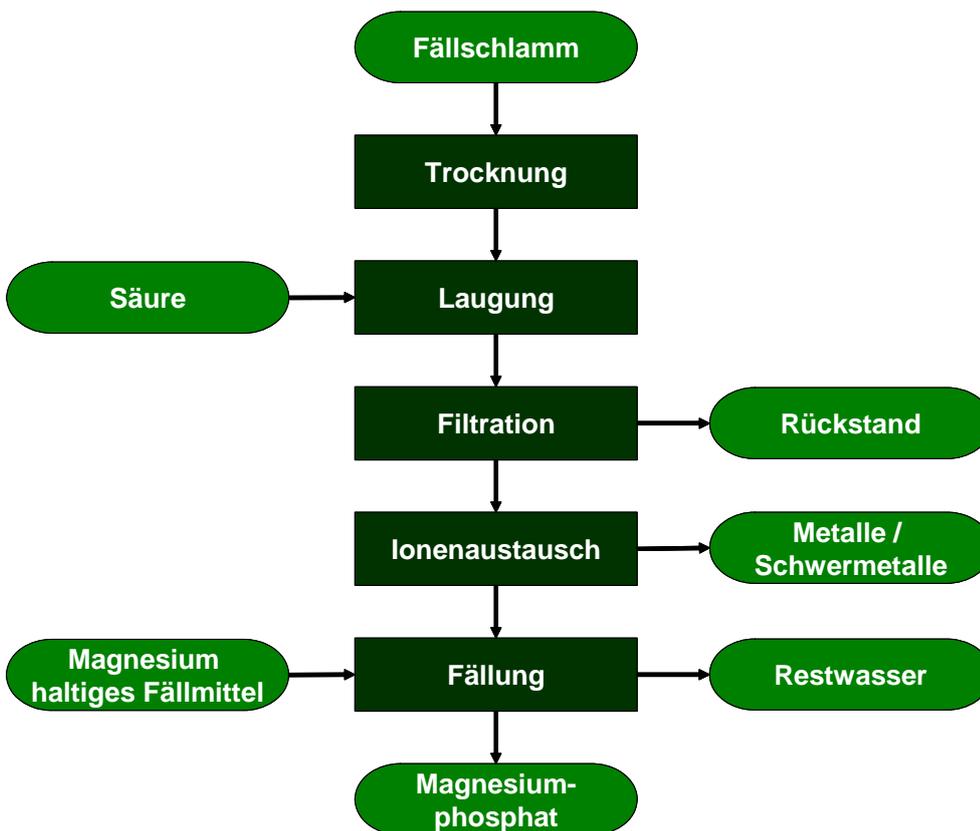
	SV (Verdünnung 1:20) [mL/ L]	TS [g/ L]	ISV [mL/ g]
Fällschlamm durch Einsatz von			
Natral®-7	6.400	73	88
Eisen-(III)-Chlorid	3.800	6	687
Pollfloc®-AFS 80	11.000	17	636

Hierbei ist zu beachten, dass die Versuche zur Bestimmung des Schlammvolumens mit zunächst eingedicktem und dann verdünntem Schlamm durchgeführt wurden. Da insbesondere der Fällschlamm, der durch den Einsatz von Natral<sup>®</sup>-7 hergestellt wurde, bei längerer Standzeit deutlich stärker einzudicken scheint (siehe Bild 2.5 SV nach 45 min) als die anderen Fällschlämme, ist zu vermuten, dass die Feststoffkonzentration in dem Fällschlamm bereits deutlich höher ist, was im Vergleich zu den anderen Fällschlämmen zu einem niedrigeren Schlammvolumenindex führt. Somit sind Aussagen über das Absetzverhalten und das Eindickvermögen der Fällschlämme nur schwer zu treffen.

### 2.3 Rückgewinnung von Phosphor aus Fällschlamm

Im Rahmen der Untersuchungen sollten aus getrockneten Fällschlämmen der chemischen Phosphorelimination Phosphatverbindungen zurückgewonnen werden, die für eine landwirtschaftliche Verwertung geeignet sind.

Für diese Rückgewinnung war das in Bild 2.6 dargestellte Konzept geplant.



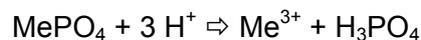
**Bild 2.6: Verfahrensschema zur Phosphorrückgewinnung aus Fällschlämmen der chemischen Phosphorelimination**

Der Fällschlamm sollte durch die Zugabe einer Säure gelaugt werden, so dass sich die im Fällschlamm gebundenen Phosphorverbindungen rüchlösen. Durch eine Filtration sollte die phosphorreiche Lauge vom festen Rückstand abgetrennt werden. Die ebenfalls durch die Säure rückgelösten Metalle und Schwermetalle sollten durch entsprechende Ionenaustauscher separiert

werden. Als letzter Verfahrensschritt war eine Fällung des Phosphors in Form von Magnesiumphosphat durch Zugabe eines Magnesium haltigen Fällmittels geplant.

### 2.3.1 Laugung des Fällschlammes und anschließende Filtration

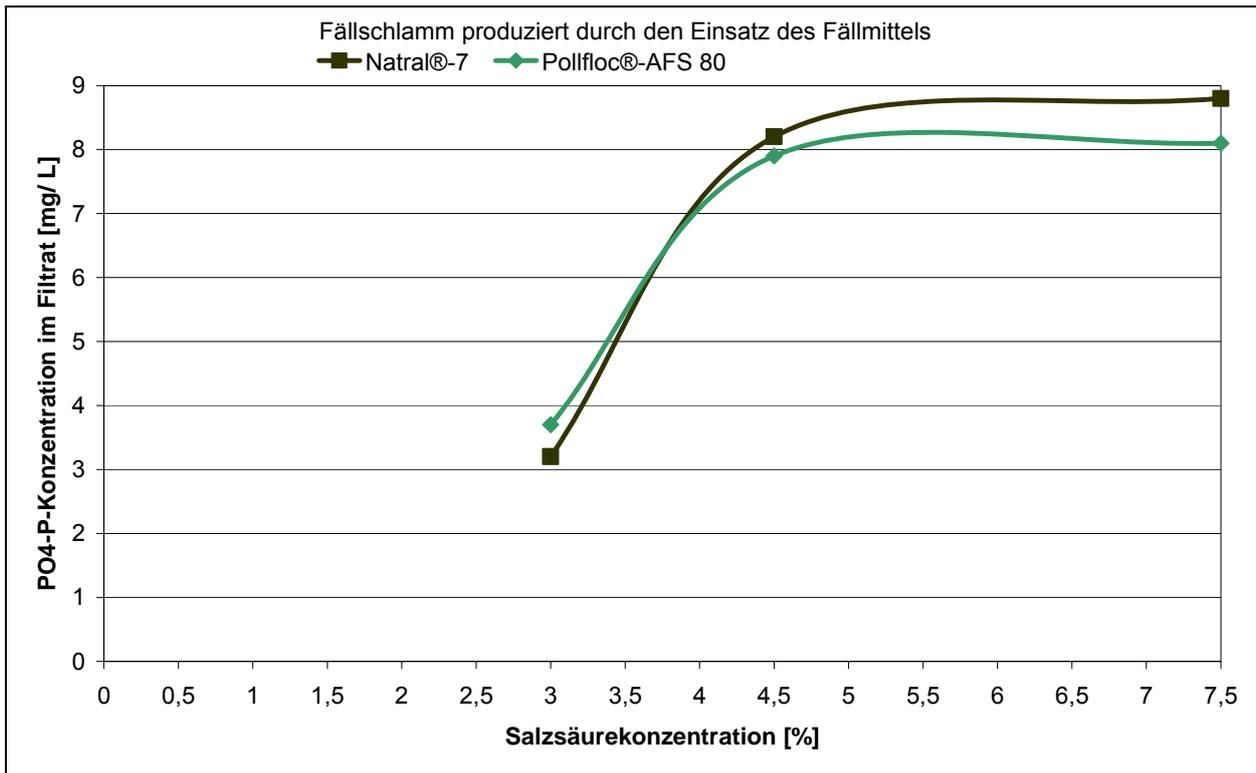
Laugung bezeichnet das Behandeln von festen Materialien mit wässrigen Lösungen. Bei den Laugungslösungen kann es sich um saure, neutrale oder alkalische Systeme handeln. Bei dem Prozess wird das zu behandelnde Material in einen unlöslichen Rückstand und eine verdünnte Rohlösung überführt. Die Rohlösung enthält den gewünschten Stoff sowie eine Reihe von Verunreinigungen. Die Reaktion von Metall(Me)-Phosphaten in saurer Lösung läuft z. B. nach folgender Reaktion ab:



In den Laugungsversuchen wurde ein Rührreaktor mit 200 g/ L Fällschlamm befüllt. Als Aufschlussmittel wurde Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen verwendet. Die Laugung wurde bei einer Temperatur von ca. 30 °C durchgeführt und nach 60 Minuten beendet. Der Laugungsrückstand wurde über ein Papierfilter von der Laugungslösung getrennt. Die Nachbehandlung des Laugungsrückstandes erfolgte mit vorgewärmtem Wasser mit einer Temperatur von 50 - 60 °C.

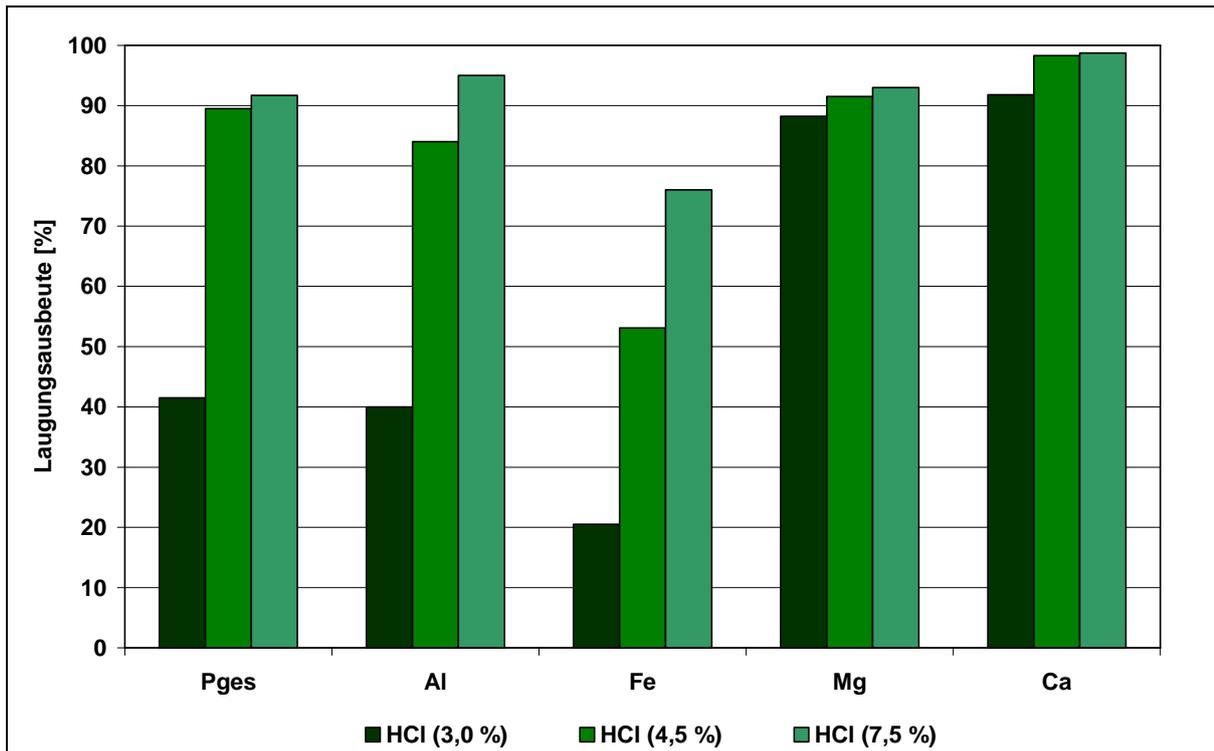
### 2.3.2 Ergebnisse und Interpretation

Für die Laugung wurden zwei Fällschlämme getestet. Zur Untersuchung, in wie weit die Konzentration der Salzsäure Einfluss auf die Rücklösung des im Fällschlamm gebundenen Phosphats hat, wurde 3, 4,5 und 7,5 % Salzsäure zugegeben. Die Laugung fand über 60 Minuten bei einer Umgebungstemperatur von 32 °C statt. Im Anschluss wurde die Lösung filtriert und das Filtrat auf seine Phosphatphosphorkonzentration untersucht (Bild 2.7).



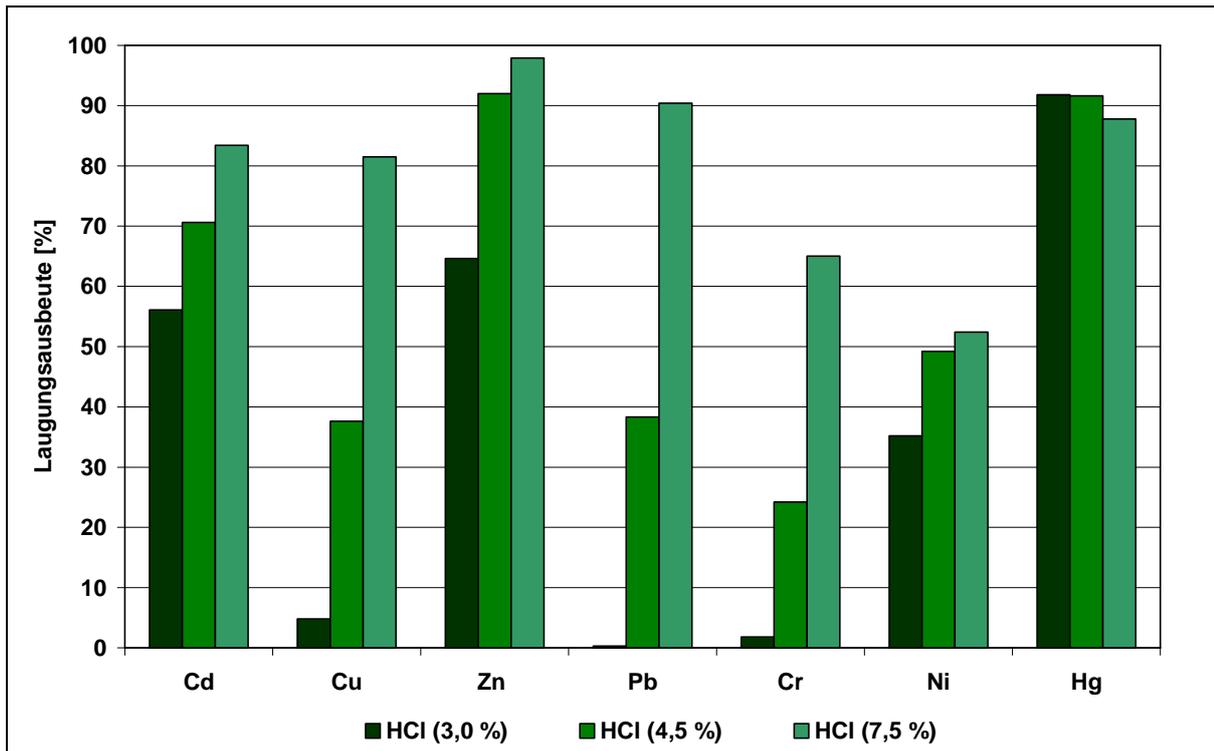
**Bild 2.7: Phosphatphosphorkonzentration im Filtrat zweier gelaugter Fällschlämme**

Die Laugung mit einer Salzsäurekonzentration von 3 % löst deutlich weniger Phosphor aus dem Schlamm als die Laugung mit höheren Konzentrationen. Beim Einsatz von Salzsäurekonzentration von 4,5 und 7,5 % zur Laugung ist jedoch nur noch ein geringfügiger Unterschied bzgl. der Rücklösung von Phosphor zu verzeichnen. Am Beispiel des Fällschlammes, der durch den Einsatz von Pollfloc®-AFS 80 produziert wurde, wird deutlich, dass eine Laugung mit einer Säurekonzentration von 4,5 % ausreicht, um ca. 90 % des im Fällschlamm gebundenen Phosphors zu lösen (Bild 2.8). Neben Phosphor werden aus dem Fällschlamm auch Metalle, Erdalkali und Schwermetalle in das Filtrat gelöst (Bild 2.8 und Bild 2.9).



**Bild 2.8:** Laugungsausbeuten bzgl. der Parameter Phosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen am Beispiel des Fällschlammes mit Pollfloc®-AFS 80

Bei allen drei getesteten Salzsäurekonzentrationen werden Magnesium und Calcium fast vollständig aus dem Fällschlamm gelöst, d. h. die Laugungsausbeute beträgt zwischen 88 und 98 %. Dies ist jedoch für den im Anschluss geplanten Fällungsprozess kein Problem, da diese beiden Stoffe in Verbindung mit Phosphor pflanzenverfügbare Verbindungen darstellen. Bei den Metallen Eisen und Aluminium ist die Laugungsausbeute abhängig von der eingesetzten Säurekonzentration. So wurden bei einer Laugung mit 3 %iger Salzsäure ca. 40 % Aluminium und ca. 20 % Eisen gelöst, bei Einsatz der 7,5 %igen Salzsäure betrug die Laugungsausbeute für Aluminium ca. 95 % und für Eisen ca. 79 %. Eisen. Die Analyse der abwasserrelevanten Schwermetalle ergab mit Ausnahme des Schwermetalls Quecksilber eine ähnliche Korrelation zwischen Säurekonzentration und Ausbeute wie bei Eisen und Aluminium (Bild 2.9). Die Laugungsausbeute bzgl. des Schwermetalls Quecksilber betrug bei allen Säurekonzentrationen ca. 90 %.



**Bild 2.9:** Laugungsausbeuten bzgl. der abwasserrelevanten Schwermetalle bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen am Beispiel des Fällschlammes mit **Pollfloc®-AFS 80**

Auffällig ist, dass die Schwermetalle Kupfer, Blei und Chrom bei Einsatz der 3 %igen Salzsäure nur äußerst geringfügig gelöst werden. Erst bei Verwendung einer höherprozentigen Säure steigen die Ausbeuten. Die Rücklösung der Schwermetalle stellt ein potentielles Problem für die Qualität des zu gewinnenden Produkts dar, da im geplanten Fällungsprozess diese in das Fällprodukt eingebunden werden.

Zusammenfassend erwies sich bei der Versuchsdurchführung sowohl die Laugung als auch die Filtration der Laugungslösung als problematisch. Nach der Zugabe der Säure zu den getrockneten Fällschlammern entstand ein starker Faulgeruch, der auch nach Reinigung aller genutzten Glas- und Porzellangefäße an diesen deutlich wahrzunehmen war. Durch diese Kontamination wurden die Gefäße für andere Versuche unbrauchbar. Bei der Filtration konnte nur mit sehr geringen Filtrationsgeschwindigkeiten gearbeitet werden. Die Laugungslösung haftete an und neigte zum Verkleben der Filtrationsapparatur. Dadurch erwies sich die Trennung als schwierig und konnte nicht vollständig durchgeführt werden. Die Filtrationsapparatur konnte nur unvollständig gereinigt werden und war für andere Versuche nicht mehr brauchbar.

## 2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Untersuchungen war es, die Möglichkeit der Phosphorrückgewinnung aus Fällschlämmen mittels Laugung und anschließender gezielter Fällung mit einem magnesiumhaltigen Fällmittel zu überprüfen. Durch eine Umfrage bei Wasserverbänden und großen Kläranlagen in NRW wurden als bevorzugte Fällmittel zur Phosphorelimination im kommunalen Abwasserreinigungsprozess Eisen-(III)-Chlorid und Eisen-(II)-Chlorid ermittelt. Neben diesen Fällmitteln werden in NRW oftmals zusätzlich aluminiumhaltige Fällmittel zur Blähschlammbekämpfung eingesetzt. Hierbei wurden gleichwertig Natriumaluminat, Polyaluminiumchlorid und Aluminiumsulfat genannt. Als Resultat dieser Befragung wurden für die Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung drei Fällschlämme durch den Einsatz der Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid, Natriumaluminat (Natal<sup>®</sup>-7) und einer Kombination aus Aluminiumchlorid und Eisen-(III)-Chlorid (Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80) produziert.

Die Produktion dieser drei Fällschlämme wurde durch eine Nachfällung hinter einem Membranbioreaktor realisiert, da nur mit dieser Verfahrensanordnung reine Fällschlämme gewonnen werden können. Die Dosierung der Fällmittel wurde mit einem Verhältnis von wirksamer Substanz des Fällmittels zu Phosphor von 1,5 eingestellt.

Die produzierten Fällschlämme wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht (Tabelle 2.1). Bei der Zusammensetzung der Fällschlämme fiel auf, dass der mit Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 und der mit Natal<sup>®</sup>-7 produzierte Schlamm einen etwa gleich hohen Gehalt an Phosphor aufwiesen. Das Fällmittel Eisen-(III)-Chlorid band die geringste Menge Phosphor in den Fällschlamm ein.

Die Verhältnisse der Metall- und Erdalkaligehalte der Fällschlämme sind analog zu den Gehalten der wirksamen Substanzen in den Fällmitteln (Tabelle 2.2). Im Vergleich zu Klärschlamm sind bei den produzierten Fällschlämmen wesentlich geringere Schwermetallgehalte zu verzeichnen (Tabelle 2.3). Die Fällschlämme, die durch den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid und Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 hergestellt wurden, wiesen einen deutlich erhöhten AOX-Gehalt gegenüber Klärschlamm auf (Tabelle 2.4). Des Weiteren wurde bei den Fällschlämmen, die mit Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 und Natal<sup>®</sup>-7 produziert wurden, höhere BPA-Gehalte als in Klärschlamm gemessen (Tabelle 2.4). Die Gehalte der Schadstoffgruppen NPE und PAK sind in den Fällschlämmen deutlich geringer als im Klärschlamm (Tabelle 2.4).

Der durch den Einsatz des Fällmittels Natal<sup>®</sup>-7 produzierte Fällschlamm bestand zu über 2/3 aus sehr feinen Schlammpartikeln bzw. -flocken, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Teil beinhaltete Partikel oder Flocken, die zu einem erheblichen Teil größer als 500 µm waren. Durch den Einsatz von Eisen-(III)-Chlorid wurde ein Fällschlamm hergestellt, der zu ca. 60 % aus Partikeln bzw. Flocken bestand, die kleiner als 100 µm waren. Der restliche Schlamm bestand zu ca. 35% aus Partikeln/ Flocken mit einer Größe zwischen 500 und 100 µm und zu ca. 65 % mit einer Größe von über 500 µm. Auffallend ist, dass der durch den Einsatz des Fällmittels

Pollfloc<sup>®</sup>-AFS 80 produzierte Fällschlamm nur aus Partikeln bzw. Flocken bestand, die kleiner als 100 µm waren. (Bild 2.4)

Die Ermittlung der Vergleichsschlammvolumina der produzierten Fällmittel über eine Zeit von 45 Minuten verdeutlichte, dass der Fällschlamm, der durch den Einsatz des Fällmittels Eisen-(III)-Chlorid produziert wurde, eine höhere Absetzgeschwindigkeit als die anderen beiden Fällschlämme zeigte (Bild 2.5). Aufgrund der sehr geringen Fällschlammengen, die in der installierten Nachfällungseinheit produziert werden konnten, und einer daher erforderlichen Sammlung der Fällschlämme zur Durchführung von Versuchen zur Bestimmung von Absetzverhalten und Eindickvermögen wurden Versuchsrandbedingungen geschaffen, die bei der Bestimmung von zusätzlichen Kennwerten wie z. B. dem Schlammvolumenindex zu widersprüchlichen Ergebnissen führen.

Bei der Laugung getrockneter Fällschlämme lässt sich mit Salzsäure ab einer Konzentration von 4,5 % innerhalb einer Stunde bei Umgebungstemperatur nahezu der gesamte im Fällschlamm gebundene Phosphor lösen (Bild 2.8). Anzumerken ist jedoch, dass bei dieser Säurekonzentration auch ein Großteil der im Schlamm gebundenen Metalle, Erdalkali und Schwermetalle in Lösung gehen. Hierbei steigt mit höherer Säurekonzentration auch die Ausbeute bzgl. dieser Stoffe. (Bild 2.9)

Aufgrund der großen Probleme, vor allen Dingen während der Filtration der Laugungslösung, wurden die Versuche an dieser Stelle des Prozessablaufs abgebrochen. Durch die Laugung der Fällschlämme mit Säure wurden die genutzten Gefäße so stark kontaminiert, dass sie für andere Versuche unbrauchbar wurden. Bei der Filtration konnte nur mit sehr geringen Filtrationsgeschwindigkeiten gearbeitet werden, da die Laugungslösung anhaftete und zum Verkleben der Filtrationsapparatur neigte. Dadurch erwies sich die Trennung als schwierig und konnte nicht vollständig durchgeführt werden. Die Filtrationsapparatur konnte nur unvollständig gereinigt werden und war ebenfalls für andere Versuche nicht mehr brauchbar. Die Phosphorrückgewinnung aus Fällschlammern der chemischen Phosphorelimination mittels Laugung und gezielter Ausfällung ist aufgrund technischer Rahmenbedingungen nicht umsetzbar.

### 3 Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche im Labormaßstab (Phase 1)

#### 3.1 Ziel und Aufgabenstellung

Das Ziel der Untersuchungen war es, die Phosphorverbindungen aus Klärschlammaschen in wieder verwertbarer Form zurück zu gewinnen. Von besonderer Bedeutung ist der dabei eine möglichst gute Pflanzenverfügbarkeit der phosphorhaltigen Verbindungen, die auf landwirtschaftlich genutzte Flächen aufgebracht werden sollen.

Folgende Verfahrenstechniken wurden durch chemische Leistungstests im Labor als Bausteine eines Konzeptes zur Phosphorrückgewinnung aus Asche untersucht:

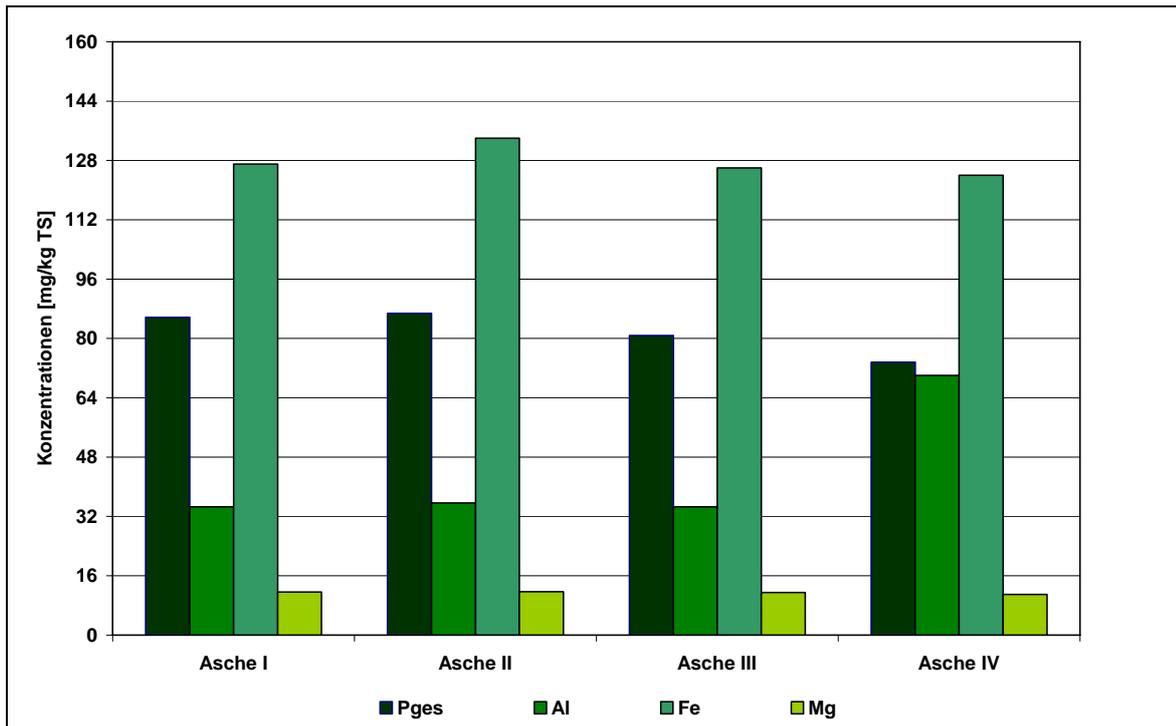
- Nasschemischer Aufschluss durch gezielte Laugung der Phosphor-Verbindungen
- Selektive Metallabtrennung durch Solventextraktion, Ionenaustausch und selektive Metallfällung
- Abtrennung eines phosphorreichen Produktes durch Fällung

Die Zusammensetzungen unterschiedlicher Klärschlammaschen, die für die Untersuchungen verwendet wurden, sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

**Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Klärschlammaschen**

Parameter	Einheit	Asche Buchenhofen			
		I	II	III	IV
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/kg TS]	85,7	86,8	80,8	73,6
<b>Al</b>	[g/kg TS]	34,6	35,6	34,6	70
<b>Fe</b>	[g/kg TS]	127	134	126	124
<b>Ca</b>	[g/kg TS]	82,7	84,2	82,1	82,5
<b>Mg</b>	[g/kg TS]	11,6	11,7	11,5	11,0
<b>Cd</b>	[mg/kg TS]	2,9	2,2	2,3	4,6
<b>Cu</b>	[mg/kg TS]	680	630	650	847
<b>Zn</b>	[mg/kg TS]	1400	1300	1300	2870
<b>Pb</b>	[mg/kg TS]	180	150	160	326
<b>Cr</b>	[mg/kg TS]	210	210	210	204
<b>Ni</b>	[mg/kg TS]	100	110	100	130
<b>Hg</b>	[mg/kg TS]	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,09

Die graphische Darstellung der Hauptinhaltsstoffe dieser Klärschlammaschen wird in Bild 3.1 wiedergegeben.



**Bild 3.1: Zusammensetzung an P<sub>ges</sub>, Al, Fe und Mg in unterschiedlichen Klärschlammaschen**

Die Aschen I, II und III wurden im Labormuffelofen unter großtechnischen Verbrennungsbedingungen erzeugt und weisen eine sehr einheitliche Zusammensetzung auf. Ausgangsstoffe waren Klärschlämme aus Abwasserreinigungsprozessen sowohl mit Eisen- als auch mit Aluminiumfällung zur Phosphorelimination. Asche IV stellt eine Stichprobe aus der Schlammverbrennungsanlage (SVA) Buchenhofen des Wupperverbandes dar. Hier sind deutlich höhere Metallgehalte zu finden, insbesondere die Aluminiumkonzentration ist etwa doppelt so hoch wie in den Aschen I, II und III.

## 3.2 Laugung von Klärschlammmaschen

### 3.2.1 Verfahrensprinzip der Laugung

Laugung bezeichnet das Behandeln von festen Materialien mit wässrigen Lösungen. Bei den Laugungslösungen kann es sich um saure, neutrale oder alkalische Systeme handeln. Bei dem Prozess wird das zu behandelnde Material in einen unlöslichen Rückstand und eine verdünnte Rohlösung überführt. Die Rohlösung enthält den gewünschten Stoff sowie eine Reihe von Verunreinigungen. Die Reaktion von Metall(Me)-Phosphaten in saurer Lösung läuft z. B. nach folgender Reaktion ab:



Wird als Laugungslösung Salzsäure (HCl) eingesetzt, werden Metallchlorokomplexe gebildet, z. B. liegt Eisen in der Lösung als Anionenkomplex gelöst als  $\text{FeCl}_4^-$  vor.

### 3.2.2 Versuchsdurchführung

In Laborversuchen wurden in einem Rührreaktor Aschemengen von 200 g/ L eingefüllt. Als Aufschlussmittel wurden insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure, zum Teil auch Ammoniakwasser und Natronlauge verschiedener Konzentrationen sowie Wasser verwendet. Die Laugungen wurden bei Temperaturen zwischen 30 °C und 90 °C durchgeführt, die Laugungszeiten betragen zwischen 20 und 150 Minuten. Der Laugungsrückstand wurde über eine Filternutsche von der Laugungslösung getrennt.

Die Nachbehandlung des Laugungsrückstandes erfolgte mit vorgewärmtem Wasser mit einer Temperatur von 50-60 °C. Insgesamt wurden für 200 g Klärschlammmasche 300-400 mL Wasser eingesetzt.

### 3.2.3 Ergebnisse und Interpretation

#### 3.2.3.1 Untersuchung von unterschiedlichen Laugungslösungen

Folgende vier Laugungsmittel wurden durch Verdünnung mit Wasser für die Untersuchungen verwendet:

- Schwefelsäure (96 %)
- Salzsäure (32 %)
- Ammoniakwasser (25 %)
- Natronlauge (32 %)

Für die Laugungsuntersuchungen wurde die Klärschlammasche IV (Tabelle 3.1) mit Wasser angemaischt und mit den Laugungslösungen vermischt. Die Konzentrationen von Phosphor, Eisen und Aluminium der Asche und der getrockneten Laugungsrückstände für die jeweils verwendeten Laugungsmittel sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

**Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Asche IV sowie von Laugungsrückständen der Asche IV (T = 90 °C, t = 1 h)**

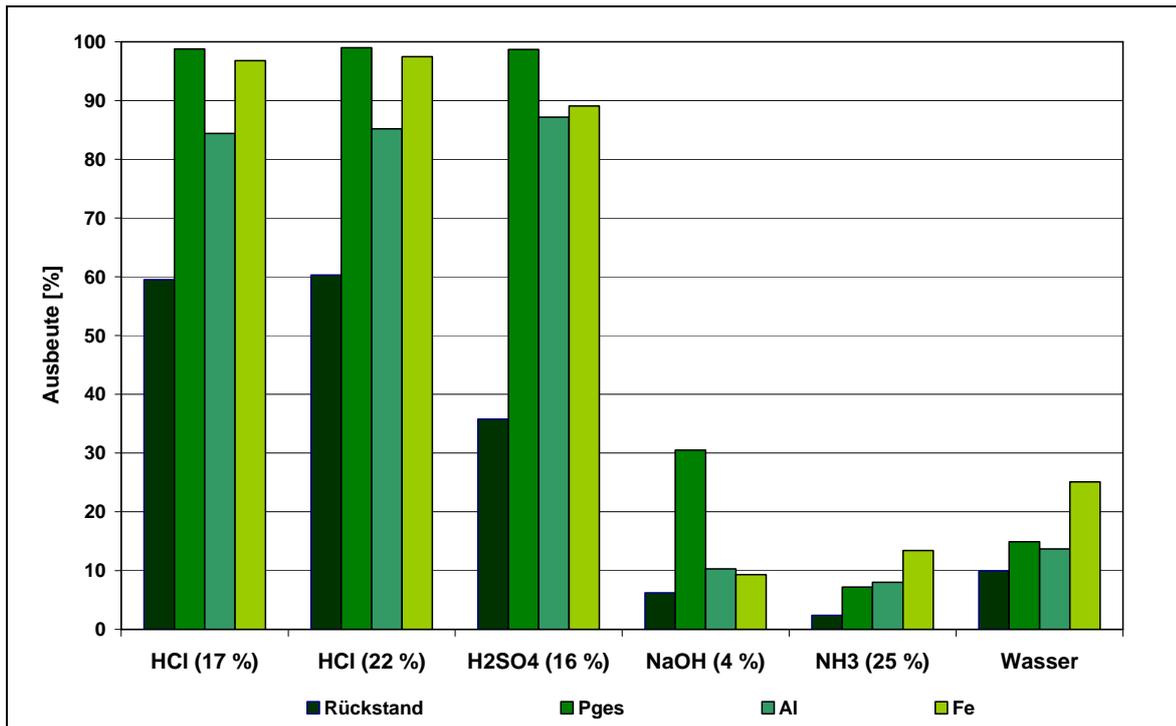
	<b>P<sub>ges</sub></b> <b>[g/kg TS]</b>	<b>Al</b> <b>[g/kg TS]</b>	<b>Fe</b> <b>[g/kg TS]</b>
<b>Asche IV</b>	73,6	70	124
<b>HCl-Lauge (17 %)</b>	2	27	10
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lauge (16 %)</b>	1	14	21
<b>NaOH-Lauge (4 %)</b>	55	67	120
<b>NH<sub>3</sub>-Lauge (25 %)</b>	70	66	110

Zur Untersuchung, ob sich die Phosphorverbindungen auch in reinem Wasser auflösen, wurde die Asche mit Wasser bei einer Temperatur von 90 °C gelaugt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 dargestellt.

**Tabelle 3.3: Zusammensetzung des Laugungsrückstands der Asche IV bei der Behandlung mit Wasser (T = 90 °C, t = 5 h)**

	<b>P<sub>ges</sub></b> <b>[g/kg TS]</b>	<b>Al</b> <b>[g/kg TS]</b>	<b>Fe</b> <b>[g/kg TS]</b>
<b>Wasser</b>	69,5	67	103

Die graphische Darstellung der prozentualen Rücklöseerfolge für die Hauptkomponenten Phosphor, Eisen und Aluminium sowie des verbliebenen Ascherückstandes wird in Bild 3.2 wiedergegeben.



**Bild 3.2: Laugungsausbeuten bei unterschiedlichen Laugungsmitteln**

Folgende Ergebnisse lassen sich festhalten:

- Bei der salzsauren Laugung wurden Konzentrationen zwischen 13 und 24 % HCl untersucht. Der Laugungsrückstand (unlöslicher Anteil) betrug zwischen 37 und 43 %.
- Bei der schwefelsauren Laugung wurden Konzentrationen zwischen 13 und 19 % untersucht. Der Laugungsrückstand betrug zwischen 60 und 63 %.
- Bei der Laugung von Klärschlammmaschen mit Salzsäure und Schwefelsäure lassen sich bei hohen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit Phosphor- und Eisenverbindungen fast vollständig in Lösung bringen.
- Die Auflösung der Phosphorverbindungen ist bei den hohen Säurekonzentrationen nahezu vollständig. Die Ausbeuten für P<sub>ges</sub> liegen bei der Laugung mit Salzsäure und mit Schwefelsäure bei 99 %.
- Bei der ammoniakalischen Laugung und Behandlung mit Wasser werden nur unwesentliche Phosphor-Mengen in Lösung gebracht. Mit verdünnter Natronlauge können etwa 30 % des gesamten Phosphors gelöst werden.
- Nach dem Aufschluss verbleibt ein sandiger Rückstand, der gut filtrierbar ist.

### 3.2.3.2 Untersuchung von unterschiedlichen Klärschlammaschen

Weitere Klärschlammaschen, die sich in der Zusammensetzung deutlich von der zuerst untersuchten Asche IV unterscheiden (Tabelle 3.1), wurden unter gleichen Bedingungen gelaugt. Aufgrund der Ergebnisse des Kapitels 3.2.3.1 wurden zum Aufschluss nur noch die Erfolg versprechenden Laugungsmittel Salzsäure und Schwefelsäure eingesetzt.

Die Zusammensetzung der Laugungsrückstände ist in Tabelle 3.4 (salzsaure Laugung) und in Tabelle 3.5 (schwefelsaure Laugung) aufgeführt.

**Tabelle 3.4: Zusammensetzung der Rückstände aus salzsaurer Laugung (17 % HCl), Aschen I, II, III und IV (T = 90 °C, t = 1,0 h)**

Parameter	Einheit	Laugungsrückstände			
		Asche I	Asche II	Asche III	Asche IV
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/kg TS]	5	4	4	2
<b>Al</b>	[g/kg TS]	27	26	14	67
<b>Fe</b>	[g/kg TS]	89	71	69	10
<b>Mg</b>	[g/kg TS]	1,5	1,2	2,7	2,7
<b>Cd</b>	[mg/kg TS]	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Cu</b>	[mg/kg TS]	247	194	197	188
<b>Zn</b>	[mg/kg TS]	690	550	620	1.100
<b>Pb</b>	[mg/kg TS]	18	18	24	24
<b>Cr</b>	[mg/kg TS]	125	113	118	130
<b>Ni</b>	[mg/kg TS]	56	45	49	50

**Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Rückstände aus schwefelsaurer Laugung (16 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Aschen I, II, III und IV (T = 90 °C, t = 1,5 h)**

Parameter	Einheit	Laugungsrückstände			
		Asche I	Asche II	Asche III	Asche IV
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/kg TS]	2	2	2	1
<b>Fe</b>	[g/kg TS]	110	120	130	21
<b>Mg</b>	[g/kg TS]	1,1	1,1	1,1	1,1
<b>Cd</b>	[g/kg TS]	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>Cu</b>	[mg/kg TS]	268	290	292	292
<b>Zn</b>	[mg/kg TS]	580	610	660	690
<b>Pb</b>	[mg/kg TS]	222	190	194	460
<b>Cr</b>	[mg/kg TS]	132	146	149	140
<b>Ni</b>	[mg/kg TS]	58	67	66	64

Die Laugung von verschiedenen Klärschlammaschen hat ergeben, dass sich bei ausreichend hohen Säurekonzentrationen die Phosphorverbindungen fast vollständig entfernen lassen. Eisen verbleibt bei diesen Einstellungen zu einem hohen Anteil im Laugungsrückstand.

### 3.2.3.3 Untersuchung von unterschiedlichen Säurekonzentrationen und Laugungszeiten

Für diese Versuche wurde die Klärschlammasche IV (Tabelle 3.1) mit Salz- und Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration behandelt. Die Temperatur bei der HCl-Laugung betrug 87 °C, bei der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Laugung 30 °C. Zur Untersuchung der Laugungskinetik wurden Proben nach unterschiedlichen Zeiten genommen, filtriert und das Filtrat auf PO<sub>4</sub>-P untersucht. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

## Untersuchungen mit Salzsäure

**Tabelle 3.6: PO<sub>4</sub>-P-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen und Reaktionszeiten, Asche IV (T = 87 °C, t<sub>max</sub> = 1,5 h)**

Laugungszeit	Säurekonzentration			
	3 %	7,5 %	10 %	14,5 %
10 min	7,7	14,3	15,0	15,0
20 min	7,8	15,2	15,7	15,0
40 min	7,2	15,6	15,4	15,3
60 min	6,9	15,9	16,1	15,2
90 min	7,3	15,8	16,0	15,7

PO<sub>4</sub>-P<sub>max</sub> = 15,3 g/ L

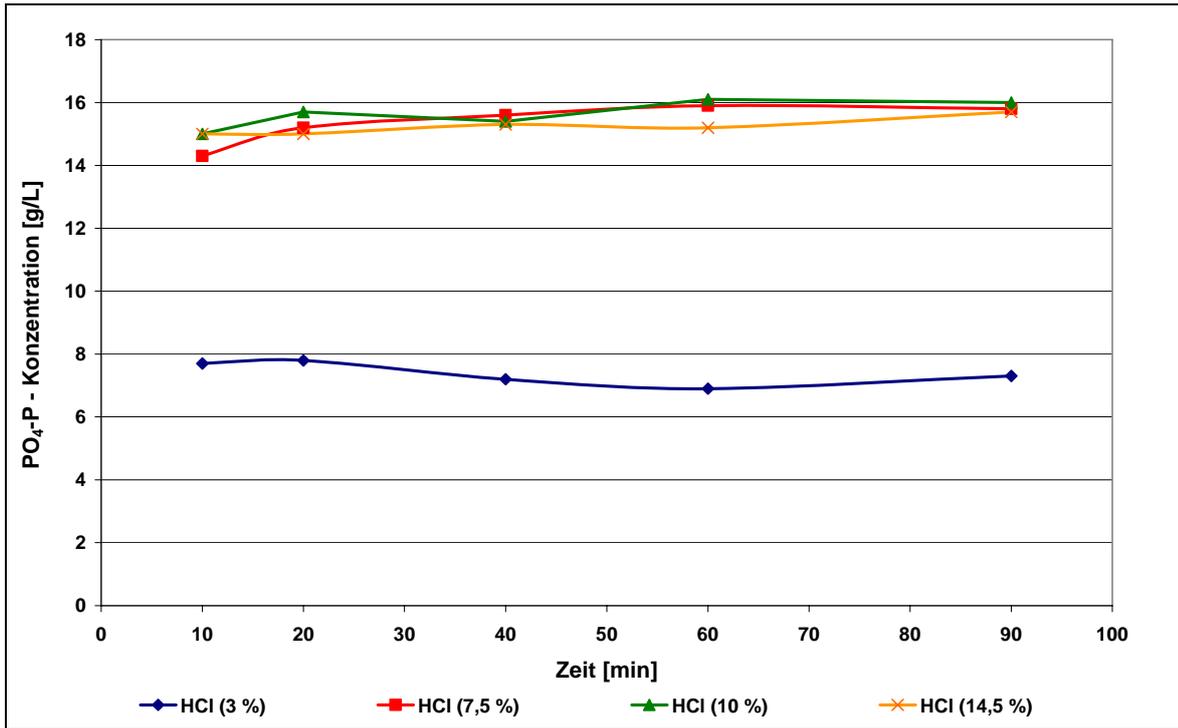
Bei der Untersuchung von mitgelaugtem Eisen, das nach einer Reaktionszeit von 1,5 h bestimmt wurde, wurden die in Tabelle 3.7 aufgeführten Konzentrationen analysiert.

**Tabelle 3.7: Fe-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 87 °C, t = 1,5 h)**

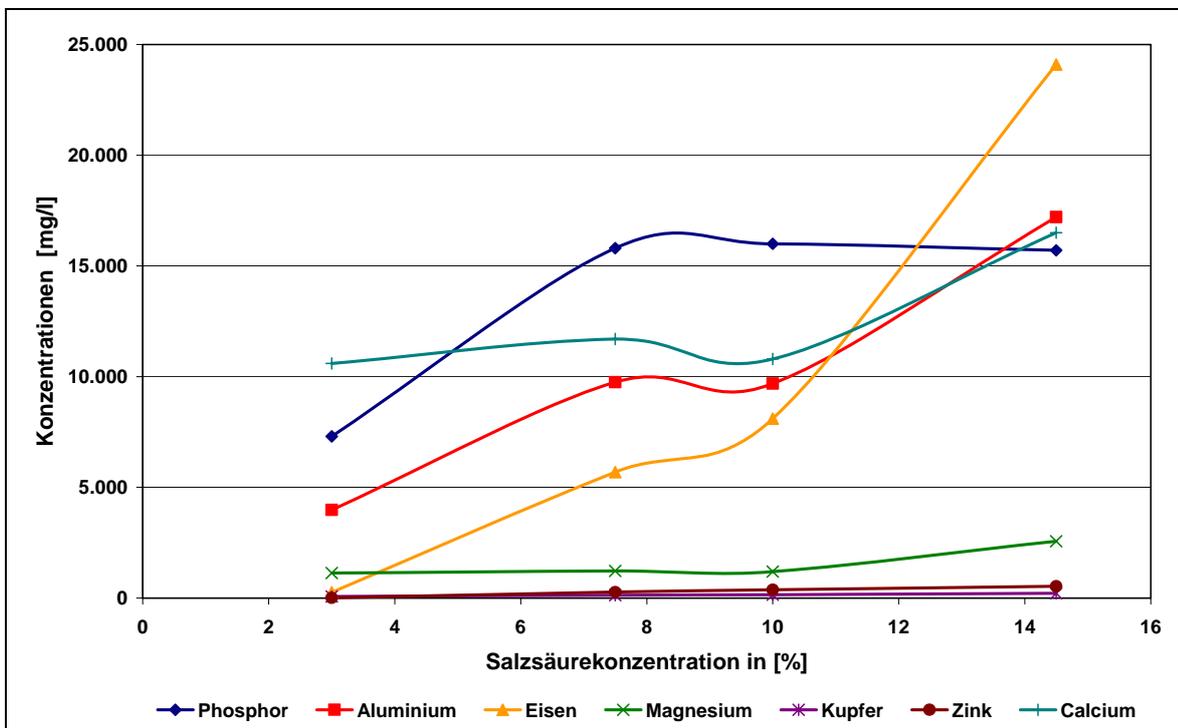
Laugungszeit	Säurekonzentration			
	3 %	7,5 %	10 %	14,5 %
90 min	0,3	5,7	8,1	24

Fe<sub>max</sub> = 25,8 g/ L

Die graphische Darstellung der Ergebnisse der Salzsäurelaugung ist in Bild 3.3 und Bild 3.4 wiedergegeben.



