



# Arbeitsbericht

zum Forschungsvorhaben

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

AZ IV - 9 - 042 423

für das



Bearbeiter: Dipl.-Ing. Jana von Horn  
Datum: 7.12.2006



## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis .....	III
Tabellenverzeichnis .....	VII
1. Einleitung .....	1
2. Pilotanlage zur vermehrten biologischen Phosphatelimination an der BUW .....	2
2.1 Standort.....	2
2.2 Aufbau der Versuchskläranlage .....	3
2.3 Betrieb der Versuchsanlage .....	5
3. Einsatzmöglichkeiten und Anforderungen an Recyclingprodukte .....	8
3.1 Phosphatbedarf in der Landwirtschaft.....	8
3.2 Anforderung der Landwirtschaft an Phosphatdünger .....	10
3.2.1 Einflussfaktoren bei der Auswahl von Düngemittel .....	10
3.2.2 Düngemittelverfügbarkeit von Recyclingprodukten .....	12
3.3 Anforderungen der Phosphatindustrie an Recyclingphosphate .....	13
3.3.1 Aufbereitung von Phosphaterzen in der Phosphorindustrie (Thermphos).....	13
3.3.2 Anforderungen der elektrothermischen Phosphorherstellung (Thermphos) an das Phosphat.....	14
3.3.3 Herstellung von Stickstoff-, Stickstoffphosphat- und Stickstoffkaliumphosphatdüngern.....	16
4. Versuche zur Phosphatrücklösung .....	18
4.1 Biologische Rücklösung .....	19
4.1.1 Anaerobe Rücklösung .....	19
4.1.2 Enzymatische Rücklösung .....	24
4.2 Physikalische Beanspruchung des Schlammes.....	33
4.2.1 Temperaturbeeinflussung.....	33
4.2.2 Ultraschall.....	41
4.3 Chemische Rücklösung mit Säure und Lauge .....	48
4.4 Bewertung der Rücklöseversuche.....	58
5. Chemische Grundlagen zur Kristallisation und Fällung von Phosphatprodukten.....	60
5.1 Kristallisation .....	60
5.2 Fällung.....	62

5.3	Calciumphosphat.....	63
5.3.1	Ca/P- Verhältnis.....	64
5.3.2	Einflussgrößen bei der Calciumphosphatfällung .....	64
5.3.3	Umwandlung von amorphem Calciumphosphat zu Hydroxylapatit.....	68
5.3.4	Calciumphosphatfällung aus Schlammwasser der Bio-P Rücklösung.....	70
6.	Kristallisation von Calciumphosphat im Rührreaktor.....	73
6.1	Verfahrensansatz .....	73
6.2	Material und Methode.....	74
6.3	Versuchsbetrieb.....	76
6.4	Ergebnisse und Diskussion .....	78
6.4.1	Ionenkonzentrationen .....	78
6.4.2	Korngrößen.....	82
6.4.3	Chemische Vollanalyse des Trägermaterials .....	86
6.4.4	Theoretische P-Anreicherung .....	88
6.5	Schlussfolgerung .....	89
6.6	Ausblick .....	89
7.	Möglichkeiten zur praktischen Umsetzung von Phosphatrückgewinnung auf Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination .....	91
8.	Wirtschaftlichkeitsüberlegungen zur Phosphatrückgewinnung .....	93
8.1	Phosphatpreisentwicklung.....	93
8.2	Kostenbetrachtung für Verfahren zur Phosphatrückgewinnung .....	95
8.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung .....	97
9.	Zusammenfassung.....	98
10.	Literaturverzeichnis .....	99



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Entnahmestelle (links) und Versuchscontainer (rechts) auf der KA Weimar/ Tiefurt .....	2
Abbildung 2.2:	Schema der Versuchskläranlage der BUW .....	3
Abbildung 2.3:	Versuchsanlage nach dem Bio-P- Verfahren .....	4
Abbildung 2.4:	Trockensubstanzgehalte im der Versuchsanlage.....	6
Abbildung 2.5:	Pges-Konzentration im Ablauf der Versuchsanlage .....	7
Abbildung 2.6:	spezifische Pges-Konzentration im Überschussschlamm .....	7
Abbildung 3.1:	Düngemittel Verbrauchsrate (kg/ha) und Verbrauchsvolumen (Mio. Tonnen) in der EU [Pau Vall et al., 2006] .....	9
Abbildung 3.2:	Anteil des Phosphats in der Abwassertechnik am Phosphatbedarf Deutschlands.....	10
Abbildung 3.3:	Informationsquellen der Landwirte [nach Hannemann, 2004] .....	11
Abbildung 3.4:	Verfahrensschema elektrothermische Phosphorherstellung der Firma Thermphos .....	14
Abbildung 3.5:	Nitrophosphatprozess der Firma Yara [Yara, 2006] .....	17
Abbildung 4.1:	Versuchsaufbau Laborversuch zur anaeroben Phosphat- rücklösung .....	20
Abbildung 4.2:	Versuche zur anaeroben Rücklösung mit Überschussschlamm aus kommunalen Kläranlagen .....	21
Abbildung 4.3:	Anaerobe Rücklösung mit und ohne Essigsäuredosierung .....	22
Abbildung 4.4:	Anaerobe Rücklösung bei unterschiedlichen pH-Werten mit Schlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW.....	23
Abbildung 4.5:	Zusammensetzung der Medien in Versuch 2 [DSMZ, 2005] .....	28
Abbildung 4.6:	Abhängigkeit der CSB-Rücklösung von der Temperatur und EDTA bzw. Titron X-100 .....	29
Abbildung 4.7:	Abhängigkeit der Phosphat-Rücklösung ausgewählter Proben von der Temperatur nach einer Stunde Reaktionszeit .....	30
Abbildung 4.8:	Ergebnisse der Phosphat-Rücklösung von <i>Lysobacter</i> <i>enzymogenes</i> und <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> in verschiedenen Nährmedien nach 24 h.....	31

Abbildung 4.9:	Phosphat-Rücklösung des von <i>Ralstonia eutropha</i> gebildeten Enzymcocktails in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert.....	32
Abbildung 4.10:	Phosphatrücklösung durch Gefrieren und Auftauen bei 20°C .....	34
Abbildung 4.11:	Überblick über die durchgeführten Versuche zur P-Rücklösung nach Trocknung .....	35
Abbildung 4.12:	Abhängigkeit der Rücklösung vom pH-Wert und den eingesetzten Lösungen.....	37
Abbildung 4.13:	Versuchsergebnisse bei verschiedenen Behandlungsmethoden und Lösungsmitteln.....	37
Abbildung 4.14:	Phosphatrücklösung aus Bio-P Schlamm durch Erhitzen bei 90°C.....	40
Abbildung 4.15:	Magnesium-, Calcium- und Orthophosphatkonzentrationen vor und nach dem Erhitzen .....	40
Abbildung 4.16:	Ultraschallgerät der TU Hamburg-Harburg .....	42
Abbildung 4.17:	CSB-Aufschlussgrad beim Desintegrationsversuch mit Bio-P Schlamm.....	45
Abbildung 4.18:	Ionenkonzentrationen (P, Ca, Mg, K) sowie CSB im Filtrat nach der Beschallung .....	46
Abbildung 4.19:	Vergleich der Phosphat- und Mg-, K- Ionenrücklösung .....	47
Abbildung 4.20:	Verhältnisse von Kalium und Phosphat bei der Ultraschalldesintegration von Bio-P Schlamm .....	47
Abbildung 4.21:	Säurezugabe und Filtration der mit Säure rückgelösten Schlammproben.....	49
Abbildung 4.22:	Ergebnisse der PO <sub>4</sub> -P Rücklösung mit Säure über zwei Stunden.....	50
Abbildung 4.23:	P-Rücklösung bei pH 2 über 24 h von Bio-P Überschussschlamm.....	51
Abbildung 4.24:	Statistische Auswertung der Versuche zur Rücklösung mit Säuren .....	52
Abbildung 4.25:	Vergleich der P-Rücklösung mit Lauge bei pH 9 und pH 11 in Kläranlagen mit und ohne chemische Phosphatfällung .....	53