**Bild 3.3:** Laugung mit unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 87 °C, t<sub>max</sub> = 1,5 h)



**Bild 3.4:** Mitlaugung von Metallen bei unterschiedlichen Salzsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 87 °C, t = 1,5 h)

Folgende Ergebnisse lassen sich für die Salzsäurelaugung festhalten:

- Die Konzentration von Salzsäure muss mindestens 7 Gew.-% betragen, damit die Phosphorverbindungen in ausreichend hoher Ausbeute aufgelöst werden können. Höhere Säurekonzentrationen führen nicht zu einer weiteren Steigerung der Phosphatrücklösung.
- Die Phosphorverbindungen lösen sich innerhalb von 20 bis 40 min auf, wenn die Säurekonzentration 7 % überschreitet.
- Eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration, insbesondere größer 10 %, bewirkt auch eine deutlich größere Mitlösung von Eisen.

### Untersuchungen mit Schwefelsäure

**Tabelle 3.8: PO<sub>4</sub>-P-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen und Reaktionszeiten, Asche IV (T = 30 °C, t<sub>max</sub> = 1,0 h)**

Laugungszeit	Säurekonzentration				
	2 %	4 %	7 %	14 %	26 %
10 min	5,1	10,1	10,9	12,5	13,9
20 min	4,8	11,0	13,1	14,1	14,4
40 min	4,2	11,1	13,1	14,5	14,7
60 min	3,8	11,5	13,1	14,5	14,9

PO<sub>4</sub>-P<sub>max</sub> = 15,3 g/ L

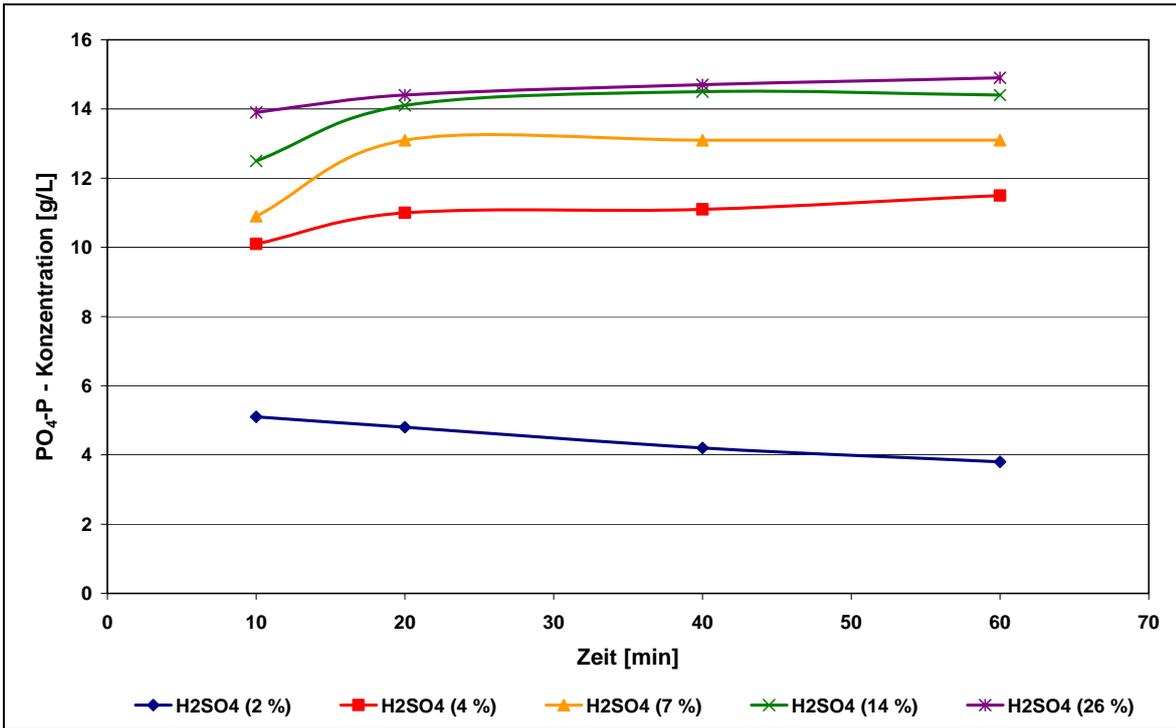
Bei der Untersuchung von mitgelaugtem Eisen, das nach einer Reaktionszeit von 1 h bestimmt wurde, wurden die in Tabelle 3.9 aufgeführten Konzentrationen analysiert.

**Tabelle 3.9: Fe-Konzentration [g/ L] in der Laugungslösung bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 30 °C, t = 1,0 h)**

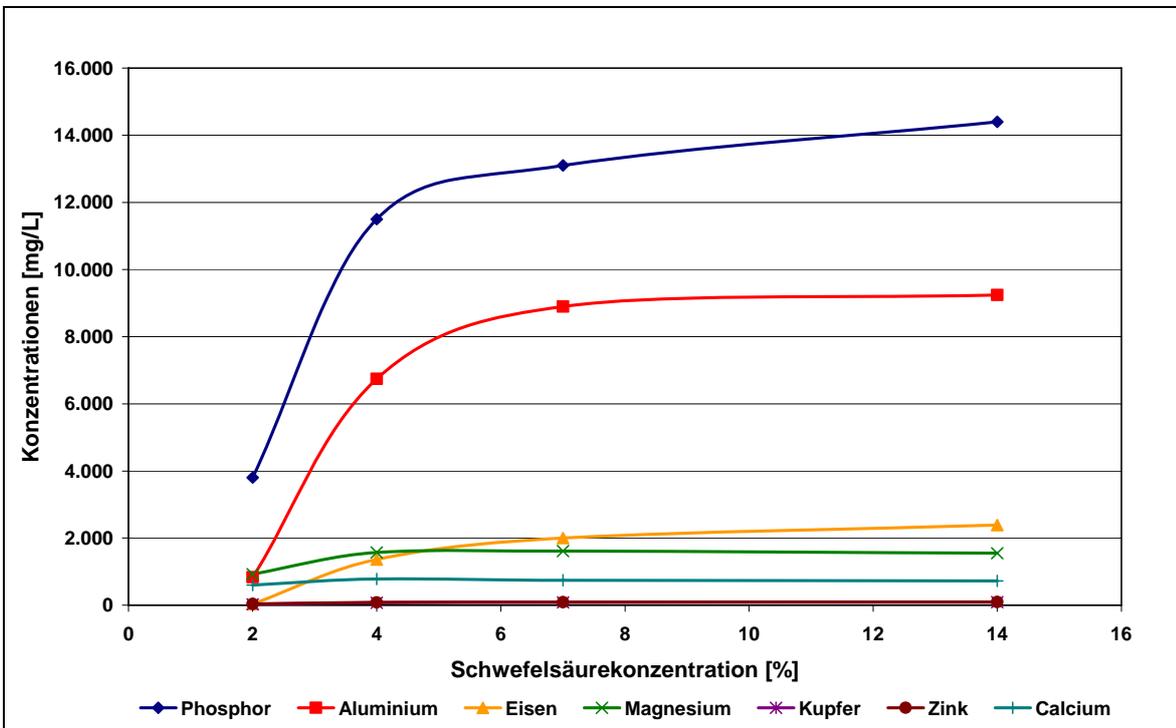
Laugungszeit	Säurekonzentration				
	2 %	4 %	7 %	14 %	26 %
60 min	0,04	1,4	2,0	2,4	13,4

Fe<sub>max</sub> = 25,8 g/ L

Die graphische Darstellung der Ergebnisse der Schwefelsäurelaugung ist in Bild 3.5 und Bild 3.6 zu finden.



**Bild 3.5:** Laugung mit unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 30°C, t<sub>max</sub> = 1 h)



**Bild 3.6:** Mitlaugung von Metallen bei unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen, Asche IV (T = 30°C, t = 1 h)

Folgende Ergebnisse lassen sich für die Laugung mit Schwefelsäure festhalten:

- Die Konzentration von Schwefelsäure muss mindestens 7 Gew.-% betragen, damit die Phosphorverbindungen in ausreichend hoher Ausbeute ausgelöst werden. Ab 14 Gew.-% Schwefelsäure ist keine weitere Steigerung in nennenswertem Umfang feststellbar.
- Die Phosphorverbindungen lösen sich innerhalb von 20 bis 40 min auf, wenn die Schwefelsäurekonzentration groß genug ist.
- Eine Erhöhung der Säurekonzentration bewirkt auch eine größere Mitlösung von Eisen und insbesondere von Aluminium.

### 3.2.3.4 Untersuchung von unterschiedlichen Laugungstemperaturen

Für die Untersuchungen des Temperatureinflusses auf das Laugungsergebnis wurde die Klärschlammasche IV (Tabelle 3.1) mit Salzsäure einer Konzentration von 7,5 % (25 mL 37 %-ige Salzsäure/ 95 mL Wasser) und mit Schwefelsäure einer Konzentration von 14 % (10 mL Schwefelsäure/ 110 mL Wasser) gelaugt. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Laugung wurden Proben nach 20 min entnommen, filtriert und das Filtrat auf PO<sub>4</sub>-P untersucht.

#### Untersuchungen mit Salzsäure (7,5 %)

Die Ergebnisse der Phosphatphosphorrücklösung mit 7,5%-iger Salzsäure bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Tabelle 3.10 dargestellt. Die Untersuchung von mitgelaugtem Eisen, das aus dem Filtrat bestimmt wurde, hat die in Tabelle 3.11 dargestellten Ergebnisse ergeben.

**Tabelle 3.10: PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min)**

	Laugungstemperatur				
	35 °C	40 °C	60 °C	75 °C	90 °C
<b>PO<sub>4</sub>-P [g/ L]</b>	12,9	14,5	14,9	15,2	15,2

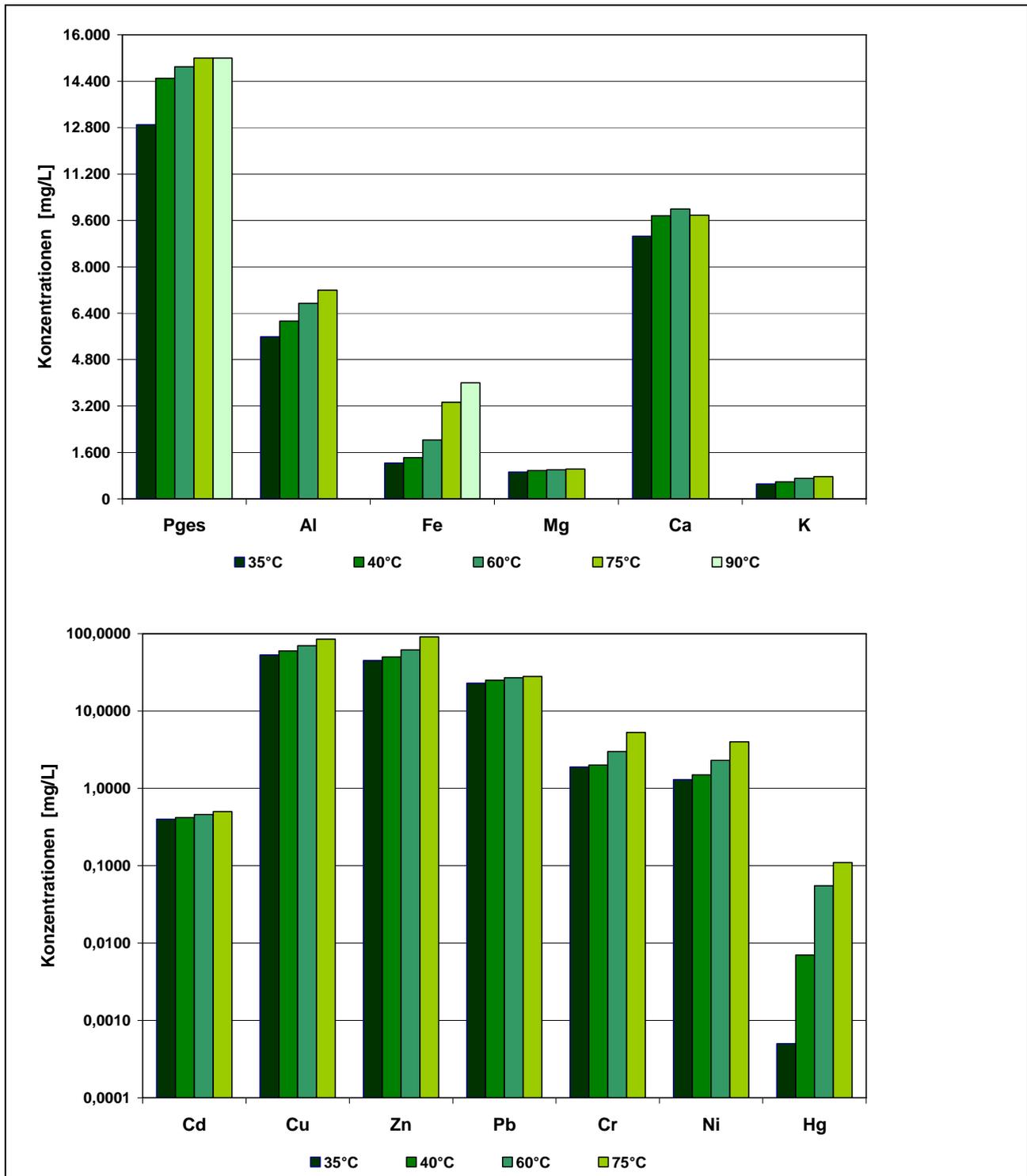
PO<sub>4</sub>-P<sub>max</sub> = 15,3 g/ L

**Tabelle 3.11: Fe-Konzentrationen bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min)**

	Laugungstemperatur				
	35 °C	40 °C	60 °C	75 °C	90 °C
<b>Fe [g/ L]</b>	1,2	1,4	2,0	3,3	4,0

Fe<sub>max</sub> = 25,8 g/ L

Die graphische Darstellung der bei unterschiedlichen Temperaturen zurückgelösten Konzentrationen von Phosphor, Eisen und weiteren Elementen ist in Bild 3.7 wiedergegeben.



**Bild 3.7:** Rücklösung bei unterschiedlichen Temperaturen salzsaurer Laugungslösungen

Folgende Gesetzmäßigkeiten lassen sich festhalten:

- Eine Temperaturerhöhung von 40 °C auf 90 °C bewirkt nur eine unwesentliche Erhöhung der Phosphorrücklösung, die bereits bei 40 °C ca. 95 % beträgt.
- Die Konzentration an mitgelöstem Eisen erhöht sich von 1,2 g/ L (35 °C) bzw. 1,4 g/ L (40 °C) deutlich auf 4 g/ L (90 °C).
- Eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigt sich auch bei der Rücklösung des Aluminiums, dessen Konzentrationen sich mit steigender Temperatur stetig erhöhen.

### Untersuchungen mit Schwefelsäure (14 %)

Die Ergebnisse der Phosphatphosphorrücklösung mit 14%-iger Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Tabelle 3.12 dargestellt. Die Untersuchung von mitgelaugtem Eisen, das aus dem Filtrat bestimmt wurde, hat die in Tabelle 3.13 dargestellten Ergebnisse ergeben.

**Tabelle 3.12: PO<sub>4</sub>-P-Konzentration bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min)**

	Laugungstemperatur				
	30 °C	48 °C	63 °C	76 °C	90 °C
<b>PO<sub>4</sub>-P [g/ L]</b>	11,7	13,4	14,5	14,8	15,0

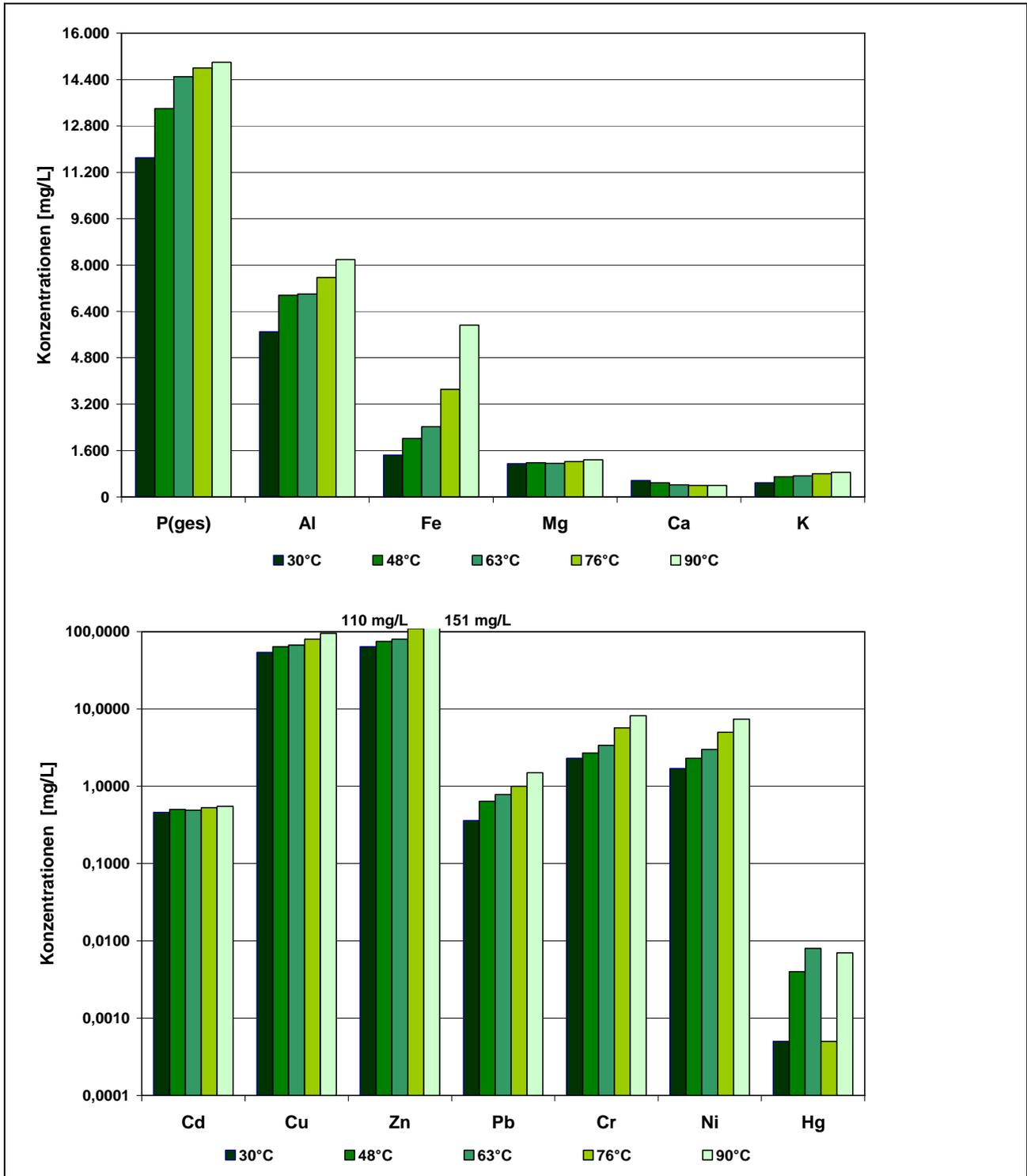
PO<sub>4</sub>-P<sub>max</sub> = 15,3 g/ L

**Tabelle 3.13: Fe-Konzentration bei unterschiedlichen Laugungstemperaturen, Asche IV (t = 20 min)**

	Laugungstemperatur				
	30 °C	48 °C	63 °C	76 °C	90 °C
<b>Fe [g/ L]</b>	1,4	2,0	2,4	3,7	5,9

Fe<sub>max</sub> = 25,8 g/ L

Die graphische Darstellung der bei unterschiedlichen Temperaturen zurückgelösten Konzentrationen von Phosphor, Eisen und weiteren Elementen ist in Bild 3.8 wiedergegeben.



**Bild 3.8:** Rücklösung bei unterschiedlichen Temperaturen schwefelsaurer Laugungs-lösungen

Folgende Gesetzmäßigkeiten lassen sich festhalten:

- Wie bei der salzsauren Laugung, bewirkt eine Temperaturerhöhung nur eine unwesentliche Erhöhung der Phosphorrücklösung, 50 °C sollten jedoch eingestellt werden.
- Die Konzentration an mitgelöstem Eisen erhöht sich von 1,4 g/ L (30 °C) bzw. 2,0 g/ L (48 °C) auf 5,9 g/ L (90 °C).
- Bei einer Temperatur von 90 °C ist die Aluminiumkonzentration ca. 40 % höher als bei einer Laugung bei 30 °C.

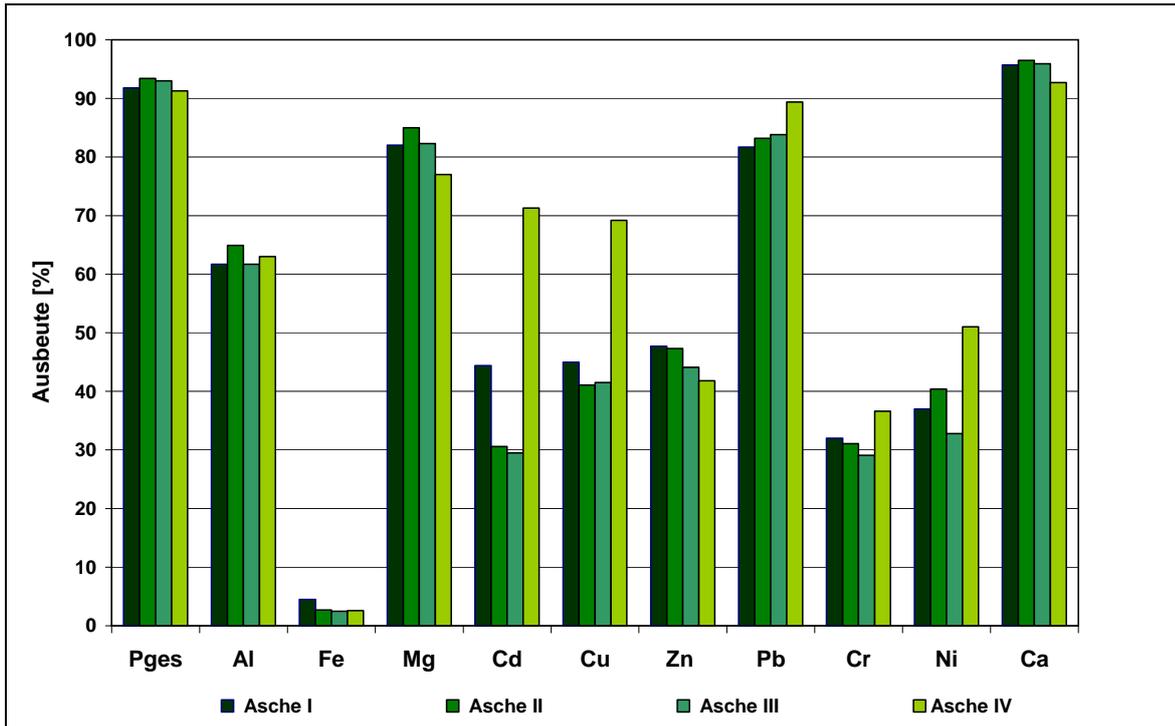
### 3.2.3.5 Untersuchung von unterschiedlichen Klärschlammaschen

Klärschlammaschen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen (Tabelle 3.1) wurden in salzsaurer Laugungslösung mit 7,5 %-iger Salzsäure für 20 Minuten behandelt. Die Temperatur betrug 33 °C. Die Zusammensetzung der getrockneten Laugungsrückstände ist in Tabelle 3.14 aufgeführt.

**Tabelle 3.14: Zusammensetzung von Laugungsrückständen bei Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure, Aschen I, II, III und IV (T = 33°C, t = 20 min)**

Parameter	Einheit	Laugungsrückstände			
		Asche I	Asche II	Asche III	Asche IV
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/kg TS]	11,7	9,6	9,4	11,6
<b>Al</b>	[g/kg TS]	22,1	21,0	21,9	47
<b>Fe</b>	[g/kg TS]	202	219	212	124
<b>Ca</b>	[g/kg TS]	6,1	4,9	5,6	10,9
<b>Mg</b>	[g/kg TS]	3,5	3,0	3,2	4,6
<b>Cd</b>	[mg/kg TS]	2,7	2,5	2,6	2,4
<b>Cu</b>	[mg/kg TS]	624	623	628	474
<b>Zn</b>	[mg/kg TS]	1.220	1.150	1.200	3.030
<b>Pb</b>	[mg/kg TS]	71	66	70	63
<b>Cr</b>	[mg/kg TS]	238	243	246	235
<b>Ni</b>	[mg/kg TS]	105	110	111	116
<b>Hg</b>	[mg/kg TS]	0,14	0,18	0,40	0,50

Die graphische Darstellung der erzielten Rücklösungen (Laugungsausbeuten) ist in Bild 3.9 zu finden.



**Bild 3.9: Laugungsausbeuten bei unterschiedlichen Klärschlammaschen, Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure (T = 33°C, t = 20 min)**

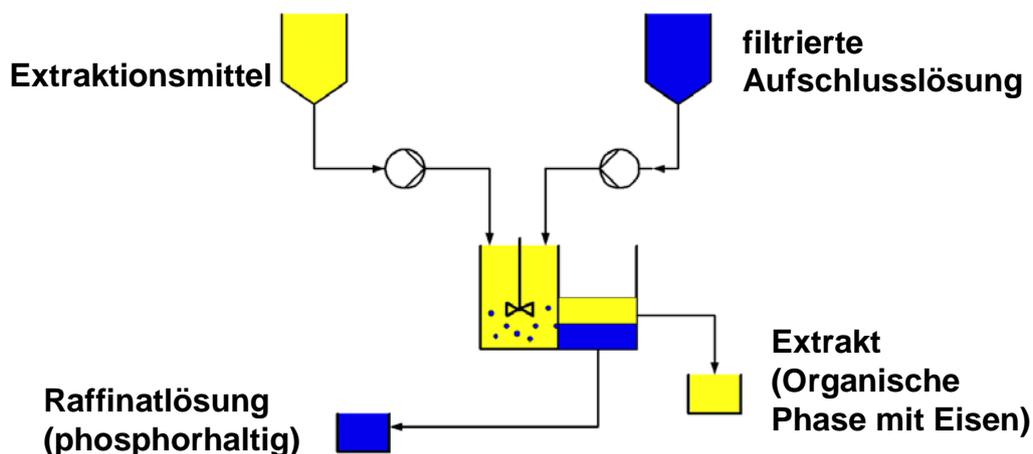
Zu erkennen sind bei allen Aschen die hohen Phosphorrücklösungen (> 90 %), allerdings werden auch zahlreiche unerwünschte Metalle und Schwermetalle zu großen Teilen aufgeschlossen (Calcium > 90 %, Blei 80 – 90 %, Magnesium ca. 80 %, Aluminium ca. 60 %). Die Rücklösung von Eisen konnte in diesem Experiment unter 5 % gehalten werden. Bei den vier Aschen tritt für die einzelnen Elemente eine jeweils nur geringe Abweichung der Rücklösung auf, mit Ausnahme der Elemente Cadmium und Kupfer, die aus Asche IV zu deutlich größeren Anteilen gelöst werden als aus Asche I, II oder III.

### 3.3 Metallabtrennung durch Solventextraktion, Ionenaustausch und Fällung

#### 3.3.1 Beschreibung der Verfahrensprinzipien

##### 3.3.1.1 Solventextraktion

Die Solventextraktion ist ein effizientes Stofftrennverfahren, bei dem sich Metallionen und Metallkomplexe aus wässrigen Lösungen abtrennen lassen. Das grundlegende Prinzip beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit eines oder mehrerer Metalle in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten mit Dichteunterschied. Es werden organische Komplexbildner eingesetzt, die die Metalle in der organischen Phase anreichern. Durch eine Reextraktion lassen sich sortenreine Lösungen erzeugen. Der Stoffaustausch erfolgt innerhalb kurzer Zeit. In Bild 3.10 ist das Prinzip der Solventextraktion schematisch dargestellt.



**Bild 3.10:** Schematische Darstellung der Solventextraktion

#### Anwendungsbeispiele

- Reinigung von Nassphosphorsäure aus schwefel- und salzsauren Aufschlüssen von Rohphosphaten mit Tributylphosphat oder Isoamylalkohol
- Metallsalzextraktionen, z. B. Trennung, Reinigung und Konzentrierung von Metalllösungen (Kupfer/ Eisen mit Hydroxi- oder Ketoximen (LIX), Eisenabtrennung aus salzsauren Aufschlüssen nichtbauxithaltiger Aluminiumrohstoffe mit Tributylphosphat, Cobalt/ Nickel-Trennungen)

### 3.3.1.2 Ionenaustausch

Beim Ionenaustausch werden die sich in wässriger Lösung bildenden Ionen von einem Ionenaustauscherharz aufgenommen. Dabei werden äquivalente Mengen anderer Ionen in die Lösung abgegeben. Der Austausch findet nur zwischen Ionen gleicher Ladung statt. Der Austausch vollzieht sich beim Überleiten der wässrigen Lösung über das Austauscherharz innerhalb kurzer Zeit.

#### **Anwendungsgebiete**

- Wasseraufbereitung (Enthärtung, Vollentsalzung)
- Abwasserreinigung (Spülwasser, selektive Schwermetallentfernung, Galvaniken)
- Grundwasserreinigung
- Aufbereitung von Lösungen (Entsalzung von Zuckersäften, Trennung von Glucose und Fruktose, Zuckerindustrie)

### 3.3.1.3 Fällung

Bei der Fällung werden gelöste Stoffe aus wässrigen Lösungen durch Zugabe geeigneter Substanzen ganz oder teilweise in einen unlöslichen Zustand überführt. Die entstehenden Fällungsprodukte können in Form von Kristallen, Flocken oder Tröpfchen durch physikalische Verfahren (Flockung, Sedimentation, Filtration) abgeschieden werden.

#### **Anwendungsgebiete**

- Metallfällung in der Abwasserreinigung (Hydroxid- oder Sulfidfällung)
- Herstellung schwerlöslicher anorganischer Metallsalze (Ti,- Sb,- Zn,- Cd oder Fe-Pigmente)
- Metallurgische Fällungsreaktionen (Zementation bei der Zinksulfatreinigung)

### 3.3.2 Untersuchungen zur Metallabtrennung

Für die Untersuchungen zur Metallabtrennung aus der Aufschlusslösung wurde Klärschlamm- asche mit einer salzsauren Laugungslösung behandelt. Die abgetrennte Rohlösung hatte die in Tabelle 3.15 dargestellte Zusammensetzung.

**Tabelle 3.15: Zusammensetzung der salzsauren Laugungslösung**

Einheit	P <sub>ges</sub>	Fe	Cd	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni
[mg/ L]	18.000	23.000	1,2	170	630	65	36	22

#### 3.3.2.1 Eisenabtrennung durch Solventextraktion

Die Abtrennung von Eisen aus chloridischen Lösungen kann mit solvatisierenden oder basischen Komplexbildnern vorgenommen werden. Zur Verbesserung der hydrodynamischen Eigenschaften müssen diese Komplexbildner in hochsiedenden Erdölfractionen (Kerosin) gelöst werden. Folgende Extraktionschemikalien wurden für die Abtrennung von Eisen aus salzsauren Laugungslösungen untersucht:

- Tributylphosphat (TBP)
- Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)amin (Alamine<sup>®</sup> 336)
- Isoamylalkohol (i-Amyl)

Diese drei Extraktionschemikalien extrahieren Eisen(III)-Komplexe in Form von FeCl<sub>3</sub> bzw. FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

##### 3.3.2.1.1 Versuchsdurchführung

Zur Metallabtrennung durch Solventextraktion wurde die eisenhaltige Laugungslösung aus der HCl-Laugung untersucht (Tabelle 3.15). Für die Extraktionsversuche wurden TBP und Alamine<sup>®</sup> 336 in einer 80 bzw. 25 Vol.-%-igen Kerosinverdünnungslösung verwendet, Isoamylalkohol wurde unverdünnt eingesetzt. Dabei wurden Extraktionsmittel (O) und wässrige Aufschlusslösung (A) 15 Minuten bei einem Volumenverhältnis O/A = 1/1 gemischt. Nach der Phasentrennung wurde die phosphorhaltige wässrige Phase (Raffinatlösung) analysiert.

### 3.3.2.1.2 Ergebnisse und Interpretation

Die Zusammensetzung der Abläufe aus der Extraktion, d. h. der Raffinatlösung ist in Tabelle 3.16 zusammengestellt. Dabei ist anzumerken, dass sich bei Installation einer mehrstufigen Extraktionsausrüstung die Eisenkonzentrationen insbesondere bei Verwendung von Alamine® 336 deutlich gegenüber der hier installierten eintufigen Ausrüstung senken lassen.

**Tabelle 3.16: Zusammensetzung der Raffinatlösung nach der einmaligen Eisen-Extraktion mit TBP, Alamine® 336 und Isoamylalkohol**

Parameter	P <sub>ges</sub> [mg/L]	Fe [mg/L]	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Zn [mg/L]	Pb [mg/L]	Cr [mg/L]	Ni [mg/L]
Rohlösung	18.000	23.000	1,2	170	630	65	36	22
TBP	16.000	710	1,1	60	280	63	37	25
Alamine® 336	19.000	6.200	0,2	150	120	66	37	24
i-Amyl	14.000	2.100	0,2	170	350	71	39	29

Für die Solventextraktion lassen sich folgende Ergebnisse festhalten:

#### Extraktion von Eisen mit TBP (80 % TBP, 20 % Kerosin) aus chloridischer Lösung

- Fe(III)-Komplexe lassen sich aus der chloridischen Lösung mit TBP extrahieren. Neben Fe werden Zn, Cu und HCl mitextrahiert.
- Beim Mischen von gleichen Phasen-Volumina ( $O/A = 1/1$ ) werden bei einmaliger Extraktion über 90 % des Eisens in das Extraktionsmittel extrahiert. Das entspricht einem Verteilungskoeffizienten<sup>3</sup>  $D = 32$ .
- Phosphor-Verbindungen werden kaum mitextrahiert.
- Cd, Pb, Cr und Ni werden praktisch nicht extrahiert und verbleiben im Raffinat.
- Größere Extraktionsausbeuten werden durch eine mehrstufige Extraktion erreicht.
- Die Reextraktion von Fe(III) aus der organischen Phase kann mit Wasser erfolgen.
- Die Extraktionsflüssigkeit TBP/ Kerosin neigte zur Bildung von stabilen Zwischenphasen, die sich nur sehr langsam auflöst.

<sup>3</sup> Verteilungskoeffizient  $D = c_O/c_A$  bzw.  $D = (C_{\text{Rohlösung}} - C_A)/C_A$

### **Extraktion von Eisen mit Alamine® 336 (25 % Alamine®, 75 % Kerosin) aus chloridischer Lösung**

- Fe(III)-Komplexe lassen sich aus der chloridischen Lösung mit Alamine® 336 extrahieren. Neben Fe werden auch Cd und Zn mitextrahiert.
- Beim Mischen von gleichen Volumina (O/A = 1/1) werden bei einmaliger Extraktion bis zu 73 % des Eisens in das Extraktionsmittel extrahiert. Das entspricht einem Verteilungskoeffizienten  $D = 2,7$ .
- Phosphor-Verbindungen werden nicht mitextrahiert.
- Cu, Pb, Cr und Ni werden nicht extrahiert.
- Eisenchlorid kann mit Wasser oder verdünnter Salzsäure aus dem Extraktionsmittel (organische Phase) reextrahiert werden.
- Aufgrund der hohen Viskosität lässt sich das Extraktionsmittel lediglich in einer Konzentration bis zu 25 Vol.-% einsetzen.
- Die Trennung zwischen wässriger und organischer Phase erfolgte einwandfrei, so dass in einer großtechnischen Umsetzung herkömmliche Mixer-Settler-Apparaturen eingesetzt werden können.

### **Extraktion von Eisen mit Isoamylalkohol (100 %) aus chloridischer Lösung**

- Fe(III)-Komplexe lassen sich aus der chloridischen Lösung auch mit unverdünntem Isoamylalkohol extrahieren. Neben Fe werden lediglich Cd und etwa 40 % des Zn mitextrahiert.
- Cu, Pb, Cr und Ni werden nicht extrahiert.
- Beim Mischen von gleichen Volumina (O/A = 1/1) werden bei einmaliger Extraktion etwa 90 % des Eisens in das Extraktionsmittel extrahiert. Das entspricht einem Verteilungskoeffizienten  $D = 10$ .
- In den Versuchen wurde ca. 20 % des Phosphors mitextrahiert und ging somit für eine Rückgewinnung verloren.

Die Abtrennung von Eisen kann somit sowohl mit TBP als auch mit Alamine® 336 erfolgen. Der Vorteil bei der Verwendung von Alamine® 336 ist die gleichzeitige Mitabtrennung von Cadmium und Zink. Der Einsatz von kontinuierlich betriebenen Extraktionsanlagen vom Typ Mixer-Settler ist bei Verwendung von Alamine® 336 möglich, wenn eine Verdünnung des Extraktionsmittels mit langkettigen Kohlenwasserstoffen (z. B. Kerosin) erfolgt.

### 3.3.2.1.3 Bestimmung der Eisenbeladung im Extraktionsmittel (Beladungsgrenzen)

Zur Bestimmung unterschiedlicher Beladungen wurde die salzsaure Lauge mit Alamine® 336 bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen (O/A) gemischt und anschließend die Konzentration an Eisen in beiden Phasen bestimmt. Die Eisenkonzentrationen der organischen und wässrigen Phasen für unterschiedliche Mischungsverhältnisse sowie die zugehörigen Verteilungskoeffizienten  $D$  sind in Tabelle 3.17 angegeben.

**Tabelle 3.17: Extraktion von Eisenchlorid mit Alamine® 336/ Kerosin/ Isodekanol (25/60/15)**

Wässrige Lösung A [mL]	Organische Phase O [mL]	C Fe <sub>(A)</sub> [g/ L]	C Fe <sub>(O)</sub> [g/ L]	D = c <sub>O</sub> /c <sub>A</sub> [-]
50	250	0,4	4,5	10,5
100	200	0,6	11,2	20,4
50	50	6,2	16,8	2,7
100	50	6,4	33,3	5,2

Rohprobe 23 g/ L Fe, 17 % HCl

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Bei einer Ausgangskonzentration von 23 g/ L Fe(III), lässt sich die Extraktionsmittelpphase (organische Phase - O) bis auf ca. 30 - 35 g/ L Fe(III) anreichern.
- Bei einem Phasenverhältnis von 2:1 (O:A) beträgt der Verteilungskoeffizient  $D = 20,4$ .
- Die Extraktionsmittelpphase, verdünnt mit Kerosin und Isodekanol, neigt nicht zur Entmischung.
- Um mitextrahierte Metalle aus dem Extraktionsmittel abzutrennen, muss mit einer wässrigen Waschlösung aus z. B. H<sub>2</sub>O/ HCl gewaschen werden.

### 3.3.2.2 Extraktion von Metallen mit flüssigen Kationenaustauschern

Flüssige Kationenaustauscher sind in Wasser nicht mischbare mittelstarke Säuren. Sie eignen sich zur Extraktion und Aufkonzentrierung von Kationen aus wässrigen Lösungen. Als Kationen kommen sowohl anorganische Metallkationen, z. B. Fe(III), Zn(II), Mn(II), Cu(II) oder Co(II), als auch organische Kationen z. B.  $R-NH_3^+$  in Frage. Die bevorzugten Einsatzgebiete zur Extraktion von Metallkationen sind saure, wässrige Lösungen, deren pH-Wert zwischen 0,5 und 4,5 liegt. Während der Extraktion werden Metallkationen von der organischen Phase aufgenommen und Protonen an die wässrige Phase abgegeben. Bei der Reextraktion werden Metallkationen durch hohe  $H^+$ -Konzentrationen (z. B. Mineralsäure) wieder aus der organischen in die wässrige Phase zurückgeführt.

#### 3.3.2.2.1 Versuchsdurchführung

Zur Abtrennung der Metalle aus salz- bzw. schwefelsauren Laugungslösungen wurden

- 2,4,4,-(Trimethylpentyl)dithiophosphinsäure (Cyanex<sup>®</sup> 301) und
- Diethylhexylphosphorsäure (Baysolvex<sup>®</sup> DEHPA)

untersucht. Zur Verbesserung der hydrodynamischen Eigenschaften wurden diese in hochsiedenden Erdölfractionen (Kerosin) verdünnt. Typische Verdünnungsmittel und einige derer physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.18 aufgelistet.

**Tabelle 3.18: Verdünnungsmittel und ihre physikalischen Eigenschaften**

Handelsname	Siedebeginn [°C]	Flammpunkt [°C]	Dichte [kg/dm <sup>3</sup> ]	Aromatengehalt [Gew.-%]
<b>Exxsol D 100</b>	239	103	0,815	0,50
<b>Hydroseal G 240H</b>	245	> 103	0,812	0,01
<b>Solvesso 100</b>	161	49	0,877	> 99

Zur Durchführung der Extraktionsversuche wurden jeweils 50 mL der wässrigen Lösung (Ablauf aus der Solventextraktion) mit je 50 mL organischer Lösung vermischt (O/A = 1/1) und 60 Minuten lang gerührt. Die organische Lösung enthielt 30 % der Extraktionschemikalie und 70 % des Verdünnungsmittels. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von etwa 40 °C durchgeführt. Zur Einstellung des Extraktions-pH-Wertes wurde in die Mischung Natronlauge (1 mol/ L) zugetropft. Nach der Phasentrennung wurde die Metallkonzentration bestimmt.

### 3.3.2.2 Ergebnisse und Interpretation

Die Zusammensetzung der Rohlösungen (Zulauf) und der Raffinate (Ablauf aus der Extraktion) nach dem Kationenaustausch mit Cyanex<sup>®</sup> bzw. Baysolvex<sup>®</sup> DEHPA sind in Tabelle 3.19 (salzsaure Laugungslösung) und Tabelle 3.20 (schwefelsaure Laugungslösung) zusammengestellt.

**Tabelle 3.19: Extraktion von Metallen mit Cyanex<sup>®</sup> 301 (30 %) und DEHPA (30 %) aus salzsaurer Laugungslösung**

Parameter	Einheit	Cyanex <sup>®</sup> 301		DEHPA	
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/L]	12	12	12	12
<b>Al</b>	[g/L]	4,8	4,8	6,3	3,6
<b>Fe</b>	[g/L]	1,2	0,9	1,5	0,08
<b>Mg</b>	[g/L]	0,7	0,7	0,96	0,74
<b>Ca</b>	[g/L]	5,9	5,5	9,7	5,5
<b>Cd</b>	[mg/L]	0,28	0,28	0,38	0,3
<b>Cu</b>	[mg/L]	45	45	64	49
<b>Zn</b>	[mg/L]	34	16	46	31
<b>Pb</b>	[mg/L]	19	19	23	19
<b>Cr</b>	[mg/L]	1,8	1,8	2,1	1,9
<b>Ni</b>	[mg/L]	1,7	1,7	1,6	1,8

**Tabelle 3.20: Extraktion von Metallen mit Cyanex<sup>®</sup> 301 (30 %) und DEHPA (30 %) aus schwefelsaurer Laugungslösung**

Parameter	Einheit	Cyanex <sup>®</sup> 301		DEHPA	
		Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/L]	12	12	12	12
<b>Al</b>	[g/L]	5,1	5,1	7,1	4,1
<b>Fe</b>	[g/L]	1,8	1,8	2,5	0,1
<b>Mg</b>	[g/L]	0,8	0,8	1,1	0,8
<b>Ca</b>	[g/L]	0,3	0,3	0,5	0,3
<b>Cd</b>	[mg/L]	0,4	0,4	0,5	0,3
<b>Cu</b>	[mg/L]	49	50	73	57
<b>Zn</b>	[mg/L]	56	51	77	39
<b>Pb</b>	[mg/L]	0,3	0,3	0,5	0,4
<b>Cr</b>	[mg/L]	2,4	2,4	3,6	2,5
<b>Ni</b>	[mg/L]	2,8	n. b.	4,1	2,9

Folgende Ergebnisse lassen sich festhalten:

- Bei der Extraktion mit 30 %igem Cyanex® 301 wird lediglich Zn aus der salzsauren Laugungslösung extrahiert.
- Mit einer 30 %-igen DEHPA-Mischung können insbesondere Al, Fe, Ca und Zn aus schwefel- und salzsauren Laugungslösungen abgereichert werden. Beim Mischen von gleichen Volumina (O/A = 1/1) werden dabei 95 % Fe(III), 43 % Al und 43 % Ca (salzsaure Lauge) in das Extraktionsmittel extrahiert.
- Die schwefelsaure Laugungslösung enthält lediglich 0,5 g/ L Ca und kann mit DEHPA um weitere 40 % abgereichert werden.
- Die Reextraktion der Metalle muss mit Salzsäure höherer Konzentration erfolgen.

Ziel dieser Untersuchungen zur Metallextraktion war die Entfernung von Aluminium und Schwermetallen. Die Eisenentfernung kann sicher durch die Betriebsoptimierung und Hintereinanderschaltung mehrerer Stufen der Solventextraktion erreicht werden. Da sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen (Kapitel 3.3.3) gezeigt hat, dass hinsichtlich einer späteren Phosphatfällung als Magnesiumphosphat das Aluminium das entscheidende Stör-Kation darstellt, wurden weitere Untersuchungen mit Cyanex® und DEHPA durchgeführt, um den Anteil der Aluminiumabtrennung mit diesen Chemikalien präziser abschätzen zu können.

Alle Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von 40 °C und einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt. Das Extraktionsmittel wurde erneut in einer Konzentration von 30 % angesetzt, das Phasenverhältnis der Laugungslösung (wässrige Phase) zum Extraktionsmittel (organische Phase) betrug 1:1 (50 mL je Phase). Die pH-Werte der Lösungen sowie die jeweiligen Aluminiumkonzentrationen in der organischen Phase sind in Tabelle 3.21 zusammengestellt. Die Zulaufkonzentration betrug 5.000 – 6.000 mg Al/ L.

**Tabelle 3.21: Al-Konzentrationen in der organischen Phase nach der Extraktion mit Cyanex® (30 %) bzw. DEHPA (30 %) aus schwefelsaurer und salzsaurer Laugungslösung**

Parameter	Einheit	Cyanex®		DEHPA	
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lauge pH = 2,0	HCl-Lauge pH = 1,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lauge pH = 1,8	HCl-Lauge pH = 1,4
<b>Al in Phase O</b>	[mg/L]	67	60	340	570

Die ursprünglich beobachtete Elimination des Aluminiums bis zu 43 % (DEHPA aus salzsaurer Lösung, Tabelle 3.19) konnte in den Nachuntersuchungen nicht bestätigt werden. Erneut konnte bei Verwendung der DEHPA in salzsaurer Aufschluslösung die größte Aluminiumextraktion erzielt werden, allerdings lag diese bei nur ca. 5 % (570 mg Al/ L). Damit stellen Cyanex und DEHPA keine geeigneten Austauschchemikalien für die Aluminiumextraktion dar.

### 3.3.2.3 Metallabtrennung durch Ionenaustauscherharze

Für die Untersuchungen zur Metallabtrennung mit Austauscherharzen wurden Laugungslösungen verwendet, die zuvor zur Abtrennung des Fe(III) mit TBP bzw. Alamine® 336 behandelt wurden.