Abbildung 4.26:	Ergebnisse der Phosphatrücklösung mit Lauge (pH 12,2) über 24 h bei verschiedenen Schlämmen.....	54
Abbildung 4.27:	Ionenkonzentrationen (Ca, Mg) vor und nach der Rücklösung mit Lauge .....	54
Abbildung 4.28:	Ergebnisse der Rücklösung mit Laugen inklusive der berechneten ausgefallenen Phosphatverbindungen .....	55
Abbildung 4.29:	Statistische Auswertung der alkalischen Rücklösung.....	56
Abbildung 4.30:	Ionenkonzentrationen vor und nach der Rücklösung mit Säure und Lauge.....	57
Abbildung 5.1:	Kristalline und amorphe Kristallstruktur .....	60
Abbildung 5.2:	Einfluss der Temperatur auf die Calciumphosphatkristallisation [Jang und Kang, 2002] .....	65
Abbildung 5.3:	Auswirkung der Temperatur auf die Umwandlung zu HAP bei pH 10-11 [Lui et al., 2000] .....	69
Abbildung 5.4:	Vergleich des zeitlichen Verlauf der Phosphatfällung mit verschiedenen Ca/P- Verhältnissen bei pH 9,5 .....	71
Abbildung 5.5:	Aufnahme mit der ESEM- Analysemethode des Calciumphosphat-Fällproduktes .....	71
Abbildung 6.1:	Schema des Versuchsreaktors zur Phosphatkristallisation .....	74
Abbildung 6.2:	Schema des Rührschlaufenreaktor [Wolf, 2005] .....	75
Abbildung 6.3:	Foto des Kristallisationsreaktors.....	76
Abbildung 6.4:	PO <sub>4</sub> -P- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors.....	79
Abbildung 6.5:	Ca- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors .....	80
Abbildung 6.6:	Mg- Konzentration in Zulauf und Ablauf des Kristallisations- reaktors.....	81
Abbildung 6.7	Glühverlust GV in Zulauf und Ablauf des Kristallisationsreaktors.....	82
Abbildung 6.8:	Korngrößendarstellung der ersten Versuchsreihe .....	83
Abbildung 6.9:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der ersten Versuchsreihe.....	84
Abbildung 6.10:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der zweiten Versuchsreihe.....	85

Abbildung 6.11:	Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der dritten Versuchsreihe .....	85
Abbildung 6.12:	Chemische Analyse der ersten Versuchsreihe (CaO, SiO <sub>2</sub> , MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	86
Abbildung 6.13:	Chemische Analyse der zweiten Versuchsreihe (CaO, SiO <sub>2</sub> , MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	87
Abbildung 6.14:	Chemische Analyse der dritten Versuchsreihe (CaO, SiO <sub>2</sub> , MgO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	87
Abbildung 7.1:	Skizze zur Verbesserung des Verfahrens zur P-Rückgewinnung aus Überschussschlamm.....	92
Abbildung 8.1:	Preisentwicklung Rohphosphat und Phosphatdüngemitteln [IntEntWiki, 2006].....	94

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Durchschnittliche Zulaufkonzentrationen der Versuchsanlage [mg/l] .....	3
Tabelle 3.1: Phosphataufnahme im Pflanzenversuch von Römer (2006) .....	13
Tabelle 4.2: In den Versuchen zur anaeroben Rücklösung verwendete Schlämme.....	19
Tabelle 4.3: Verwendete Enzyme und Mikroorganismen .....	26
Tabelle 4.4: Temperatureuswirkung bei der enzymatischen Rücklösung (Enzymcocktail A).....	29
Tabelle 4.5: Im Gefrierversuch verwendete Schlämme .....	34
Tabelle 4.6: Nährstoffrückbelastung durch Desintegration [Müller, 1996].....	41
Tabelle 5.1: Calciumphosphate.....	63
Tabelle 5.2: Molare Verhältnisse von Phosphor zu Kalium und Magnesium aus unterschiedlichen Literaturquellen [Wolf, 1993 modifiziert] .....	68
Tabelle 6.1: Betriebsweise des Reaktors in den einzelnen Versuchsreihen.....	77
Tabelle 6.2: Eigenschaften von Apatit [Wolf; 2005].....	78
Tabelle 8.1: Preisvergleich von Phosphatprodukten bezogen auf P-Gehalt .....	94



## 1. Einleitung

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Phosphorrecycling-Rückgewinnung von industriell bzw. landwirtschaftlich verwertbaren Phosphorverbindungen aus Abwasser und Klärschlamm“, genannt ENTPAK (Entnahme von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm), sollen alle Möglichkeiten der Phosphatrückgewinnung aus Abwasser und Schlamm betrachtet werden. In drei verschiedenen Ansätzen werden die Pfade 1. Phosphatrückgewinnung aus Schlamm mit erhöhter biologischer Phosphorelimination, 2. Phosphatrückgewinnung aus Fällschlamm und 3. Phosphatrückgewinnung aus Asche untersucht. An der Bauhaus-Universität Weimar (BUW) werden Untersuchungen zum 1. Pfad durchgeführt.

Es wurde zunächst eine Versuchsanlage zur erhöhten biologischen Phosphatelimination aufgebaut und in Betrieb genommen. Der fällmittelfreie Schlamm sollte zum Vergleich der Rücklösung aus Fällschlamm eingesetzt werden.

Für die Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung muss die Verwendbarkeit des entstehenden Produktes sichergestellt werden. Aus diesem Grund werden in Kapitel 3 die Anforderungen an das herzustellende Phosphatprodukt zusammengestellt.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Rücklösung von Phosphat aus Schlamm waren zu untersuchen. Anhand der Versuchsergebnisse sollte eine Beurteilung der Rücklöseverfahren für den Schlamm aus Anlagen mit erhöhter biologischer Phosphatelimination vorgenommen werden. Mit Hilfe dieser Beurteilung sollte ein geeignetes Verfahren für eine halbtechnische Versuchsanlage zur Phosphatgewinnung ausgewählt werden.

Nachdem auf die chemischen Grundlagen für die Fällung von Phosphat eingegangen wurde, werden Versuche zur Phosphatfällung dargestellt.

Aufgrund der Beurteilung der Rücklöseversuche in der ersten Projektphase wurde ein Kristallisationsreaktor gebaut und betrieben, bei dem die spontane Calciumphosphatausfällung während der Rücklösung verhindert werden sollte. Auf diese Weise sollte der mögliche Ertrag bei anaerober Phosphatrücklösung und Calciumphosphatfällung gesteigert werden.

## 2. Pilotanlage zur vermehrten biologischen Phosphatelimination an der BUW

Die BUW hat eine Versuchskläranlage entsprechend dem Verfahren der erhöhten biologischen Phosphatelimination aufgebaut und betrieben. In dieser Anlage erfolgte die Phosphatelimination aus dem Abwasser nur durch die Mikroorganismen des belebten Schlammes erfolgen. Es sollte kein Fällmittel eingesetzt werden, so dass ein Vergleich zu großtechnischen Kläranlagen mit Fällmitteleinsatz möglich ist.

### 2.1 Standort

Als Standort für die Versuchsanlage, die in einem Container aufgebaut wurde, wurde ein Platz neben dem Rechenhaus der Kläranlage Weimar ausgewählt. Dort ist es möglich, auf direktem Weg an Rohabwasser, das durch den Rechen bereits von größten Verunreinigungen befreit ist, zu gelangen. Die Ableitung des in der Versuchsanlage gereinigten Abwassers und der Behälterüberläufe ist durch den parallel zu dem aufgestellten Container verlaufenden Notumlauf des Rechenhauses möglich.