#### 3.3.2.3.1 Versuchsdurchführung

Folgende Austauscherharze wurden für die Untersuchungen verwendet:

- Anionenaustauscher auf Aminbasis (quaternäres Amin, stark basisch)
  - Amberjet 4200 Cl
  - M 500
- Kationenaustauscher auf Sulfonsäurebasis (stark sauer)
  - S 100 Na
- Kationenaustauscher auf Carbonsäurebasis (schwach sauer)
  - CNP 80

Für die orientierenden Untersuchungen wurden jeweils 100 mL Austauscherharz in eine Glas-Filtersäule DN 22 gefüllt. Die Austauscherschichthöhe betrug ca. 250 mm. Die phosphorhaltige Laugungslösung (Säurekonzentration ca. 100 g/ L HCl) aus der Eisenabtrennung wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe von oben auf die Austauschersäule aufgegeben. Die Durchflusgeschwindigkeit betrug 0,9 L/ 100 mL Harz und Stunde, dies entspricht 9 Bettvolumina (BV).

#### 3.3.2.3.2 Ergebnisse der Abtrennung mit stark basischen Anionenaustauschern

In Tabelle 3.22 sind die Ergebnisse des Anionenaustausches mit quaternären Aminen (M 500 und Amberjet 4200 Cl) zusammengestellt.

**Tabelle 3.22: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Anionenaustausch mit M 500 und Amberjet 4200 Cl (stark basisch)**

	<b>P<sub>ges</sub></b> [g/L]	<b>Fe</b> [g/L]	<b>Cd</b> [mg/L]	<b>Cu</b> [mg/L]	<b>Zn</b> [mg/L]	<b>Pb</b> [mg/L]	<b>Cr</b> [mg/L]	<b>Ni</b> [mg/L]
<i>Zulauf</i>	17	0,4	0,04	7	8	64	32	26
<i>Ablauf M 500</i>	10	0,3	0,01	2,4	5	34	35	22
<i>Ablauf A 4200 Cl</i>	10	0,3	0,01	3,1	5	38	35	21

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Cd aus den Raffinaten der Solventextraktion wird auf stark basischen Anionenaustauschern gebunden.
- Cu, Zn und Pb werden aus der Zulauflösung abgereichert, aber nicht vollständig entfernt.
- Fe, Ni und Cr werden unter diesen Bedingungen nicht in nennenswertem Maße auf dem Austauscherharz gebunden.
- Die Regeneration des Austauscherharzes kann mit Wasser erfolgen.

### 3.3.2.3.3 Ergebnisse der Abtrennung mit sauren Kationenaustauschern

Die im Ablauf des Anionenaustauschers verbliebenen Metalle wurden mit sauren Kationenaustauschern auf Sulfon- (stark sauer) bzw. Carbonsäurebasis (schwach sauer) behandelt. Die zulaufende Lösung hatte einen pH-Wert von  $\text{pH} < 0$ . Tabelle 3.23 gibt die Ergebnisse des Kationenaustausches mit S 100 Na wieder.

**Tabelle 3.23: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Kationenaustausch mit S 100 Na (stark sauer)**

	<b>P<sub>ges</sub></b> [mg/L]	<b>Fe</b> [mg/L]	<b>Cd</b> [mg/L]	<b>Cu</b> [mg/L]	<b>Zn</b> [mg/L]	<b>Pb</b> [mg/L]	<b>Cr</b> [mg/L]	<b>Ni</b> [mg/L]
Zulauf	10.000	300	0,01	2	8	26	36	22
Ablauf S 100 Na	10.000	300	0,01	2	6	24	36	22

Folgende Aussagen lassen sich für stark saure Kationenaustauscher treffen:

- Sulfonsäuregruppen (z. B. S 100 Na), die als stark saure Kationenaustauscher arbeiten, können keine Metalle binden.
- Auch nach einer Anhebung des pH-Wertes mit Natronlauge auf  $\text{pH} = 1$  konnten keine Metalle auf dem stark sauren Kationenaustauscher gebunden werden.

In Tabelle 3.24 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Metallabtrennung mit dem schwach sauren Kationenaustauscher CNP 80 dargestellt, der mit einer Geschwindigkeit von 0,9 L/ 100 mL Harz (9 BV) beschickt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass für keines der untersuchten Metalle durch den schwach sauren Austauscher eine reproduzierbare und nennenswerte Abreicherung zu erzielen ist. Die Metallkonzentrationen im Ablauf entsprechen weitgehend denen des Zulaufes.

**Tabelle 3.24: Zusammensetzung von Zulauf und Ablauf beim Kationenaustausch mit CNP 80 (schwach sauer)**

	<b>Ca</b> [mg/L]	<b>Al</b> [mg/L]	<b>Fe</b> [mg/L]	<b>Mg</b> [mg/L]	<b>Cd</b> [mg/L]	<b>Cu</b> [mg/L]	<b>Zn</b> [mg/L]	<b>Pb</b> [mg/L]	<b>Cr</b> [mg/L]	<b>Ni</b> [mg/L]
<b>Zulauf</b>	14.200	9.880	3.810	1.630	0,45	81	81	44	2,12	1,4
<b>Ablauf 1</b>	14.100	9.850	3.790	1.620	0,37	85	83	46	1,83	1,2
<b>Ablauf 2</b>	14.300	9.880	3.840	1.640	0,40	82	80	44	1,89	1,2
<b>Ablauf 3</b>	14.400	9.920	3.850	1.640	0,47	78	76	42	2,21	1,4

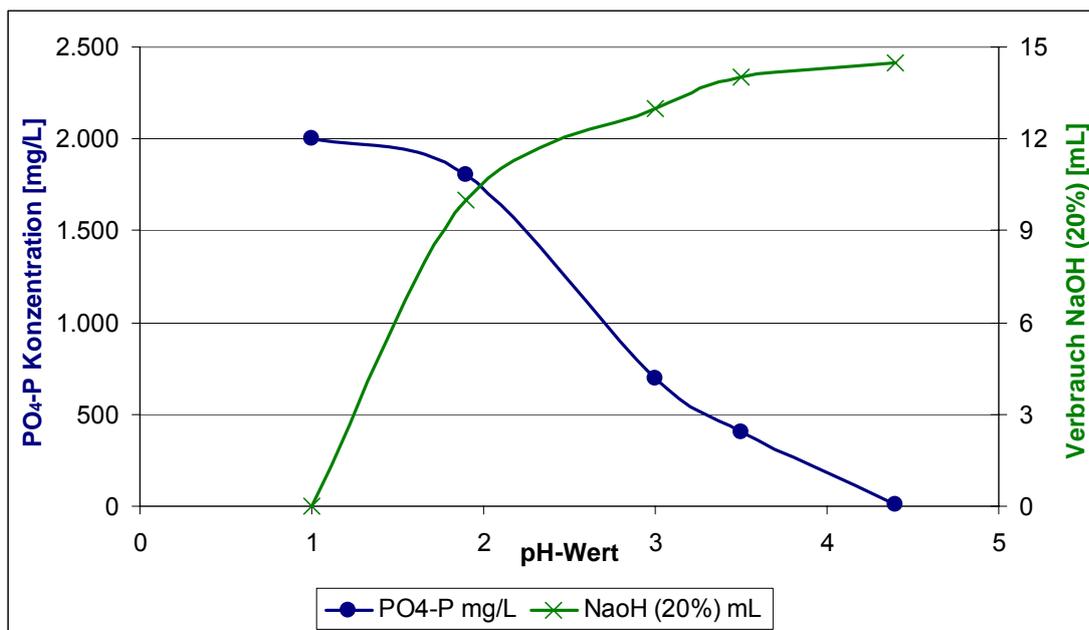
### 3.3.3 Fällung der PO<sub>4</sub>-P-Verbindungen

#### 3.3.3.1 Versuchsdurchführung

Zur Abtrennung des Phosphors aus der metallarmen Lösung wurden Fällungsuntersuchungen bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Unter Rühren wurden im Becherglas 200 mL der Lösung mit 20 %-iger Natronlauge versetzt, bis sich der angestrebte pH-Wert eingestellt hatte. Jeweils nach 15 Minuten wurde eine Probe entnommen, der Niederschlag abfiltriert und bei 110 °C getrocknet. Der getrocknete Niederschlag und das Filtrat wurden analysiert.

#### 3.3.3.2 Ergebnisse und Interpretation

Bereits ab einem pH-Wert von pH = 2 bildete sich ein weißer Niederschlag, der im Labor als Aluminiumphosphat analysiert wurde. Vollständig abgeschlossen ist die Phosphorfällung bei einem pH-Wert von pH = 4,4 (Bild 3.11).



**Bild 3.11: PO<sub>4</sub>-P-Restkonzentration und Verbrauch von NaOH (20%)**

In Tabelle 3.25 sind die Verbrauchsmengen an Natronlauge den jeweils zugehörigen pH-Werten zugeordnet.

**Tabelle 3.25: Restgehalte an PO<sub>4</sub>-P nach Zugabe von Natronlauge**

pH-Wert [-]	Verbrauch NaOH (20 %) [mL]	PO <sub>4</sub> -P [g/ L]
1	0	2
1,9	10	1,8
3,0	13	0,7
3,5	14	0,4
4,4	14,5	0,01

Die Zusammensetzung der verwendeten Klärschlammasche und drei verschiedenen Fällungsprodukten (Aluminiumphosphat) ist in Tabelle 3.26 aufgeführt; eine Gegenüberstellung der Zusammensetzung der Rohlösung und des filtrierten Ablaufes zeigt Tabelle 3.27.

**Tabelle 3.26: Zusammensetzung der verwendeten Klärschlammasche und drei Aluminiumphosphat-Produkten**

Parameter	Einheit	Asche	Fällprodukt 1	Fällprodukt 2	Fällprodukt 3
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/ kg TS]	73,6	98	119	163
<b>Al</b>	[g/ kg TS]	70	130	170	198
<b>Fe</b>	[g/ kg TS]	124	4,9	6,5	5,2
<b>Mg</b>	[g/ kg TS]	11	2,3	6,5	0,98
<b>Ca</b>	[g/ kg TS]	82,5	18	37	8,9
<b>Cd</b>	[mg/ kg TS]	4,6	0,5	0,4	0,001
<b>Cu</b>	[mg/ kg TS]	847	11	17	255
<b>Zn</b>	[mg/ kg TS]	2.870	10	10	40
<b>Pb</b>	[mg/ kg TS]	326	242	332	394
<b>Cr</b>	[mg/ kg TS]	204	310	399	444
<b>Ni</b>	[mg/ kg TS]	130	75	239	112
<b>Hg</b>	[mg/ kg TS]	0,09	0,065	0,27	0,0005

**Tabelle 3.27: Durchschnittliche Zusammensetzung von Rohlösung und Filtrat bei der Aluminiumphosphat-Fällung**

Parameter	Rohlösung	Ablauf Filtrat
<b>P<sub>ges</sub></b>	10 g/L	68 mg/L
<b>HCl</b>	70 g/L	n. b.
<b>Al</b>	16 g/L	2,5 mg/L
<b>Fe</b>	0,3 g/L	0,9 mg/L
<b>Mg</b>	1 g/L	0,6 mg/L
<b>Ca</b>	9 g/L	3.000 m/L
<b>Cd</b>	0,01 mg/L	0,05 mg/L
<b>Cu</b>	1,9 mg/L	1,3 mg/L
<b>Zn</b>	6 mg/L	6 mg/L
<b>Pb</b>	20 mg/L	0,9 mg/L
<b>Cr</b>	30 mg/L	0,2 mg/L
<b>Ni</b>	20 mg/L	4 mg/L
<b>Hg</b>	0,006 mg/L	0,0005 mg/L

Für die Fällung des Phosphors lassen sich folgende Aussagen zusammenfassen:

- Bei Zugabe von Natronlauge bildet sich ab einem pH-Wert von ca. pH = 2,0 ein Niederschlag.
- Phosphat fällt bis zu einem pH-Wert von pH = 5 als Aluminiumphosphat nahezu vollständig aus.
- Neben Phosphor fallen auch restliches Eisen und Calcium teilweise aus.
- Bei weiterer Zugabe von Natronlauge bildet sich bei pH = 9,5 ein farbiger Niederschlag. Bei pH > 10 fällt das noch in Lösung befindliche Ca als weißes Hydroxid aus.

### 3.4 Produktzusammensetzung

#### 3.4.1 Zusammensetzung des phosphorreichen Recycling-Produktes

Die mittleren Konzentrationen von Schwermetallen in Klärschlamm, Mineraldünger NPK 15/15/15 und Tripelsuperphosphat im Vergleich zum zurück gewonnenen Recyclingphosphat ist in Tabelle 3.28 dargestellt. Weitere Produktanalysen sind in Tabelle 3.26 aufgeführt.

**Tabelle 3.28: Vergleich von mittleren Konzentrationen an Schwermetallen in Klärschlamm, unterschiedlichen Mineraldüngern (BANNICK et al., 2001) und dem Recycling-Produkt 1**

Parameter	Einheit	Klärschlamm	Mineraldünger NPK 15/15/15	Tripelsuperphosphat	Recycling-Produkt 1
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	[%]	6,8	20,25	62,1	31,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	[%]	4,9	15	45	22,5
Cd	[mg/ kg TS]	1,4	3,78	26,8	0,5
Cu	[mg/ kg TS]	274	11,3	27,3	11
Zn	[mg/ kg TS]	809	116	489	10
Pb	[mg/ kg TS]	63	14,8	12	240
Cr	[mg/ kg TS]	46	45,8	288	310
Ni	[mg/ kg TS]	23	10,9	36,3	75
Hg	[mg/ kg TS]	1	0,07	0,04	0,07

Die Verhältnisse von Phosphor zu Aluminium, Eisen und anderen Metallen sind in Tabelle 3.29 zusammengestellt. Diese Betrachtungsweise ermöglicht durch die Gegenüberstellung von Metallkonzentrationen, die auf den jeweils enthaltenen Phosphor bezogen sind, eine leichtere Abschätzung und Bewertung des Schadstoffgehaltes.

**Tabelle 3.29: Verhältnisse von P zu Metallen in Klärschlamm, Asche und Produkt**

Parameter	Klärschlamm	Asche IV	Recycling-Produkt 1
P : Fe	0,53	0,6	20
P : Mg	7,5	6,7	43
P : Al	2,5	1,1	0,75
P : Cd	15.193	16.000	196.000
P : Cu	78	87	8.909
P : Zn	26	25	9.800
P : Pb	338	226	408
P : Cr	462	361	316
P : Ni	925	566	1.307

Es ist zu erkennen, dass die Phosphor-Metall-Verhältnisse für Durchschnittswerte von Klärschlamm und in der verwendeten Asche keine großen Differenzen aufweisen und in jedem Fall in der gleichen Größenordnung liegen. Dagegen fällt im Recycling-Produkt der deutlich höhere Gehalt an Phosphor auf. In Relation zu Phosphor ist Eisen ca. 30 mal weniger, Cadmium 12 mal weniger, Kupfer 100 mal weniger und Zink 400 mal weniger enthalten.

Eine weitere Reduzierung dieser sowie der anderen Schwermetalle, die bislang nicht in zufrieden stellender Weise abgetrennt werden konnten, ist grundsätzlich möglich. Dies kann in kontinuierlichen Versuchen in einer halbtechnischen Verfahrensausführung untersucht werden.

### 3.4.2 Zusammensetzung des eisenhaltigen Produktes

Sofern sich mitextrahierte Metalle aus der Aufschlusslösung entfernen lassen (vgl. Kapitel 3.3.2) und sich die Lösung weiter aufkonzentrieren lässt, könnten sich für das eisenhaltige Produkt der chloridischen Laugung folgende Verwertungsmöglichkeiten ergeben:

- Weiterverarbeitung zu  $Fe_2O_3$  (Sprührostverfahren), Rückgewinnung freier Salzsäure
- Einsatz als Fällungchemikalie in der Abwasserreinigung

Die mittlere Zusammensetzung des eisenhaltigen Produktes ist Tabelle 3.30 zu entnehmen.

**Tabelle 3.30: Erwartete durchschnittliche Zusammensetzung der eisenhaltigen Lösung**

Parameter	Fe [mg/L]	Cd [mg/L]	Cu [mg/L]	Zn [mg/L]	Pb [mg/L]	Cr [mg/L]	Ni [mg/L]	Hg [mg/L]
Konzentration	20.000 – 30.000	< 1	80	150	< 2	< 2	< 2	< 0,02

### 3.5 Zusammenfassung der Stoff- und Verfahrensparameter

Nach dem Abschluss der Versuche lassen sich folgende Stoff- und Prozessparameter gemäß der durchgeführten Versuche definieren:

#### **Laugung**

- Laugungsmittel: wässrige Salzsäure (7 – 8 Gew.-% HCl)
- Asche-/ Laugeverhältnis: 0,2 kg/ L
- Arbeitstemperatur: 35 – 40 °C
- Laugungszeit: max. 1 h

#### **Metallabtrennung**

##### **Solventextraktion**

- Ausrüstung: Mehrstufige Gegenstromextraktion (Mixer-Settler-Einheiten)
- Extraktionsmittel: Alamine<sup>®</sup> 336 in Kerosinverdünnung zur Abtrennung von Eisenchlorid aus der chloridischen Laugungslösung
- Reextraktion: Wasser/ HCl zur Gewinnung einer Eisenchloridlösung aus dem Extraktionsmittel
- Kreislaufführung des Extraktionsmittels

##### **Ionenaustausch**

- Festbettionenaustausch zur weiteren Abtrennung von Metallen aus dem Raffinat der Solventextraktion
- Ausrüstung: 1-2 stufiger Festbettaustauscher

#### **Phosphatfällung**

- Fällung von Aluminiumphosphat
- pH-Wert: pH = 4 bis pH = 5
- Lauge: Natronlauge (NaOH 45 %)

### 3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Zusammensetzung unterschiedlicher Klärschlammaschen wurde durch einen nass-chemischen Aufschluss ermittelt. Der durchschnittliche Gehalt von Phosphor betrug 74 g/ kg. Außerdem enthielten die Aschen größere Mengen an Aluminium (4 – 7 %), Eisen (13 – 14 %), Calcium (1 %) und Magnesium (1 %). Die Summe weiterer untersuchter Metalle (Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni und Hg) betrug 0,3 %, wobei Zn den größten Anteil ausmachte.

Die Untersuchungen zur Laugung wurden mit Schwefelsäure, Salzsäure, Natronlauge, Ammoniak und Wasser durchgeführt. Bei der Laugung mit Natronlauge, Ammoniak und Wasser können nur unwesentliche Mengen der P-Verbindungen gelöst werden. Damit die P-Verbindungen aus der Asche quantitativ gelöst werden, müssen Salzsäure oder Schwefelsäure höherer Konzentration verwendet werden. Insgesamt lassen sich die P-Verbindungen bei einer Temperatur von 30-40 °C nahezu vollständig in Lösung bringen. Neben P und Fe werden auch Al, Ca und weitere Metalle gelöst.

Der lösliche Anteil der Asche insgesamt betrug bei Laugung mit 7,5 %-iger Salzsäure 40 %, bei der Laugung mit 7 %-iger Schwefelsäure lediglich 20 %.

Zur Abtrennung von Eisen aus der Laugungslösung wurde die Solventextraktion angewandt, mit der das gelöste Eisen fast vollständig aus chloridischen Lösungen abgetrennt werden kann. Von den untersuchten Komplexbildnern Tributylphosphat (TBP), Tri-(C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>)amin (Alamine® 336) und Isoamylalkohol, drei handelsübliche Extraktionschemikalien die auch zur Reinigung von Nassphosphorsäure eingesetzt werden, ist Alamine® 336 die Chemikalien, die in Kerosinverdünnung am besten geeignet ist.

Zur Abtrennung von Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, Pb und Hg wurden unterschiedliche Ionenaustauscherharze untersucht. Bei den Harzen handelte es sich um stark basische Anionenaustauscher auf der Basis quarternärer Amine sowie stark und schwach saure Kationenaustauscher auf Sulfon- und Carbonsäurebasis. Die Untersuchungen haben ergeben, dass sich mit stark basischen Anionenaustauscherharzen lediglich Cd vollständig aus der chloridhaltigen Laugungslösung abtrennen lässt. Für Cu, Zn und Pb ergeben sich nur unvollständige Abtrennungen. Bei der Verwendung von stark sauren Austauscherharzen vom Typ Sulfonsäure (S 100 Na) werden keine der untersuchten Metalle abgetrennt, ebenso bei schwach sauren Austauscherharzen (CNP 80) vom Typ Carbonsäure.

Nach der Metallabtrennung verbleibt eine saure Lösung, die neben HCl hauptsächlich aus Aluminium-, Calcium-, Magnesium- und Phosphorverbindungen besteht. Durch Anhebung des pH-Wertes der Lösung fällt ab einem pH-Wert von pH = 2 ein weißer Niederschlag aus. Bei der Verbindung handelt es sich um Aluminiumphosphat. Die Fällung ist bei einem pH-Wert von pH = 5 vollständig abgeschlossen. Der Gehalt an P<sub>ges</sub> im Recyclingprodukt beträgt zwischen 10 und 16 %.

In den Untersuchungen ist es nicht gelungen, gelöstes Aluminium aus den Aufschlusslösungen zu entfernen. Um ein Magnesium- bzw. Calciumphosphat ausfällen zu können, müssten verfahrenstechnische Lösungen erarbeitet werden, um das Aluminium vor einer pH-Wert-Anhebung abzutrennen bzw. die Aluminium-Phosphat-Verbindung erneut aufzulösen und durch Umkristallisation ein Magnesiumphosphat zu erzeugen.

Als weiteres Produkt aus der nasschemischen Behandlung fällt eine chloridische Fe(III)-Lösung an. Der Gehalt an Fe kann bis zu 35 g/ L betragen. Ggf. kann die Lösung als Fällmittel im Abwasserreinigungsprozess eingesetzt werden.

Sonstige in Lösung befindliche Metalle, die bei der Fällung des Aluminiumphosphates nicht mit gefällt werden, müssen durch eine weitere pH-Wert-Änderung in eine feste Form überführt werden.

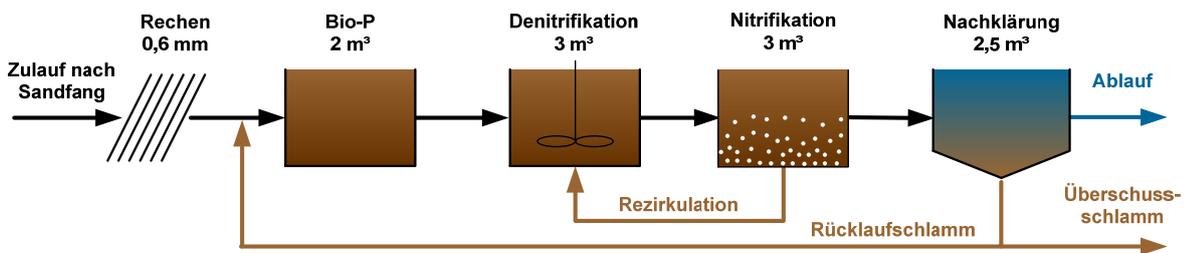
Nach den derzeitigen Erkenntnissen ist eine Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen durch Kombination unterschiedlicher Verfahrenstechniken technisch möglich. Die Umsetzung sollte in einer kontinuierlich betriebenen halbtechnischen Ausrüstung überprüft werden (Maßstabsvergrößerung).

## 4 Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung im halbertechnischen Maßstab (Phase 2)

### 4.1 Versuchsaufbau

#### 4.1.1 Vermehrte Biologische Phosphorelimination

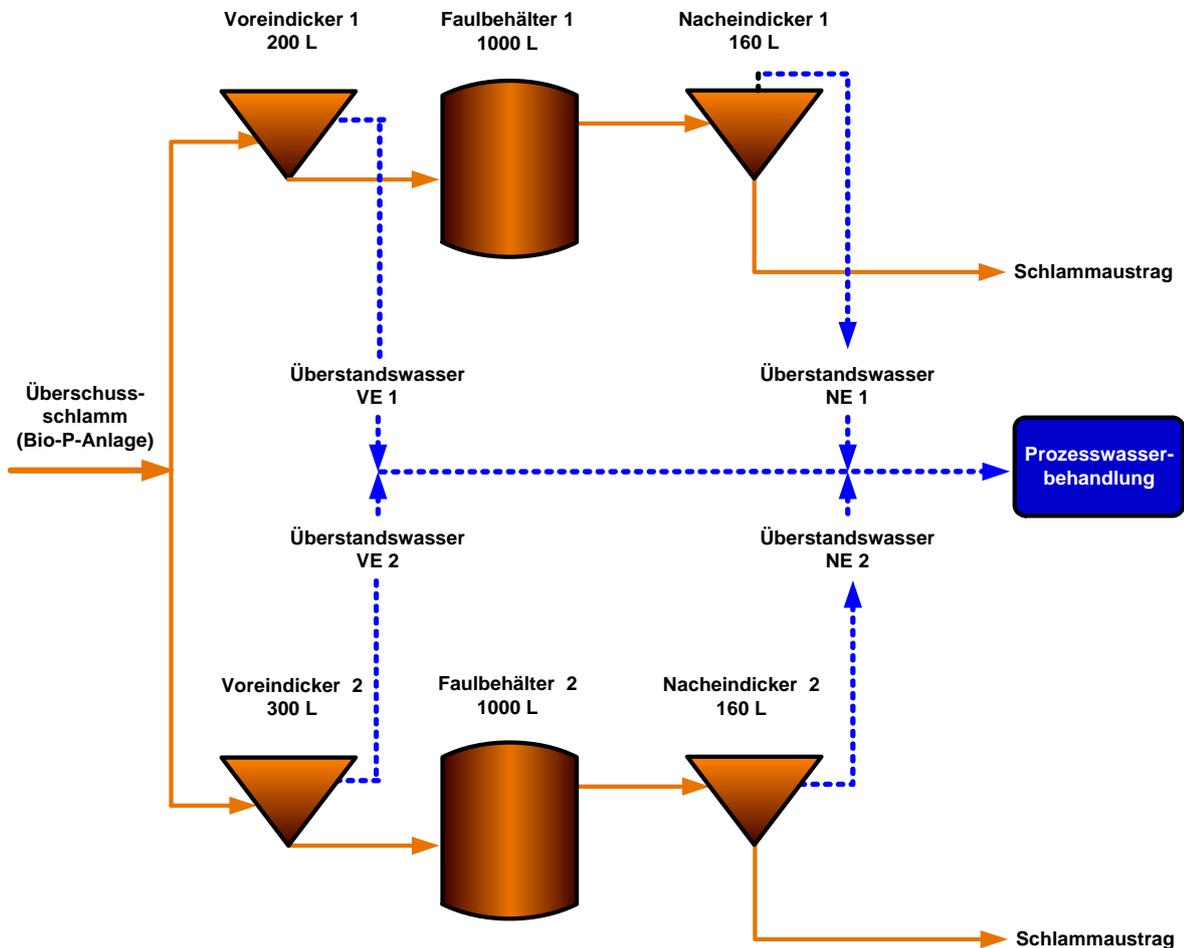
Das hier untersuchte Verfahrenskonzept zur Phosphorrückgewinnung setzt eine vermehrte biologische Phosphorelimination (Bio-P) im Hauptstrom voraus. Dazu wurde auf dem Gelände der Halbertechnischen Versuchskläranlage (HtK) des LANUV des Landes Nordrhein-Westfalen eine Versuchskläranlage mit Stickstoffelimination und ausschließlich biologischer Phosphorelimination betrieben, um Überschussschlamm erhalten zu können, der keine Metallsalze aus der chemischen Phosphorelimination beinhaltet. Das Verfahrensfliießbild der halbertechnischen Belebungsstufe sowie die zugehörigen Beckenvolumina sind in Bild 4.1 dargestellt.



**Bild 4.1:** Belebungsstufe der Versuchsanlage im halbertechnischen Maßstab

### 4.1.2 Schlammbehandlung

Das verfahrenstechnische Konzept der zweistraßigen Schlammbehandlungsanlage sowie die Volumina der Eindicker und der Faulbehälter sind in Bild 4.2 dargestellt.

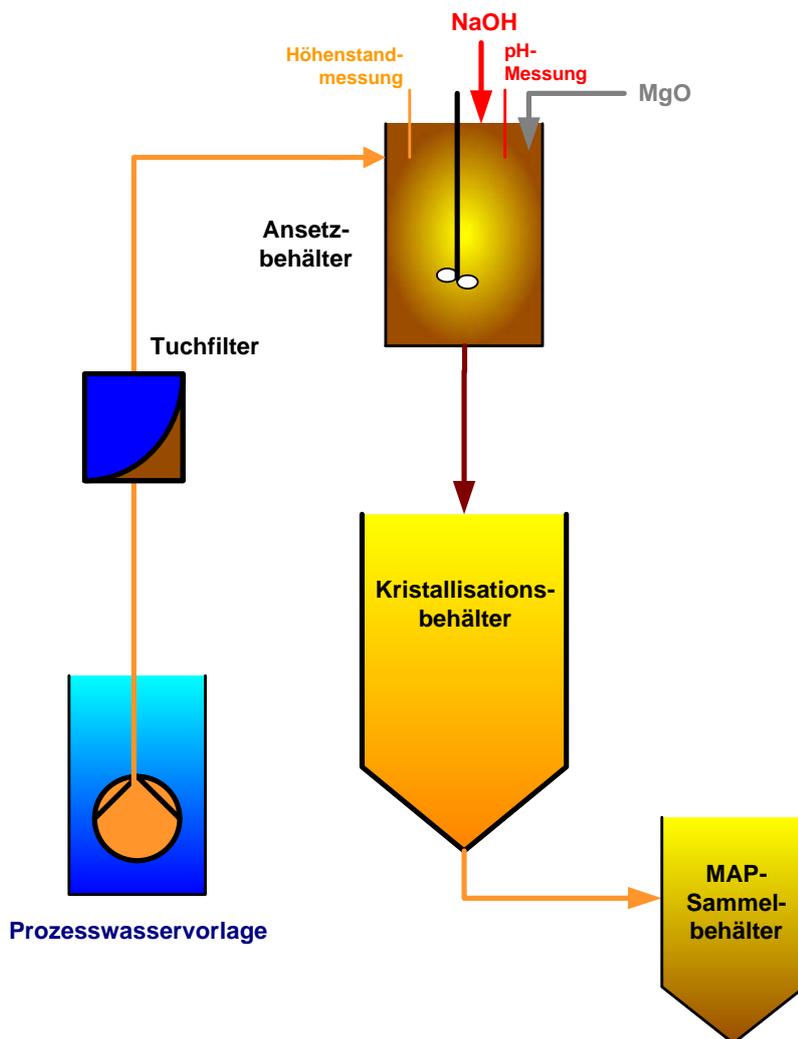


**Bild 4.2: Versuchsanlage Schlammbehandlung**

Die Versuchsanlage war durchgängig zweistraßig aufgebaut, so dass über den gesamten Versuchszeitraum eine Straße als Referenzstraße (Straße 1) betrieben werden konnte. In Straße 2 wurden die Maßnahmen zur gezielten Rücklösung von Phosphatphosphor durchgeführt. Die Prozesswässer dieser Straße wurden für eine spätere Phosphorrückgewinnung verwendet. Die Referenzstraße wurde gemäß dem heutigen Stand der Technik betrieben.

### 4.1.3 MAP-Kristallisationsanlage

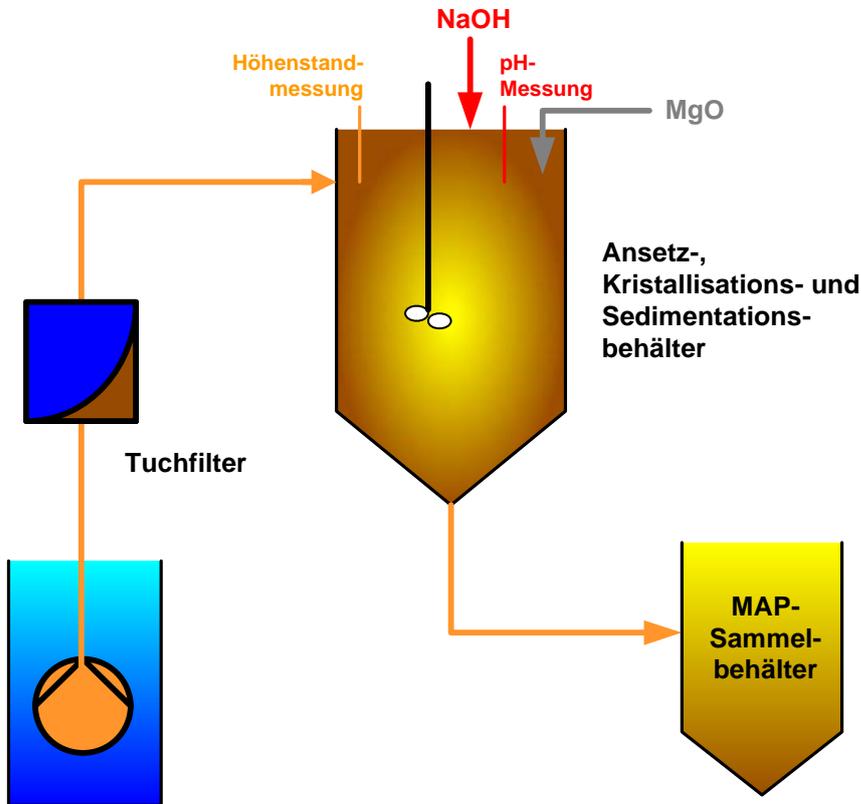
In Bild 4.3 ist der Versuchsaufbau der Anlage zur MAP-Kristallisation dargestellt. Aus der Prozesswasservorlage wurde der Ansetzbehälter beschickt, in dem zur Vermischung von Prozesswasser und Fällmittel ein Rührwerk eingebaut war. Außerdem war im Ansetzbehälter eine pH-Messsonde (Fabrikat Fa. WTW) installiert. Die Beschickungspumpe schaltete sich bei Erreichen des maximalen Füllstands über eine im Ansetzbehälter installierte Höhenstandsmessung ab. Der Kristallisationsbehälter diente gleichzeitig als Eindicker. Über einen am Boden liegenden Abzug konnte das eingedickte MAP in einen Sammelbehälter abgelassen werden.



**Bild 4.3: MAP-Kristallisationsanlage 1 mit Sedimentation**

In Laufe der Versuche wurden zwei verschiedene Versuchsanlagen betrieben, die sich hinsichtlich ihres Durchsatzes, der Behälteranordnung und der Art des Rührwerkes unterschieden. In der MAP-Kristallisationsanlage 2 (Bild 4.4) wurde die Einmischung des Fällmittels und die Kristallisation/ Sedimentation als Sequenz Batch Reactor (SBR) betrieben. Die

Volumina der einzelnen Becken sowie die Rührwerksdrehzahlen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.



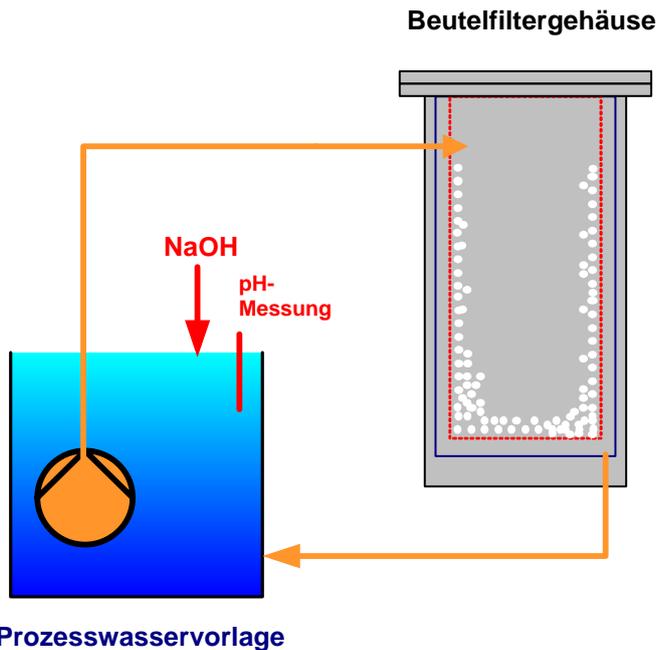
Prozesswasservorlage

**Bild 4.4: MAP-Kristallisationsanlage 2 mit Sedimentation**

**Tabelle 4.1: Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage**

	Anlage 1	Anlage 2
Prozesswasservorlage	1.000 L	1.000 L
Ansetzbehälter	50,4 L	400 L
Kristallisationsbehälter	100 L	
MAP-Sammelbehälter	3 L	3 L
Rührwerksdrehzahl	1.600 U/ min	150 U/ min

Alternativ zu dieser konventionellen Variante der Phosphatfällung mit Misch- und Sedimentationsbehälter wurde eine Versuchsanlage mit Beutelfiltern konzipiert, in der die Kristallbildung und deren Abtrennung aus der flüssigen Phase zeitgleich stattfinden können (Bild 4.5).



**Bild 4.5: Versuchsanlage MAP-Kristallisation mittels Beutelfilter**

In diesem Beutelfiltergehäuse können Beutelfilter unterschiedlichen Materials (z. B. Nylon, Polyester und Polypropylen) und mit Porengrößen von ca. 1 bis 600  $\mu\text{m}$  eingesetzt werden. Die Filterfläche beträgt ca. 0,15  $\text{m}^2$ , der maximale Durchsatz 12  $\text{m}^3/\text{h}$  bei maximal 10 bar.

## 4.2 Versuchsdurchführung

### 4.2.1 Betrieb der Anlage zur vermehrten biologischen Phosphorelimination

Der Ablauf des Sandfanges der Kläranlage Neuss-Süd wird über einen als Vorklärung eingesetzten Siebrechen der Spaltweite 0,6 mm der Versuchskläranlage ( $Q = 350 \text{ L/h}$ ) zugeführt. Der Zu- und Ablauf der Bio-P-Versuchsanlage sowie der abgezogene Überschussschlamm wurden durch regelmäßige Routineanalytik über einen Zeitraum von 239 Versuchstagen mittels Dr. Lange Küvettentests überwacht (Tabelle 4.2).

**Tabelle 4.2: Überblick über die Beprobung der Bio-P-Anlage**

Parameter	Zulauf	Ablauf
CSB	einmal wöchentlich	einmal wöchentlich
$P_{\text{ges}}$	werktäglich	werktäglich
$PO_4\text{-P}$	werktäglich	werktäglich
$N_{\text{ges}}$	werktäglich	werktäglich
$NH_4\text{-N}$	werktäglich	einmal wöchentlich
$NO_3\text{-N}$	-	einmal wöchentlich

Von Montag bis Freitag wurden täglich 350 Liter Überschussschlamm (ÜSS) aus der Versuchskläranlage abgezogen, so dass 1.750 L ÜSS pro Woche (durchschnittlich 250 L/d) aus dem System entfernt wurden. Der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken betrug ca. 3,5 g/L. Der Rücklaufschlammvolumenstrom  $Q_{RS}$  betrug 350 L/h, die interne Rezirkulation  $Q_{RZ}$  700 L/h.

### 4.2.2 Betrieb der Anlagen der Schlammbehandlung

Der Untersuchungszeitraum gliederte sich in eine Einfahrphase (Phase 0) und sechs Versuchsphasen (Tag 1 bis Tag 428). Die Untersuchungsdauer, die zugehörigen Verfahrenseinstellungen und Betriebsweisen sowie die in die Voreindicker eingeleiteten Mengen an Überschussschlamm (ÜSS) sowie ggf. vorgeklärtem Abwasser (VK Abwasser) sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Für die Konzeption der Versuchsphasen wurde auf die Ergebnisse zurückgegriffen, die insbesondere im dem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen geförderten Forschungs- und Entwicklungsprojekt „Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Machbarkeit in NRW und Untersuchungen zu zentralen und dezentralen Verfahren“ (MUNLV AZ IV-9-042420) gewonnen wurden.

**Tabelle 4.3: Versuchsphasen und Betriebseinstellungen der Schlammbehandlung**

	Straße 1			Straße 2		
	VE 1	FB 1	NE 1	VE 2	FB 2	NE 2
<b>Phase 0</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	3d, Mischen 3x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (140L) und VK Abwasser (30L) = 4:1			ÜSS (226L) und VK Abwasser (54L) = 4:1		
<b>Phase 1</b> <b>Tag 1 - Tag 76</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	3d, Mischen 3x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (140L) und VK Abwasser (30L) = 4:1			ÜSS (226L) und VK Abwasser (54L) = 4:1		
<b>Phase 2</b> <b>Tag 78 - Tag 170</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	3d, Mischen 3x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (153L) und VK Abwasser (17L) = 9:1			ÜSS (225L) und VK Abwasser (25L) = 9:1		
<b>Phase 3</b> <b>Tag 171 - Tag 236</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	2d, Mischen 3x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (162L) und VK Abwasser (18L) = 9:1			ÜSS (195L) und VK Abwasser (25L) = 8:1		
<b>Phase 4</b> <b>Tag 240 - Tag 310</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	2d, Mischen 2x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (162L) und VK Abwasser (18L) = 9:1			ÜSS (195L) und VK Abwasser (25L) = 8:1		
<b>Phase 5</b> <b>Tag 311 - Tag 348</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	3d, Mischen 2x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	ÜSS (162L) und VK Abwasser (18L) = 9:1			ÜSS (225L) und VK Abwasser (25L) = 9:1		
<b>Phase 6</b> <b>Tag 351 - Tag 428</b>	1d, nur Absetzen lassen	20d	1d	3d, Mischen 2x pro Tag und wieder Absetzen lassen	20d	1d
	nur ÜSS (180L)			nur ÜSS (250L)		

Um gezielt eine verstärkte Phosphatrücklösung im Voreindicker zu erreichen, wurde für die Straße 2 eine verlängerte Eindickzeit von zwei bzw. drei Tagen gewählt. Das mit rückgelöstem Phosphat hoch belastete Schlammwasser des unteren Bereiches des Eindickers wurde in den Überstand überführt, indem der Inhalt des Eindickers zwei- bzw. dreimal täglich durchmischt wurde. Dieser Durchmischung folgte wiederum ein Absetzvorgang mit erneuter Phasenseparation. Bis zum 128. Versuchstag wurde die Durchmischung des Eindickerinhaltes mit einer Kreiselpumpe durchgeführt, anschließend wurden Rührwerke eingesetzt. Mit Ausnahme der Phase 6 wurde der Überschussschlamm gemeinsam mit vorgeklärtem Abwasser in den Voreindicker geleitet. Ziel war es, hiermit die Bildung organischer Säuren im anaeroben Milieu des Eindickers zu induzieren und somit die Rücklösung des Polyphosphates zu beschleunigen bzw. die Rücklösung bei den gewählten Aufenthaltszeiten zu erhöhen.

Voreindicker 1 (VE 1), Faulbehälter 1 (FB 1) und Nacheindicker 1 (NE 1) dienten über den gesamten Versuchszeitraum als Referenzstraße. VE 1 und NE 1 wurden mit einer Aufenthaltszeit von einem Tag betrieben, wobei sie einmal täglich beschickt wurde. VE 1 wurde von Montag bis Donnerstag mit Überschussschlamm bzw. mit Überschussschlamm und vorgeklärtem Abwasser befüllt. Die hydraulische Verweilzeit in FB 1, der dienstags bis freitags mit eingedicktem Schlamm aus VE 1 beschickt wurde, betrug 20 Tage. Der Abzug des Faulschlammes aus dem Faulbehälter und die Beschickung des Nacheindickers erfolgten ebenfalls

dienstags bis freitags. Der wöchentliche Ablauf der Beschickung und des Abzuges der einzelnen Behandlungsstufen in Straße 1 der Schlammbehandlung ist in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

**Tabelle 4.4: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 1**

<b>Voreindicker 1 (1 Tag)</b>	
<b>Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser</b>	<b>Abzug Überstand/ Dickschlamm</b>
Montag	Dienstag
Dienstag	Mittwoch
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
<b>Faulbehälter 1 (20 Tage)</b>	
<b>Beschickung Dickschlamm</b>	<b>Abzug Faulschlamm</b>
Dienstag	Dienstag
Mittwoch	Mittwoch
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
<b>Nacheindicker 1 (1 Tag)</b>	
<b>Beschickung Faulschlamm</b>	<b>Abzug Überstand/ Faulschlamm</b>
Dienstag	Mittwoch
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)

Die Versuche zur gezielten Phosphatrücklösung wurden in der zweiten Straße der Schlammbehandlung durchgeführt. Die Faulzeit im Faulbehälter 2 (FB 2) von 20 Tagen sowie die eintägige Aufenthaltszeit in Nacheindicker 2 (NE 2) waren identisch mit Straße 1. Die Betriebsweise des Voreindickers 2 (VE 2) wurde wie oben beschrieben gegenüber VE 1 variiert. Die Eindickzeit betrug zwei bzw. drei Tage. Der sich aus der Eindickzeit ergebende Beschickungsplan ist in Tabelle 4.5 (zwei Tage Voreindickung) und Tabelle 3.6 (drei Tage Voreindickung) zusammengestellt.

Da die Versuchsanlage an Wochenenden nicht besetzt war, sind bei allen Betriebsweisen der Nacheindicker jeweils einmal wöchentlich ungewollt längere Aufenthaltszeiten aufgetreten. Dies ist in der entsprechenden Zeile der Tabelle 4.4 bis Tabelle 4.6 vermerkt („3 Tage“).

**Tabelle 4.5: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 2 Tage Voreindickung**

<b>Voreindicker 2 (2 Tage)</b>	
<b>Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser</b>	<b>Abzug Überstand/ Dickschlamm</b>
Montag	Mittwoch
Dienstag	Donnerstag
Mittwoch	Freitag
Freitag (spät)	Montag (früh)
<b>Faulbehälter 2 (20 Tage)</b>	
<b>Beschickung Dickschlamm</b>	<b>Abzug Faulschlamm</b>
Mittwoch	Mittwoch
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
Montag	Montag
<b>Nacheindicker 2 (1 Tag)</b>	
<b>Beschickung Faulschlamm</b>	<b>Abzug Überstand/ Faulschlamm</b>
Mittwoch	Donnerstag
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)
Montag	Dienstag

**Tabelle 4.6: Beschickung und Abzug Schlammbehandlung Straße 2, 3 Tage Voreindickung**

<b>Voreindicker 2 (3 Tage)</b>	
<b>Beschickung Überschussschlamm und vorgeklärtes Abwasser</b>	<b>Abzug Überstand/ Dickschlamm</b>
Montag	Donnerstag
Dienstag	Freitag
Freitag	Montag
<b>Faulbehälter 2 (20 Tage)</b>	
<b>Beschickung Dickschlamm</b>	<b>Abzug Faulschlamm</b>
Donnerstag	Donnerstag
Freitag	Freitag
Montag	Montag
<b>Nacheindicker 2 (1 Tag)</b>	
<b>Beschickung Faulschlamm</b>	<b>Abzug Überstand/ Faulschlamm</b>
Donnerstag	Freitag
Freitag	Montag (3 Tage)
Montag	Dienstag

Bei den einzelnen Verfahrensstufen des Schlammbehandlungsprozesses wurden die jeweiligen Input- und Outputströme beprobt und mit Küvettentests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) analysiert. Der Analysenumfang der einzelnen Schlamm- und Prozesswasserströme ist in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

**Tabelle 4.7: Beprobung der Schlammbehandlungsanlage Straße 1 und 2**

Parameter	ÜSS Bio-P	vorgeklärtes Abwasser	Schlamm Input FB	Schlamm Output FB	Überstandswasser VE	Überstandswasser NE
P <sub>ges</sub>	täglich	täglich	täglich	täglich bis 348. VT	täglich	täglich bis 348. VT
PO <sub>4</sub> -P	-	täglich	-	-	täglich	täglich bis 348. VT
N <sub>ges</sub>	täglich bis 348. VT	-	täglich bis 348. VT			
NH <sub>4</sub> -N	täglich bis 240. VT	-	-	-	täglich bis 348. VT	täglich bis 348. VT
CSB <sub>fit.</sub>	-	-	-	-	täglich bis 348. VT	täglich bis 348. VT
Leitfähigkeit	-	-	-	täglich bis 348. VT	-	-
Redox	-	-	-	täglich bis 348. VT	-	-

VT: Versuchstag

#### 4.2.3 Betrieb der Anlage zur MAP-Kristallisation

Im Ansetzbehälter (Bild 4.3) wurde das erforderliche Nährstoffverhältnis von Stickstoff zu Phosphor (N:P) des Prozesswassers eingestellt. Es wurde vornehmlich Überstandswasser aus VE 2 verwendet, zu dem das hoch ammoniumhaltige Prozesswasser des NE 2 zugegeben wurde. Zur exakten Einstellung eines gewünschten molaren N:P-Verhältnisses wurde bei Bedarf Ammoniumchlorid (NH<sub>4</sub>Cl • 6 H<sub>2</sub>O) bzw. Ammoniumhydrogencarbonat (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) verwendet. Die Prozesswässer wurden vor der Fällung über Tuchfilter weitestgehend von Feststoffen (Schlamm) befreit, um eine nahezu störstofffreie MAP-Kristallisation zu erreichen, bei der keine organischen Verunreinigungen eingeschlossen werden.

Die Fällmittelmenge wurde in Bezug auf das gewünschte molare Verhältnis von Magnesium zu Phosphor berechnet, abgewogen und als pulverförmiges Magnesiumoxid (MgO) dem Ansetzbehälter zugegeben. Eine automatische Zugabe mittels Förderschnecke wurde wegen auftretender Dosierprobleme und sehr geringen absoluten Dosiermengen nicht durchgeführt. Für die hier vorliegenden Phosphatphosphor-Konzentrationen und Prozesswassermengen war eine Fällmittelmenge von ca. 5 bis 30 g MgO pro Ansatz ausreichend. Der Einsatz einer Förderschnecke hätte zu Ungenauigkeiten bei der Dosierung in einer ähnlichen Größenordnung geführt. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH) manuell direkt in den Ansetzbehälter zudosiert und mit der installierten pH-Sonde kontrolliert. Eine Automati-

sierung des Versuchsanlagenbetriebes ließe sich nur mit wesentlich höheren Durchsätzen umsetzen.

In Tabelle 4.8 sind die Variationsparameter zusammengestellt, die für die Versuche zur MAP-Kristallisation vorgesehen wurden. Die angegebenen molaren Stickstoff-Phosphor-Verhältnisse konnten zum Teil nicht exakt eingestellt werden. Die tatsächlichen, analysierten N:P-Verhältnisse der einzelnen Kristallisationsversuche können daher u. U. abweichen und sind den jeweiligen Auswertungen (siehe Kapitel 4.3.3) zu entnehmen.

**Tabelle 4.8: Zusammenstellung der Versuchsparameter der MAP-Kristallisation**

Parameter	Werte
pH-Wert	8,0 / 8,5 / 9,0 / 9,2 / 9,3 / 9,5 / 9,8 / 10,2 / 10,5
Mg:P	1,0 / 1,5
N:P	1,0 / 2,0 / 5,0 / 6,0 / 7,0 / 9,0 / 10,0

Im Ansetzbehälter wurde eine Aufenthaltszeit von 30 Minuten, im Kristallisationsbehälter 45 Minuten gewählt. Der Zulauf sowie der Ablauf der Kristallisationsanlage wurden mit Küvetten-tests (Fabrikat Fa. Dr. Lange) jeweils auf die Parameter  $\text{PO}_4\text{-P}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  analysiert.

Bei der Anlagenvariation mit Beutelfilter (Bild 4.5) wurde in dem Vorlagebehälter des Prozesswassers das angestrebte Nährstoffverhältnis von Stickstoff zu Phosphor eingestellt. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wurde Natronlauge (NaOH) direkt manuell in den Ansetzbehälter zudosiert und mit einer mobilen pH-Sonde kontrolliert. Die benötigte Fällmittelmenge wurde nach dem Abwiegen direkt in den Polypropylen-Beutelfilter gegeben und das Prozesswasser zwischen Vorlage und Beutelfilter zirkuliert. In festgelegten Zeitintervallen wurde dem Prozesswasserstrom eine Probe entnommen und auf die Parameter  $\text{PO}_4\text{-P}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  analysiert. Nach Abschluss der Versuche wurde das Fällprodukt aus dem Inneren des Beutelfilters entnommen.

## 4.3 Ergebnisse

### 4.3.1 Ergebnisse der vermehrten biologischen Phosphorelimination

Während des Versuchszeitraumes konnten in der biologischen Stufe der Versuchskläranlage Ablaufwerte erreicht werden, die den Anforderungen an kommunale Kläranlagen der Größenklassen 4 gemäß Abwasserverordnung (ABVV, 2004) genügen. In Tabelle 4.9 sind die erzielten Ablaufwerte für die überwachungsrelevanten Parameter CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{N}_{\text{ges}}$  und  $\text{P}_{\text{ges}}$  sowie die Grenzwerte für Größenklasse 4 (GK 4 bis 6.000 kg  $\text{BSB}_5/\text{d}$ ) und zusätzlich die Ablaufwerte an  $\text{PO}_4\text{-P}$  zusammengestellt.

**Tabelle 4.9: Ablaufwerte Bio-P-Anlage Versuchstag 1 bis 239**

	CSB mg/ L	$\text{NH}_4\text{-N}$ mg/ L	$\text{N}_{\text{ges}}$ mg/ L	$\text{P}_{\text{ges}}$ mg/ L	$\text{PO}_4\text{-P}$ mg/ L
<b>Grenzwert GK 4 &gt; 10.000 E</b>	<b>90</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>2</b>	
arithmetisches Mittel	48	0,8	15	1,6	1,2
Median	51	0,3	14	1,0	0,6
80 %-Perzentil	59	1,2	19	2,2	1,9
Max	83	8,0	32	8,4	7,8
Min	19	0,04	2,4	0,23	0,01
Anzahl	33	52	141	146	145
Überschreitungen	0	0	30	36	-

Die ermittelten arithmetischen Mittelwerte und Mediane halten die zugehörigen Grenzwerte der Größenklasse 4 sicher ein. In der Regel konnte die Versuchsanlage mit einer üblicherweise nur für Kläranlagen mit hohen Anschlussgrößen geforderten Reinigungsleistung betrieben werden. Überschreitungen der in Tabelle 4.9 aufgeführten Grenzwerte traten beim Chemischen Sauerstoffbedarf und beim Ammonium-Stickstoff nie, beim Gesamtstickstoff 30 mal und beim Gesamtphosphor 36 mal auf, davon neun mal mit geringen Grenzwertüberschreitungen von unter 2,2 mg P/ L und damit im Bereich der Messungenauigkeit der verwendeten Schnelltests.

## 4.3.2 Ergebnisse der Schlammbehandlung

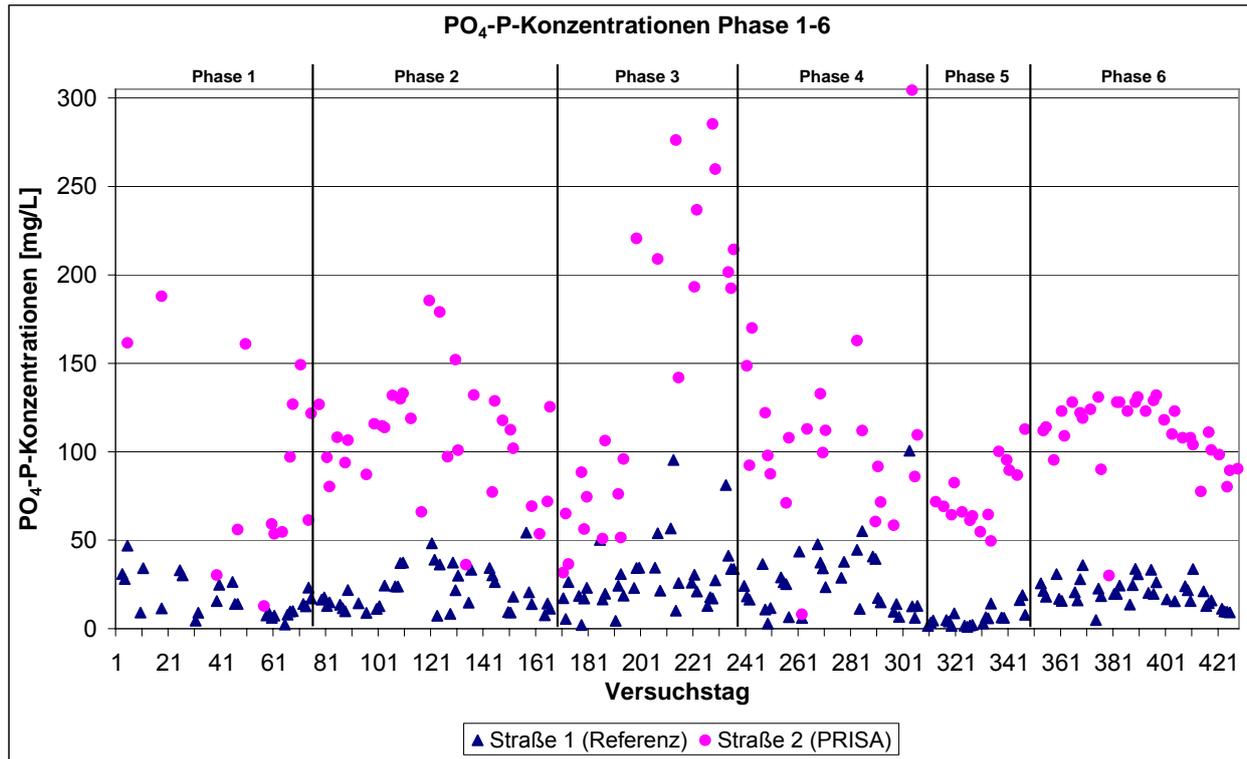
### 4.3.2.1 Vermehrte Rücklösung im Voreindicker

Die  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen in den Überstandswässern der Voreindicker 1 (Referenz) und 2 (PRISA) in den Versuchsphasen 1 bis 6 ist in Bild 4.6 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass dem Überschussschlamm in den Phasen 1 bis 5 vorgeklärtes Abwasser zugemischt wurde (siehe Kapitel 4.2.2). Die dargestellten und angegebenen  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen sind gemäß Gleichung 4.1 berechnete Werte, die die Rücklösung des Phosphatphosphors aus dem Überschussschlamm abbilden ( $\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜSS}}$ ). Die im zugegebenen vorgeklärten Abwasser bereits gelöst vorliegenden Phosphate wurden bewusst in Abzug gebracht. Es ist anhand von Bild 4.6 deutlich zu erkennen, dass die Konzentrationen im VE 2 erheblich höher sind als im VE 1.

#### Gleichung 4.1:

$$\text{PO}_4\text{-P}_{\text{ÜSS}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}}) - Q_{\text{Ab-VK}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Ab-VK}})}{Q_{\text{PW-VE}} - Q_{\text{Ab-VK}}} \quad [\text{mg/L}]$$

Q	Menge [L],
c	Konzentration [mg/ L],
$\text{PO}_4\text{-P}$	Phosphatphosphor,
Index „PW-VE“	Überstandswasser Voreindicker,
Index „Ab-VK“	vorgeklärtes Abwasser.



**Bild 4.6:** PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (in Phase 1 – 5 berechnete Werte)

Neben dieser rein konzentrationsbezogenen Auswertung ist die Ermittlung und Betrachtung der zugehörigen rückgelösten Phosphatfracht von größerer Bedeutung ( $PO_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}}$ ). Hierzu wurden die Mengenanteile von eingedicktem Schlamm und Überstandswasser der Voreindicker bestimmt. Die sich aus der Menge des Überstandswassers und der  $PO_4\text{-P}$ -Konzentration ergebende Phosphat-Fracht wurde in Bezug zu der in den Eindicker eingebrachten Phosphor-Fracht des Überschussschlammes gesetzt. Zur Berechnung wurde die Gleichung 4.2 bzw. für die Phase 6 die Gleichung 4.3 verwendet. In Gleichung 4.2 berücksichtigt ein zusätzlicher Term die mit dem vorgeklärten Abwasser in den Voreindicker eingebrachte und bereits gelöst vorliegende Phosphatfracht.

**Gleichung 4.2:**

$$PO_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}}) - Q_{\text{Ab-VK}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{Ab-VK}})}{Q_{\text{ÜSS}} \cdot C(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \quad [\%]$$

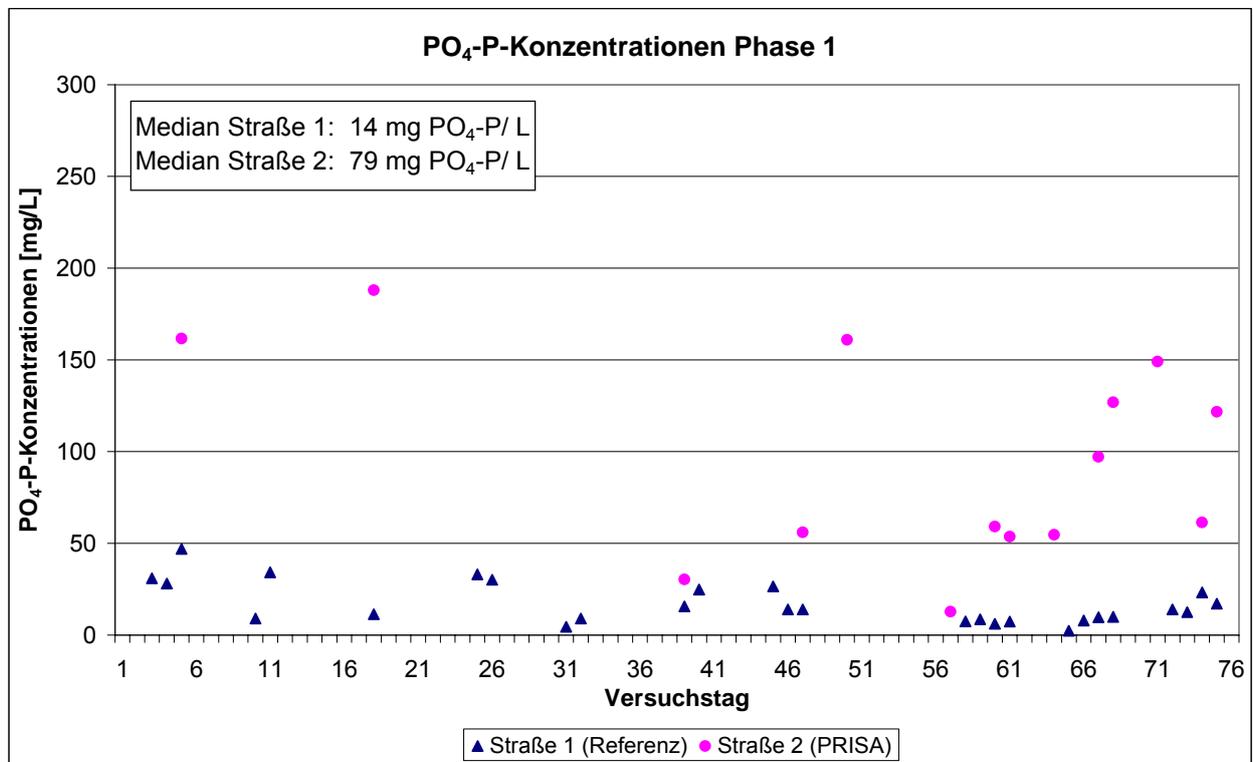
**Gleichung 4.3:**

$$PO_4\text{-P}_{\text{Rück,VE}} = \frac{Q_{\text{PW-VE}} \cdot C(\text{PO}_4\text{-P}_{\text{PW-VE}})}{Q_{\text{ÜSS}} \cdot C(\text{P}_{\text{ges,ÜSS}})} \quad [\%]$$

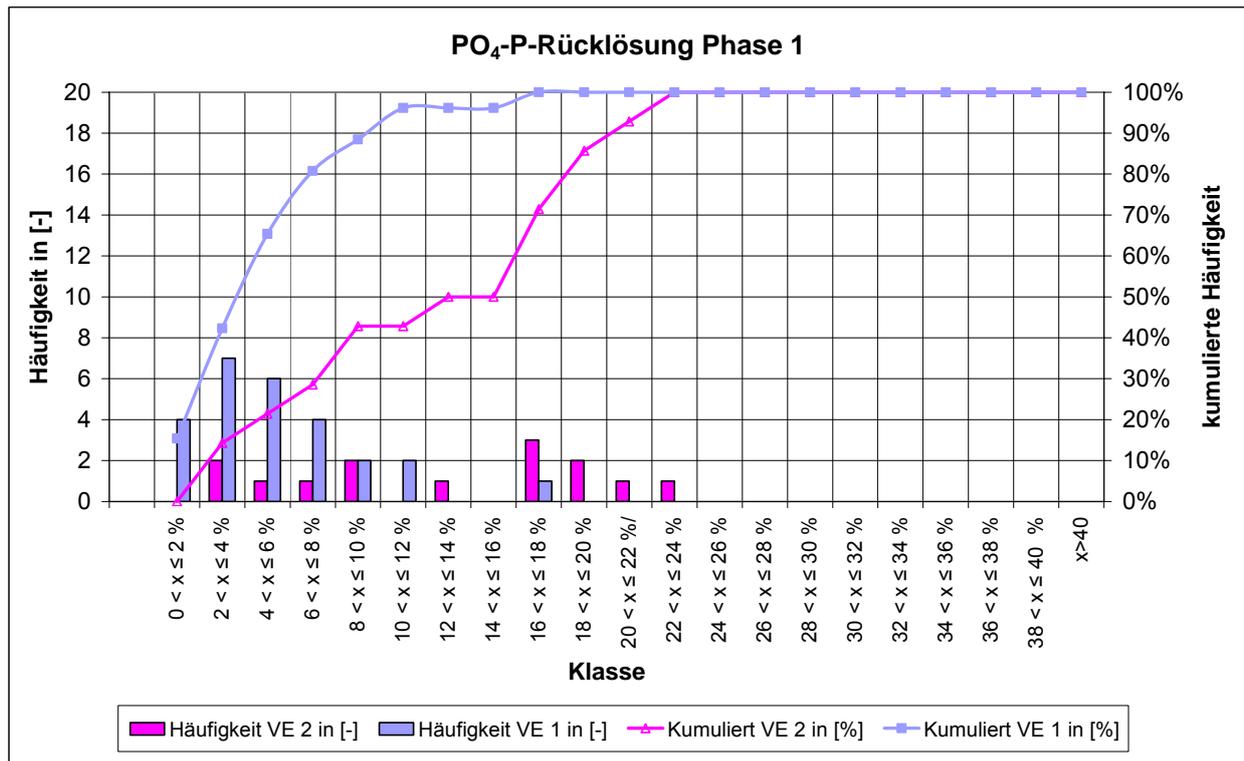
Q	Menge [L],
c	Konzentration [mg/ L],
PO <sub>4</sub> -P	Phosphatphosphor,
P <sub>ges</sub>	Gesamtphosphor
Index „PW-VE“	Überstandswasser Voreindicker,
Index „ÜSS“	Überschussschlamm,
Index „Ab-VK“	vorgeklärtes Abwasser.

In die Berechnung der prozentualen Rücklösung geht neben der im Überstandswasser gemessenen PO<sub>4</sub>-P-Konzentration ebenfalls die Menge des durch Sedimentation des Schlammes entstandenen Überstandswassers ein. Die Berechnung der Rücklösung wurde mittels Gleichung 4.2 bzw. Gleichung 4.3 durchgeführt, um eine weitgehende Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Betrieb kommunaler Kläranlagen zu gewährleisten, in denen eine kostengünstige statische Voreindickung betrieben wird. Eine Verbesserung der Schlammabsetzbarkeit bzw. eine vollständige Fest-Flüssig-Trennung würde daher zur Berechnung einer höheren Rücklösung führen.

Eine detaillierte Betrachtung der Phosphatphosphorkonzentrationen sowie der rückgelösten prozentualen Phosphatphosphorfrachten der sechs Versuchsphasen ist Bild 4.7 bis Bild 4.18 zu entnehmen.

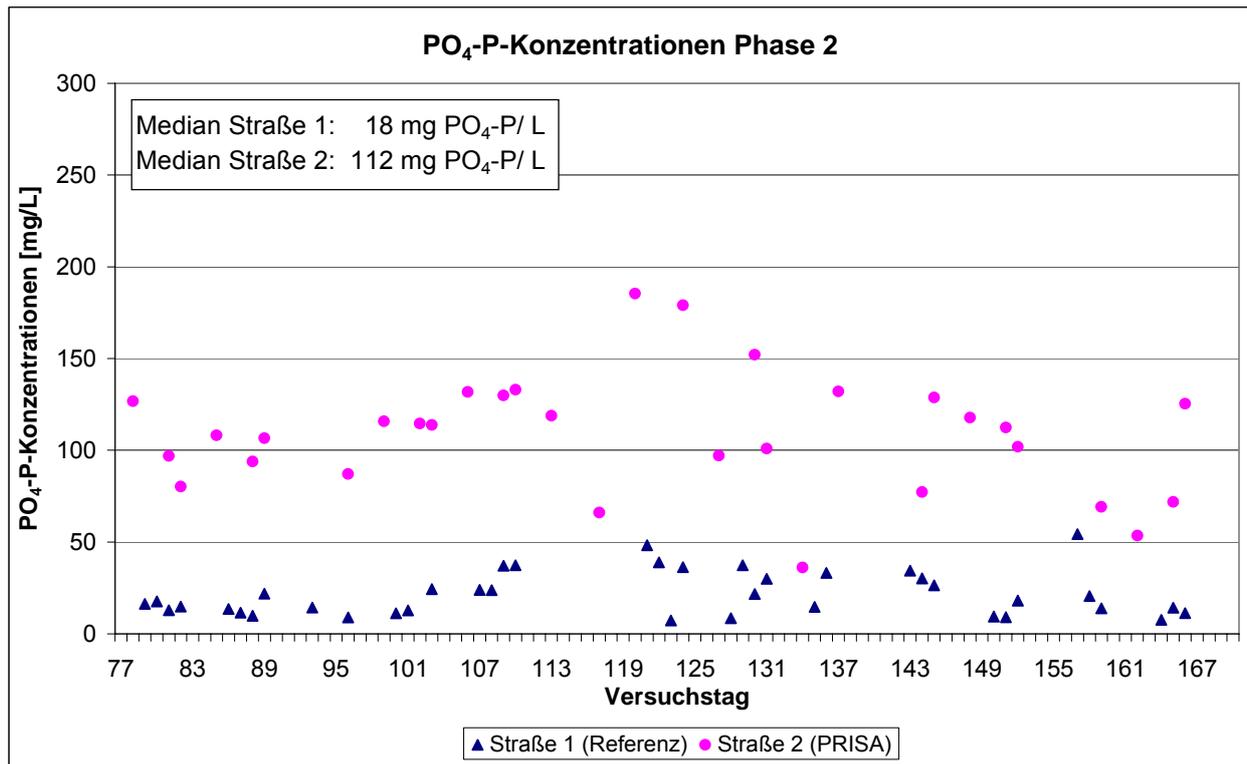


**Bild 4.7: PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 1, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)**

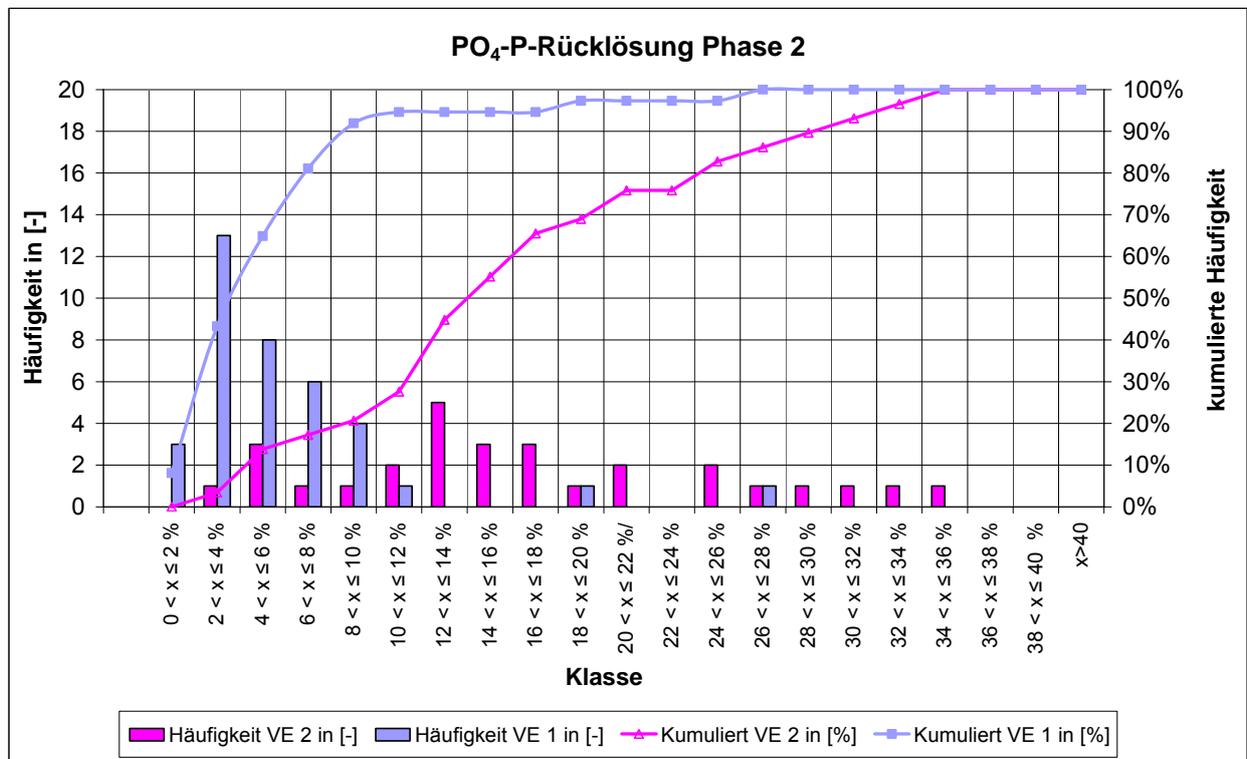


**Bild 4.8: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 1**

In Phase 1 (Einstellungen siehe Tabelle 4.3) wurden im VE 2 bis auf zwei Werte Rücklösungen von über 50 mg PO<sub>4</sub>-P/ L erzielt (Bild 4.7). Der Median des Überstandswassers im VE 2 lag bei 79 mg PO<sub>4</sub>-P/ L. Es wurde eine durchschnittliche PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung von 15,5 % (Median) im VE 2 erreicht, die damit etwa 3fach höher liegt als im VE 1 (4,7 %, Bild 4.8). Täglich dreimaliges Durchmischen bei einer Eindickzeit von drei Tagen sowie die Zumischung eines hohen Anteils an vorgeklärtem Abwasser (ÜSS : Ab-VK = 4 : 1) führen demnach nicht zu einer zufriedenstellenden PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung. Die einzelnen Rücklösungen schwanken zudem stark und liegen häufig unter 10 %.

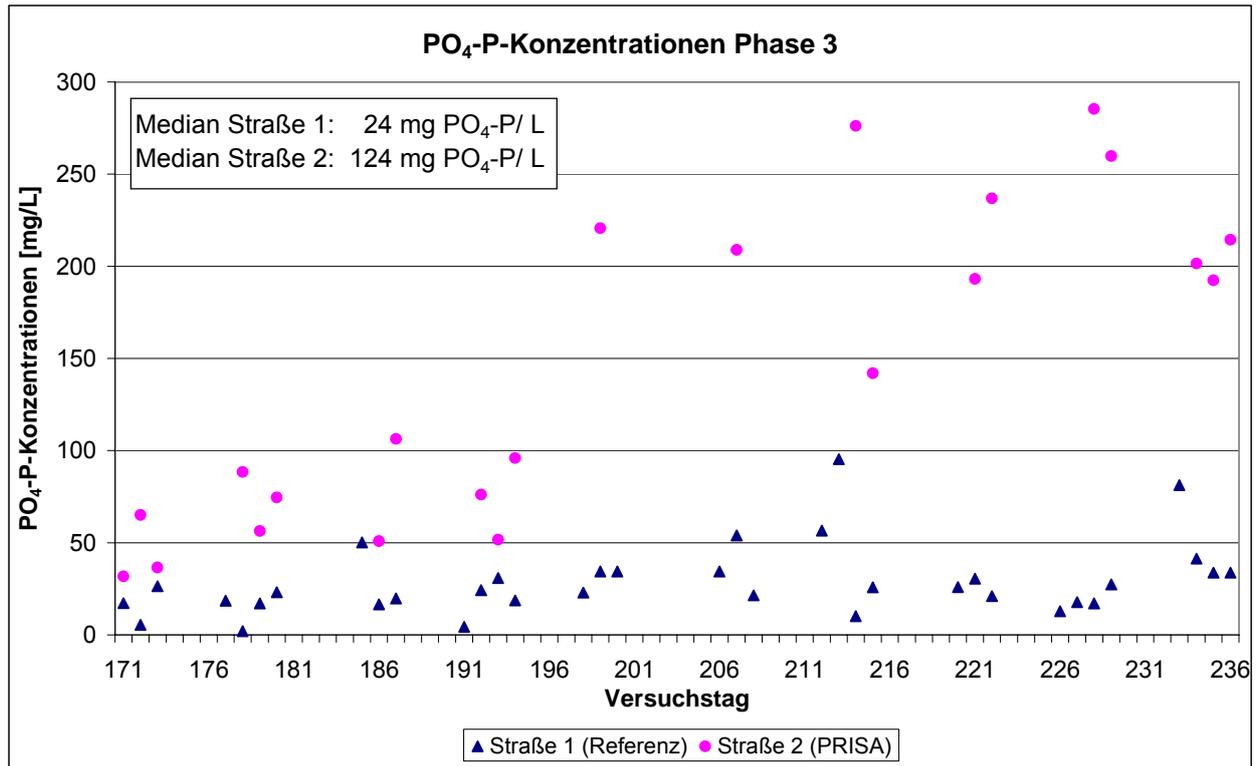


**Bild 4.9:** PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 2, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

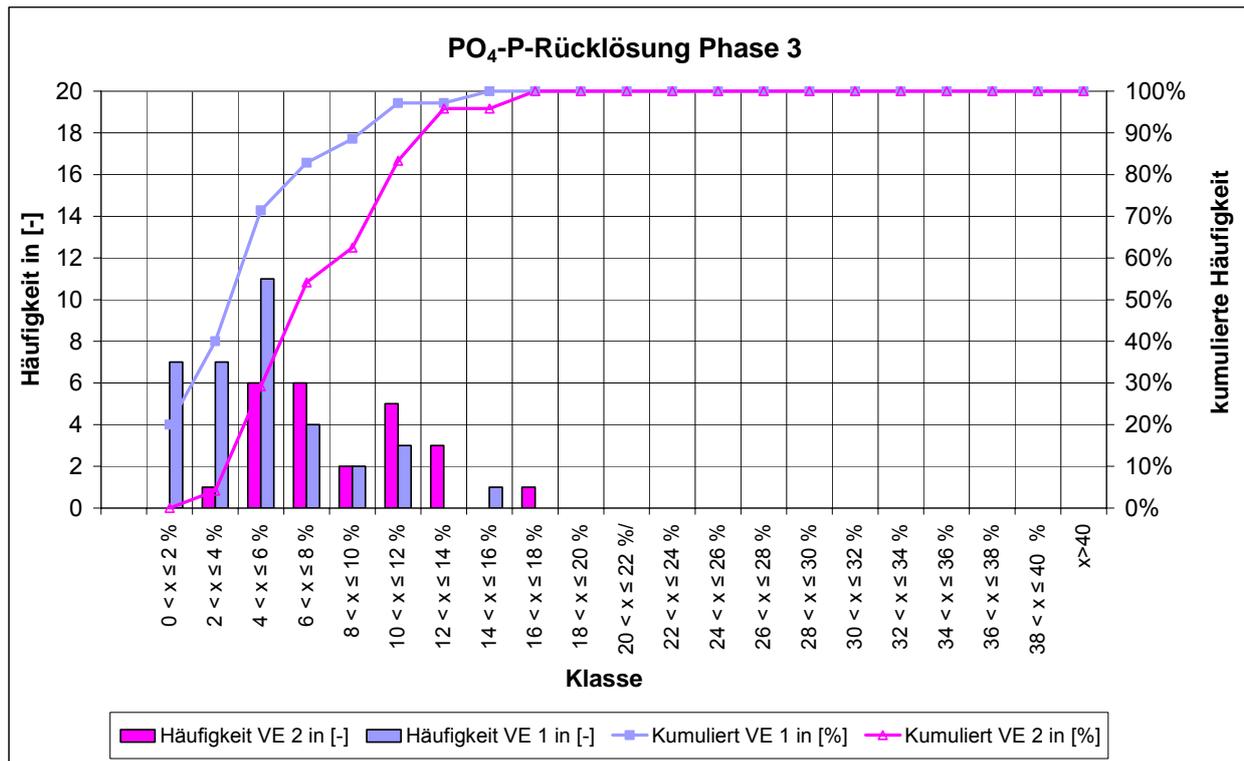


**Bild 4.10:** Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 2

Die Phosphatphosphorkonzentrationen im Überstandswasser konnten in Phase 2 von 18 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$  (Median VE 1) auf 112 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$  (Median VE 2) erhöht werden (Bild 4.9). Die Steigerung der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung (Mediane 15,8 % Rücklösung im VE 2 sowie 4,6 % im VE 1) ist in Phase 2 (Bild 4.10) bei einer halbierten Zugabemenge des vorgeklärten Abwassers (ÜSS : Ab-VK = 9 : 1) und ansonsten gleichen Versuchseinstellungen ähnlich denen der Phase 1. Die Werte der errechneten Phosphatphosphorrücklösung schwanken stark, in den meisten Klassen sind lediglich ein bis zwei Werte anzutreffen.

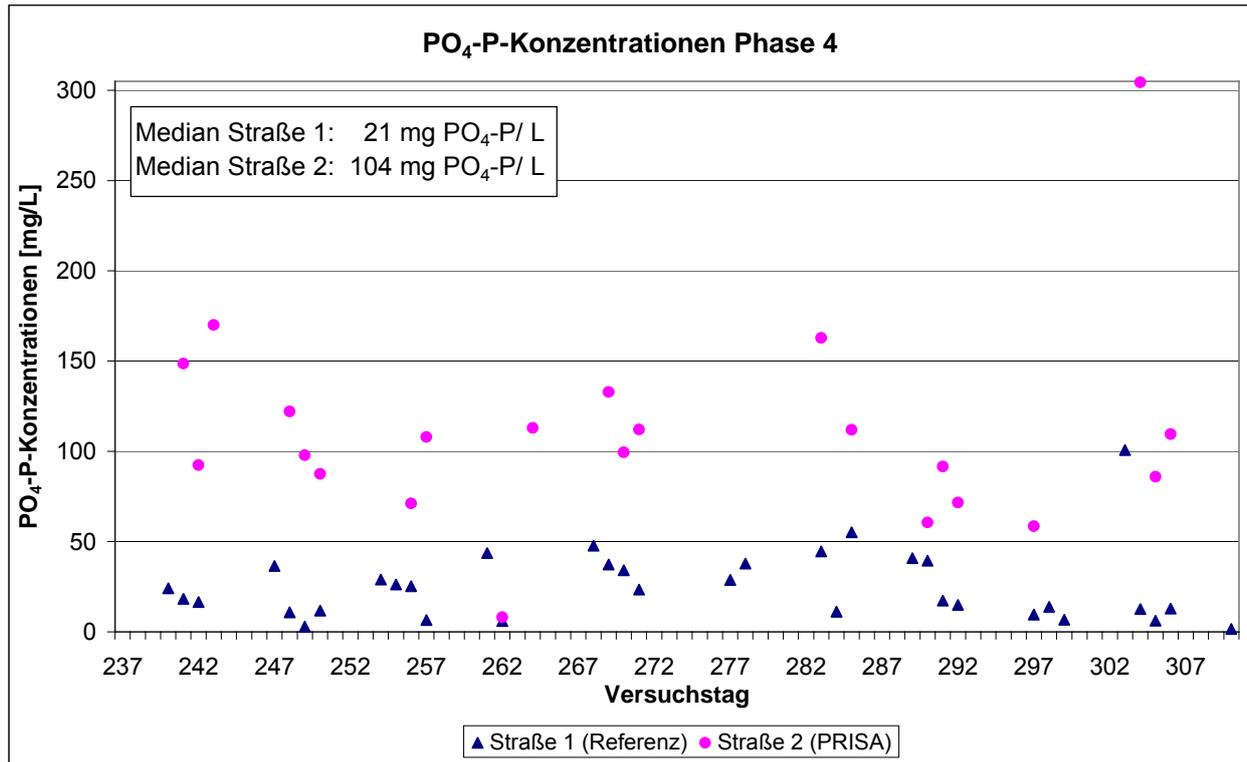


**Bild 4.11:**  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

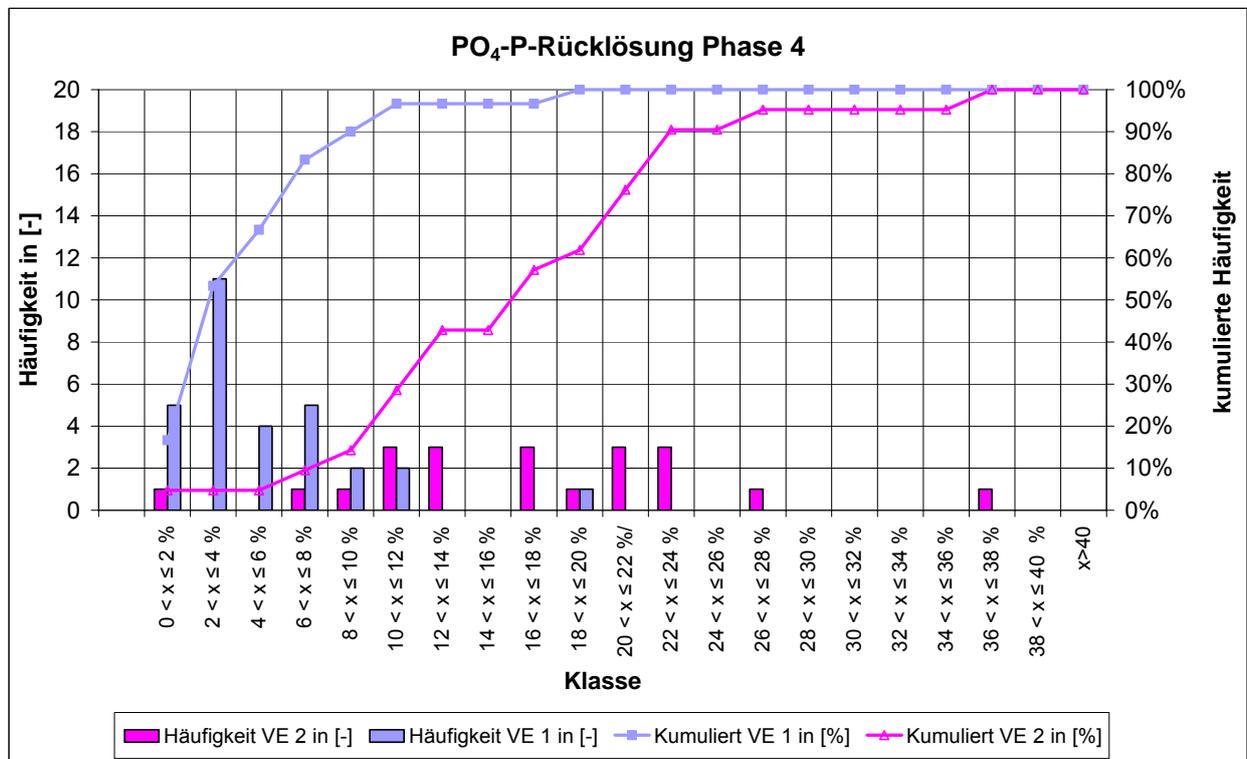


**Bild 4.12: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 3**

In Phase 3 (Bild 4.11) konnten die im Überstandswasser gemessenen Phosphatphosphorkonzentrationen verfünffacht werden. Allerdings wurde in dieser Phase bei zweitägiger Eindickung, täglich dreimaligem Durchmischen und einem Verhältnis von Überschussschlamm zu vorgeklärtem Abwasser von ÜSS : Ab-VK = 8 : 1 die geringste Erhöhung der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung aller Versuchsphasen ermittelt. Insgesamt war weniger als eine Verdopplung der durchschnittlichen Rücklösung möglich (Bild 4.12). Im VE 1 wurden 4,1 % und im VE 2 7,6 % (Mediane) des eingetragenen Phosphors als Phosphat zurückgelöst (Tabelle 4.10). Es gab im VE 2 nur einen Wert für eine Rücklösung, die über 14 % des eingebrachten Phosphatphosphors aufwies.



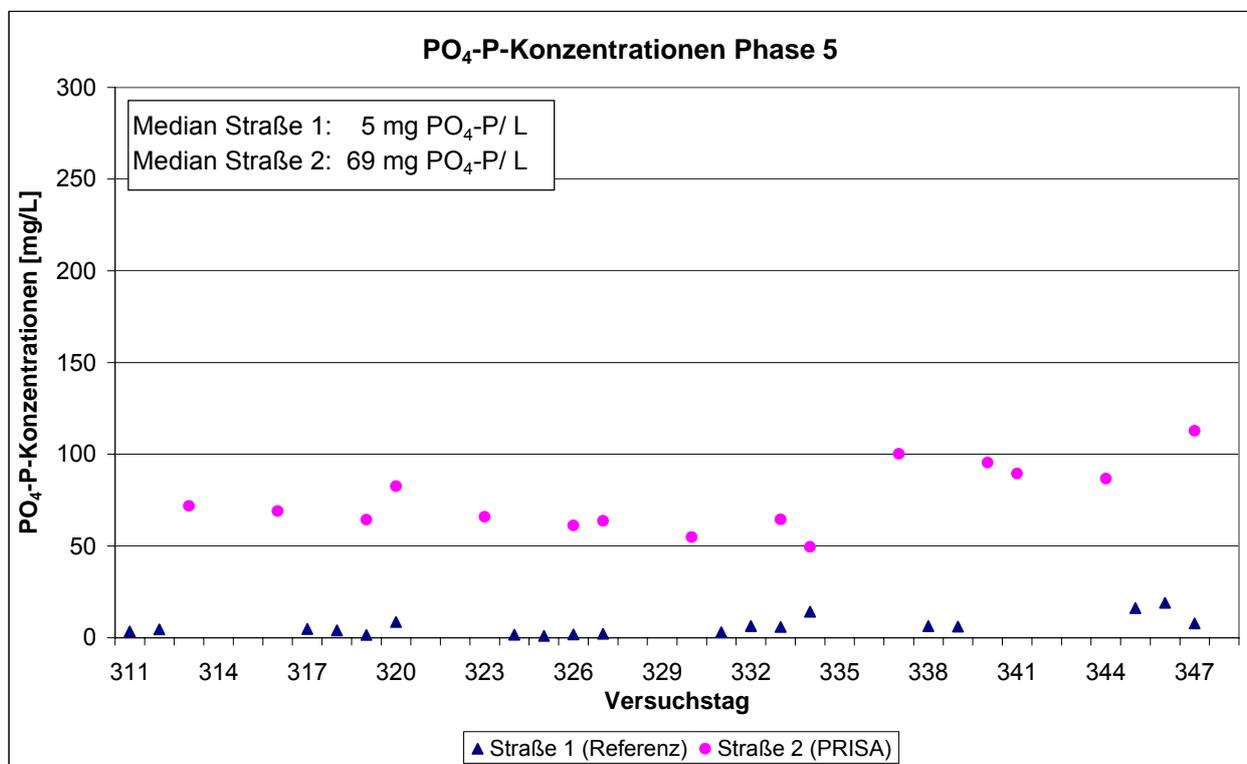
**Bild 4.13:** PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 4, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)



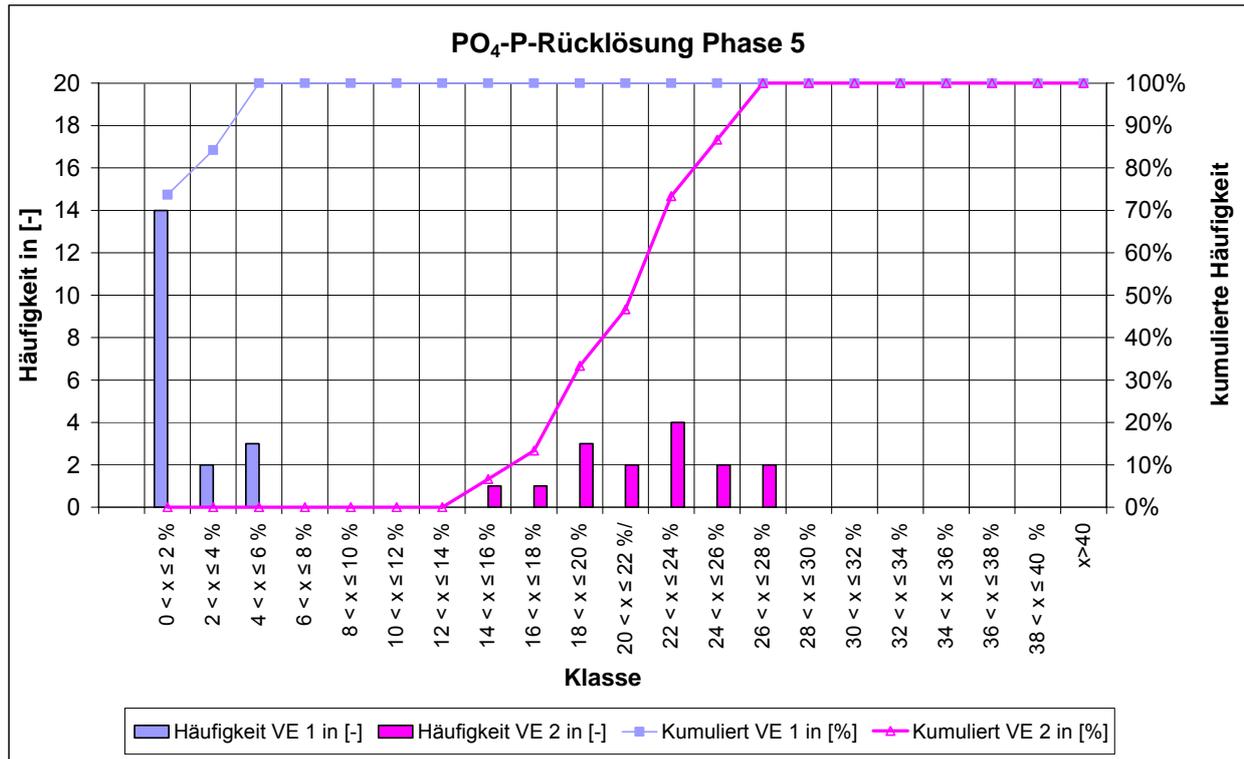
**Bild 4.14:** Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 4

Durch Umstellung der Verfahrenseinstellungen der Phase 3 auf lediglich zweimal tägliches Umwälzen des Eindickerinhaltes wurde in Phase 4 eine deutliche Steigerung der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung erzielt (Bild 4.14). Statt der Rücklösung von 3,7 % im VE 1 können im VE 2 16,5 % (Mediane) des Phosphors – und damit mehr als das Vierfache – zurückgelöst werden (351 %, Tabelle 4.10). Die Phosphatphosphorkonzentrationen wurden in mit Phase 2 vergleichbarer Weise verfünffacht (Bild 4.13).