**Abbildung 2.1:** Entnahmestelle (links) und Versuchscontainer (rechts) auf der KA Weimar/ Tiefurt

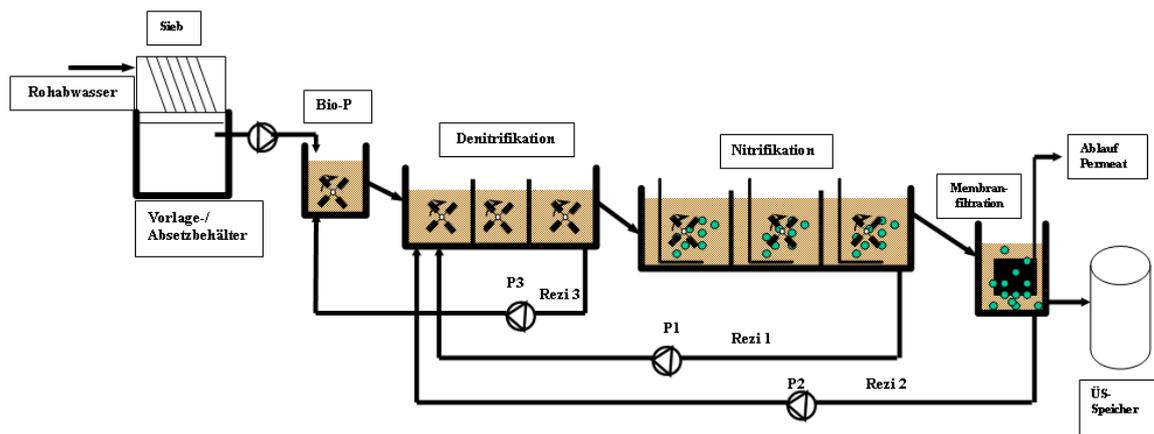
Im Zulauf der kommunalen Kläranlage Weimar/Tiefurt schwanken die Abwassertemperaturen zwischen 20 °C im Sommer und 10°C im Winter. In der Versuchsanlage liegen die Temperaturen durch die Abwärme der Rührwerksmotoren höher (im Winter bei 20°C und im Sommer bei 30 °C). Der Fremdwasseranteil der Kläranlage ist hoch.

**Tabelle 2.1: Durchschnittliche Zulaufkonzentrationen der Versuchsanlage [mg/l]**

Parameter	Zulauf 2004	Zulauf 2005	Zulauf Mittel
BSB <sub>5</sub> [mg/l]	186	192	188
CSB [mg/l]	435	342	398
TKN [mg/l]	50,63	44,73	48,42
P [mg/l]	6,87	7,08	6,95

## 2.2 Aufbau der Versuchskläranlage

Die Versuchsanlage ist entsprechend Abbildung 2.2 aufgebaut. Das Rohabwasser wird über eine beheizbare Leitung von einer Jetpumpe in den Versuchscontainer gesaugt und druckseitig über ein Bogensieb in einen Vorlagebehälter gefördert. Der Vorlagebehälter hat am Boden einen Auslass. Absetzbare Stoffe, vor allem Sand, sollen auf diese Weise abgeschieden werden.



**Abbildung 2.2: Schema der Versuchskläranlage der BUW**

Die Beschickung der biologischen Reinigung erfolgt über eine Exzentrerschneckenpumpe. Die Fördermenge wird von einem induktiven Durchflussmessgerät erfasst. Entsprechend der gemessenen Zulaufmenge können die Rezikulationspumpen eingestellt werden. Die biologische Stufe besteht aus einem Bio-P- Becken, einer vorgeschalteten Denitrifikation und einer Nitrifikationsstufe. Als Schlammabscheidung dient eine Membranfiltration der Fa. Martin Systems.



**Abbildung 2.3: Versuchsanlage nach dem Bio-P- Verfahren**

Der Bio-P-Behälter hat ein Volumen von ca. 100 L. In den Behälter ist ein Rührwerk eingebaut, das ein Absetzen des belebten Schlammes verhindert und eine gute Vermischung des zufließenden Substrates gewährleistet. Im unteren Drittel des Behälters bindet der Rezirkulationsstrom aus der Denitrifikationsstufe (Rezi 3) ein.

Die Denitrifikation wird in drei hintereinander durchflossenen Behältern mit einem Volumen von 2 x 100 L und 1 x 200 L betrieben. Alle Behälter werden von Rührwerken ständig durchmischt.

Die drei als Nitrifikation betriebenen Behälter (je 200 L) sind mit Tellerbelüftern ausgerüstet. Zusätzlich sind Rührwerke installiert, die eine volle Durchmischung der Behälter gewährleisten. Der Lufteintrag ist über Rotameter manuell einstellbar. Die Sauerstoffkonzentration wird von Sauerstoffsonden kontinuierlich erfasst und von einem Datenlogger gespeichert.

Zur Abtrennung des belebten Schlammes wird eine Membranfiltration eingesetzt. Das Permeat wird entsprechend der Zulaufmenge abgezogen und in einen Permeatspeicher außerhalb des Containers gefördert. Der Permeatspeicher wird täglich entleert.

Es gibt drei verschiedene Schlammrezirkulationsströme. Zunächst wird der nitrifizierte Schlamm aus dem letzten Nitrifikationsbecken in die Denitrifikation gepumpt (Rezi 1). Das Rezirkulationsverhältnis ist dabei ungefähr 3. Der durch die Membran aufkonzentrierte Schlamm, der einen TS-Gehalt von ca. 10 g/L hat, wird über den zweiten Rezirkulationsstrom (Rezi 2), entsprechend der externen Rücklaufschlammführung, gleichfalls in die Denitrifikation gepumpt. Aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentrationen wurde dieser Strom volumenmäßig auf ein Viertel der Zulaufmenge beschränkt, so dass das Rezirkulationsverhältnis etwa 0,25 beträgt.

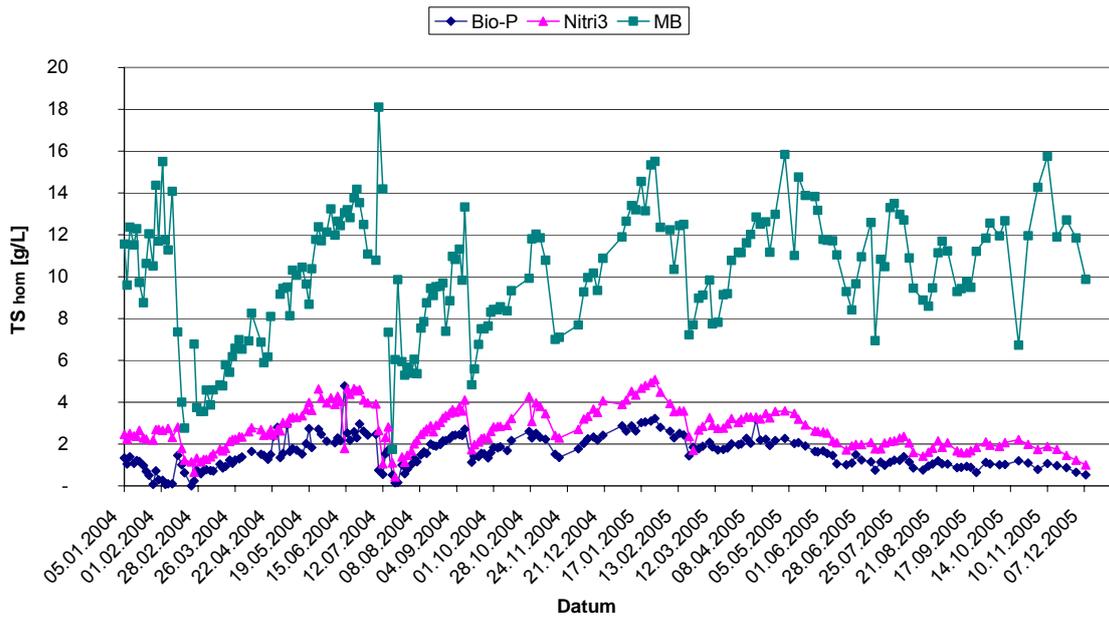
Der Überschussschlamm wird aus dem Membranbehälter mit einer Schlauchpumpe abgezogen. Die Pumpe läuft alle 10 min 1 Minute mit einer Förderleistung von ca. 10 L/d. Der Überschussschlamm wird in einem gekühlten Behälter bei 8°C gespeichert und einmal am Tag entnommen.

## 2.3 Betrieb der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde Anfang November 2003 in Betrieb genommen. Die Behälter wurden mit belebtem Schlamm aus der kommunalen Kläranlage Weimar gefüllt. Nach der Einfahrphase wurde ab Januar 2004 mit einer dreimal wöchentlichen Beprobung begonnen. Ende Januar kam es zu einem Leerlaufen mehrerer Behälter durch eine undichte Hahnverklebung im Membranbehälter. Dadurch musste die Anlage erneut eingefahren werden. Im Februar platze ein Schlauch der Rezirkulationsleitung, was erneut einen starken Schlammverlust zur Folge hatte. Da das zulaufende Abwasser durch den hohen Fremdwasseranteil geringe Konzentrationen an leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen und Phosphor aufwies, wurde eine Membrandosierpumpe für eine Dosierung einer Essigsäure/Phosphorsäurelösung eingebaut. Seit April 2004 ist diese Dosierpumpe im Einsatz.

In Abbildung 2.4 ist deutlich der Anstieg des Trockensubstanzgehaltes besonders im Membranbehälter zu erkennen. Der Abfall des Trockensubstanzgehaltes im Juli 2004 ist durch zu starken Schlammabzug und einen Ausfall der Schlammrezirkulationspumpe zu erklären.