Auffällig an den Versuchsphasen 1 bis 4 ist, dass die Rücklösung im VE 1 mit 3,7 % bis 4,7 % sehr konstant war. Dies bedeutet, dass bei einer eintägigen Eindickzeit ohne Durchmischung die Zugabe von vorgeklärtem Abwasser unterschiedlicher Anteile keinen signifikanten Einfluss auf eine Rückführung des Phosphors aus der Schlammmatrix in das Überstandswasser hat.

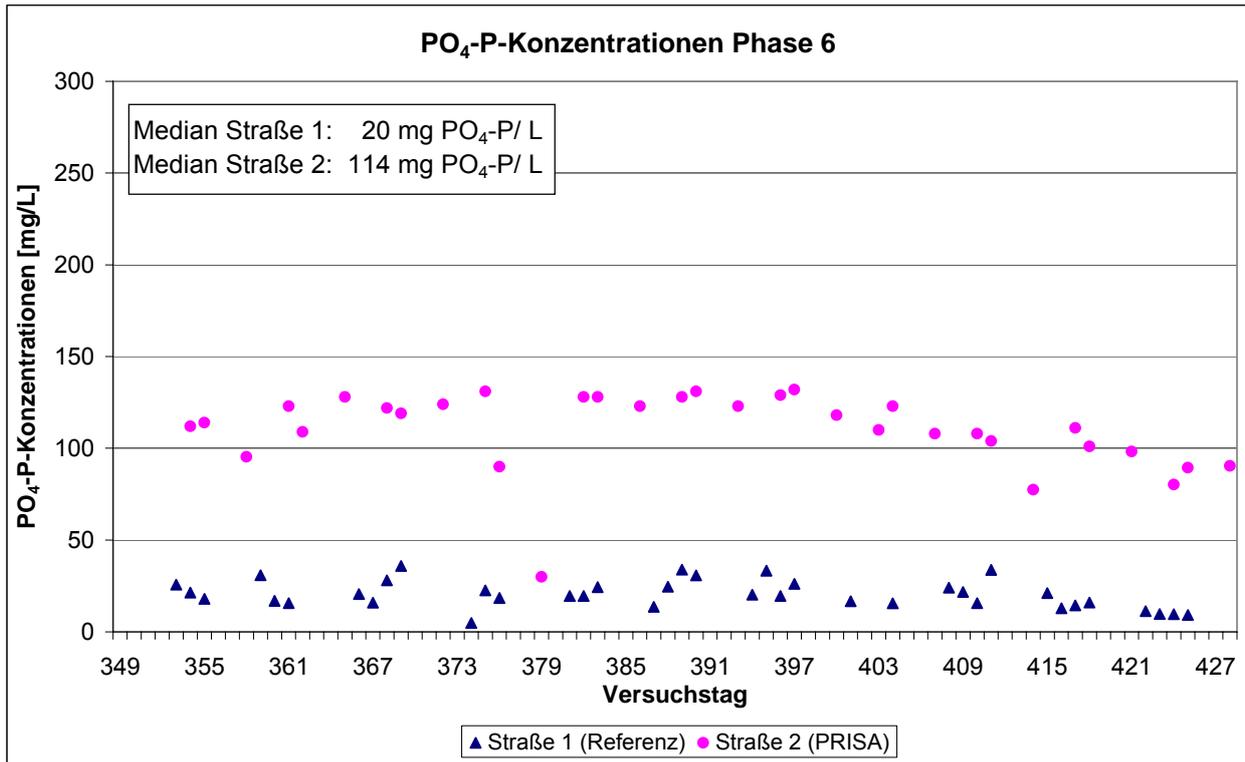


**Bild 4.15:**  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 5, aus Überschussschlamm gelöste Konzentrationen (berechnete Werte)

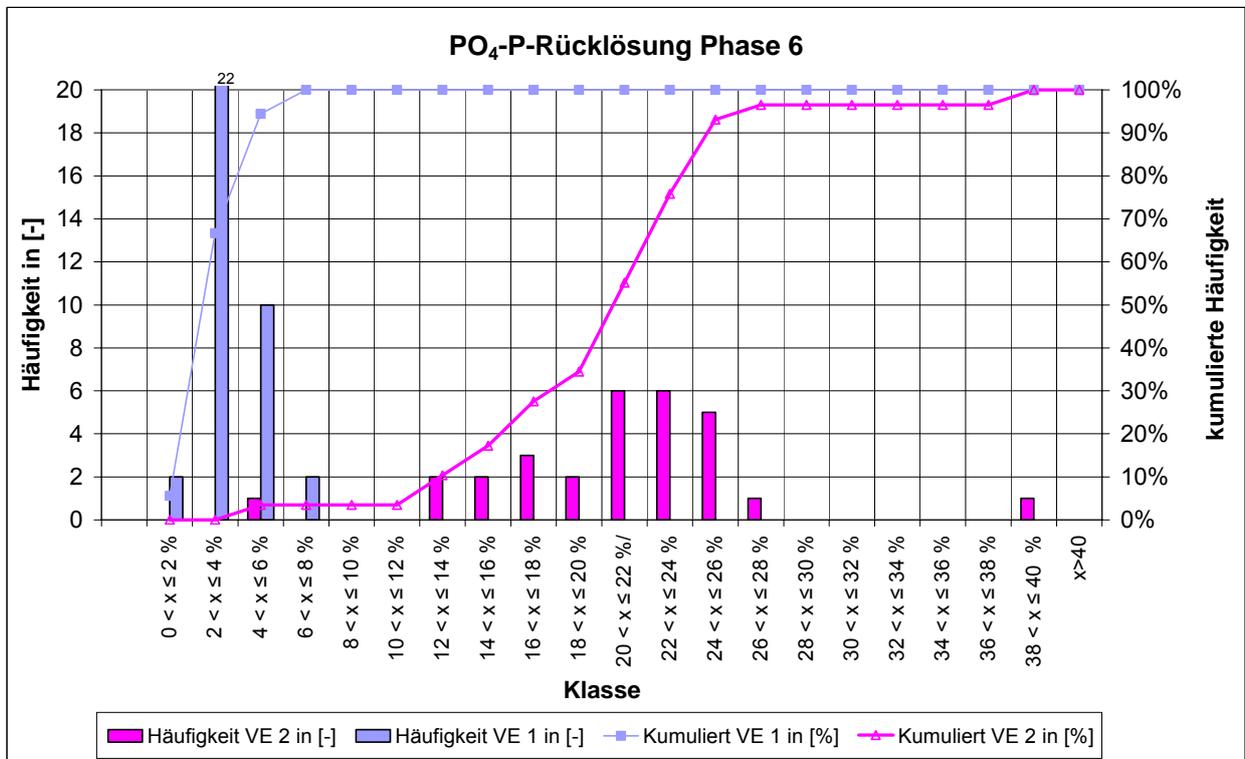


**Bild 4.16: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 5**

Die Phosphatphosphorkonzentrationen des Überstandswassers im VE 2 in Phase 5 liegen relativ konstant zwischen 50 und 100 mg PO<sub>4</sub>-P/ L (Bild 4.15). Der ermittelte Median in Straße 1 konnte von 5 auf 69 mg PO<sub>4</sub>-P/ L erhöht werden. Bei einer dreitägigen Eindickung und täglich zweimaligem Durchmischen des Eindickerinhaltes sowie geringen Zugaben vorgeklärten Abwassers (ÜSS : Ab-VK = 9 : 1) wurde in der Phase 5 mit durchschnittlich 22,6 % die höchste PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung erzielt. Im betrachteten Zeitraum betrug die Rücklösung im Referenzeindicker VE 1 lediglich 1,5 %, so dass die Rücklösung im VE 2 auf nahezu den 15fachen Wert erhöht wurde (Erhöhung Median 1.440 %, Tabelle 4.10). Die Werte der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im VE 2 liegen in einem engen Bereich zwischen 14 % und 28 % (Bild 4.16).



**Bild 4.17: PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen des Überstandswassers (Rücklösung) im Voreindicker 1 und 2 in Phase 6**



**Bild 4.18: Absolute und kumulierte Häufigkeit der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2 in Phase 6**

In Phase 6 (Bild 4.17) wurden für den Eindickerbetrieb die gleichen Einstellungen verwendet wie in Phase 5, allerdings wurde ausschließlich Überschussschlamm eingedickt. Die Phosphatphosphorkonzentrationen im Überstandswasser der Voreindicker betragen 20 (Median VE 1) bzw. 114 mg PO<sub>4</sub>-P/ L (Median VE 2). Damit war eine Konzentrationserhöhung von nahezu dem 6fachen möglich. Die Rücklösung im VE 2 fiel mit 21,9 % nur 0,7 %-Punkte geringer aus als in Phase 5. Da im VE 1 jedoch während der Phase 6 mit 3,5 % deutlich mehr Phosphatphosphor in Lösung gebracht wurde als in Phase 5 im VE 1, ergab sich nur eine Steigerung der Rücklösung um durchschnittlich 528 % (Tabelle 4.10). Der Großteil der errechneten Werte der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im VE 2 liegt im Bereich zwischen 16 % und 26 %, mit einer deutlichen Häufung über 20 % (Bild 4.18).

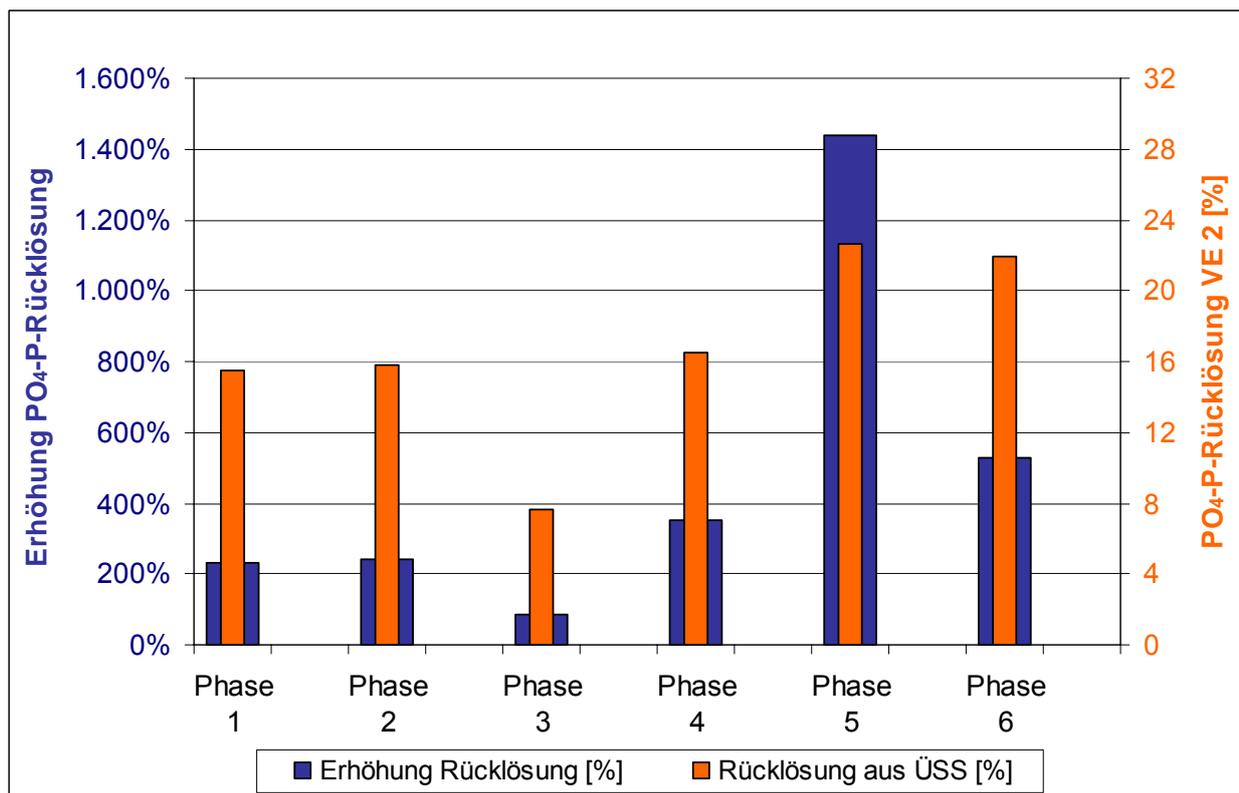
In Tabelle 4.10 sind die arithmetischen Mittelwerte sowie die Mediane der PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen im Überstandswasser der Voreindicker 1 und 2 sowie die prozentualen Konzentrationserhöhungen für die Phasen 1 bis 6 zusammengestellt, aus denen erkennbar ist, in welchem Maße die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration im PRISA-Voreindicker (VE 2) gegenüber dem Referenzindicker (VE 1) durchschnittlich gesteigert werden konnte. Des Weiteren sind die arithmetischen Mittelwerte sowie die Mediane der frachtbezogenen PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung aller Versuchsphasen sowie die entsprechende prozentuale Erhöhung der Rücklösung bei Gegenüberstellung der Ergebnisse des Betriebes von VE 1 und VE 2 aufgeführt.

**Tabelle 4.10: Arithmetische Mittelwerte und Mediane der PO<sub>4</sub>-P-Konzentration sowie der PO<sub>4</sub>-P-Rücklösung im Voreindicker 1 und 2**

		PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen		PO <sub>4</sub> -P-Rücklösung	
		arithmetisches Mittel [mg/L]	Median [mg/L]	arithmetisches Mittel	Median
Phase 1	VE 1	17	14	5,2%	4,7%
	VE 2	95	79	13,2%	15,5%
	Erhöhung	461%	468%	151%	231%
Phase 2	VE 1	21	18	6,0%	4,6%
	VE 2	109	112	16,9%	15,8%
	Erhöhung	405%	536%	184%	241%
Phase 3	VE 1	29	24	5,1%	4,1%
	VE 2	144	124	8,5%	7,6%
	Erhöhung	400%	411%	68%	85%
Phase 4	VE 1	25	21	5,2%	3,7%
	VE 2	110	104	16,7%	16,5%
	Erhöhung	338%	397%	224%	351%
Phase 5	VE 1	6	5	1,9%	1,5%
	VE 2	75	69	21,6%	22,6%
	Erhöhung	1.107%	1.327%	1.059%	1.440%
Phase 6	VE 1	20	20	3,6%	3,5%
	VE 2	110	114	20,8%	21,9%
	Erhöhung	443%	482%	476%	528%

Das arithmetische Mittel der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Überstandswasser des VE 1 lag in den Phasen 1, 2, 4 und 6 zwischen 17 und 25 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$ . Im VE 2 betragen in diesen Phasen die Konzentrationen zwischen 95 und 110 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$ . Entsprechend gering waren auch die Schwankungen der Rücklösung mit 338 % bis 461 %. Die höchste mittlere Konzentration im VE 1 wurde mit 29 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$  in Phase 3 festgestellt. In dieser Phase war ebenfalls im VE 2 die Durchschnittskonzentration am höchsten (144 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$ ), die Steigerung von 400 % fiel verglichen mit den meisten anderen Phasen etwas geringer aus. In Phase 5 war die durchschnittliche Konzentration mit 6 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$  im VE 1 am geringsten. Im VE 2 wurden parallel durchschnittlich 75 mg  $\text{PO}_4\text{-P/L}$  analysiert, so dass in dieser Phase mit etwa dem 12fachen die höchste Konzentrationssteigerung erzielt wurde. Bei zweitägiger Eindickzeit (Phasen 3 und 4) wurden die beiden niedrigsten Konzentrationssteigerungen erreicht. Bei Betrachtung der Mediane gelten diese Ausführungen analog.

In Bild 4.19 ist die  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung (Median) sowie die entsprechende Erhöhung der Rücklösung grafisch aufbereitet.



**Bild 4.19: Erhöhung der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung sowie Rücklösung im Voreindicker 2 in Phase 1 – 6 (Mediane)**

In Phase 5 wurden die höchsten Rücklösungen erzielt. Allerdings ist die sehr starke Erhöhung der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung (1.440 %) auf die äußerst geringen Rücklösungen im VE 1 zurückzuführen. Die durchschnittliche Rücklösung des Phosphatphosphors aus dem Überschuss-

schlamm liegt mit > 20 % in Phase 5 (15,4fache Erhöhung) und 6 (6,3fache Erhöhung) im gleichen Bereich. Damit ist die Einstellung einer dreitägigen Eindickzeit mit täglich zweimaliger Durchmischung die optimale Verfahrenseinstellung. Die Zugabe geringer Mengen an vorgeklärtem Abwasser (ÜSS : Ab-VK = 9 : 1) kann bei Bedarf eingesetzt werden, um den Grad der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung ggf. zu verdoppeln.

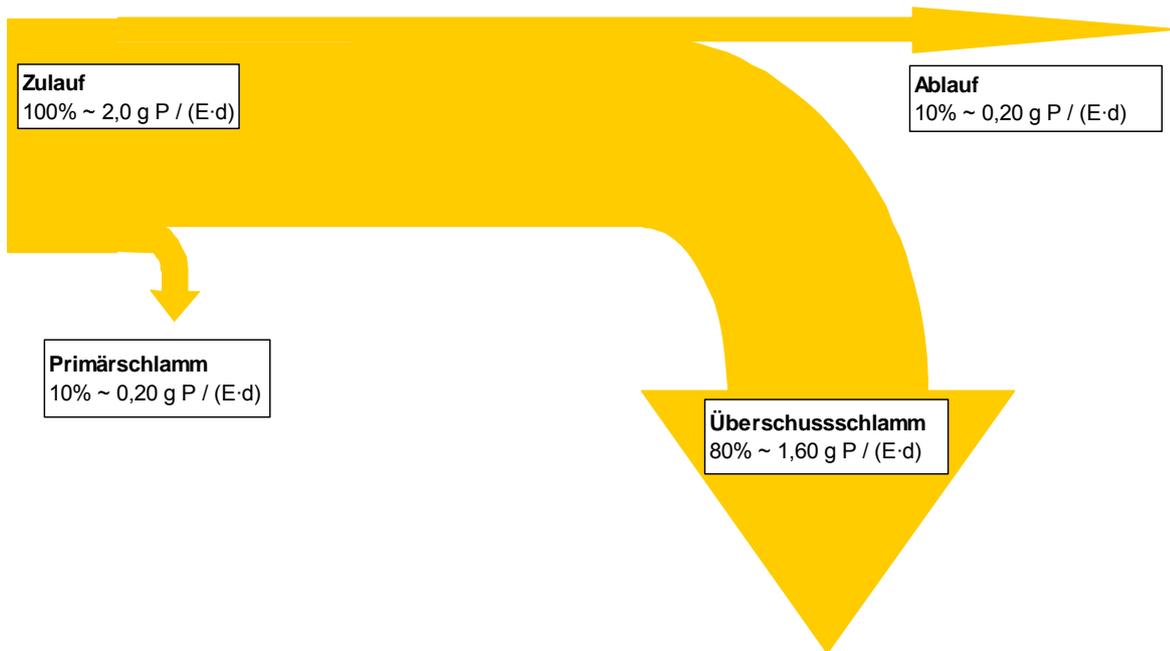
#### 4.3.2.2 Rücklösung in Nacheindicker

Nach der anaeroben Stabilisierung wurde der Faulschlamm beider Versuchsstraßen jeweils dem Nacheindicker zugeführt. Das Überstandswasser aus den Nacheindickern wurde abgezogen und die Stickstoff- und Phosphorkonzentrationen analysiert sowie die rückgelösten Frachten berechnet.

Die hier zurückgewonnenen Phosphormengen werden jedoch nicht in die Berechnung der Rücklösung einbezogen. Das PRISA-Verfahren beruht auf der separaten Eindickung von Bio-P-Überschussschlamm. Bei einer großtechnischen Umsetzung des Verfahrens ist davon auszugehen, dass die anschließende anaerobe Schlammstabilisierung nicht getrennt für verschiedene Schlammströme durchgeführt werden wird. Bei einer gemeinsamen Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm würde aufgrund des erheblich höheren Adsorptionspotentials von Primärschlamm eine deutlich vermehrte Fixierung des Phosphatphosphors im Faulbehälter erfolgen bzw. eine entsprechend verringerte Phosphatrücklösung im Nacheindicker auftreten, als dies im Versuchsbetrieb bei ausschließlicher Überschussschlammbehandlung auftrat. Freier Phosphatphosphor wird nach JARDIN (1995) bei gemeinsamer Stabilisierung von Primär- und Überschussschlamm hauptsächlich als Magnesiumphosphat gefällt bzw. an Aluminiumverbindungen adsorbiert, die in großen Mengen über Waschmittel ins Abwasser gelangen. Von Jardin wird eine mittlere P-Rücklösung von 19 bis 21 % bezogen auf  $\text{P}_{\text{ges}}$  des Faulschlammes angegeben.

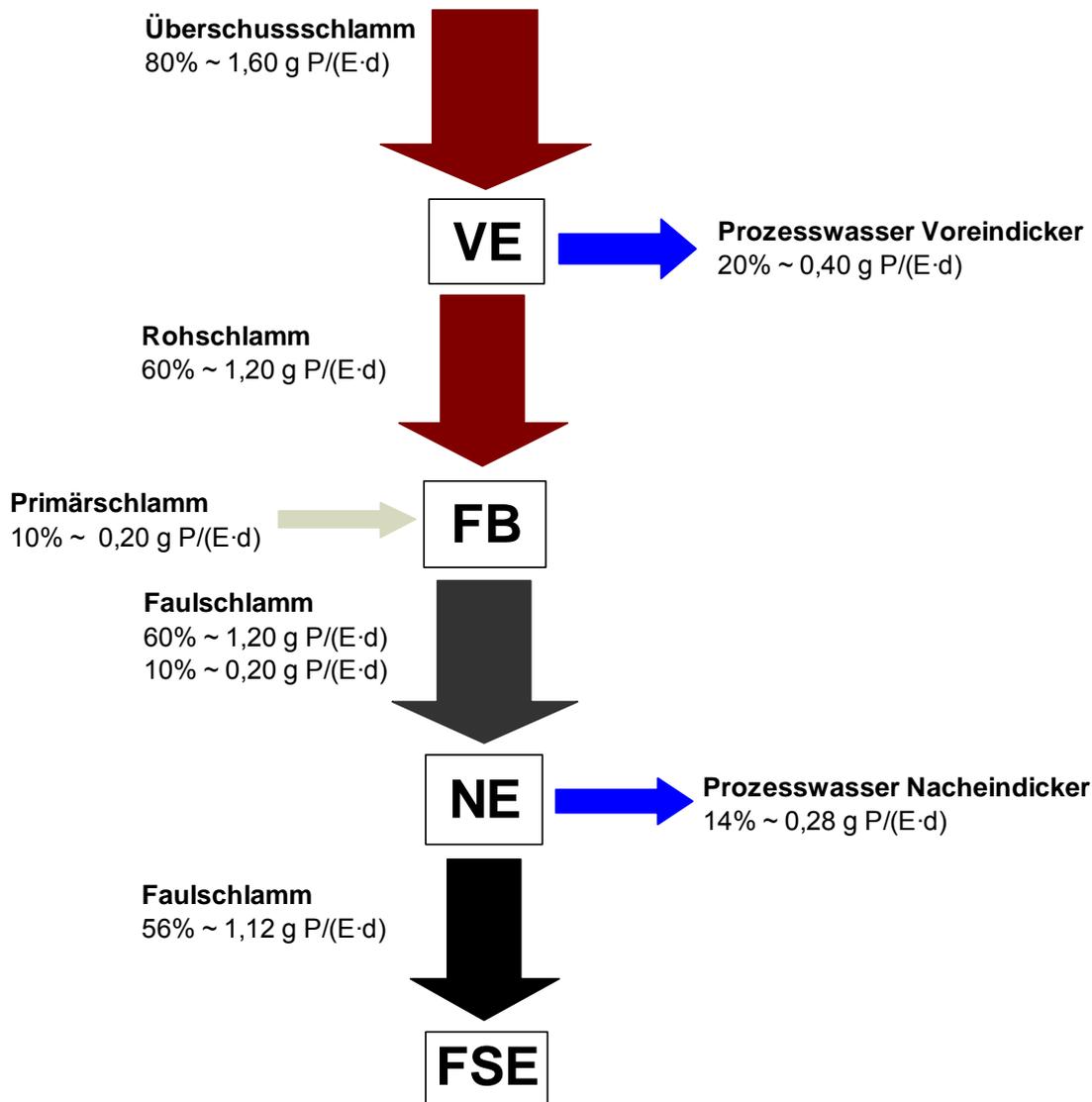
### 4.3.2.3 Bilanzierung der Rücklösung

Ausgehend von 2,0 g P/ (E·d) (RÖSKE und UHLMANN, 2005), die bei kommunalen Kläranlagen als Zulauf angesetzt werden können, gehen jeweils ca. 10 % mit dem Kläranlagenablauf sowie dem Primärschlamm für eine Rückgewinnung verloren. Damit verbleiben noch bis zu 1,60 g P/ (E·d) die im Überschussschlamm gebunden werden können und in die Voreindickung gelangen (Bild 4.20).



**Bild 4.20: Vereinfachte Phosphorströme in der Kläranlage**

Wie aufgezeigt wurde, ist im Voreindicker durch einfache Maßnahmen eine  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Rücklösung von etwa 22 % (Tabelle 4.10) erreichbar, was ca. 25 % des eingetragenen Gesamtphosphors ausmacht. Dies entspricht etwa 0,40 g P/ (E·d) (20 % der Zulaufmenge), so dass der Faulung noch 1,20 g P/ (E·d) aus der Überschussschlammeindickung und 0,20 g P/ (E·d) mit dem Primärschlamm zugeführt werden. Von diesen insgesamt 1,40 g P/ (E·d) werden ca. 20 %, entsprechend 0,28 g P/ (E·d) (14 % der Zulaufmenge) im Nacheindicker in das Überstandswasser überführt (JARDIN, 1995). Mit dem PRISA-Verfahren sind damit aus den Prozesswässern der Vor- und Nacheindickung 0,68 g P/ (E·d), bzw. ein Drittel der Phosphorzulaufmenge zur Kläranlage rückgewinnbar (Bild 4.21).



**Bild 4.21: Vereinfachte Phosphorströme in der Schlammbehandlung des PRISA-Verfahrens**

Der Anteil des  $\text{PO}_4\text{-P}$  am  $\text{P}_{\text{ges}}$  in den Überstandswässern von Vor- und Nacheindickung beträgt ca. 90 %. Da nur Orthophosphat für eine Rückgewinnung mittels des MAP-Verfahrens zur Verfügung steht, reduziert sich die wiedergewinnbare Phosphatfracht auf 0,61 g P/ (E·d) bzw. 31 % der Kläranlagenzulaufs. Durch den Betrieb einer maschinellen Schlammmentwässerung für den eingedickten Faulschlamm kann der Prozesswasseranfall erhöht und somit die rückgewinnbare Phosphatfracht nochmals gesteigert werden.

### 4.3.3 Ergebnisse der MAP-Kristallisation

#### 4.3.3.1 Kenntnisstand und Vorbemerkungen

Aus vorausgegangenen Untersuchungen (PINNEKAMP et al., 2006), in denen zahlreiche Kristallisationsversuche in Doppelbestimmung durchgeführt wurden, ist bekannt, dass Kristallisations-Einzelversuche bei gleichen Prozesswasserchargen jeweils nur sehr geringe Unterschiede hinsichtlich des Wirkungsgrades der Phosphorelimination und der Zusammensetzung der entstehenden Produkte aufweisen. Abweichungen zwischen den beiden Parallelversuchen traten nur sehr selten auf und können auch ohne Doppelbestimmung im Kontext der anderen Ergebnisse erkannt werden. In sofern wurde für die Untersuchungen teilweise toleriert, dass nur ein Einzelversuch durchgeführt wurde, wenn beispielsweise nicht genügend Prozesswasser für eine Doppeldurchführung vorlag bzw. das gesamte Prozesswasser für einen Versuch mit größerem Durchsatz verwendet werden sollte.

Im Rahmen des vom Umweltbundesamt geförderten UFOPLAN-Projektes „Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers – Magnesiumammoniumphosphat (MAP) aus Abwasser und Klärschlamm“ (PINNEKAMP et al., 2006) wurden der pH-Wert, die spezifische Fällmittelmenge (Mg:P) sowie das Stickstoff-Phosphor-Verhältnis (N:P) variiert und so optimale Prozesseinstellungen für die Kristallisation von Magnesiumammoniumphosphat aus den Überstandswässern der Schlammbehandlung ermittelt. Die dort ermittelten optimalen Prozessparameter zur Kristallisation lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Verhältnis Mg : P = 1,5 : 1,0
- Verhältnis N : P > 6,0 : 1,0
- pH-Wert: 9,2 bis 10,0

Diese Ergebnisse wurden als Basis für weitere Optimierungen genutzt. Außerdem wurde eine alternative Verfahrenstechnik für die Kristallisation bzw. die Abtrennung des MAP entwickelt und erprobt. Die Wirkungsgrade der Kristallisation wurden nach Gleichung 4.4 berechnet.

#### Gleichung 4.4:

$$\eta_{\text{PO}_4\text{-P}} = \frac{C_{\text{PO}_4\text{-P, in}} - C_{\text{PO}_4\text{-P, out}}}{C_{\text{PO}_4\text{-P, in}}} \quad [\%]$$

$C_{\text{PO}_4\text{-P, in}}$        $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Zulauf [mg/ L]

$C_{\text{PO}_4\text{-P, out}}$       $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Ablauf [mg/ L]

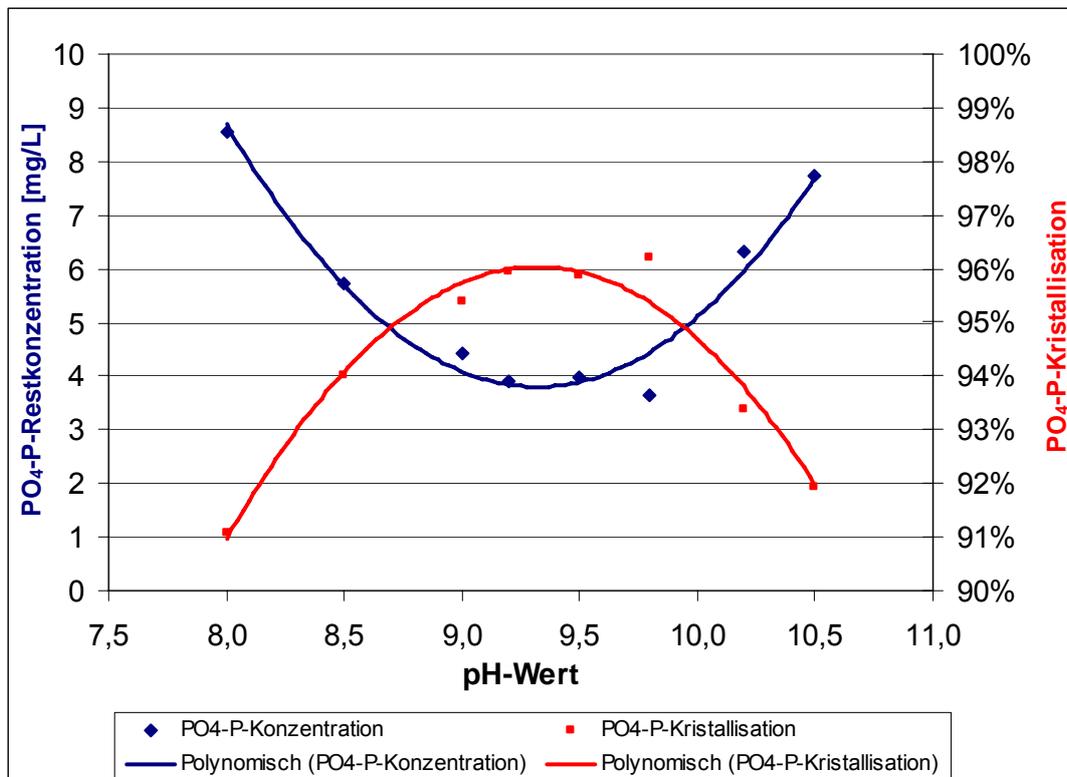
### 4.3.3.2 Weiterführende Untersuchungen zur MAP-Kristallisation

#### MAP-Kristallisation bei hohen N:P-Verhältnissen

Um die in Kapitel 4.3.3.1 genannten, als optimal ermittelten Parameter zu verifizieren, wurden bei verschiedenen pH-Werten (pH = 8,0 – 10,5) mit der gleichen Prozesswassercharge Kristallisationsversuche in der MAP-Kristallisationsanlage 1 (Kapitel 4.1.3) durchgeführt. Dabei wurde mit einem N:P-Verhältnis von 10,0 : 1,0 ein Nährstoffverhältnis gewählt, das üblicherweise im Prozesswasser der Schlammbehandlung anzutreffen ist. Ansonsten wurden folgende Einstellungen und Parameter verwendet:

- Verhältnis Mg : N : P = 1,5 : 10,0 : 1,0
- PO<sub>4</sub>-P-Konzentration: 96 mg/ L
- Fällmittel: MgO POLL<sup>®</sup>
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

In Bild 4.22 sind die PO<sub>4</sub>-P-Restkonzentrationen sowie der Grad der resultierenden PO<sub>4</sub>-P-Kristallisation dargestellt.



**Bild 4.22: PO<sub>4</sub>-P-Restkonzentrationen sowie resultierende PO<sub>4</sub>-P-Kristallisation**

Bei den in diesem Versuch verwendeten hohen Phosphat- und Ammoniumkonzentrationen wurde bereits bei einem pH-Wert von 8,0 ein sehr hoher Kristallisationsgrad (91 %) erzielt. Bei

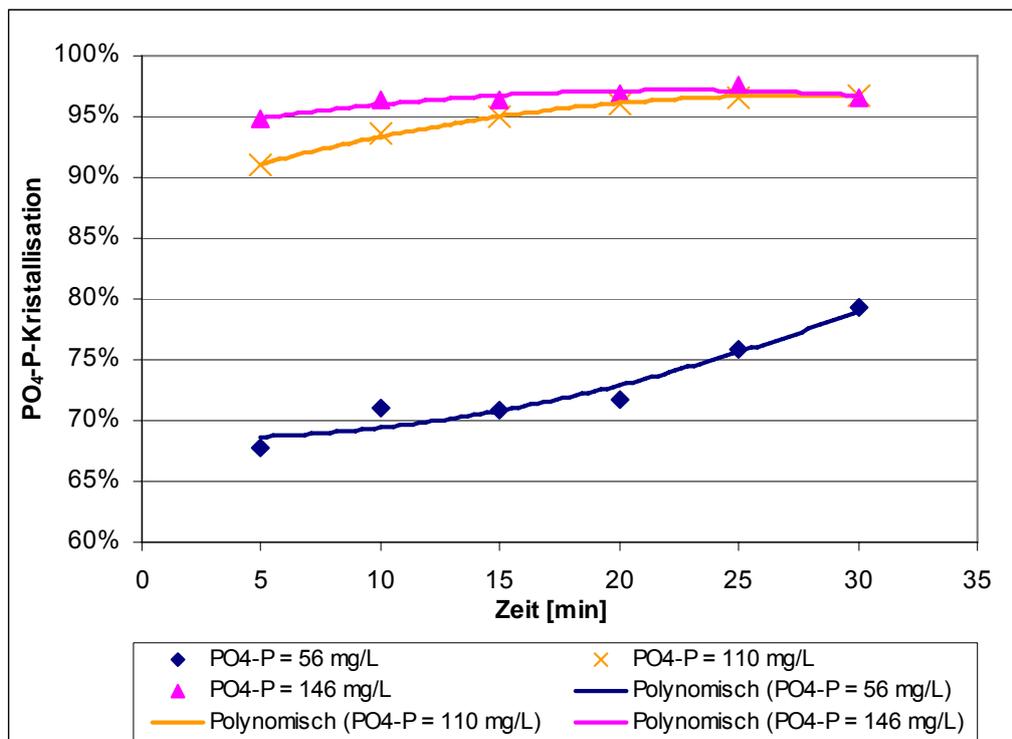
geringeren Phosphatphosphorkonzentrationen resultieren bei pH = 8,0 deutlich geringere Kristallisationsgrade (PINNEKAMP et al., 2006). Damit wird deutlich, dass hohe Nährstoffkonzentrationen den Kristallisationsprozess begünstigen bzw. beschleunigen. Der zuvor als optimal angesehene pH-Wert wurde mit pH = 9,0 bis pH = 9,5 bestätigt. In diesem Bereich konnten 96 % des Phosphatphosphors aus der wässrigen Phase in ein abtrennbares Produkt überführt werden. Die Restkonzentrationen betragen ca. 4 mg PO<sub>4</sub>-P/ L.

Untersuchung des Einflusses der Nährstoffkonzentrationen

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Phosphatphosphorkonzentrationen (56 - 146 mg PO<sub>4</sub>-P/ L) im Prozesswasser auf den Kristallisationsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. In drei Ansätzen der gleichen Prozesswassercharge wurden im 15 Liter Labormaßstab folgende Einstellungen und Parametern untersucht:

- Verhältnis Mg : N : P = 1,5 : 6,0 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- Fällmittel: MgO POLL<sup>®</sup>
- Reaktionszeit: max. 30 Minuten

Nach der jeweiligen Reaktionszeit wurde eine Probe entnommen, filtriert und das Filtrat analysiert. Die Ergebnisse sind in Bild 4.23 dargestellt.



**Bild 4.23: Einfluss der Phosphatphosphorkonzentration auf den Kristallisationsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit**

Für die Prozesswasservorlage mit einer Anfangskonzentration von 56 mg PO<sub>4</sub>-P/ L ist bei diesen Randbedingungen eine Reaktionszeit von 30 Minuten zu gering, um die angestrebten > 90 % PO<sub>4</sub>-P-Kristallisationsgrad zu erreichen. Ist im Prozesswasser eine Konzentration von mehr als 100 mg PO<sub>4</sub>-P/ L vorhanden, ist die PO<sub>4</sub>-P-Kristallisation bereits nach etwa 10 Minuten mit ca. 95 % weitestgehend vollständig. Bei geringeren Konzentrationen an Phosphatphosphor sind damit deutlich längere Reaktionszeiten notwendig und bei einer Anlagenkonzeption entsprechend vorzusehen.

#### Vergleich der Versuchsanlagen 1 und 2 zur MAP-Kristallisation mit Sedimentation

Um festzustellen, ob die beiden Versuchsanlagen (Kapitel 4.1.3) trotz unterschiedlicher Behältergrößen, anderer Aggregate (insbesondere Rührwerke) und verschiedener Abmessungen dennoch vergleichbare Resultate erzielen, wurden mit dem gleichen Prozesswasser in beiden Anlagen bei identischen Prozessparametern Vergleichstests durchgeführt. Bei folgenden Einstellungen wurden die Versuche gefahren, deren Ergebnisse in Tabelle 4.11 dargestellt sind:

- Verhältnis Mg : N : P = 1,5 : 6,8 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO<sub>4</sub>-P-Konzentration: 52 mg/ L
- Fällmittel: MgO POLL<sup>®</sup>
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

**Tabelle 4.11: Ergebnisse des Vergleichstests zwischen Anlage 1 und 2**

	Zulauf	Ablauf Anlage 1	Ablauf Anlage 2
PO <sub>4</sub> -P [mg/ L]	51,9	8,1	6,63
NH <sub>4</sub> -N [mg/ L]	160,2	138,5	133,2
Wirkungsgrad P-Elimination [%]		84,4	87,2
Wirkungsgrad N-Elimination [%]		13,5	16,9

Die Wirkungsgrade der Nährstoffelimination unterscheiden sich nicht signifikant. Bei Anlage 2 (SBR) sind jeweils nur sehr geringfügig höhere Wirkungsgrade zu ermitteln als bei Anlage 1. Somit können Ergebnisse aus den beiden MAP-Kristallisationsanlagen trotz deutlich unterschiedlicher Behälterabmessungen und Betriebsweisen gemeinsam ausgewertet werden. Die Rührwerksgeschwindigkeit hat im Bereich von 150 (Anlage 2) bis 1.600 U/ min (Anlage 1) keine Auswirkung auf das Kristallisationsergebnis. Die Ausführung als SBR mit Fällmitteldurch-

mischung, Kristallisation und Sedimentation in einer Prozesseinheit ermöglicht eine kostengünstigere Anlagentechnik und bietet keinerlei betriebliche Nachteile.

### Vergleich von unterschiedlichen MgO-Fällmitteln

Aus vorangegangenen Untersuchungen ist bekannt, dass das Reaktionsmittel Magnesiumoxid höchstens zwei Wochen offen gelagert werden sollte, da es die Eigenschaft besitzt, Luftfeuchtigkeit zu binden und hierdurch einen Teil seiner Reaktivität verliert, mit dem Resultat eines sinkenden Rückgewinnungsgrades (PINNEKAMP et al., 2006).

In einer Versuchsreihe sollte in der MAP-Kristallisationsanlage 2 untersucht werden, ob durch den Einsatz von reinem Magnesiumoxid, das zur chemischen Analytik verwendet wird (MgO p. a.), der Kristallisationsgrad gegenüber MgO, das als Fällmittel für die Abwasserreinigung hergestellt wurde, weiter gesteigert werden kann. Um weitere Einflüsse auf das Ergebnis durch vorhandene Feststoffe o. ä. möglichst weitgehend auszuschließen, aber dennoch keine vollständig synthetische Lösung zu verwenden, wurde als Zulauf das Filtrat eines halbtechnischen Membranbioreaktors verwendet, das durch Zugabe von Phosphorsäure aufkonzentriert wurde. Bei folgenden Einstellungen wurden die Versuche in Doppel- bzw. Dreifachbestimmung (MgO p. a.) gefahren:

- Verhältnis Mg : P = 1,5 : 1,0
- angestrebtes Verhältnis N : P = 6,0 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO<sub>4</sub>-P-Konzentration: 60 mg/ L
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

**Tabelle 4.12: Ergebnisse (Mittelwerte) des Vergleichs unterschiedlicher MgO-Fällmittel**

	MgO p. a.	POLL <sup>®</sup> MgO	POLL <sup>®</sup> MgO, alt
N : P-Verhältnis [-]	5,3	8,6	6,4
Wirkungsgrad P-Elimination [%]	95,3	78,5	69,4

Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung des MgO p. a. mit ca. 95 % die höchste Phosphorrückgewinnung erzielt werden konnte, obwohl bei diesen Versuchen das geringste N : P -Verhältnis vorhanden war. Ebenso zeigte sich erneut, dass es wichtig ist, das Fällmittel nicht zu lange offen zu lagern, denn offensichtlich war die Reaktivität des POLL<sup>®</sup> MgO bereits nicht mehr vollständig vorhanden. Mit 78,5 % lag der PO<sub>4</sub>-P-Kristallisationsgrad – trotz des sich durch Dosierungenauigkeiten eingestellten höchsten N : P -Verhältnisses von 8,6 – deutlich unter dem

bei diesen Versuchseinstellungen erwarteten Ergebnis und ca. 18 %-Punkte niedriger als das Resultat des Versuches mit *MgO p. a.* Bei Einsatz von frisch geöffnetem Magnesiumoxid-Fällmittel sind bei den hier verwendeten Versuchsparemtern > 90 %  $PO_4$ -P-Kristallisationsgrad erzielbar und somit bietet das *MgO p. a.* lediglich eine äußerst geringe Steigerung der Rückgewinnung bei 40fach höheren Fällmittelkosten (ca. 0,45 bzw. 18 €/ kg). Mit dem bereits mehrere Wochen an der Luft gelagerten *POLL<sup>®</sup> MgO alt* konnten lediglich 69,4 % des Phosphors aus dem Abwasser eliminiert werden.

Untersuchung des Einflusses von Störstoffen im Prozesswasser auf den  $PO_4$ -P-Kristallisationsgrad

Verglichen mit anderen Untersuchungen zur MAP-Kristallisation, die häufig bereits bei engeren N : P-Verhältnissen eine zufriedenstellende  $PO_4$ -P-Kristallisation erzielen, ist das große optimale Nährstoffverhältnis mit ca. N : P = 6,0 : 1,0 bei den Versuchen zur Phosphatkristallisation aus Prozesswässern der Schlammbehandlung auffällig. Neben den hier stets praxisnah eingestellten Reaktionszeiten von 30 bis 60 Minuten ist eine naheliegende Ursache der Einfluss der Prozesswassermatrix bzw. der im Prozesswasser vorhandenen gelösten und ungelösten Störstoffe auf den Kristallisationserfolg. Aus diesem Grund wurden in der MAP-Kristallisationsanlage 1 Kristallisationsversuche mit Trinkwasser in Doppelbestimmung durchgeführt, bei denen das für MAP ideale molare Verhältnis von ca. N : P = 1,0 : 1,0 im Wasser eingestellt wurde. Weitere Versuchseinstellungen waren:

- Verhältnis Mg : P = 1,5 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- $PO_4$ -P-Konzentration: 60 mg/ L
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.13 dargestellt. Die verwendeten Fällmittel entsprechen den zuvor beschriebenen („Vergleich von unterschiedlichen MgO-Fällmitteln“).

**Tabelle 4.13: Kristallisationsversuche (Mittelwerte) mit Trinkwasser**

	<b>MgO p. a.</b>	<b>POLL<sup>®</sup> MgO</b>	<b>POLL<sup>®</sup> MgO, alt</b>
N : P-Verhältnis [-]	0,97	0,89	0,98
Wirkungsgrad P-Elimination [%]	85,9	70,2	59,9

Durch Dosierungenauigkeiten war das molare Verhältnis im Versuchsansatz mit *POLL<sup>®</sup> MgO* mit etwa N : P = 0,9 : 1,0 zu gering eingestellt. Entsprechend war der Wirkungsgrad der Phosphorelimination mit 70,2 % deutlich geringer als bei Verwendung des *MgO p. a.* Erwartungsgemäß

noch niedriger war die Phosphorelimination bei Verwendung des *POLL<sup>®</sup> MgO alt* (59,9 %). Hier zeigen sich die Auswirkungen, die bereits anhand der Tabelle 4.12 verdeutlicht wurden.

In früheren Kristallisationsversuchen mit Prozesswässern (PINNEKAMP et al., 2006) konnte bei vergleichbaren Versuchsbedingungen keine Phosphatelimination erreicht werden, die gesichert über 60 % lag. Die zahlreichen Nebenreaktionen, die in der Prozesswassermatrix ablaufen, scheinen einen entscheidenden Einfluss auf den Phosphatrückgewinnungsgrad haben.

Untersuchung des Einflusses von Feststoffen im Prozesswasser auf den PO<sub>4</sub>-P-Kristallisationsgrad

Üblicherweise sind Schlammwässer nicht vollständig feststofffrei, sondern beinhalten nicht vollständig sedimentierte Schlammpartikel bzw. Schwebstoffe. Diese können vor einer MAP-Kristallisation entfernt werden, indem beispielsweise eine Tuch- bzw. Membranfiltration des Prozesswassers eingesetzt wird. Um einen möglichen Einfluss von Feststoffen auf den Kristallisationserfolg zu untersuchen, wurden in der MAP-Kristallisationsanlage 1 Kristallisationsversuche mit Trinkwasser in Doppelbestimmung durchgeführt, bei denen unterschiedliche Konzentrationen an Schlammpartikeln gezielt zugegeben wurden (25, 50 und 100 mg AFS/ L). In einem Referenzversuch wurde der PO<sub>4</sub>-P-Kristallisationsgrad von Trinkwasser ohne Zuzugabe von Feststoffen ermittelt. Weitere Versuchseinstellungen waren:

- Verhältnis Mg : N : P = 1,5 : 1,0 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO<sub>4</sub>-P-Konzentration: 60 mg/ L
- Fällmittel MgO p. a.
- Reaktionszeit: 45 Minuten
- Sedimentationszeit: 30 Minuten

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.14 dargestellt.

**Tabelle 4.14: Ergebnisse (Mittelwerte) der Gegenüberstellung unterschiedlicher Feststoffkonzentrationen**

	keine AFS	25 mg AFS/ L	50 mg AFS/ L	100 mg AFS/ L
Wirkungsgrad P-Elimination [%]	85,9	74,3	76,2	77,0

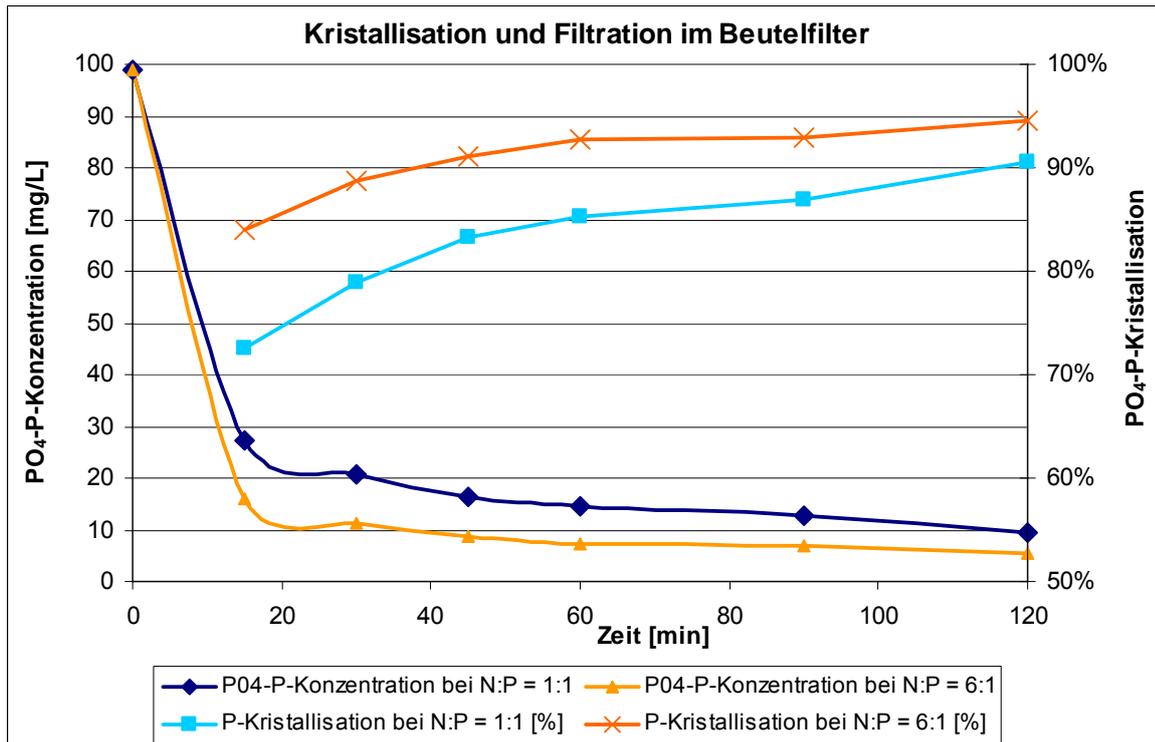
Es ist erkennbar, dass die Kristallisationsversuche, bei denen Feststoffe in das Wasser zudosiert wurden, eine um etwa 10 %-Punkte geringere PO<sub>4</sub>-P-Kristallisation aufweisen als bei dem feststofffreien Ansatz. Bereits geringe Mengen abfiltrierbarer Stoffe stören die Phosphatkristallisation deutlich.

### Untersuchung zum Einsatz einer Beutelfiltration zur Kombination der Kristallisation und Produktabtrennung

Anstelle der MAP-Kristallisationsanlagen 1 und 2 (Bild 4.3) wurde als verfahrenstechnische Variante ein Beutelfilter verwendet. Durch die mehrmalige Rezirkulation des Prozesswassers durch den mit MgO-Fällmittel gefüllten Filter erfolgt einerseits eine effektive Ausnutzung des Fällmittels sowie andererseits die Abtrennung der gebildeten Kristalle simultan in einem Prozessschritt (Bild 4.5). Eine Sedimentation ist nicht mehr notwendig, und der Trockensubstanzgehalt des Produktes direkt nach Entfernung aus dem Filter ist mit ca. 30 % TS deutlich höher als der bei einer Sedimentation erreichbare. Eine weitere Entwässerung des Produktes kann durch Trocknen der Filterbeutel an der Luft erfolgen.

In Bild 4.24 sind die Ergebnisse von zwei Versuchen zur Kristallisation und Filtration im Beutelfilter dargestellt. Folgende Versuchseinstellungen wurden verwendet:

- Verhältnis Mg : N : P = 1,5 : 1,0 : 1,0 bzw. = 1,5 : 6,0 : 1,0
- pH-Wert = 9,2
- PO<sub>4</sub>-P-Konzentration: 99 mg/ L
- Fällmittel: MgO POLL<sup>®</sup>
- Porengröße des Filters: 30 µm
- Ansatzmenge: 218 L
- Reaktionszeit: max. 120 Minuten



**Bild 4.24: PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen und -Kristallisationsgrade bei der Kristallisation und Filtration im Beutelfilter**

Bereits nach 45 Minuten sind bei dem Ansatz mit einem molaren N:P-Verhältnis von 6:1 ca. 91 % des Phosphatphosphors aus dem Prozesswasser auskristallisiert. Bei molarem Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Phosphor sind nach 45 Minuten 83 % des Phosphatphosphors kristallisiert. Die Verlängerung der Filtrationszeit auf 120 Minuten erhöht den Kristallisationsgrad um weitere 4 bzw. 8 %-Punkte. Der Einsatz dieser Technik in Verbindung mit einer MAP-Kristallisation hat sich damit als sehr erfolgreich erwiesen.

**Fazit**

In Tabelle 4.15 ist der Einflussgrad der in Kapitel 4.3.3.2 dargestellten Untersuchungen sowie Betriebsempfehlungen bzw. optimale Betriebsparameter angegeben.

**Tabelle 4.15: Zusammenstellung verschiedener Untersuchungsgegenstände**

Untersuchungsgegenstand	Einfluss	Empfehlung/ optimaler Wert
N:P-Verhältnis	hoch	N:P > 6:1 (10:1)
Phosphatphosphorkonzentration	hoch	> ca. 100 mg PO <sub>4</sub> -P/ L
pH-Wert	hoch	pH 9,0 – 9,5
MgO-Fällmittel (Art und Alter)	hoch	technisches MgO, max. 2 Wochen geöffnet
gelöste Störstoffe im Prozesswasser	hoch	nicht zu beeinflussen
Feststoffe im Prozesswasser	mittel	möglichst gering (< 25 mg AFS/ L)
Reaktionszeit	hoch	> 15 Minuten (bei 100 mg PO <sub>4</sub> -P/ L)
Rührwerksgeschwindigkeit	gering	150 – 1.600 U/ min
SBR oder separate Misch- und Sedimentationsbecken	gering	-

#### 4.3.4 Zusammensetzung des Sekundärphosphates

Die Untersuchung der Sekundärphosphate beinhaltet die Beschreibung und Beurteilung der Nährstoffzusammensetzung, der Schwermetallgehalte sowie der Spurenstoffe. Um Synergieeffekte zu nutzen wurden die Produktanalysen teils aus einem UFOPLAN Projekt entnommen (PINNEKAMP et al., 2006).

##### 4.3.4.1 Nährstoffgehalte

In Tabelle 4.16 ist die Zusammensetzung von idealen MAP-Kristallen sowie von handelsüblichem NPK-Düngemittel zusammengestellt. Die Nährstoffanteile von Stickstoff im MAP ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) sind geringer als bei NPK-Dünger, Phosphor ist dagegen im MAP höher konzentriert.

**Tabelle 4.16: Zusammensetzung von idealem MAP und NPK-Dünger**

	MAP	Stickstoff	Phosphor	Magnesium
<b>Molmasse [g/ mol]</b>	245	14	31	24,3
<b>Gew.-% in MAP</b>	100	5,7	12,5	9,8
<b>Gew.-% in NPK-Dünger</b>	-	15	6,6	-
<b>kg MAP/ kg Nährstoff</b>	-	17,5	8	10,2

Die molaren Verhältnisse der Elemente Stickstoff, Calcium und Magnesium von 33 analysierten Phosphorprodukten sind in Tabelle 4.17 zusammengestellt.

**Tabelle 4.17: Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundärphosphate**

	mol N/ mol P	mol Ca/ mol P	mol Mg/ mol P
<b>arithmetisches Mittel</b>	0,29	0,80	2,11
<b>Median</b>	0,27	0,96	2,06
<b>Niedrigstwert</b>	0,03	0,03	0,32
<b>Höchstwert</b>	0,84	1,34	5,05

Würde es sich um ideale MAP-Kristalle handeln, müsste das molare Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor und von Magnesium zu Phosphor jeweils ca. 1:1 betragen. Stickstoff wird jedoch in erheblich geringeren Konzentrationen eingebunden als erwartet und erreicht höchstens 0,84 mol N/ mol P, im Mittel 0,29 mol N/ mol P (Median 0,27 mol N/ mol P). Im Vergleich zu idealem MAP wird Magnesium deutlich mehr als erwartet im Produkt wieder gefunden, durchschnittlich enthält das Produkt ca. 2 mol Mg/ mol P. Dies ist einerseits auf die Überdosierung von Magnesium mit zumeist einem Verhältnis von  $\text{Mg:P} = 1,5:1,0$  zurück-

zuführen, andererseits auf bereits im Prozesswasser gelöst vorliegendes Magnesium, das bei Einstellen des optimalen pH-Wert-Bereichs mit kristallisiert. Calciumphosphatverbindungen kristallisieren bei ähnlichen pH-Werten wie Magnesiumphosphatverbindungen. Im Prozesswasser gelöstes Calcium wird daher ebenfalls in nennenswerten Anteilen (arithmetisches Mittel 0,80 mol Ca/ mol P) in das Produkt eingebunden. Somit handelt es sich bei den kristallisierten Phosphatprodukten selten um ideales MAP, sondern um Mischphasen aus MAP sowie verschiedenen Magnesium- und Calciumphosphaten. Dies wird belegt durch eine röntgenpulverdiffraktometrische Kristallstrukturanalyse, die an einem in der Versuchsanlage erzeugten Phosphatprodukt durchgeführt wurde (siehe Teil E).

Die Mittel-, Niedrigst- und Höchstwerte der  $P_{\text{ges}}$ -,  $N_{\text{ges}}$ - und Mg-Konzentrationen der analysierten Produkte sind in Tabelle 4.18 zusammengestellt. Mit 8,5 % bis 9,3 %  $P_{\text{ges}}$  liegt der Phosphorgehalt der zurückgewonnenen Sekundärphosphate zwischen den Phosphorkonzentrationen von idealem MAP und NPK-Dünger (vgl. Tabelle 4.16).

**Tabelle 4.18: Molare Verhältnisse N:P, Ca:P, Mg:P der Sekundärphosphate**

	$P_{\text{ges}}$ [g/kg TS]	$N_{\text{ges}}$ [g/kg TS]	Mg [g/kg TS]
<b>arithmetisches Mittel</b>	92,9	11,8	151,9
<b>Median</b>	85,0	10,1	148,0
<b>Niedrigstwert</b>	54,0	1,0	19,0
<b>Höchstwert</b>	156,0	30,3	420,0

#### 4.3.4.2 Anorganische Schadstoffe

Neben dem Nährstoffgehalt ist die Belastung mit Schwermetallen ein entscheidendes Kriterium für die Produktqualität eines Sekundärdüngemittels.

Metalle, Schwermetalle und Erdalkali wurden nach DIN 38414 Teil 7a aufgeschlossen und gemäß EN ISO 11885 analysiert. In Tabelle 4.19 sind arithmetische Mittel-, Median-, Höchst- und Niedrigstwerte von 18 untersuchten MAP-Düngern sowie die entsprechenden Grenzwerte der Düngemittelverordnung (DüMV, 2003)<sup>4</sup> zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt sind die aktuell gültigen Grenzwerte nach Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 2003), die von sämtlichen im Forschungsprojekt zurückgewonnenen Phosphatprodukten deutlich unterschritten werden (Tabelle 4.19). Diese Grenzwerte dürften in Zukunft verschärft werden. Es sind daher die derzeit auf EU-Ebene diskutierten Grenzwerte (EU, 2000) für die landwirtschaftliche Klärschlamm-

<sup>4</sup> Die Grenzwerte der Düngemittelverordnung gelten nicht für Klärschlämme, Wirtschaftsdünger und Bioabfälle. Die Grenzwerte für Cu und Zn gelten nicht für Düngemittel mit Spurennährstoffen gemäß Anlage 1, Abschnitt 4. Für Düngemittel ab 2,18 % P gilt ein Grenzwert von 115 mg Cd/ kg P, d. h. 0,0115 %.

verwertung sowie die vom BMU als Eckpunktepapier zur Expertentagung am 6./7. Dezember 2006 bekanntgegebenen Grenzwertvorschläge für eine Novellierung der Klärschlammverordnung angegeben (BERGS, 2007).

Es wird deutlich, dass die derzeit auf europäischer Ebene diskutierten Grenzwerte für eine landwirtschaftliche Klärschlammausbringung – die mit Ausnahme des Bleis keine Verschärfung der Werte der aktuellen Klärschlammverordnung bedeuten würden – in der Regel sogar von den gemessenen Höchstwerten im MAP unterschritten werden. Lediglich bei dem Metall Cadmium trat eine nicht erklärbare Überschreitung (14 mg/ kg TS) des Grenzwertes von 10 mg/ kg TS auf. Der Median der analysierten Cadmiumgehalte des MAP liegt um den Faktor 20 unter dem diskutierten EU-Cadmium-Grenzwert von 10 mg/ kg TS. Der deutlich schärfere Grenzwert des BMU-Vorschlages (2 mg/ kg TS) wird dreimal überschritten, allerdings können diese Werte als Ausreißer bezeichnet werden. Etwa 80 % der Cadmiumgehalte waren kleiner als 1 mg/ kg TS, so dass eine ausreichende Sicherheit zum diskutierten BMU-Grenzwert vorhanden ist. Alle anderen Grenzwerte beider Novellierungsvorschläge werden von allen Parametern stets eingehalten.

**Tabelle 4.19: Schwermetallgehalte von MAP sowie (diskutierte) Grenzwerte (AbfKlärV, 2003; DüMV, 2003; EU, 2000; BERGS, 2007)**

Schwermetall	MAP arithmetisches Mittel	MAP Median	MAP Höchstwert	MAP Niedrigstwert	Grenzwert Klärschlammverordnung	Grenzwert Düngemittelverordnung	Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)	Novelle 2007; Vorschlag BMU Stand 12/2006 (diskutiert)
Pb [mg/kg TS]	13	10,3	49	0,93	900	150	750	100
Cd [mg/kg TS]	1,76	0,50	14 <sup>1)</sup>	0,03	10	1,5	10	2
Cr [mg/kg TS]	12	10	31	0,75	900	-	1.000	80
Cu [mg/kg TS]	93	76	235	4,0	800	70	1.000	600
Ni [mg/kg TS]	10	6,7	30	0,39	200	80	300	60
Zn [mg/kg TS]	403	384	921	17	2.500	1.000	2.500	1.500
Hg [mg/kg TS]	0,146	0,139	0,280	0,016	8	1	10	1,4

1) 19 Messwerte für Cd, davon 3 Werte > 1 (2,8; 8,8; 14,0 mg/kg TS)

Beim Vergleich der mittleren im MAP enthaltenen Metalle mit den Grenzwerten der Düngemittelverordnung ist lediglich Kupfer als kritisches Element einzustufen. So konnten im Mittel (arithmetisches Mittel 93 mg/ kg TS, Median 76 mg/ kg TS) die Kupfer-Grenzwerte (70 mg/ kg TS) nicht eingehalten werden. Dabei ist anzumerken, dass die Schwermetalle Kupfer und Zink sowohl für Pflanzen als auch den Menschen zunächst als Mikronährstoffe anzusehen sind (BANNICK et al., 2006; BERGS, 2007). Erst ab hohen Konzentrationen wirken diese Elemente als Schadstoffe. Dies ist der Grund, weshalb die noch im März 2006 ebenfalls im deutschen Diskussionspapier schärfer formulierten Kupfer- und Zinkgrenzwerte von 80 bzw. 480 mg/ kg TS (BANNICK et al., 2006) auf 600 bzw. 1.500 mg/ kg TS angehoben wurden. Gleichwohl ist gemäß des Expertenvotums von Dezember 2006 eine Begrenzung des Eintrages dieser Elemente nach wie vor unverzichtbar (BERGS, 2007).

Zur Beurteilung der Schadstoffe eines Düngemittels, werden diese auf den Nährstoffgehalt bezogen. In Tabelle 4.20 wurden für MAP, den Überschussschlamm der Versuchsanlage, Klärschlamm, NPK-Dünger und Tripelsuperphosphat die Schwermetallgehalte auf den enthaltenen Phosphor bezogen sowie die entsprechenden Grenzwerte des EU-Entwurfs Schlämme angegeben.

**Tabelle 4.20: Schwermetallgehalte von MAP sowie von Klärschlamm und Mineraldüngern – bezogen auf den enthaltenen Phosphor; Werte für Klärschlamm und Mineraldünger nach (BANNICK et al., 2001); Grenzwerte (EU, 2000)**

Schwermetall	MAP arithmetisches Mittel	MAP Median	MAP Höchstwert	MAP Niedrigstwert	Überschussschlamm PRISA <sup>1)</sup>	Klärschlamm	NPK-Dünger 15/15/15	Tripelsuperphosphat	Grenzwert 3. EU-Entwurf Schlämme (diskutiert)
Pb [mg/kg P]	165	129	636	9,2	1.462	2.962	226	61	18.750
Cd [mg/kg P]	22	7	182	0,29	42	66	58	136	250
Cr [mg/kg P]	151	116	434	7,4	1.068	2.163	699	1.466	25.000
Cu [mg/kg P]	1.144	1.000	2.935	40	6.372	12.884	173	139	25.000
Ni [mg/kg P]	128	91	392	3,9	470	1.082	166	185	7.500
Zn [mg/kg P]	4.850	4.499	10.286	168	26.845	38.041	1.771	2.488	62.500
Hg [mg/kg P]	1,67	1,71	3,02	0,217	129	47	0,9	0,2	250

1) Median (n=8)

Auch bei dieser Bezugsgröße fallen die im Vergleich zu Klärschlamm deutlich niedrigeren Schwermetallgehalte des MAP auf. In den Sekundärphosphaten ist der Median der Schwermetallgehalte um den Faktor 9 (Cadmium) bis 27 (Quecksilber) niedriger als im Klärschlamm. Verglichen mit mineralischen Handelsdüngern weisen auch bei dieser Betrachtung Kupfer und Zink merklich erhöhte Konzentrationen auf. Diese liegen jedoch jeweils eine Zehnerpotenz niedriger als bei Klärschlamm.

Des Weiteren sind die spezifischen Schwermetallgehalte des Überschussschlammes der Versuchsanlage angegeben. Die analysierten Konzentrationen sind – mit Ausnahme des auffällig hohen Quecksilbergehaltes – gegenüber den Durchschnittswerten von Klärschlamm geringer, da bei letzterem auch Primärschlamm enthalten ist. Vom Überschussschlamm zum MAP ist eine deutliche Abreicherung der Schwermetallgehalte festzustellen.

Alle im MAP gemessenen Höchstwerte halten die phosphorspezifischen Grenzwerte des „3. EU-Entwurfs Schlämme“ ein. In der Düngemittelverordnung wird nur für Cadmium ein phosphorspezifischer Grenzwert angegeben. Der Grenzwert von 115 mg Cd/ kg P wird im MAP einmal durch den nicht erklärbaren Ausreißer überschritten, der Mittelwert (22 mg Cd/ kg P) sowie der Median (7 mg Cd/ kg P) liegen deutlich unter dem Grenzwert.

Die Prozesswässer wurden vor der MAP-Kristallisation über eine Tuchfiltration von groben Schlammpartikeln befreit (Kapitel 4.2.3). Wird an dieser Stelle eine Mikro- oder Ultrafiltrationsmembran zur Prozesswasserreinigung eingesetzt, ist die Reduzierung von organischen Verunreinigungen, an denen Schwermetalle adsorbiert sind, noch deutlich weitgehender.

#### 4.3.4.3 Spurenstoffe

Bei einigen der zurückgewonnenen Phosphorprodukte wurde ein umfangreiches Spektrum an Spurenstoffanalytik durchgeführt. Dabei wurden insbesondere jene Stoffe bzw. Stoffgruppen betrachtet, die im Abwasser am Standort der Versuchsanlage im Rahmen eines vom Landesumweltamt des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramms aufgefunden wurden (insbesondere Moschus- und Organozinnverbindungen). Für einige Stoffe bzw. Stoffgruppen wird auf unterschiedlichen politischen Ebenen die Einführung von Grenzwerten für eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung diskutiert.

Die Mittelwerte aus den gemessenen Spurenstoffkonzentrationen wurden den Grenzwerten gegenübergestellt, die im 3. Novellierungsentwurf der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) bzw. in der BMU-Novelle zur Klärschlammverordnung (BERGS, 2007) veröffentlicht wurden. Des Weiteren sind Mittelwerte für die in Klärschlamm auftretenden Schadstoffgehalte angegeben, die fast ausschließlich einem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen durchgeführten Untersuchungsprogramm entnommen sind (MUNLV, 2004b). Lediglich die Angabe des durchschnittlichen Urangehaltes von Klärschlämmen entstammt einer anderen Veröffentlichung (KRATZ, 2004).

In den Auswertungen ist außerdem das Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Schadstoffkonzentration des Klärschlammes und des MAP angegeben. Da einige Stoffkonzentrationen im MAP unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte dieses Verhältnis nicht für alle Stoffe ermittelt werden. In diesen Fällen ist das Verhältnis gekennzeichnet durch ein „Größer-als“-Zeichen (>). Ein Wert kleiner als eins deutet darauf hin, dass das MAP eine höhere Schadstoffkonzentration aufweist als der Klärschlamm, Verhältnisse größer als eins geben den Faktor an, den der Klärschlamm höher belastet ist als das MAP.

Der mittlere Phosphorgehalt, der für diese Betrachtungen verwendeten MAP-Produkte, betrug 99 g/ kg TS und lag damit sehr nahe am rechnerisch idealen Wert (vgl. Kapitel 4.3.4.1).

- Adsorbierte organische Halogenverbindungen (AOX)

Für die AOX-Analytik wurde DIN 38414 S18 angewendet. Die im MAP gemessenen AOX-Konzentrationen liegen über 50 % unter den Durchschnittswerten von kommunalen Klärschlämmen. Die diskutierten Grenzwerte von 500 bzw. 400 mg/ kg TS werden deutlich um den Faktor 5 bis 6 unterschritten (Tabelle 4.21).

**Tabelle 4.21: AOX-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Adsorbierte Organische Halogenverbindungen	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/ kg TS]	BMU-Novelle 2007 Stand 12/2006 [mg/ kg TS]
AOX	84,4	208	2,5	500	400

- Moschusverbindungen

Die Bestimmung der Moschusverbindungen erfolgte nach Hausmethode des Umweltanalytischen Laboratoriums des ISA mittels Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC-MS). Bei Moschus Xylol konnte kein Verhältnis zwischen Klärschlamm und MAP berechnet werden, da die Bestimmungsgrenze der MAP-Analytik mit 0,05 mg/ kg TS etwa eine Zehnerpotenz höher lag als die durchschnittliche Konzentration im Klärschlamm (Tabelle 4.22). Tonalid und Galaxolid, die beiden anderen vergleichbaren Stoffe, sind im Klärschlamm um mindestens den Faktor 53 bzw. 118 höher eingebunden als im MAP.

**Tabelle 4.22: Gehalte an Moschusverbindungen in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Moschusverbindungen	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP	BMU-Novelle 2007 Stand 12/2006 [mg/ kg TS]
Cashmeran / DPMI	< 0,05			
Celestolid / ADBI	< 0,05			
Phantolid / AHMI	< 0,05			
Traseolid / ATIT	< 0,05			
Tonalid / AHTN	< 0,05	2,65	> 53	10, 15 ?
Moschus Xylol / MX	< 0,05	0,0053	<i>n.b.</i>	
Moschus Keton / MK	< 0,05			
Galaxolid / HHCB	< 0,05	5,92	> 118	10, 15 ?

*n.b.*: nicht bestimmbar, da Bestimmungsgrenze MAP > Mittelwert Klärschlamm

Sämtliche Moschusverbindungen lagen unter der Nachweisgrenze von 0,05 mg/ kg TS. Dies ist darauf zurückzuführen, dass infolge ihrer lipophilen Eigenschaften polyzyklische Moschusverbindungen in der Abwasserreinigungsanlage vorwiegend an Schlammpartikel gebunden werden und sich auch während der Prozesse der Schlammbehandlung nicht ins Prozesswasser zurücklösen und somit auch nicht ins MAP eingebunden werden können. Die diskutierten Grenzwerte der BMU-Novelle werden demzufolge sicher eingehalten.

- Organozinnverbindungen

Mit Ausnahme von Di- und Tributylzinn lagen alle Organozinnverbindungen (Tabelle 4.23) unter der Bestimmungsgrenze von 0,01 mg/ kg TS (nach DIN 38407 F13). Dibutylzinn ist im Klärschlamm in 17fach höherer Konzentration zu finden als im MAP, beim Tributylzinn beträgt dieser Faktor lediglich 1,5. Ähnlich wie beim Moschus Xylol ist auch bei Tetrabutylzinn kein KS:MAP-Verhältnis ermittelbar. Dies liegt erneut an der recht hohen Bestimmungsgrenze für Tetrabutylzinn bei der MAP-Analytik bzw. der sehr genauen und niedrigeren Angabe für diesen Stoff im Klärschlamm. Die übrigen untersuchten Organozinnverbindungen wurden in zumeist deutlich höheren Konzentrationen im Klärschlamm gefunden als im Phosphorprodukt. Die in der BMU-Novelle vorgeschlagenen Grenzwerte werden sicher eingehalten.

**Tabelle 4.23: Gehalte an Organozinnverbindungen in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Organozinnverbindungen	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP	BMU-Novelle 2007 Stand 12/2006 [mg/ kg TS]
Monobutylzinnchlorid	< 0,01	0,17	> 17	0,6
Dibutylzinnchlorid	0,013	0,22	17	1
Tributylzinnchlorid	0,022	0,033	1,5	
Tetrabutylzinnchlorid	< 0,01	0,0067	<i>n.b.</i>	
Monooctylzinnchlorid	< 0,01	0,031	> 3,1	
Diocetylzinnchlorid	< 0,01	0,056	> 5,6	
Triphenylzinnchlorid	< 0,01			
Tricyclohexylzinnchlorid	< 0,01			

n.b.: nicht bestimmbar, da Bestimmungsgrenze MAP > Mittelwert Klärschlamm

- Phenole

Die Analytik des Bisphenol A (BPA) wurde nach MEESTERS und SCHRÖDER (2002) durchgeführt. Das untersuchte BPA wurde im Mittel mit 0,165 mg/ kg TS im MAP analysiert und liegt damit um den Faktor 1,7 unter den Mittelwerten von Klärschlämmen (Tabelle 4.24). Die im MAP gemessenen Höchstwerte lagen im Bereich der Klärschlammwerte (0,3 mg/ kg TS), mehrfach auch eine Zehnerpotenz niedriger.

**Tabelle 4.24: Bisphenol A-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Phenole	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP
Bisphenol A (BPA)	0,17	0,28	1,7

- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Bei den PAKs (Bestimmung nach EPA 610) sind in Tabelle 4.25 nur Benzo(a)pyren und Chrysen, deren Kanzerogenität erwiesen ist bzw. vermutet wird, sowie die Summe der PAK 16 (nach EPA) und die Summe dieser PAK ohne Acenaphthylen aufgeführt. Da bei der PAK-Analytik des MAP jeweils einige Stoffe unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurde in diesen Fällen die jeweilige Bestimmungsgrenze in die PAK-Summen eingerechnet. Daher kann für die Summe PAK 16 nur ein Maximalgehalt von 0,41 mg/ kg TS und für die PAK 16 ohne Acenaphthylen von 0,39 mg/ kg TS angegeben werden. Diese Höchstwerte liegen damit beim MAP mindestens um den Faktor 17 niedriger als im Klärschlamm. Das als PAK-Leitparameter verwendbare Benzo(a)pyren wird mit 0,020 mg/ kg TS im MAP etwa 23 Mal weniger eingebunden als in Klärschlamm (MUNLV, 2004b).

**Tabelle 4.25: PAK-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP
Chrysen	0,025	0,64	25
Benzo(a)pyren	0,020	0,47	23
SUMME PAK 16 (EPA)	< 0,41		
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	< 0,39	6,65	> 17

- Polychlorierten Biphenyle (PCB)

Die im Phosphorprodukt nach DIN 38414 S20 analysierten Polychlorierten Biphenyle als PCB 6-Summe sind mit 0,109 mg/ kg TS geringfügig größer als die in Klärschlämmen gemessenen Durchschnittswerte (Verhältnis Klärschlamm : MAP = 0,84, Tabelle 4.26). Der diskutierte EU-Grenzwert von 0,8 mg/ kg TS wird von den MAP-Produkten im Mittel um den Faktor 7 unterschritten. Allerdings ist in diesem Grenzwert neben den PCB<sub>6</sub> (28, 52, 101, 138, 153 und 180) ebenfalls das in diesem Rahmen nicht untersuchte PCB-118 enthalten. Der Grenzwertvorschlag der BMU-Novelle von 0,1 mg/ kg TS je Kongener wird ebenfalls eingehalten.

**Tabelle 4.26: PCB-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000) und des BMU-Entwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BERGS, 2007); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Polychlorierte Biphenyle	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/ kg TS]	BMU-Novelle 2007 Stand 12/2006 [mg/ kg TS]
PCB <sub>6</sub>	0,109	0,091	0,84	0,8 (PCB-7)	0,1 je Kongener

- Tenside

Für die Tenside Nonylphenol und lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden im dritten Novellierungsentwurf der Klärschlammrichtlinie ebenfalls Grenzwerte veröffentlicht. In sämtlichen untersuchten MAP-Sekundärphosphordüngern konnten keine LAS bestimmt werden (< 0,1 mg/ kg TS). Der diskutierte Grenzwert von LAS in Höhe von 2.600 mg/ kg TS wird damit sicher unterschritten. Im Klärschlamm sind LAS durchschnittlich in einer Konzentration von 1.723 mg/ kg TS enthalten (Tabelle 4.27).

Nonylphenol ist im MAP mit 0,51 mg/ kg TS um ein Vielfaches geringer eingebunden als in Klärschlamm (21,5 mg/ kg TS, Faktor 42). Nonylphenoethoxylate wurden mit durchschnittlich 3,2 mg/ kg TS analysiert. Der diskutierte Grenzwert von 50 mg/ kg TS für Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate mit einer oder zwei Ethoxygruppen wird sicher eingehalten. Die Bestimmung wurde nach MEESTERS und SCHRÖDER (2002) durchgeführt.

**Tabelle 4.27: Tensid-Gehalte in MAP und Klärschlamm sowie Grenzwerte des 3. Entwurfs zur Novellierung der EG-Klärschlammrichtlinie (EU, 2000); Klärschlammwerte nach (MUNLV, 2004b)**

Tenside	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP	Grenzwert 3. EU-Entwurf [mg/ kg TS]
Lineare Alkylbenzolsulfonate	< 0,1	1.723	> 17.230	2.600
Nonylphenol	0,51	21,5	42	50
Nonylphenoethoxylate	3,2			

- Uran

Wie die übrigen Metalle (Kapitel 4.3.4.2) wurde für die Urananalytik nach DIN 38414 Teil 7a aufgeschlossen und gemäß EN ISO 11885 analysiert. Uran konnte in keinem der untersuchten MAP-Dünger oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 mg/ kg TS quantifiziert werden (Tabelle 4.28). Im Klärschlamm sind zwischen 4 und 32 mg/ kg TS Uran enthalten. In mineralischem NPK-Dünger sind bis zu 113 mg/ kg TS, in Tripelsuperphosphat bis zu 232 mg/ kg TS Uran enthalten (KRATZ, 2004).

**Tabelle 4.28: Uran-Gehalte in MAP und Klärschlamm; Klärschlammwerte nach (KRATZ, 2004)**

Uran	Mittelwert MAP [mg/ kg TS]	Mittelwert Klärschlamm [mg/ kg TS]	Verhältnis KS : MAP
	< 1	4 - 32	-

#### 4.3.4.4 Fazit

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe bestehen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, das Recyclingprodukt zu Dünge Zwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen (siehe Kapitel 4.3.4.2) als auch an einschlägigen organischen Schadstoffen (siehe Kapitel 4.3.4.3) sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Ebenfalls die strikteren Grenzwerte der BMU-Novelle 2007 zur Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten MAP deutlich unterschritten (Tabelle 4.29).

**Tabelle 4.29: Zusammenstellung der KS:MAP-Verhältnisse sowie Angaben zur Einhaltung diskutierter Grenzwerte für verschiedene Stoffe und Stoffgruppen**

Stoff/ Stoffgruppe	Verhältnis KS : MAP	Grenzwert 3. EU-Entwurf	BMU-Novelle 2007 Stand 12/ 2006
<b>Schwermetalle</b> Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Hg	-	eingehalten	eingehalten
Adsorbierte Organische Halogenverbindungen (AOX)	2,5	eingehalten	eingehalten
Moschusverbindungen	> 53	-	eingehalten
Organozinnverbindungen	≥ 1,5	-	eingehalten
Bisphenol A (BPA)	1,7	-	-
<b>Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe</b>			
Chrysen	25	-	-
Benzo(a)pyren	23	-	-
SUMME PAK 16 (EPA)	-	-	-
SUMME PAK (ohne Acenaphthylen)	> 17	-	-
PCB <sub>6</sub>	0,84	eingehalten	eingehalten
<b>Tenside</b>			
Lineare Alkylbenzolsulfonate	> 17.230	eingehalten	-
Nonylphenol	42	eingehalten	-
Nonylphenoethoxylate	-		

## 4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Phosphorrückgewinnung aus den Prozesswässern der Schlammbehandlung wurden Versuche im halbtechnischen Maßstab an einer kontinuierlich bzw. semi-kontinuierlich betriebenen Schlammbehandlungsanlage sowie batchweise betriebenen MAP-Kristallisationsanlagen durchgeführt.

Die Phosphatphosphorrücklösung im Voreindicker war bei einer Eindickzeit von drei Tagen und täglich zweimaliger Umwälzung des Eindickerinhaltes am höchsten. Eine Zugabe von geringen Mengen vorgeklärten Abwassers (ca. 9:1 Verhältnis Schlamm zu Abwasser) kann zur Verbesserung der Phosphatrücklösung führen. Mehr als 20 % des Phosphorgehaltes des zugeführten Überschussschlammes können so ins Überstandswasser des Voreindickers überführt werden.

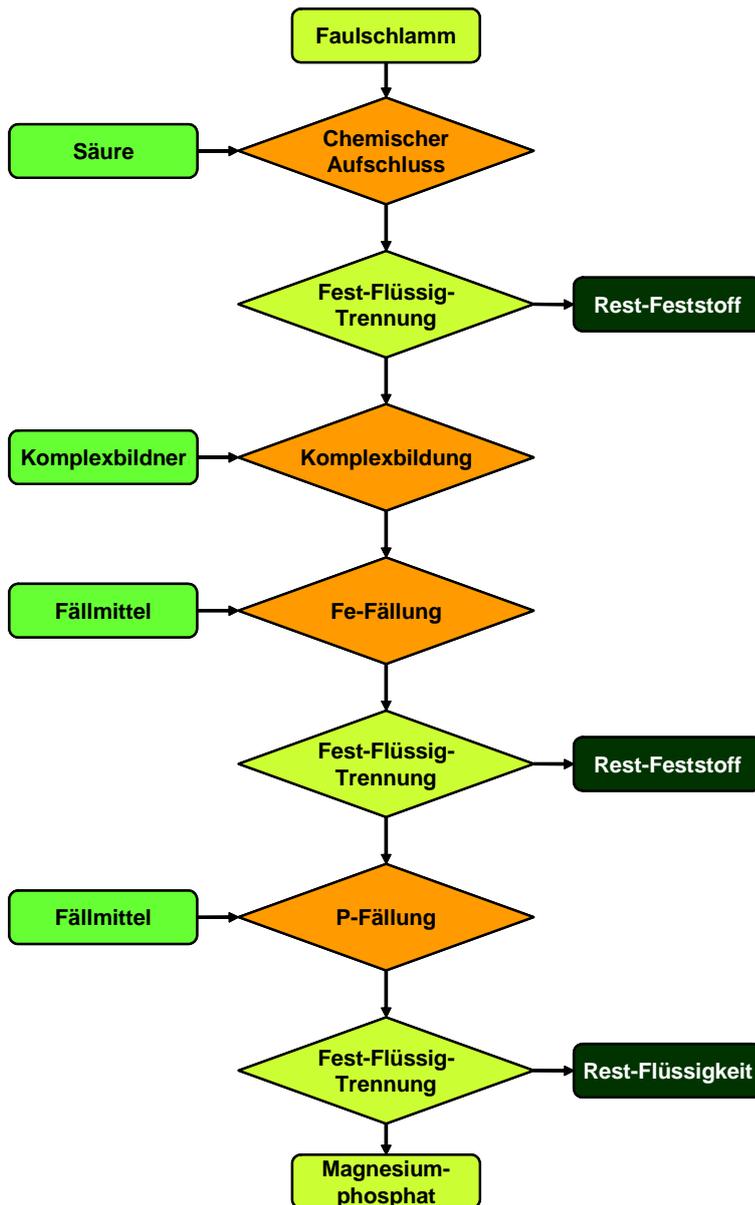
Unter Berücksichtigung der Phosphatphosphorfrachten aus dem Nacheindicker stehen insgesamt 31 % des Phosphors aus dem Kläranlagenzulauf für eine Rückgewinnung im Prozesswasserstrom zur Verfügung. Durch die Integration der Filtrate bzw. Zentrats einer maschinellen Schlammmentwässerung kann die rückgewinnbare Phosphatfracht nochmals gesteigert werden.

Die MAP-Kristallisation lässt sich unter optimierten Bedingungen mit stabilen Rückgewinnungsgraden betreiben. Hohe Stickstoff-Phosphor-Verhältnisse  $> 6:1$  begünstigen die Kristallisation ebenso wie hohe Nährstoffkonzentrationen im Prozesswasser. Der pH-Wert sollte zwischen  $\text{pH} = 9$  und  $9,5$  liegen. Als Fällmittel ist technisches  $\text{MgO}$  einzusetzen, das nicht lange offen gelagert werden kann, da ansonsten Minderungen der Reaktivität auftreten. Die Reaktionszeiten sind sehr gering und betragen maximal 30 bis 45 Minuten. Die Prozesswässer sollten möglichst feststofffrei sein, da der Kristallisationsprozess sonst gestört wird und Produktverunreinigungen auftreten können. Als verfahrenstechnische Ausgestaltung können separate Misch- und Sedimentationsbecken, SB-Reaktoren oder Beutelfiltersysteme eingesetzt werden.

Hinsichtlich der im MAP enthaltenen Schadstoffe bestehen aufgrund der vorliegenden Ergebnisse keine Bedenken, das Recyclingprodukt zu Dünge Zwecken in der Landwirtschaft einzusetzen. Sowohl die Konzentrationen an relevanten Schwermetallen als auch an einschlägigen organischen Schadstoffen sind geringer als im Klärschlamm und halten derzeit gültige Grenzwerte sehr sicher ein. Ebenfalls die strikteren Grenzwerte der BMU-Novelle 2007 zur Klärschlammverordnung werden von den mittleren Konzentrationen der analysierten MAP deutlich unterschritten.

## 5 Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm im halbtechnischen Maßstab (Phase 2)

Bei der Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm ist eine Vielzahl von Schritten notwendig, die in Bild 5.1 schematisch dargestellt sind. Die vier Hauptschritte sind der Aufschluss des Schlammes durch Säure, die Komplexierung der „störenden“ Ionen, die Fällung von Eisen und die Gewinnung von Magnesiumphosphat. Zwischen diesen Schritten werden drei Fest-Flüssig-Trennungen eingesetzt.



**Bild 5.1** Prozessablauf des Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm

In diesem Forschungsvorhaben wurden zunächst Versuche im Labormaßstab zu den einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden als Basis genutzt, um eine Phosphorrückgewinnung im halbtechnischen Maßstab zu betreiben.

## 5.1 Versuche im labortechnischen Maßstab

In den Versuchen wurden im Labor chemische Leistungstests durchgeführt, um für eine halbttechnische Versuchsanlage zur Phosphorrückgewinnung erste Stoff- und Verfahrensparameter zu ermitteln. Schwerpunkte der Untersuchungen waren

- der Säureaufschluss des ausgefaulten Schlammes und die Rücklösung von Phosphor mit unterschiedlichen Laugungsmitteln, insbesondere Schwefelsäure,
- die Zugabe von Komplexbildnern für Aluminium und Calcium, die das Ausfällen dieser Kationen mit Phosphationen verhindern,
- die gezielte Fällung von Eisen zur Vermeidung der Bildung von Eisenphosphaten und
- die Fällung von Magnesiumphosphaten (MP, MAP) durch Anhebung des pH-Wertes.

Für die Untersuchungen wurden zwei entwässerte Faulschlämme genutzt, deren Zusammensetzung in Tabelle 5.1 dargestellt ist und die von einer Kläranlage stammen, die eine chemische Phosphorelimination mit eisenhaltigem Fällmittel betreibt.

**Tabelle 5.1: Zusammensetzung der entwässerten Faulschlämme**

Parameter	Einheit	Faulschlamm 1	Faulschlamm 2
<b>Trockenrückstand (TR)</b>	%	26,4	28,1
<b>Glührückstand (GR)</b>	%	10,5	12,2
<b>Phosphor (P<sub>ges</sub>)</b>	[g/ kg Faulschlamm]	6,7	6,4
<b>Eisen (Fe)</b>	[g/ kg Faulschlamm]	20,4	12,6
<b>Aluminium (Al)</b>	[g/ kg Faulschlamm]	3,6	2,3
<b>Magnesium (Mg)</b>	[g/ kg Faulschlamm]	0,7	0,5
<b>Calcium (Ca)</b>	[g/ kg Faulschlamm]	3,8	3,2

Bis auf den Gehalt an Eisen und Aluminium gleichen sich die Faulschlämme in ihrer Zusammensetzung. Der Eisengehalt ist im Faulschlamm 1 fast doppelt so hoch wie der im Faulschlamm 2. Auch der Aluminiumgehalt ist im Faulschlamm 1 größer. Da die Faulschlämme von derselben Kläranlage stammen, jedoch die einzelnen Proben zu unterschiedlichen Jahreszeiten entnommen wurden, lassen sich die unterschiedlichen Eisen- und Aluminiumgehalte auf die jahreszeitlich schwankende Fällmitteldosierung im Abwasserreinigungsprozess zurückführen.

### 5.1.1 Laugung des Faulschlammes

Das Ziel der Laugung des Faulschlammes ist die Rücklösung des im Schlamm gebundenen Phosphors und somit die Erhöhung der Phosphatphosphorkonzentration in der flüssigen Schlammphase. Die Laugung bzw. Rücklösung von Phosphor aus dem Schlamm kann durch die Zugabe einer Säure oder einer Base erfolgen.

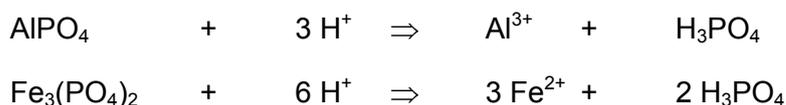
- Saure Laugung

Der ausgefaulte Schlamm wird mit Säure auf einen pH-Wert von  $\text{pH} < 2,0$  gebracht. Durch die im Abwasserreinigungsprozess erfolgte chemische Phosphorelimination werden ca. 80 bis 90 % des Phosphors in den Klärschlamm als anorganische Verbindungen überführt. Durch die saure Rücklösung werden diese anorganischen Phosphorverbindungen wieder gelöst. Neben den Phosphaten gehen auch Schwermetalle und andere Metalle in Lösung.

- Alkalische Laugung

Phosphor ist zu ca. 9 bis 14 % in organischen Phosphorverbindungen gebunden, sofern eine chemische Phosphorelimination im Abwasserreinigungsprozess vorgenommen wurde. Durch die alkalische Lösung bei einem pH-Wert von ca.  $\text{pH} = 13$  werden nur die organisch gebundenen Phosphate rückgelöst. Daher wird von der Rücklösung mit einer Base abgesehen, da die zu erwartende rückgelöste Menge an Phosphor im Vergleich zur sauren Rücklösung zu gering ist.

Da der für die Versuche ausgewählte Faulschlamm aus einer Kläranlage mit chemischer Phosphorelimination stammt und mit der Laugung von Klärschlammaschen (Kapitel 3) bereits Erfahrungen gesammelt wurden, wurde das Verfahren der sauren Laugung im schwefelsauren Medium bei Raumtemperatur gewählt. Hierbei wurde der Einfluss der Säurekonzentration und der Laugungszeit untersucht. Die anorganischen Phosphorverbindungen, die in den Faulschlämmen als Aluminium- bzw. Eisenphosphat vorliegen, werden nach den folgenden chemischen Gleichungen rückgelöst:



Für einen ersten Laugungsversuch wurde der Faulschlamm 1 eingesetzt. In einem Rührreaktor wurden ca. 80 g des entwässerten Faulschlammes mit 200 ml Wasser vermischt. Danach wurde verdünnte Schwefelsäure ( $c = 200 \text{ g/L}$ ) so lange zugegeben, bis sich ein pH-Wert von  $\text{pH} = 2$  einstellte. Die Temperatur lag während des Laugungsvorgangs zwischen 22 und 25 °C. Zur Bestimmung der Rücklösegeschwindigkeit wurde die Laugung mehrmals unterbrochen und sowohl die Filtrate als auch die Rückstände analysiert, wobei nach Beendigung der Laugung der Laugungsrückstand über ein Papierfilter von der Lösung getrennt wurde. Der Laugungsrückstand wurde getrocknet (105 °C) und verascht (950 °C).

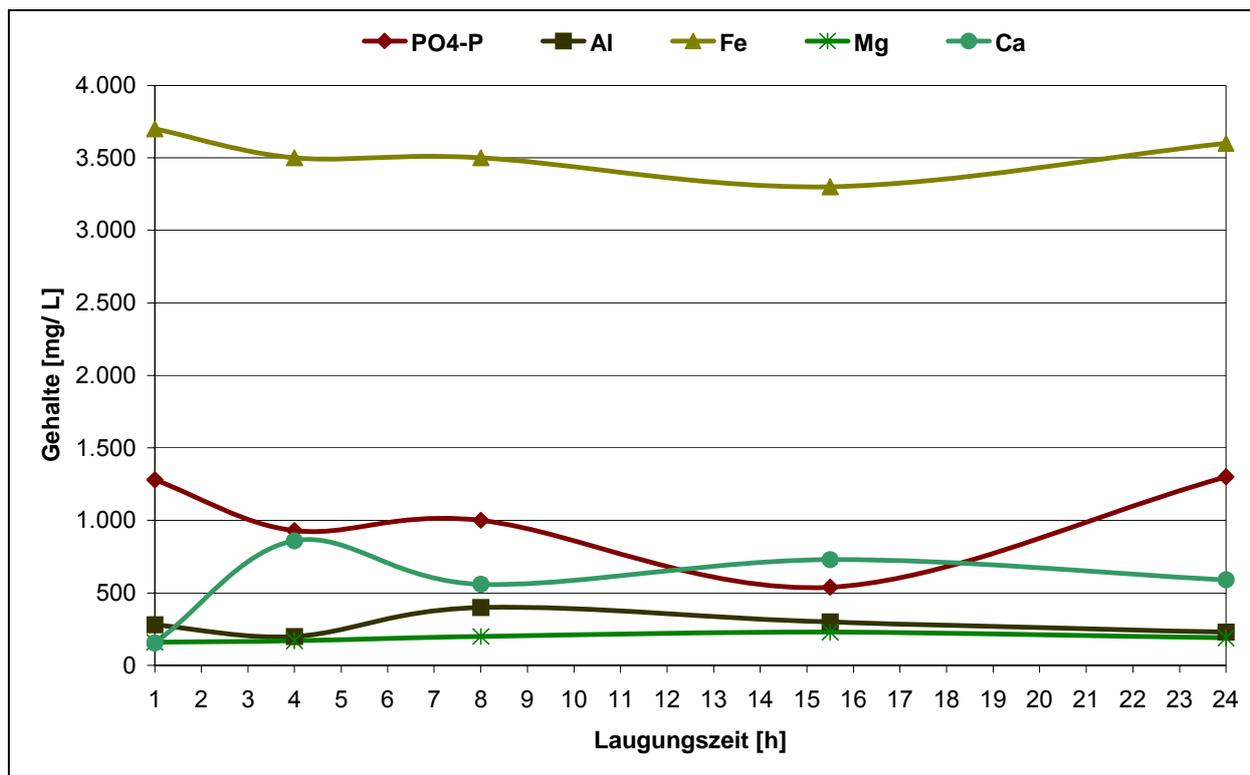
Während des Versuchs fiel auf, dass es nach Einstellung des pH-Wertes durch die Schwefelsäure zu einer schwachen Schaumbildung und zu einer deutlichen Faulgasbildung ( $\text{H}_2\text{S}$ -Geruch) kam. Um diesen pH-Wert von  $\text{pH} = 2$  einzustellen, wurden für die Mischung von 80 g Faulschlamm mit 200 mL Wasser ca. 30 mL Schwefelsäure mit einer Konzentration von  $c = 200 \text{ g/L}$  benötigt. Die anschließende Filtration der Mischung über einen Büchnertrichter unter Vakuum

war nur mit sehr großem Aufwand möglich. Die Filtergeschwindigkeit betrug maximal 10 mL/ h bei einer Filterfläche von 0,01 m<sup>2</sup>.

Die Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium in den Filtraten während der Laugung sind in Tabelle 5.2 und in Bild 5.2 dargestellt.

**Tabelle 5.2: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat während einer 24-stündigen Laugung**

Parameter	Einheit	Laugungszeit				
		1 h	4 h	8 h	15,5 h	24 h
PO <sub>4</sub> -P	[mg/ L]	1.280	930	1.000	540	1.300
Al	[mg/ L]	280	200	400	300	230
Fe	[mg/ L]	3.700	3.500	3.500	3.300	3.600
Mg	[mg/ L]	160	170	200	230	190
Ca	[mg/ L]	155	860	560	730	590



**Bild 5.2: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat während einer 24-stündigen Laugung**

Bereits nach einer Laugungszeit von einer bis zwei Stunden befand sich der größte Gehalt an Phosphatphosphor im Filtrat. Während dieses Zeitraums wurden auch der Großteil an Eisen, Aluminium, Magnesium und Calcium rückgelöst. Über die gesamte Laugungszeit von 24 Stunden

den konnte kein stetiger Anstieg der Gehalte sondern teilweise erhebliche Schwankungen ermittelt werden. Es ist zu vermuten, dass während der Laugung immer wieder Fällungs- und Rücklösereaktionen zwischen dem Phosphor und den vier genannten Metallen bzw. Erdalkali auftreten.

Die Zusammensetzung der veraschten Laugungsrückstände sind in Tabelle 5.3 dargestellt und bestätigen damit die aus Bild 5.2 gezogenen Schlussfolgerungen.

**Tabelle 5.3: Gehalte von Phosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium in den veraschten Laugungsrückständen während einer 24-stündigen Laugung**

Parameter	Einheit	Laugungszeit				
		1 h	4 h	8 h	15,5 h	24 h
<b>P<sub>ges</sub></b>	[g/ kg <sub>GR</sub> ]	49,6	54,8	52,7	64,8	57,3
<b>Al</b>	[g/ kg <sub>GR</sub> ]	35,6	-	-	-	29,0
<b>Fe</b>	[g/ kg <sub>GR</sub> ]	87,7	-	-	-	90,0
<b>Mg</b>	[g/ kg <sub>GR</sub> ]	4,6	-	-	-	4,4
<b>Ca</b>	[g/ kg <sub>GR</sub> ]	21,6	-	-	-	29,2

Der zweite Versuch zur Laugung des Faulschlammes hatte zum Ziel, die notwendige Konzentration der Schwefelsäure für einen optimalen Rücklöseprozess zu bestimmen. Hierzu wurde jeweils 80 g des Fällschlammes 1 mit 200 mL Wasser gemischt und über einen Zeitraum von vier Stunden bei einer Raumtemperatur von 22 °C gelaugt. Es wurden vier verschiedene Verdünnungen der Schwefelsäure (96 %ig) getestet:

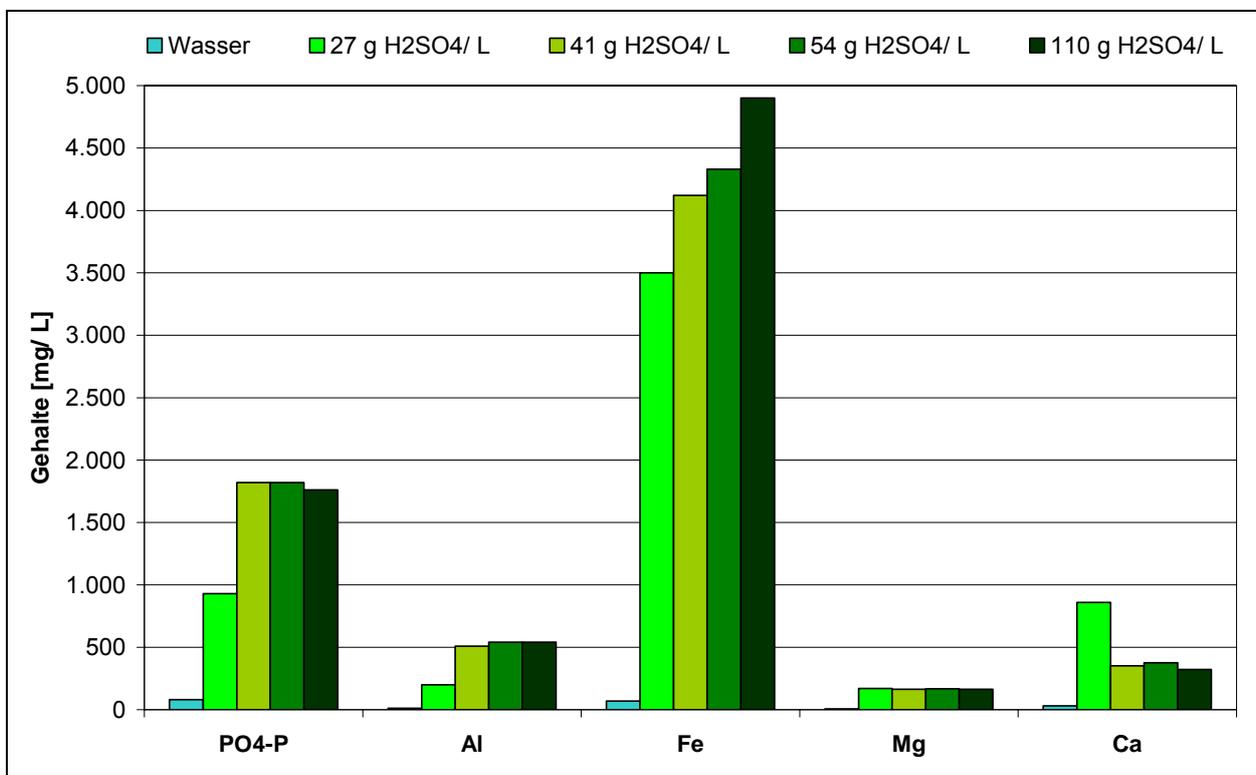
- 27 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ L
- 41 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ L
- 54 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ L
- 110 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ L

Neben dem Einsatz von Säure wurde als Referenz Wasser zur Laugung des Faulschlammes eingesetzt. Nach Beendigung der Laugung wurde die Mischung filtriert und die Filtrate sowie die veraschten Laugungsrückstände analysiert.

Die Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium in den Filtraten bei der Laugung mit unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen sind in Tabelle 5.4 und in Bild 5.3 dargestellt. Die Gehalte in den veraschten Rückständen wurden ebenfalls analysiert, werden an dieser Stelle jedoch nicht detailliert aufgeführt, da sie keine Besonderheiten aufweisen, sondern lediglich die Ergebnisse, die im Filtrat gemessen wurden, bestätigen.

**Tabelle 5.4: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen**

Parameter	Einheit	Wasser	Schwefelsäurekonzentration			
			27 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L	41 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L	54 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L	110 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L
PO <sub>4</sub> -P	[mg/ L]	80	930	1.820	1.820	1.760
Al	[mg/ L]	12	200	510	540	540
Fe	[mg/ L]	69	3.500	4.120	4.330	4.900
Mg	[mg/ L]	7	170	160	170	160
Ca	[mg/ L]	31	860	350	380	320

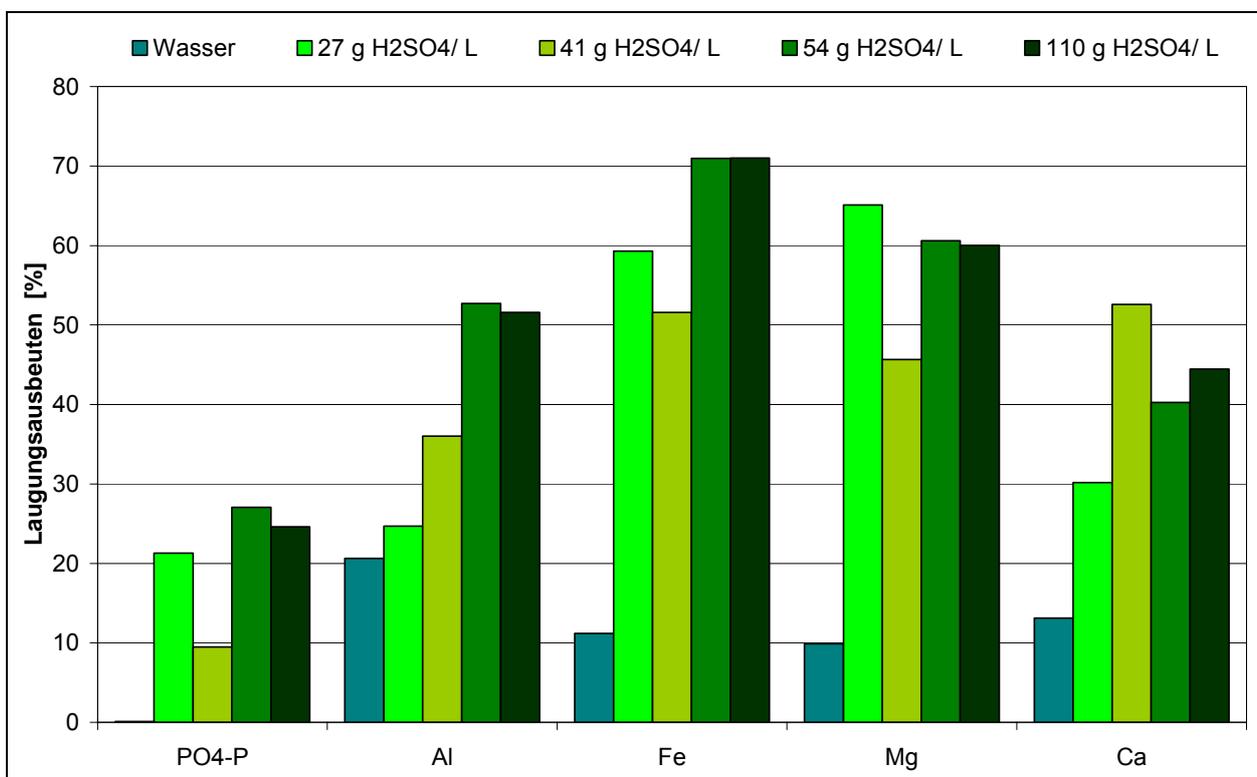


**Bild 5.3: Gehalte von Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen**

Bei der Laugung mit reinem Wasser wurden nur unwesentliche Mengen an Phosphor rückgelöst. Die Rücklösung von Metallen und Erdalkali kann dabei ebenfalls als äußerst gering eingestuft werden. Der Einfluss der Säurekonzentration zeigt sich besonders beim Parameter Phosphatphosphor, da dessen Konzentration von 0,9 auf 1,8 g/ L ansteigt, wenn die Säuremenge von 27 auf 41 g/ L Schwefelsäure erhöht wird. Eine weitere Erhöhung der Säurekonzentration führt jedoch nicht zu einer höheren Laugungsausbeute. Beim Eisen- und Aluminiumgehalt im Filtrat

trat wird deutlich, dass diese Gehalte mit steigender Säurekonzentration zunehmen. Auf den Parameter Magnesium hat die Konzentration der Säure keinen Einfluss. Beim Parameter Calcium fällt auf, dass der Calciumgehalt mit steigender Säurekonzentration sinkt. Zurückzuführen ist dies auf eine mögliche Bildung von unlöslichem Calciumsulfat.

In Bild 5.4 sind die Laugungsausbeuten bzgl. Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium dargestellt. Es konnten lediglich 50 % des im Faulschlamm gebundenen Phosphors rückgelöst werden, wobei anzunehmen ist, dass ein großer Teil des Phosphors in einer organischen Bindungsform im Faulschlamm vorlag und daher die saure Laugung nur einen geringen Einfluss auf diese Verbindungen ausüben konnte.



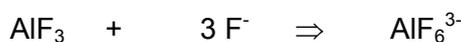
**Bild 5.4:** Laugungsausbeuten bzgl. Phosphatphosphor, Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium im Filtrat nach der Laugung mit Wasser und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen

Die Berechnung der optimalen Menge an Laugungsmittel hat ergeben, dass für 100 g entwässerten Faulschlamm ca. 65 mL Schwefelsäure mit einer Konzentration von 200 g/L (13,5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %)) benötigt wird, um optimale Ausbeuten bzgl. des Parameters Phosphatphosphor zu erreichen. Der pH-Wert der Laugung liegt dann bei pH = 1,5 bis 1,7.

### 5.1.2 Komplexierung von Aluminium und Eisenfällung

Durch die Laugung des Faulschlammes wurden nicht nur der im Schlamm gebundene Phosphor sondern auch Metalle wie Eisen und Aluminium sowie Schwermetalle in die flüssige Schlammphase rückgelöst. Würde nun sofort nach dieser Rücklösung der Schritt der Magnesiumphosphatfällung, der mit einer pH-Wert-Anhebung verbunden ist, eingeleitet, würde ab einem pH-Wert von pH = 3 Aluminiumphosphat und ab pH = 5,5 Eisenphosphat statt dem gewünschten Magnesiumphosphat ausfallen. Um diese Ausfällung bzw. Verbindung des Aluminiums und des Eisens mit Phosphor zu vermeiden, ist es notwendig, Aluminium und Eisen zu komplexieren.

Die Komplexierung erfolgt nach dem chemischen Grundsatz, dass Metalle, die über freie Elektronenpaare oder über mit Elektronen besetzbare freie Orbitale verfügen, durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen in Verbindungen höherer Ordnung übergehen können. Diese Koordinationsverbindungen werden allgemein Komplexe genannt. Die Verknüpfung der bei der Komplexbildung neu in das Molekül eintretenden Liganden L mit dem Metallatom oder -ion Z erfolgt wie bei der Atombindung jeweils durch ein gemeinsames Elektronenpaar Z:L. An das Metallkation Z einer Verbindung erster Ordnung  $ZL_n$ , in welches Z noch keine Edelgasschale besitzt, können sich Donatoren L mit abgeschlossener Edelgasschale und freien Elektronenpaaren wie z.B. Fluorid oder Cyanid derart anlagern, dass sie mit ihren freien Elektronenpaaren koordinative Bindungen zum Metallion ausbilden und diesem dadurch im optimalen Fall zu einer Edelgasschale verhelfen:



Folgende Chemikalien wurden aufgrund ihrer Eigenschaften zur Komplexierung des rückgelösten Aluminiums getestet:

- Natriumcitrat-Dihydrat
- Weinsäure
- Natriumfluorid
- Natriumdihydrogenethylendiamintetraacetat (EDTA)
- Di- und Tri-Ethanolamin

Da Eisen nicht komplexiert werden kann, wird eine Eisenfällung durch Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) zu Eisensulfid untersucht.

Für die Komplexierungs- und Fällungsversuche wurde ein Filtrat aus der Faulschlammlaugung mit der in Tabelle 5.5 dargestellten Zusammensetzung genutzt.

**Tabelle 5.5: Zusammensetzung der Laugungslösung für die Komplexierungsversuche**

<b>PO<sub>4</sub>-P</b>	<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>
<b>[mg/ L]</b>	<b>[mg/ L]</b>	<b>[mg/ L]</b>	<b>[mg/ L]</b>	<b>[mg/ L]</b>	<b>[mg/ L]</b>
2.700	920	7.800	660	250	320

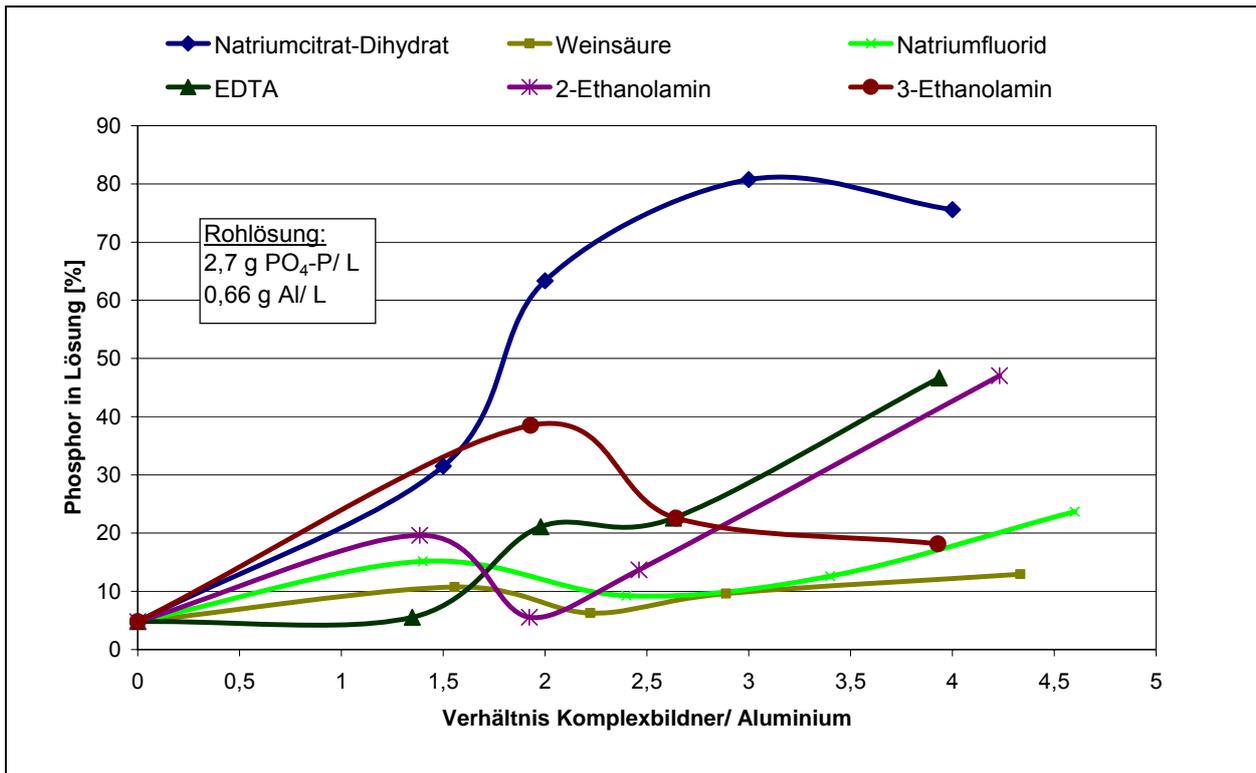
Der Komplexbildner wurde in 50 mL Laugungslösung eingewogen und aufgelöst. Die Versuche wurden für unterschiedliche Dosierungen des Komplexbildners d.h. für unterschiedliche Verhältnisse des Komplexbildners zum Aluminium durchgeführt. Eine Auflösung des Komplexbildners EDTA war erst nach Einstellung des pH-Wertes auf pH = 6 möglich. Nach dem Auflösen des Komplexbildners wurde in die Mischung Schwefelwasserstoff über einen Zeitraum von 15 Minuten eingeblasen. Nach der Sättigung mit Schwefelwasserstoff wurde der pH-Wert der Lösung mit Natronlauge auf pH = 6 eingestellt, um die Fällungsreaktion zu initiieren, und 15 Minuten lang gerührt. Danach wurde die Lösung über einen Papierfilter filtriert.

Der Filtrerrückstand wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und verascht. Aus dem Filtrat wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff mit Luft ausgeblasen und danach bzgl. des Gehalts an Phosphatphosphor analysiert (Tabelle 5.6).

**Tabelle 5.6: Phosphatphosphorgehalt im Filtrat nach der Komplexierung mit unterschiedlichen Komplexbildnern (Komplexbildner/ Aluminium = 2) und Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 6**

<b>Komplexbildner</b>	<b>Einheit</b>	<b>PO<sub>4</sub>-P - Gehalt</b>
<b>ohne Komplexbildner</b>	[mg/ L]	130
<b>Natriumcitrat-Dihydrat</b>	[mg/ L]	1.710
<b>Weinsäure</b>	[mg/ L]	400
<b>Natriumfluorid</b>	[mg/ L]	120
<b>EDTA</b>	[mg/ L]	910
<b>Di-Ethanolamin</b>	[mg/ L]	250
<b>Tri-Ethanolamin</b>	[mg/ L]	270

Die Ergebnisse der Versuche für unterschiedliche Verhältnisse von Komplexbildner zu Aluminium werden in Bild 5.5 dargestellt.



**Bild 5.5:** Phosphoranteil in Lösung bei der Komplexbildnerung mit unterschiedlichen Komplexbildnern bei verschiedenen Dosierungen

Der Komplexbildner Natriumcitrat-Dihydrat zeigt eindeutig die beste Wirkung, da der größte Anteil des Phosphors in Lösung bleibt. Bei den weiteren Versuchen wurde daher nur noch dieser Komplexbildner eingesetzt.

Die Analytik des Filtrates aus mehreren mit Natriumcitrat-Dihydrat komplexierten Laugungslösungen wird in Tabelle 5.7 dargestellt.

**Tabelle 5.7:** Zusammensetzung des Filtrats nach der Komplexbildnerung mit Natriumcitrat-Dihydrat und der Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 6

Verhältnis Komplexbildner/ Aluminium	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	Fe	Al	Mg	Ca
	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]
0	130	740	1.600	10	230	n.b.
1,5	850	810	2.310	275	199	153
2	1.710	870	4.560	540	221	237
3	2.180	820	5.380	590	226	290
4	2.040	190	3.530	590	294	294

Zusammenfassend muss zum Verfahrensschritt der Komplexierung und Eisenfällung festgehalten werden, dass die Zugabe des Komplexbildners bereits vor der pH-Wert-Anhebung zur Eisenfällung erfolgen muss, da sonst der gelöste Phosphor mit Aluminium und Eisen ausfällt. Des Weiteren hat sich bei den Untersuchungen unterschiedlicher Komplexierungsmittel herausgestellt, dass bei der Verwendung von Natriumcitrat-Dihydrat die besten Ergebnisse erzielt werden. Wenn das Verhältnis von Komplexbildner zu Aluminium groß genug ist, lässt sich nahezu der gesamte Phosphor in Lösung halten. Wenn die Menge an Natriumcitrat-Dihydrat die drei- bis vierfache stöchiometrische Menge bezogen auf Aluminium ausmacht, dann verbleiben zwischen 65 und 80 % des Phosphatphosphors in Lösung. Die Konzentrationen aller anderen untersuchten Inhaltsstoffe im Filtrat bleiben dabei nahezu konstant. Bei allen anderen untersuchten Komplexbildnern fallen auch bei hohem Komplexbildner-Überschuss große Mengen an Phosphatphosphor aus, wenn der pH-Wert für die Eisenfällung angehoben wird.

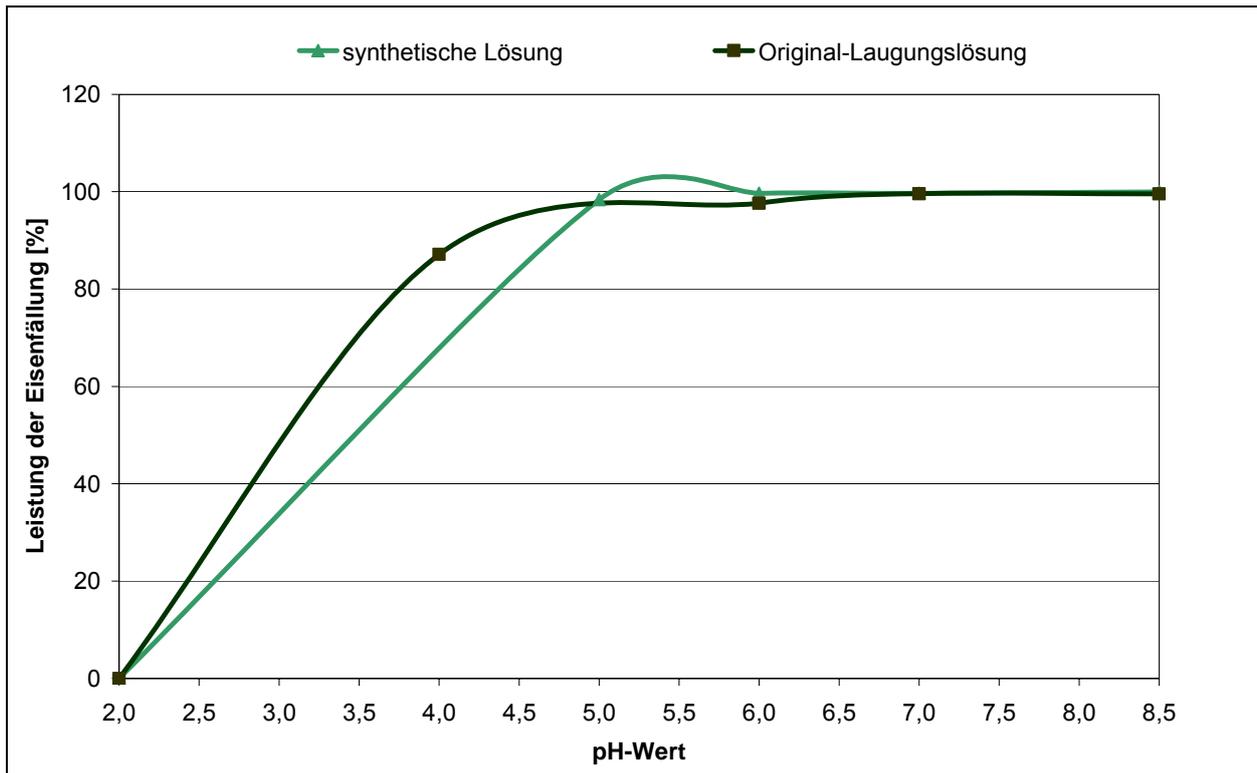
Aufgrund der hohen Restkonzentration an Eisen nach der Eisenfällung bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 6$  wurden weitere Untersuchungen mit zwei unterschiedlichen Laugungslösungen bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Neben der bereits oben beschriebenen Originallösung aus den Laugungsversuchen wurde eine zweite Eisen-Aluminium-Phosphatphosphor-Lösung mit folgenden Konzentrationen bzgl. dieser drei Parameter synthetisch hergestellt:

- Phosphatphosphor: 1,8 g  $\text{PO}_4\text{-P}$ / L
- Eisen: 5,5 g Fe/ L
- Aluminium: 0,48 g Al/ L

Die Ergebnisse der Versuche zur Eisenfällung bei unterschiedlichen pH-Werten sind in Tabelle 5.8 und in Bild 5.6 dargestellt.

**Tabelle 5.8: Eisengehalte in den Filtraten nach der Komplexierung mit Natriumcitrat-Dihydrat (11,5 g/ L) und der Eisenfällung bei unterschiedlichen pH-Werten**

	Einheit	pH-Wert				
		2,0	4,0	6,0	7,0	8,5
<b>Synthetische Lösung</b>	[mg Fe/ L]	5.480	89	18	19	1,2
<b>Original-Laugungslösung</b>	[mg Fe/ L]	6.950	897	166	29	31



**Bild 5.6: Fällung von Eisensulfid bei unterschiedlichen pH-Werten**

Deutlich zu erkennen ist, dass bei steigendem pH-Wert auch mehr in der Lösung befindliches Eisen ausfällt. Bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 6$  ist in der Original-Laugungslösung eine Eisenkonzentration von  $166 \text{ mg Fe/ L}$  zu verzeichnen, was einer Elimination des Eisens von  $98 \%$  entspricht, und in der synthetischen Lauge von  $18 \text{ mg Fe/ L}$  ( $99,7 \%$  Eliminationsleistung). Eine vollständige Fällung ist bei einem höheren pH-Wert durchaus erreichbar. Der dafür notwendige pH-Wert beträgt  $\text{pH} = 7$ .

### 5.1.3 Magnesiumphosphatfällung

Zur Fällung von Magnesiumphosphat wurde eine größere Menge an Faulschlamm gelaugt. Dazu wurde etwa  $650 \text{ g}$  entwässerter Faulschlamm in  $1,9 \text{ L}$  Laugungslösung gemischt. Die Laugung wurde im schwefelsäurehaltigen Medium bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 2$  durchgeführt. Die Laugungszeit betrug  $4 \text{ h}$ . Insgesamt wurden  $25 \text{ mL}$  Schwefelsäure ( $96 \%$ ) benötigt. Die Zusammensetzung der so entstandenen Laugungslösung wird in Tabelle 5.9 dargestellt.

**Tabelle 5.9: Zusammensetzung der Laugungslösung vor der Komplexierung und Eisenfällung**

$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	Fe	Al	Mg	Ca
[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]
2.100	950	6.500	490	230	350

Es wurden 300 mL der filtrierten Rohlauge mit 4 g Natriumcitrat-Dihydrat (fest) versetzt. Nach dem Lösen wurde 15 min lang Schwefelwasserstoff in die Lösung geleitet. Anschließend wurde der pH-Wert mit Natronlauge (20 %) auf pH = 6 eingestellt. Nach weiteren 15 min wurde der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet und verascht.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Einblasen von Luft wurde magnesiumhaltiges Fällmittel in 50 mL der vorbehandelten Lösung gegeben und durch Zugabe weiterer Natronlauge (20 %) auf einen pH-Wert von pH = 9,5 eingestellt, der für die Fällung von Magnesiumphosphat als ideal gilt. Als magnesiumhaltige Fällmittel wurden Magnesiumoxid (MgO) und Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) genutzt.

Das Magnesiumoxid wurde in fester Form zugegeben. Magnesiumchlorid wurde als frisch ange-setzte Lösung mit einer Konzentration von  $c = 100 \text{ g/L}$  verwendet. Die Gehalte von Phosphatphosphor, Ammoniumstickstoff, Eisen und Aluminium vor und nach der pH-Wert-Anhebung für die Magnesiumphosphatfällung werden in Tabelle 5.10 aufgezeigt.

**Tabelle 5.10: Gehalte von Phosphatphosphor, Ammoniumstickstoff, Eisen und Aluminium in der Lösung vor und nach der pH-Wert-Anhebung für die Magnesiumphosphatfällung**

pH-Wert	PO <sub>4</sub> -P	NH <sub>4</sub> -N	Fe	Al
[-]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]	[mg/ L]
6,0	1.900	950	1.700	200
9,5	1.860	400	30	3

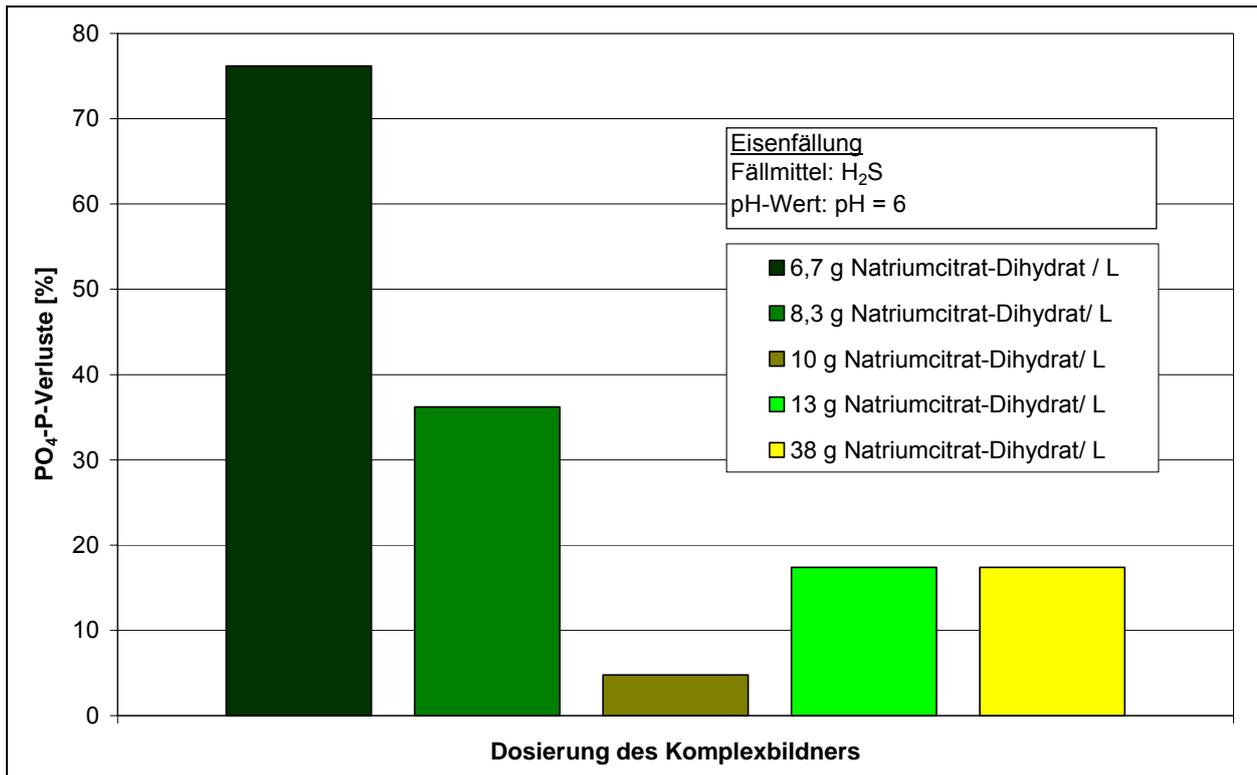
Die Analyse des Filtrats nach Zugabe von Natriumcitrat-Dihydrat und der Abtrennung von Eisensulfid ergab, dass nur unwesentliche Mengen an gelöstem Phosphatphosphor mitgefällt wurden. Nach Zugabe der magnesiumhaltigen Fällmittel und der für die Magnesiumphosphatfällung notwendigen pH-Wert-Anhebung wurde deutlich, dass sich kein Magnesiumphosphat gebildet hat. Der Phosphatphosphorgehalt in der Lösung veränderte sich nicht, lediglich die Gehalte an Ammoniumstickstoff, Eisen und Aluminium wurden geringer.

Da zu vermuten war, dass der Komplexbildner Natriumcitrat-Dihydrat bei der gewählten hohen Dosierung nicht nur Aluminium sondern auch Phosphatphosphor komplexiert, wurden Versuche durchgeführt, die den Einfluss des Komplexbildners auf die Magnesiumphosphatfällung klären sollten. Hierzu wurden 300 mL Rohlauge mit unterschiedlichen Mengen an Natriumcitrat-Dihydrat versetzt, Eisensulfid gefällt und in das Filtrat Magnesiumoxid als Fällmittel zugegeben (Tabelle 5.11).

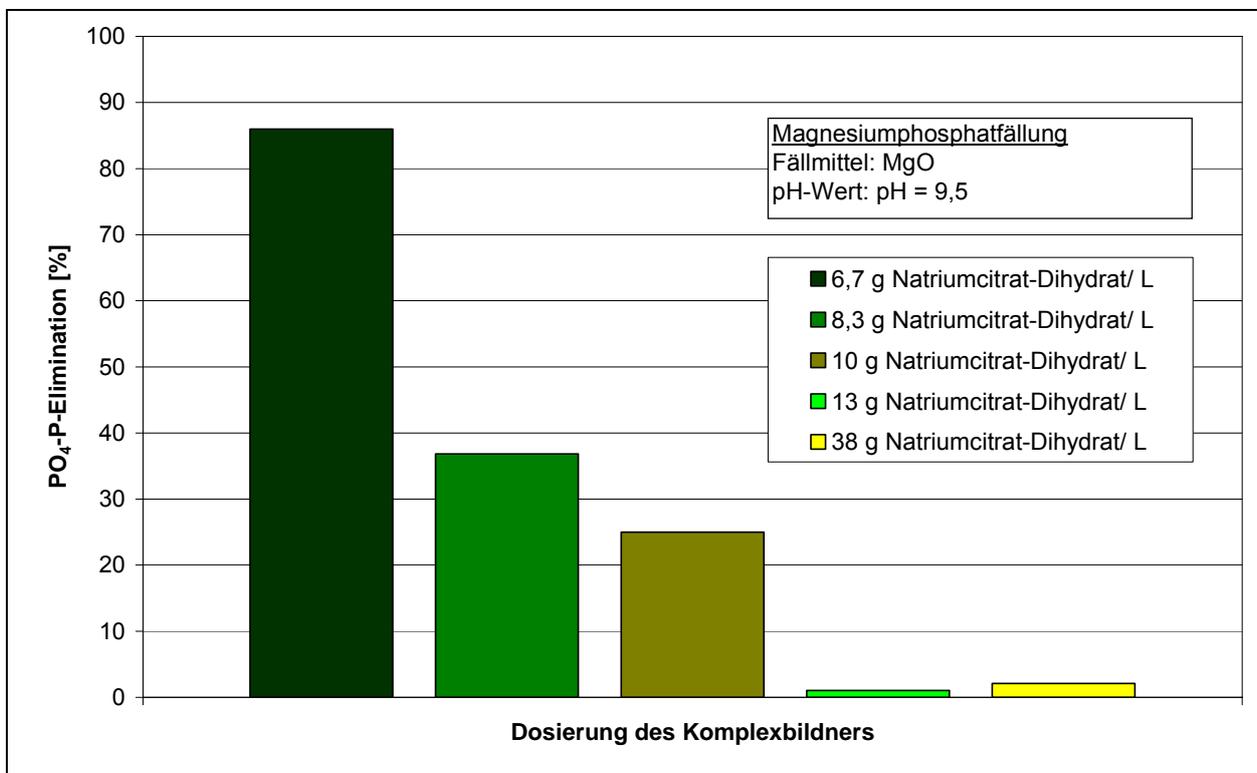
**Tabelle 5.11: Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Natriumcitrat-Dihydrat auf die Magnesiumphosphatfällung**

Dosierung Natriumcitrat-Dihydrat	PO <sub>4</sub> -P- Gehalt		
	Rohlauge	nach der Komplexierung und Eisenfällung	nach der Magnesiumphosphatfällung
[g/ L Rohlauge]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]
38,0	2.300	1.900	1.860
13,0	2.300	1.900	1.900
10,0	2.100	2.000	1.500
8,3	2.100	760	480
6,7	2.100	500	40

Als wesentliches Ergebnis dieser Versuche ist festzustellen, dass je geringer die Dosierung von Natriumcitrat-Dihydrat ist, desto größer ist die Menge an Phosphatphosphor, die in der Magnesiumphosphatfällung eliminiert bzw. rückgewonnen werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass bei diesen geringen Dosiermengen des Komplexbildners bereits während der Komplexierung und Eisenfällung schon eine große Menge an Phosphatphosphor anderweitig gebunden wird und somit der anschließenden Magnesiumphosphatfällung nicht zur Verfügung steht. In Bild 5.7 werden die Phosphatphosphorverluste während der Komplexierung und Eisenfällung bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat dargestellt. In Bild 5.8 ist die Elimination bzw. Rückgewinnung an Phosphatphosphor während der Magnesiumphosphatfällung aufgeführt.

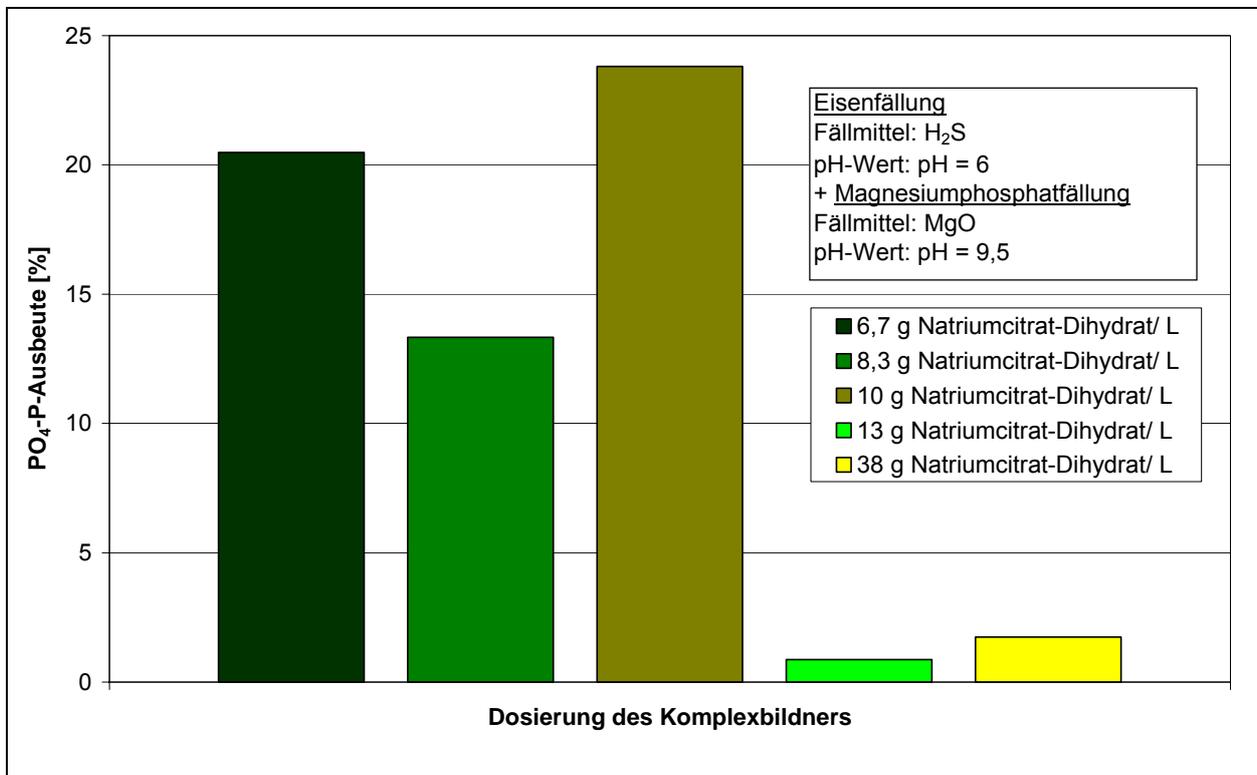


**Bild 5.7:** Phosphatphosphorverluste während der Komplexierung und Eisenfällung bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat



**Bild 5.8:** Phosphatphosphorelimination bzw. -rückgewinnung während der Magnesiumphosphatfällung bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat

Die Phosphatphosphorausbeute bei der Magnesiumphosphatfällung wird ausschließlich durch die Dosiermenge des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat beeinflusst. Des Weiteren ergaben die Untersuchungen, dass bei einer Dosierung von mehr als 10 g Natriumcitrat-Dihydrat/ L nur sehr geringe Mengen an Phosphatphosphor ausgefällt werden unabhängig von der Dosiermenge des magnesiumhaltigen Fällmittels für die Magnesiumphosphatfällung. Festzuhalten ist, dass die Fällung bei geringen Dosiermengen von Natriumcitrat-Dihydrat noch optimiert werden kann, wobei dann Phosphatphosphorausbeuten bei der Magnesiumphosphatfällung zwischen 80 und 90 % erreicht werden können. Jedoch führt diese geringe Dosiermenge zu großen Phosphatphosphorverlusten von bis zu 75 % bei der vorangehenden Eisenfällung. Bei Betrachtung der Prozessausbeute bzgl. des Parameters Phosphatphosphor konnte festgestellt werden, dass lediglich zwischen 20 und 25 % des während der Laugung rückgelösten Phosphatphosphors als Magnesiumverbindung fällbar sind (Bild 5.9).



**Bild 5.9:** Phosphatphosphorausbeuten insgesamt bei unterschiedlichen Dosiermengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat

Um zu überprüfen, ob ein anderer Komplexbildner einen geringeren Einfluss auf die Magnesiumphosphatfällung hat, wurden Untersuchungen mit Tri-Ethanolamin als Komplexbildner durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 5.12 dargestellt sind.

**Tabelle 5.12: Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss von Tri-Ethanolamin auf die Magnesiumphosphatfällung**

Dosierung Tri-Ethanolamin	PO <sub>4</sub> -P- Gehalt		
	Rohlauge	nach der Komplexierung und Eisenfällung	nach der Magnesiumphosphatfällung
[g/ L Rohlauge]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]	[mg PO <sub>4</sub> -P/ L]
14,0	2.100	140	Kein Fällversuch
6,7	2.100	20	20
5,0	2.100	20	Kein Fällversuch

Auch bei diesen Untersuchungen zeigte sich, dass die Phosphatphosphorausbeute bei der Magnesiumphosphatfällung ausschließlich durch die Dosiermenge des Komplexbildners beeinflusst wird. Teilweise war der Phosphatphosphorverlust während der Komplexierung und Eisenfällung so groß, dass eine Magnesiumphosphatfällung nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Das Produkt, das während der Magnesiumphosphatfällung als weißer Niederschlag ausfiel, war laut Analyse eine Magnesiumphosphatverbindung. Beispielhaft sind die Zusammensetzung von drei Fällprodukten in Tabelle 5.13 dargestellt. Der Phosphorgehalt der drei untersuchten Fällprodukte beträgt zwischen 140 und 225 g/ kg bezogen auf den Trockenrückstand. Beim Fällprodukt 3 wurde die Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 7 und mit Magnesiumchlorid (MgCl<sub>2</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O) als magnesiumhaltiges Fällmittel durchgeführt, bei den anderen beiden betrug der pH-Wert pH = 6 und es wurde als Fällmittel Magnesiumoxid (MgO) genutzt.

**Tabelle 5.13: Zusammensetzung von drei Fällprodukten**

Fällprodukt	P <sub>ges</sub>	Fe	Al	Mg	Ca	Cd	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Hg
	[g/ kg TR]					[mg/ kg TR]						
<b>1</b>	151	0,5	162	8,5	55,4	< 0,2	12	0,89	< 1,5	4,0	358	< 0,2
<b>2</b>	139	1,2	3,2	195	99,1	< 0,2	17	0,95	0,54	2,1	368	< 0,2
<b>3</b>	225	0,2	6,4	187	8,7	< 0,2	< 1,5	< 1,5	< 1,5	8,5	8,5	< 1,5

Beim Fällprodukt 3 wird deutlich, dass eine Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH > 6 zu einem wesentlich geringeren Eisen- (0,2 g/ kg TR) und Aluminiumgehalt (6,4 g/ kg TR) im Produkt führt. Bei der Untersuchung der Schwermetallgehalte in den Produkten wurden für Kupfer, Zink und Nickel erhöhte Gehalte ermittelt. Auch hier zeichnet sich das Produkt 3 als am geringsten belastet aus.

#### 5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Zusammensetzung der entwässerten Faulschlämme wurde nach dem Trocknen und Veraschen der Schlämme mittels nasschemischen Aufschluss ermittelt. Der Gesamtphosphorgehalt betrug zwischen 6,4 und 6,7 g  $P_{\text{ges}}$ / kg Faulschlamm. Ferner wurden die Gehalte von Eisen (12,6 bis 20,4 g Fe/ kg Faulschlamm), von Aluminium (2,3 bis 3,6 g Al/ kg Faulschlamm), von Magnesium (0,5 bis 0,7 g Mg/ kg Faulschlamm) und von Calcium (3,2 bis 3,8 g Ca/ kg Faulschlamm) bestimmt. Der Trockenrückstand der Faulschlämme betrug zwischen 26 und 28 % und der Glühverlust etwa 11 %.

Die Laugung der entwässerten Faulschlämme wurde in einem schwefelsäurehaltigen Medium durchgeführt. Dabei wurde der pH-Wert mit Schwefelsäure auf pH = 2 eingestellt. Bei Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration zeigte sich, dass die Konzentration an Phosphatphosphor im Filtrat unter sonst gleichen Bedingungen weiter ansteigt. Neben Phosphor werden bei der Laugung mit Schwefelsäure auch Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium aus dem Faulschlamm rückgelöst. Anzumerken ist, dass sich lediglich 50 % des im Faulschlamm gebundenen Phosphors rücklösen lässt. Für Aluminium, Eisen und Magnesium betragen die Laugungsausbeuten jeweils zwischen 50 und 60 %. Bei der Ermittlung der Laugungszeit wurde ersichtlich, dass die Konzentration an Phosphatphosphor im Filtrat nach etwa ein bis zwei Stunden nicht mehr wesentlich ansteigt. Die an die Laugung anschließende Filtration unter Vakuum (Büchnerfilter) erbrachte nur sehr mäßige Filtrationszeiten.

Um die gelösten Metalle und hier vor allem das rückgelöste Aluminium zu komplexieren, um bei einer Anhebung des pH-Werts Ausfällungen von Aluminiumphosphat zu vermeiden, wurden verschiedene Komplexbildner getestet. Hierbei wurden durch Einsatz des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat die besten Ergebnisse erzielt. Zur Abtrennung von Eisen aus der Laugungslösung wurde die mit dem Komplexbildner vermischte Rohlaugung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und danach mit Natronlauge auf einen pH-Wert von pH = 6 eingestellt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von ausreichenden Mengen des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat nahezu sämtlicher Phosphatphosphor in Lösung bleibt. Bei einem Aluminiumgehalt von 0,7 g Al/ L in der Rohlaugung waren dazu 20 g Natriumcitrat-Dihydrat pro Liter Rohlaugung notwendig. Bei der Bestimmung der Restgehalte an Eisen wurden bei einem pH-Wert von pH = 6 noch größere Mengen an Eisen nachgewiesen. Um eine vollständige Elimination von Eisen aus der Lösung zu erreichen, muss der pH-Wert bis auf pH = 7 angehoben werden.

Für die Magnesiumphosphatfällung wurden die Fällmittel Magnesiumoxid (MgO) und Magnesiumchlorid ( $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ ) erprobt. Es wurde festgestellt, dass zu hohe Dosierungen des Komplexbildners die Ausfällung des Magnesiumphosphats verhindern. Bei den Untersuchungen zum optimalen Dosierungsverhältnis des Komplexbildners stellte sich heraus, dass maximal 6 bis 10 g Natriumcitrat-Dihydrat/ L eingesetzt werden dürfen. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Fällprodukte zeigt sich, dass dann die reinste Magnesiumphosphatverbindung

gewonnen werden konnte, wenn die Eisenfällung bei einem pH-Wert von pH = 7 stattfand und als Fällmittel für die Magnesiumphosphatfällung Magnesiumchlorid genutzt wurde.

Nach Abschluss der Versuche im Labormaßstab bildeten die in Tabelle 5.14 dargestellten Stoff- und Verfahrensparameter die Basis für die halbtechnischen Versuche.

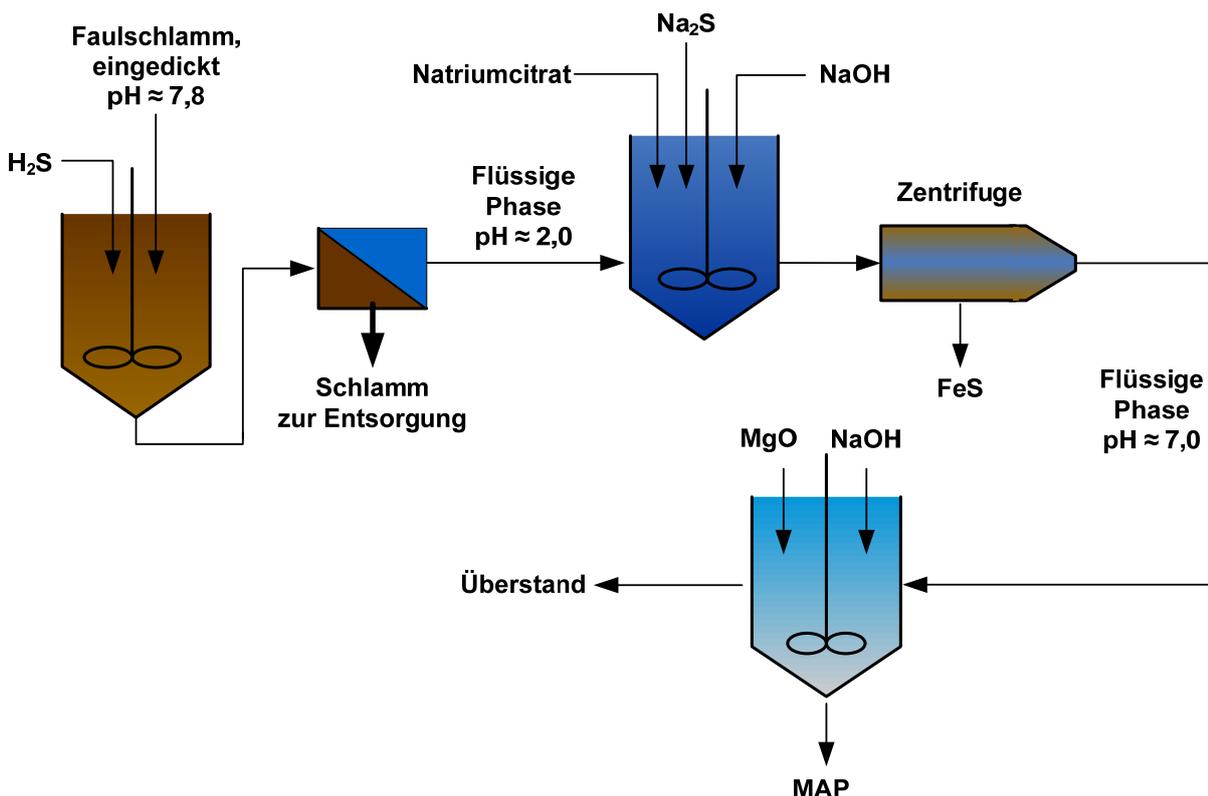
**Tabelle 5.14: Stoff- und Verfahrensparameter**

Verfahrensschritt	Stoff- und Verfahrensparameter	
<b>Laugung</b>	Laugungsmittel	Wässrige Schwefelsäure
	Verhältnis Faulschlamm/ Lauge	300 g/ L (TS = 27 %)
	Säuremenge	40 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / L (96 %)
	Arbeitstemperatur	20 bis 25 °C
	Laugungszeit	1 bis 2 h
<b>Komplexierung</b>	Komplexbildner	Natriumcitrat-Dihydrat
	Menge	6 bis 10 g/ L Rohlauge mit c(Al) = 0,7 g/ L
	Arbeitstemperatur	20 bis 25 °C
	Rührzeit	5 min
<b>Eisenfällung</b>	Fällmittel	Natriumsulfid
	Menge	15 g/ L Rohlauge
	Arbeitstemperatur	20 bis 25 °C
	Rühr- bzw. Verweilzeit	15 min
	Bemerkung	Natriumsulfid ist vor der Dosierung in Wasser zu lösen. Die Konzentration kann 20 % betragen. Nicht verbrauchtes H <sub>2</sub> S ist nach der Filtration des Sulfid-Niederschlags zu entfernen (Ausblasen mit Luft).
<b>Magnesium-phosphatfällung</b>	Fällmittel	Magnesiumoxid oder Magnesiumchlorid
	Menge	1,6 g MgO/ L Lösung bzw. 10 g MgCl <sub>2</sub> *6 H <sub>2</sub> O/ L Lösung
	Arbeitstemperatur	20 bis 25 °C
	Rühr- bzw. Verweilzeit	15 min
	Bemerkung	Die Einstellung des pH-Werts für die Magnesiumphosphatfällung von pH = 9,5 im Anschluss an die Fällmittelzugabe muss mit Natronlauge erfolgen.

## 5.2 Halbtechnische Versuche

### 5.2.1 Versuchsbeschreibung

Für die halbtechnischen Versuche wurde auf Basis der Ergebnisse der Versuche im Labormaßstab der in Bild 5.10 dargestellte Versuchsaufbau gewählt. Das Verfahren wurde im Batchbetrieb erprobt. Der Faulschlamm, der für die Versuche genutzt wurde, wurde in Intermediate Bulk Containern (IBC) mit einem Volumen von jeweils 1 m<sup>3</sup> gelagert. Die IBCs wurden mit einem Rührwerk ausgerüstet, so dass in den Behältern die Verfahrensschritte des Säureaufschlusses, der Komplexierung und der Eisenfällung durchgeführt werden konnten. Die Fest-Flüssig-Trennungen erfolgten zunächst mittels einer Membrankammerfilterpresse und einer Zentrifuge, die jedoch im Laufe der Versuchsdurchführung durch die Membrankammerfilterpresse ausgetauscht wurde. Der Verfahrensschritt der Magnesiumphosphatfällung erfolgte in einem Edelstahlbehälter mit Trichterspitz, der für die Einmischung des Fällmittels zusätzlich mit einem Rührwerk versehen wurde. Die Abtrennung der ausgefällten Magnesiumphosphatverbindung erfolgte durch den natürlichen Absetzvorgang des Produktes.



**Bild 5.10:** Versuchsaufbau für die halbtechnischen Versuche zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm

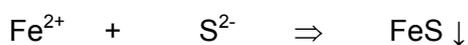
Der für die halbtechnischen Versuche verwendete Faulschlamm stammte aus einem Abwasserreinigungsprozess, bei dem die Phosphorelimination durch eine chemische Fällung mit Eisensalzen erfolgte. Aus diesem Grund wurde eine saure Rücklösung mit 30 %iger Schwefelsäure

(H<sub>2</sub>S) durchgeführt. Bei dem Säureaufschluss kam es zu einer verstärkten Blasen- und Schaumbildung als Folge der erhöhten Faulgas-Bildung (H<sub>2</sub>S-Geruch).

Durch eine erste Fest-Flüssig-Trennung konnten feste organische und mineralisierte Bestandteile aus dem angesäuerten Faulschlamm durch Filtration abgezogen werden. Mögliche Reaktionspartner der Phosphate wurden somit direkt nach dem Ansäuern entfernt. Die Trennung wurde mittels einer Membrankammerfilterpresse (Firma Strassburger, Typ MFP 470) durchgeführt.

Für den Verfahrensschritt der Komplexierung wurde als Komplexbildner Natriumcitrat-Dihydrat genutzt, da die Versuche im Labormaßstab gezeigt haben, dass dies der wirksamste Komplexbildner ist. Ein weiterer Vorteil von Natriumcitrat-Dihydrat ist, dass dieser Komplexbildner vollständig biologisch abbaubar ist und somit eine bessere Umweltverträglichkeit als andere Komplexbildner besitzt (MAIER et al., 2005). Durch die Lösung in Wasser entstehen Natrium- und Citrationen. Die Citrationen sind elektrochemisch negativ geladen und legen sich als Liganden um die in Lösung befindlichen, elektrochemisch positiv geladenen Aluminium-, Magnesium-, Calcium- und Schwermetallionen. In den Versuchen im Labormaßstab hat sich ein Verhältnis von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> : Al = 3 als optimal erwiesen, um die in der wässrigen Phase befindlichen Phosphate in Lösung zu halten, d.h. es wurden 32,7 g Natriumcitrat benötigt, um 1 g Aluminium zu komplexieren.

Im Verfahrensschritt der Eisenfällung soll Eisen in der Form von Eisensulfid ausgefällt werden. Als Fällmittel kann sowohl Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) als auch Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S) genutzt werden. Entgegen der Versuche im Labormaßstab wurde für diese Versuche Natriumsulfid als Fällmittel eingesetzt, da die Handhabung dieses Fällmittels wesentlich einfacher und ungefährlicher ist. Vorversuche ergaben, dass ein Verhältnis von Na<sub>2</sub>S : Fe = 2 ausreichend ist, um das in der wässrigen Phase gelöste Eisen zu binden. Durch die Lösung von Natriumsulfid im Schlammwasser entstanden Natriumionen (Na<sup>+</sup>) und Sulfidionen (S<sup>2-</sup>). Diese reagierten mit den Eisenionen zu schwerlöslichem, schwarzem Eisensulfid. Die Fällung erfolgte nach der Reaktionsgleichung:



Natriumsulfid liegt in Form von Flakes vor, die Na<sub>2</sub>S-Konzentrationen von 60 bis 62 % besitzen. Somit ergab sich eine zu dosierende Menge von 4,66 g Natriumsulfid-Flakes pro Gramm Eisen. Eisensulfid hat ein Löslichkeitsprodukt von  $3,7 \cdot 10^{-19}$  bei 18°C (CRC, 1981). Dies entspricht einer faktischen Unlöslichkeit. Eisen konnte somit annähernd vollständig dem System durch Eisensulfidbildung entzogen werden. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) auf pH = 6,0 angehoben, da bei diesem Wert das im Schlamm enthaltene Eisen zu 98 % ausfällt.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass ohne Schlammabtrennung keine reine Magnesiumphosphatverbindung in der anschließenden Magnesiumphosphatfällung gewonnen werden

kann. Um die Feststoffe abzutrennen und eine klare Phase zu erreichen, wurde das Schlammwasser zentrifugiert (Zentrifuge: Fa. Carl Padberg, Typ Z61). Diese Vorgehensweise erwies sich jedoch als nicht zielführend, so dass für weitere Versuchsreihen auch in diesem Separationsschritt die Membrankammerfilterpresse zur Feststoffabtrennung verwendet wurde.

Für die Magnesiumphosphatfällung wurde als magnesiumhaltiges Fällmittel Magnesiumoxid (MgO) genutzt. Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf einen pH-Wert von pH = 9,0 bis 9,5 eingestellt. Nach einer gewählten Einmischzeit von 45 min wurde das Rührwerk im Behälter ausgestellt und der Fällungs- und Absetzvorgang setzte ein.

### 5.2.2 Ergebnisse der 1. Versuchsreihe

Für die erste Versuchsreihe wurden 850 L ausgefauter Schlamm der Kläranlage Neuss-Süd mit 30 %iger Schwefelsäure auf den für den Säureaufschluss erforderlichen pH-Wert von pH = 2 gebracht. Für diesen Vorgang wurden 16 L Schwefelsäure benötigt. In Tabelle 5.15 ist die Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung aufgeführt.

**Tabelle 5.15: Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung (1. Versuchsreihe)**

	N <sub>ges</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	Fe	Al	S
	[mg/ L]						
<b>Schlamm, roh</b>	1.580	488	754	66,9	490	310	330
<b>Schlamm, angesäuert</b>	1.640	614	764	592	530	310	2.800

Die Phosphatphosphorkonzentration ist durch die Rücklösung von 66,9 mg/ L auf 592 mg/ L angestiegen. Des Weiteren hat der Schwefelgehalt im Schlamm durch die Zugabe der Schwefelsäure zugenommen. Bezüglich der anderen aufgeführten Parameter konnte kein signifikanter Konzentrationsanstieg verzeichnet werden.

Durch die saure Rücklösung gehen auch die im Klärschlamm gebundenen Schwermetalle in Lösung. Wie in Tabelle 5.16 dargestellt fand in dieser Versuchsreihe jedoch keine nennenswerte Rücklösung statt.

**Tabelle 5.16: Schwermetallgehalte im Schlamm vor und nach der sauren Rücklösung (1. Versuchsreihe)**

Schwermetalle	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/ L]						
<b>Schlamm, roh</b>	<0,01	0,063	0,26	4,9	0,39	1,0	19
<b>Schlamm, angesäuert</b>	<0,01	0,063	0,22	4,6	0,36	0,96	21

Nach der Entwässerung des angesäuerten Schlammwassergemisches mit Hilfe der Membrankammerfilterpresse standen für die weitere Versuchsdurchführung 450 L Filtrat zur Verfügung. In Tabelle 5.18 ist die Zusammensetzung des Filtrates nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung dargestellt.

**Tabelle 5.17: Zusammensetzung des Filtrates nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung (1. Versuchsreihe)**

N <sub>ges</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
[mg/ L]												
650	645	668	-	660	272	<0,05	<0,05	0,21	0,16	0,21	<0,05	22

Im Filtrat lagen die Gesamtstickstoff- sowie die Cadmium-, Kupfer-, Nickel- und Bleikonzentrationen im Vergleich zum angesäuerten Schlamm deutlich reduziert vor. Eine Ausnahme bildeten hier die Quecksilber-, Chrom- und Zinkgehalte, die nahezu vollständig in der flüssigen Phase verblieben sind.

Im nächsten Schritt erfolgte die Zugabe des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat und des Fällmittels Natriumsulfid. Basierend auf der Aluminiumkonzentration von 272 mg/ L und der Eisenkonzentration von 660 mg/ L im Filtrat wurde für ein Volumen von 450 L die Menge des Komplexbildners bzw. des Fällmittels zu 4.003 g Natriumcitrat-Dihydrat und zu 1.384 g Natriumsulfid ermittelt. Für die Anhebung des pH-Wertes von pH = 2,0 auf den für die Eisenfällung erforderlichen Wert von pH = 6,0 wurden 2,7 L Natronlauge zudosiert.

Nach einer Reaktionszeit von 18 h erfolgte die zweite Fest-Flüssig-Trennung. Nach der erneuten Entwässerung fielen 400 L Filtrat an. In Tabelle 5.18 ist die Zusammensetzung des Filtrates aufgeführt.

**Tabelle 5.18: Zusammensetzung des Filtrates nach der zweiten Fest-Flüssig-Trennung (1. Versuchsreihe)**

N <sub>ges</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
[mg/ L]												
630	634	699	546	46	274	0,051	< 0,005	0,18	0,345	0,065	< 0,005	0,398

Die Analyseergebnisse zeigen, dass Eisen durch die Zudosierung von Natriumsulfid weitestgehend gefällt und mit dem Schlamm ausgetragen werden konnte. Der Gehalt an Eisen reduzierte sich im Filtrat von 660 mg/ L auf 46 mg/ L (Reduzierung um 93 %). Da das Natriumsulfid überstöchiometrisch zudosiert wurde, kam es des Weiteren zu einer Schwermetallfällung. Deutlich wird dies an den reduzierten Konzentrationen von Cadmium, Nickel, Blei und Zink.

Mit dem Filtrat nach der zweiten Fest-Flüssig-Trennung erfolgten unterschiedliche Untersuchungen. Zum Einen wurde der Prozessschritt der Magnesiumphosphatfällung sofort nach der Filtration und zum Anderen nach einer Lagerung des Filtrats von 14 bzw. 30 Tagen untersucht, um zu

überprüfen, ob eine längere Reaktionszeit des Komplexbildners den Fällprozess und die Beschaffenheit des Fällproduktes begünstigen kann.

### 5.2.2.1 Magnesiumphosphatfällung direkt nach der Filtration

Die Versuchsreihe beinhaltete die Untersuchung von zwei Chargen (V1.1 und V1.2) mit jeweils 50 L. Basierend auf dem Phosphatphosphorgehalt von 546 mg PO<sub>4</sub>-P/ L (Gesamtphosphorgehalt 699 mg P<sub>ges</sub>/ L) im Filtrat und einem zu dosierenden Verhältnis von Mg : P = 2 wurde die Menge Magnesiumoxid berechnet. Für die Fällung wurde mit 150 mL NaOH der pH-Wert von pH = 6 auf pH = 9,2 angehoben. In Tabelle 5.19 sind die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen V1 und V1 dargestellt.

**Tabelle 5.19: Ergebnisse der Fällversuche nach der Filtration (1. Versuchsreihe)**

Parameter	Einheit	Absetzdauer [min]							
		0		15		30		60	
		V1.1	V1.2	V1.1	V1.2	V1.1	V1.2	V1.1	V1.2
PO <sub>4</sub> -P	[mg/ L]	253	263	257	267	260	262	263	-
P <sub>ges</sub>	[mg/ L]	318	302	307	310	298	315	308	-

Aus Tabelle 5.19 geht hervor, dass sich bei der Magnesiumphosphatfällung eine Reduzierung der Anfangskonzentration von 546 mg PO<sub>4</sub>-P/ L auf durchschnittlich 261 mg PO<sub>4</sub>-P/ L einstellte. Damit ergibt sich ein mittlerer Eliminationsgrad von ca. 52 %. Die P<sub>ges</sub>-Konzentration reduzierte sich von anfangs 699 mg P<sub>ges</sub>/ L auf durchschnittlich 308 mg P<sub>ges</sub>/ L, was einem Eliminationsgrad von 56 % entspricht. Eine Steigerung der Elimination durch eine längere Absetzdauer konnte nicht festgestellt werden.

Das Fällprodukt der Versuche V1.1 und V1.2 (Tabelle 5.20) zeichnet sich durch einen großen Eisen- (87.300 mg/ kg TR) und Aluminiumanteil (67.800 mg/ kg TR) aus. Ein erwarteter hoher Magnesiumgehalt im Produkt ist mit 10.400 mg/ kg TS eher als gering zu bezeichnen. Es ist zu vermuten, dass die Komplexierung und Eisenfällung nicht ausreichend gewirkt hat und daher bei der pH-Wert-Anhebung statt der gewünschten Magnesiumphosphatverbindung Eisen- und Aluminiumphosphate ausgefallen sind.

**Tabelle 5.20: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V1.1 und V1.2 (1. Versuchsreihe)**

TS	GV	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	Mg	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
[g/ L]	[%]	[mg/ kg TS]											
136	14,1	3,6	72,5	10.4000	87.300	67.800	< 2	< 2	182	753	< 2	218	2.640

### 5.2.2.2 Magnesiumphosphatfällung nach Lagerung des Filtrats

Für die Untersuchungen der Magnesiumphosphatfällung nach Lagerung des Filtrats wurden die Versuche V1.3 und V1.4 jeweils in zwei Chargen mit 50 L durchgeführt. In V1.3 wurde Filtrat verwendet, das zuvor 14 Tage gelagert wurde, während das Filtrat für V1.4 aus einer 30-tägigen Lagerung stammt. Die Parametereinstellungen Dosierungsverhältnis des Fällmittels, pH-Wert, Reaktionszeit und Absetzdauer wurden aus den Versuchen V1.1 und V1.2 übernommen. In Tabelle 5.21 sind die Ergebnisse der Versuche V1.3 und V1.4 dargestellt.

**Tabelle 5.21: Ergebnisse der Fällversuche nach Lagerung des Filtrats (1. Versuchsreihe)**

Zulauf		Absetzdauer [min]							
		0		15		30		45	
PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>
[mg/ L]									
<b>V1.3 (nach 14 Tagen Lagerung)</b>									
131	632	4,76	8,82	4,50	8,56	4,34	8,38	4,62	8,68
131	632	4,8	8,45	4,78	8,23	5,04	8,44	-	-
<b>V1.4 (nach 30 Tagen Lagerung)</b>									
	542	3,54	6,47	3,26	6,6	4,26	7,25	4,65	9,44
	542	3,99	8,94	3,89	8,87	4,15	10,01	-	-

Unmittelbar nach der zweiten Fest-Flüssig-Trennung lag der Gesamtphosphorgehalt bei 699 mg P<sub>ges</sub>/ L (Tabelle 5.18). Nach 14-tägiger Lagerung des Filtrats nahm dieser nur geringfügig auf 632 mg P<sub>ges</sub>/ L ab. Der Phosphatphosphorgehalt im Filtrat reduzierte sich hingegen deutlich von 546 mg PO<sub>4</sub>-P/ L auf 131 mg PO<sub>4</sub>-P/ L. Diese Reduzierung lässt sich durch unkontrolliert stattfindende Fällprozesse während der Lagerzeit erklären. Nach der Zugabe von Magnesiumoxid und der 45 minütigen Reaktionszeit setzte unmittelbar der Fällungsprozess ein. Im weiteren Verlauf der Absetzzeit stellte sich eine durchschnittliche Reduzierung der PO<sub>4</sub>-P-Konzentration auf 4,7 mg PO<sub>4</sub>-P/ L und der P<sub>ges</sub>-Konzentration auf 8,5 mg P<sub>ges</sub>/ L ein. Dies entspricht einem Eliminationsgrad von 96,4 bzw. 98,7 %.

Das Fällprodukt wies in beiden Versuchen ein sehr schlechtes Absetzverhalten auf. Die Beschaffenheit des gewonnenen Produktes ist in Tabelle 5.22 aufgeführt. Die Analyse zeigt, dass bei einer der Magnesiumphosphatfällung vorangegangenen Lagerung des Filtrats wesentlich weniger Eisen und Aluminium und deutlich mehr Magnesium in das Produkt eingebunden wird. Eine Lagerung ist daher empfehlenswert.

**Tabelle 5.22: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V1.3 und V1.4 (1. Versuchsreihe)**

TS	GV	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	Mg	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
[g/ L]	[%]	[mg/ kg TS]											
18,1	27,9	-	54,2	80.600	4.070	20.000	< 5	< 5	20	34	7,0	< 5	90

### 5.2.3 Untersuchungen zum Einfluss der ersten Fest-Flüssig-Trennung auf die Magnesiumphosphatfällung

Vorversuche im Labormaßstab sollten zeigen, inwieweit die erste Fest-Flüssig-Trennung Einfluss auf den Fällungsvorgang nimmt und ob dieser Schritt für die weitere Versuchsdurchführung vernachlässigbar ist.

Die Versuche wurden im 200 mL-Maßstab durchgeführt. Analysiert wurden ein nur angesäuertes Schlamm sowie drei angesäuerte, unterschiedlich filtrierte Schlämme. Die Filtration im Labormaßstab erfolgte als Druckfiltration. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 5.23 dargestellt.

**Tabelle 5.23: Analysenergebnisse der Vorversuche mit filtrierten Schlämmen**

Parameter	Einheit	Faulschlamm			
		nur angesäuert	Filtration 600 µm	Filtration 100 µm	Filtration 30 µm
pH-Wert	[-]	2,01	2,06	1,95	2,05
PO <sub>4</sub> -P <sub>Schlamm</sub>	[mg/ L]	397,8	403	403	395,2
Natriumcitrat	[g]	0,86	0,86	0,86	0,86
Natriumsulfid	[g]	1,04	1,04	1,04	1,04
<b>2. Fest-Flüssig-Trennung</b>					
pH-Wert	[-]	7,59	6,89	7,53	7,03
PO <sub>4</sub> -P <sub>Überstand</sub>	[mg/ L]	421,3	417,2	425,3	420,8
pH-Wert-Anhebung	[-]	9,36	9,22	9,47	9,21
<b>MgO-Dosierung</b>					
PO <sub>4</sub> -P <sub>Überstand</sub>	[mg/ L]	197,3	250,9	277,4	309,4
Überführung ins Fällprodukt	[%]	53	40	35	27

Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass eine Erhöhung der Phosphatphosphorkonzentration durch eine Fest-Flüssig-Trennung mittels Druckfiltration im Vergleich zum Verzicht auf diese Verfahrensstufe kaum eintritt. Viel mehr wird gezeigt, dass durch den unfiltrierten, angesäuerten

Schlamm wesentlich mehr Phosphatphosphor ins Fällprodukt überführt werden kann als bei den filtrierten Schlämmen.

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurde bei der Durchführung der Versuche im Technikumsmaßstab in der zweiten Versuchsreihe auf die erste Fest-Flüssig-Trennung verzichtet.

#### 5.2.4 Ergebnisse der 2. Versuchsreihe

Für die zweite Versuchsreihe wurden in Analogie zu der ersten Versuchsreihe 800 L ausgefauter Schlamm mit 16 L Schwefelsäure auf einen pH-Wert von pH = 2 gebracht. In Tabelle 5.24 ist die Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung dargestellt.

**Tabelle 5.24: Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der sauren Rücklösung (2. Versuchsreihe)**

	N <sub>ges</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	Fe	Al	S
	[mg/ L]						
<b>Schlamm, roh</b>	1.580	488	754	66,9	490	310	330
<b>Schlamm, angesäuert</b>	1.690	623	809	593	560	340	2.800

Bedingt durch die saure Rücklösung ist die Phosphatphosphorkonzentration von 66,9 mg/ L auf 593 mg/ L angestiegen. Durch die Zugabe der Schwefelsäure hat der Schwefelgehalt dementsprechend zugenommen. Für die anderen aufgeführten Parameter konnte kein signifikanter Konzentrationsanstieg verzeichnet werden. Dies gilt auch für die im Klärschlamm gebundenen Schwermetalle. Hier stieg lediglich die Kupfer und Zink-Konzentration geringfügig an (Tabelle 5.25).

**Tabelle 5.25: Schwermetallgehalte im Schlamm vor und nach der sauren Rücklösung (2. Versuchsreihe)**

Schwermetalle	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[mg/ L]						
<b>Schlamm, roh</b>	<0,01	0,063	0,26	4,9	0,39	1,0	19
<b>Schlamm, angesäuert</b>	<0,01	0,068	0,27	6,3	0,44	1,1	23

Auf Basis der Aluminium- und Eisenkonzentration im angesäuerten Schlamm wurde die benötigte Menge an Natriumcitrat-Dihydrat und Natriumsulfid zur Komplexierung der Aluminiumionen bzw. zur Erzielung einer Eisenfällung zu 8,895 kg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub> bzw. 2,087 kg Na<sub>2</sub>S bestimmt. Der für den Prozess der Eisenfällung erforderliche pH-Wert von pH = 6,0 wurde durch Zugabe von Natronlauge eingestellt. Nach einer 18 stündigen Reaktionszeit erfolgte die Entwässerung des Schlammwassergemisches mit Hilfe der Membrankammerfilterpresse. Für die weiteren Ver-

suche standen 450 L Filtrat zur Verfügung. In Tabelle 5.18 ist die Zusammensetzung des Filtrates nach der Fest-Flüssig-Trennung dargestellt.

**Tabelle 5.26: Zusammensetzung des Filtrates nach der Fest-Flüssig-Trennung (2. Versuchsreihe)**

<b>N<sub>ges</sub></b>	<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>P<sub>ges</sub></b>	<b>PO<sub>4</sub>-P</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Hg</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>[mg/ L]</b>												
695	686	745	632	122	325	< 0,05	< 0,05	0,24	0,16	0,08	< 0,05	0,69

Durch die Zugabe von Natriumsulfid konnte die Eisenkonzentration von 560 mg Fe/ L auf 122 mg Fe/ l im Filtrat reduziert werden. Dies entspricht einer Reduzierung von 78 %. Durch die überstöchiometrische Zugabe von Natriumsulfid kam es wie bei der 1. Versuchsreihe zusätzlich zu einer Schwermetallfällung. Im Filtrat lagen die Cadmium-, Kupfer-, Nickel-, Blei- und Zinkkonzentrationen im Vergleich zum angesäuerten Schlamm deutlich reduziert vor. Eine Ausnahme bildeten hier die Quecksilber- und Chromgehalte, die nahezu vollständig in der flüssigen Phase verblieben sind.

In Analogie zu der 1. Versuchsreihe erfolgte die Magnesiumphosphatfällung in einer Versuchsreihe sofort nach der Filtration und in einer weiteren nach einer Lagerung des Filtrates von 14 bzw. 30 Tagen.

#### 5.2.4.1 Magnesiumphosphatfällung direkt nach der Filtration

Für die Fällung unmittelbar nach der Filtration wurden zwei Versuche (V5 und V6) mit jeweils 50 L durchgeführt. Auf Basis der Phosphatphosphorkonzentration im Filtrat von 632 mg PO<sub>4</sub>-P/ L wurde die Fällmittelmenge zu 86,94 g MgO bestimmt (Mg : P = 2,0). Zur Einstellung des pH-Wertes auf pH = 9,2 wurden 300 mL Natronlauge zudosiert. Nach der 45 minütigen Reaktionszeit setzte der Fällprozess ein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.27 aufgeführt.

**Tabelle 5.27: Ergebnisse der Fällversuche nach der Filtration (2. Versuchsreihe)**

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Absetzdauer [min]</b>							
		<b>0</b>		<b>15</b>		<b>30</b>		<b>60</b>	
		<b>V2.1</b>	<b>V2.2</b>	<b>V2.1</b>	<b>V2.2</b>	<b>V2.1</b>	<b>V2.2</b>	<b>V2.1</b>	<b>V2.2</b>
PO <sub>4</sub> -P	[mg/L]	407	396	372	409	395	410	386	397
P <sub>ges</sub>	[mg/L]	467	460	446	465	452	478	439	466

Direkt zu Beginn der Absetzzeit stellte sich eine Reduzierung der Phosphatphosphorkonzentration ein, die sich bis zum Ende der Absetzzeit nicht mehr veränderte. Die Anfangskonzentration von 632 mg PO<sub>4</sub>-P/ L reduzierte sich durchschnittlich auf 397 mg PO<sub>4</sub>-P/ L. In dieser Versuchsreihe ergab sich somit ein mittlerer Eliminationsgrad von 37 %. Die Gesamtphosphorkonzentration reduzierte sich von anfangs 745 mg P<sub>ges</sub>/ L auf durchschnittlich 459 mg P<sub>ges</sub>/ L, was einem

Eliminationsgrad von 38 % entspricht. Die Zusammensetzung des Fällproduktes ist in Tabelle 5.28 dargestellt. Auch in diesem Versuch wurde in das Produkt eine sehr große Menge Eisen eingebunden, was darauf schließen lässt, dass die vorhergehende Eisenfällung ungenügend funktioniert hat.

**Tabelle 5.28: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V2.1 und V2.2 (2. Versuchsreihe)**

TR	GV	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	Mg	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
[g/ kg]	[%]	[mg/ kg TR]											
238	13,9	3,6	37,9	8.010	275.000	15.400	< 2	< 2	19	134	< 2	150	10.800

#### 5.2.4.2 Magnesiumphosphatfällung nach Lagerung des Filtrats

Die Versuche V2.3 und V2.4 wurden wie die Versuche V1.3 und V1.4 jeweils in zwei Chargen mit 50 L durchgeführt. In Versuch V2.3 lagerte das Filtrat 14 Tage, in Versuch V2.4 30 Tage, bevor die Magnesiumphosphatfällung eingeleitet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.29 aufgeführt.

**Tabelle 5.29: Ergebnisse der Fällversuche nach Lagerung des Filtrats (2. Versuchsreihe)**

Zulauf		Absetzdauer [min]							
		0		15		30		45	
PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>
[mg/L]									
<b>V2.3 (nach 14 Tagen Lagerung)</b>									
154	635	4,92	11,3	3,4	10,02	3,04	9,56	2,42	9,06
154	635	4,74	12,14	4,9	12,26	5,9	13,26	-	-
<b>V2.4 (nach 30 Tagen Lagerung)</b>									
126	516	10,3	14,0	8,79	12,6	7,69	11,2	8,65	13,1
126	516	10,1	14,6	11	15,2	10,8	14,9	-	-

Wie in den Versuchen V1.3 und V1.4 reduzierte sich durch die Lagerung deutlich der Phosphatphosphorgehalt im Filtrat. Nach 14 Tagen sank er von 632 mg PO<sub>4</sub>-P/ L (Tabelle 5.26) auf 154 mg PO<sub>4</sub>-P/ L ab, nach 30 Tagen auf 126 mg PO<sub>4</sub>-P/ L (Tabelle 5.29). Gründe hierfür können, wie bereits beschrieben, unkontrolliert stattgefundenen Fällprozesse gewesen sein. Der Gesamtposphorgehalt reduzierte sich im Filtrat von 745 mg P<sub>ges</sub>/ L auf 635 mg P<sub>ges</sub>/ L nach 14 Tagen und auf 516 mg P<sub>ges</sub>/ L nach 30 Tagen. Das Filtrat wurde zwar über den ganzen Lagerungszeitraum durchmischt, jedoch könnte es zu Ablagerungen im Bodenbereich des undurchsichtigen Containers gekommen sein, die die Ursache für die niedrigeren Gesamtposphorkonzentrationen sein könnten. Nach der Zugabe von Magnesiumoxid und der 45 minütigen Reaktionszeit setzte unmittelbar der Fällungsprozess ein. Im weiteren Verlauf der Absetzzeit stellte sich bei Versuch V7 eine durchschnittliche Reduzierung der Phosphatphosphorkonzentra-

tion auf 4,0 mg PO<sub>4</sub>-P/ L und der Gesamtposphorkonzentration auf 11,0 mg P<sub>ges</sub>/ L sowie bei Versuch V8 auf 9,5 mg PO<sub>4</sub>-P/ L und 14,0 mg P<sub>ges</sub>/ L ein. Die Eliminationsgrade liegen somit in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen V1.3 und V1.4.

Das Fällprodukt weist in beiden Fällen sehr schlechte Absetzeigenschaften auf. Die Zusammensetzung der Fällprodukte ist in Tabelle 5.30 dargestellt.

**Tabelle 5.30: Beschaffenheit des Fällproduktes der Versuche V7 und V8 (2. Versuchsreihe)**

	TR	GV	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	Mg	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[g/ kg]	[%]	[mg/ kg TR]											
V2.3	52,7	25,1	12	69,5	123.000	12.900	18.200	< 5	< 5	15	129	< 2	< 2	195
V2.4	9,44	32,8	5,8	48,4	29.900	13.900	19.000	< 5	< 5	17	80	8,3	14	111

Auch in diesen Versuchen wurde deutlich, dass sich eine Lagerung des Filtrats positiv auf den Phosphatphosphor- und Gesamtposphoreliminationsgrad auswirkt. In einer abschließenden 3. Versuchsreihe wurde untersucht, nach wie vielen Tagen Lagerung des Filtrats dieser Fällprozess einsetzt.

### 5.2.5 Ergebnisse der 3. Versuchsreihe: Auswirkung der Lagerung des Filtrats auf die Magnesiumphosphatfällung

Analog zur 2. Versuchsreihe wurden 850 L ausgefauter Klärschlamm mit Schwefelsäure angesäuert und so der pH-Wert auf pH = 2,0 gesenkt. Auf die erste Fest-Flüssig-Trennung wurde verzichtet, so dass im nächsten Schritt die Zugabe des Fällmittels Natriumsulfid für die Eisenfällung und Natronlauge zur notwendigen pH-Wert-Anhebung sowie die des Komplexbildners Natriumcitrat-Dihydrat erfolgten. Nach 18-stündiger Reaktionszeit wurde die Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt. In Tabelle 5.31 ist die Beschaffenheit des Schlammes bzw. des Filtrates aufgeführt.

**Tabelle 5.31: Zusammensetzung des Schlammes vor und nach der Ansäuerung, nach der Zugabe des Fällmittels und des Komplexbildners und der Fest-Flüssig-Trennung (3. Versuchsreihe)**

	Einheit	TS [g/L]	N <sub>ges</sub>	NH <sub>4</sub> -N	P <sub>ges</sub>	Fe	Al	S
Schlamm, roh	[mg/kg TR]	25,0	-	-	22,9	15.300	12.300	72.600
Schlamm, angesäuert	[mg/kg TR]	15,5	-	-	31,2	20.000	12.000	105.000
	[mg/ L]	16,1	1.100	583	503	770	338	-
Chemikaliengabe	[mg/kg TR]	20,6	-	-	24,8	21.300	12.500	97.000
Konzentrat	[mg/kg TR]	54,5	35	-	17,5	34.400	11.000	84.200
Filtrat	[mg/kg TR]	2,51	16	-	34,5	3.470	14.200	146.000
	[mg/ L]	1,44	973	618	865	59	328	3.060

Für den weiteren Versuchsablauf wurde das Filtrat unterschiedlich lange gelagert, bevor die Fällung mit Magnesiumoxid durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 5.32 aufgeführt.

**Tabelle 5.32: Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Lagerungszeiträumen des Filtrates und anschließender Magnesiumphosphatfällung (3. Versuchsreihe)**

Zulauf		Absetzdauer [min]								Eliminationsgrad Ø	
		0		15		30		60			
PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>	PO <sub>4</sub> -P	P <sub>ges</sub>
[mg/ L]										[%]	
<b>V3.1 (nach der Fest-Flüssig-Trennung)</b>											
693	865	240	280	232	286	244	292	250	292	65,2	61,2
693	865	244	282	252	286	266	306	-	-	63,4	60,7
<b>V3.2 (nach 3 Tagen Lagerung)</b>											
668	716	308	324	280	308	300	304	276	312	56,4	56,4
<b>V3.3 (nach 5 Tagen Lagerung)</b>											
648	704	131	152	124	155	129	155	136	165	79,9	77,7
<b>V3.4 (nach 7 Tagen Lagerung)</b>											
638	694	95	102	96	106	93	104	97	108	85,1	84,9
<b>V3.5 (nach 13 Tagen Lagerung)</b>											
725	857	25,1	28,3	24,6	26,5	26,1	30,4	26,1	28,6	96,6	96,7
<b>V3.6 (nach 24 Tagen Lagerung)</b>											
663	780	2,79	5,78	3,3	4,85	1,76	4,50	1,85	4,86	99,7	99,4
663	780	2,20	5,23	3,1	4,85	2,8	5,64	-	-	99,6	99,4

Die Auswertung der Eliminationsgrade bezüglich Phosphatphosphor und Gesamtphosphor zeigt deutlich, dass eine Lagerung des Filtrats vor der Magnesiumphosphatfällung zwingend erforderlich ist. Um einen Eliminationsgrad von ca. 99 % bezogen auf beide Parameter zu erreichen, muss die Lagerung mindesten 24 Tage dauern.

Die Fällprodukte zeichneten sich in allen Fällen durch eine sehr schlechte Absetzeigenschaft aus. Die Zusammensetzung der Fällprodukte ist in Tabelle 5.33 dargestellt und bestätigt die obengenannten Feststellungen.

**Tabelle 5.33: Beschaffenheit der Fällprodukte (3. Versuchsreihe)**

	TR	GV	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>	Mg	Fe	Al	Hg	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	[g/ kg]	[%]	[mg/ kg TR]											
<b>V3.1</b>	192	17,9	2,0	118	246.000	2.430	4.840	< 10	< 5	< 5	32	< 5	< 5	58
<b>V3.2</b>	45,5	16,0	25	104	204.000	2.390	5.940	< 10	< 5	4,6	47	< 5	< 5	75
<b>V3.3</b>	47,8	16,1	23	112	190.000	2.240	7.130	< 10	< 5	< 5	40	< 5	< 5	84
<b>V3.6</b>	11,5	31,2	-	32,6	51.000	-	-	< 1	< 0,5	14	26	1,6	< 0,5	36

### 5.2.6 Bewertung der Ergebnisse

Die halbtechnischen Versuche zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm basierten auf den Ergebnissen der Versuche im Labormaßstab. Aufgrund der Handhabung und der Gefährlichkeit einzelner Chemikalien wurden bei diesen Versuchen als Fällmittel für die Eisenfällung Natriumsulfid und für die Magnesiumphosphatfällung Magnesiumoxid genutzt.

Zu diesem Verfahren muss angemerkt werden, dass ein erheblicher technischer Aufwand betrieben sowie große Mengen an Chemikalien dosiert werden müssen, um eine relativ geringe Menge an Phosphor bezogen auf den Phosphorgehalt im Ausgangsstoff rückzugewinnen zu können. Dieser hohe Aufwand ist mit ebenso hohen Kosten verbunden. Aufgrund der verfahrenstechnischen Komplexität konnten die Versuche nur im Batchbetrieb durchgeführt werden. Des Weiteren war es nicht möglich, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Aus diesen Gründen wird das untersuchte Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlamm als nicht großtechnisch umsetzbar bewertet.

## 6 Literatur

- AbfKlärV (2003): *Klärschlammverordnung (AbfKlärV)* vom 15.4.1992, BGBl. I Nr. 21 vom 28.04.1992, S. 912, zuletzt geändert am 26.11.2003 durch § 11 Abs. 2 der Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV), BGBl. I Nr. 57 vom 4.12.2003, S. 2373
- BANNICK, C. G. et al. (2001): *Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden*. UBA-Texte 59/01, 2001, ISSN 0722-186X
- BANNICK, C. G.; FRANZIUS, V.; HAHN, J.; KESSLER, H.; MARKARD, C.; PENNING, J.; VOGEL, I. (2006): *Zum Stand der fachlichen Weiterentwicklung des Konzeptes „Gute Qualität und sichere Erträge“*. Müll und Abfall 3 (38), 134-140
- BERGS, C.-G. (2007): *Stand der Novellen von Klärschlammverordnung und EG-Klärschlammrichtlinie*. In: PINNEKAMP, J. (Hrsg.): *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser*, Band 207 zur 40. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, 14.3. – 16.3.2007 in Aachen. ISBN 978-3-938996-13-3
- CRC (1981): *CRC - Handbook of Chemistry and Physics*, 61<sup>st</sup> Edition, March 1981.
- DüMV (2003): *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln* vom 26.11.2003, BGBl. I Nr. 57 vom 04.12.2003 S. 2373), zuletzt geändert durch § 1 der Ersten Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung, BGBl. I Nr. 57 vom 09.11.2004 S. 2767.
- EU (2000): *Working Document on sludge – 3rd draft*. Brüssel, 27. April 2000
- KLOPP, R.; ESCHKE, H.-D. (2003): *Die Belastung von Klärschlamm mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung*. In: KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6, S. 746-754
- KRATZ, S. (2004): *Uran in Düngemitteln*. Vortrag auf dem Statusseminar „Uran – Umwelt – Unbehagen“, 12. Oktober 2004

- MAIER, W.; WEIDELNER, A.; KRAMPE, J.; ROTT, U. (2005): *Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Nassschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP – Schlussbericht Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse)*. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück. AZ 21042
- MEESTERS, R. J. W.; SCHRÖDER, H.F. (2002): *Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge*. In: *Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 14, 2002, S. 3566-3574
- MUNLV (2004a): *Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen*. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalens. Rastatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG
- MUNLV (2004b): *Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen – Teil D: Organische Schadstoffe in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung*. Hrsg.: Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalens. Rastatt: Greiserdruck GmbH & Co. KG
- N.N. (2006a): *Ätzen mit Eisen-(III)-chlorid*. <http://www.aetzen.de/text/saeuren-zum-aetzen/eisen-iii-chlorid.html>, Zugriff: 22.02.2006
- N.N. (2006b): *Das Schadstofflexikon*. [www.dscweb.de](http://www.dscweb.de) (22.02.2006)
- PINNEKAMP, J., FRIEDRICH, H. (Hrsg.) (2006): *Klärschlammentsorgung: Eine Bestandsaufnahme*. Siedlungswasser- und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen, Band 3, FiW-Verlag, Aachen
- PINNEKAMP, J., MONTAG, D., GETHKE, K, GOEBEL, S., HERBST, H. (2006): *Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm*. Ergebnisse aus dem UFO-Plan-Projekt gefördert durch das Umweltbundesamt, FKZ 202 33 308, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen
- RÖSKE, I., UHLMANN, D. (2005): *Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung*. Verlag Eugen Ulmer Stuttgart