Seit dem 25.06.2004 wird Überschussschlamm aus der Membrananlage in einen gekühlten Behälter gepumpt und anschließend zentrifugiert. Die durch die Pumpe abgezogene Schlammmenge variierte zunächst. Es wurde ein Trockensubstanzgehalt des Schlammes in der Membrananlage von ca. 10 g/L eingestellt. Dies entspricht einem Schlammalter von 10 bis 15 Tagen.



**Abbildung 2.4: Trockensubstanzgehalte im der Versuchsanlage**

In Abbildung 2.5 ist die im Ablauf enthaltene  $P_{ges}$ -Konzentration dargestellt. Die Ablaufwerte verbessern sich bis Mitte Juni 2004 zusehends, dann erfolgt ein Anstieg der Ablaufwerte, der sich durch den Ausfall von einer Rezirkulationspumpe und einem Rührwerk Anfang Juli 2004 erklären lässt. Die Anlage wurde nicht mit dem Ziel betrieben, bestimmte P-Ablaufkonzentrationen zu erhalten. Das primäre Ziel des Versuchsbetriebes war, einen Schlamm mit großem biologischen Phosphatspeicher zu produzieren, um diesen in den Rücklöseversuchen mit anderen Schlämmen zu vergleichen. In Abbildung 2.6 ist zu erkennen, dass die  $P_{ges}$  Konzentration bezogen auf die Trockensubstanz seit Beginn der Phosphordosierung stetig ansteigt und Ende Juli 2004 bei 4 % P (40 mg P / gTS) in der Trockensubstanz liegt. Im Sommer 2005 liegt der Anteil von Phosphat im Schlamm sogar im Mittel bei 5 %.

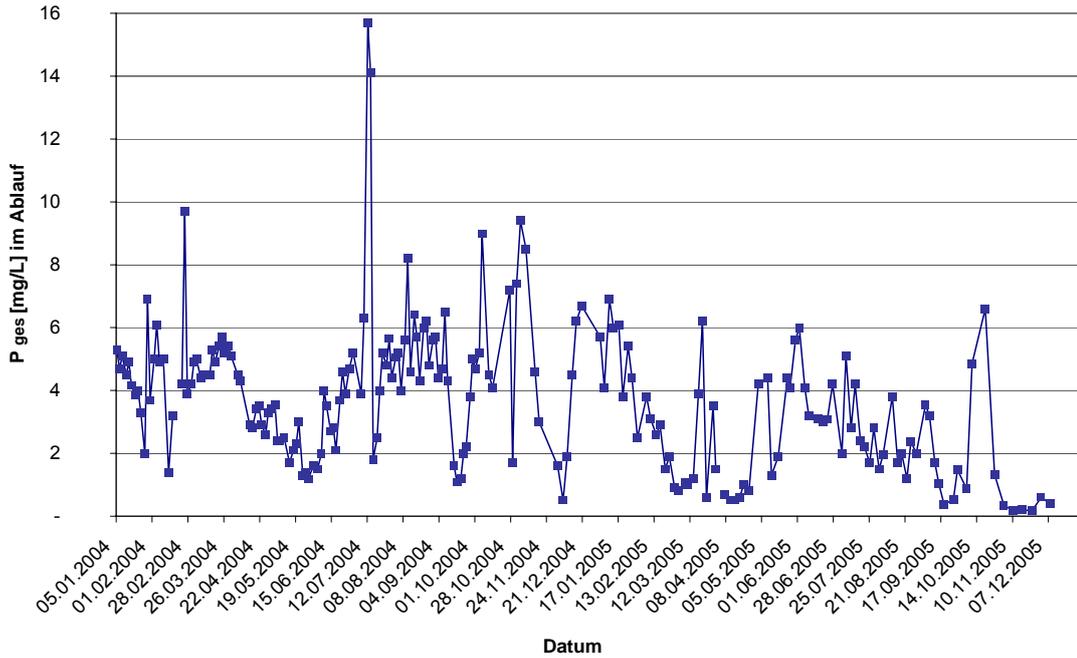


Abbildung 2.5: P<sub>ges</sub>-Konzentration im Ablauf der Versuchsanlage

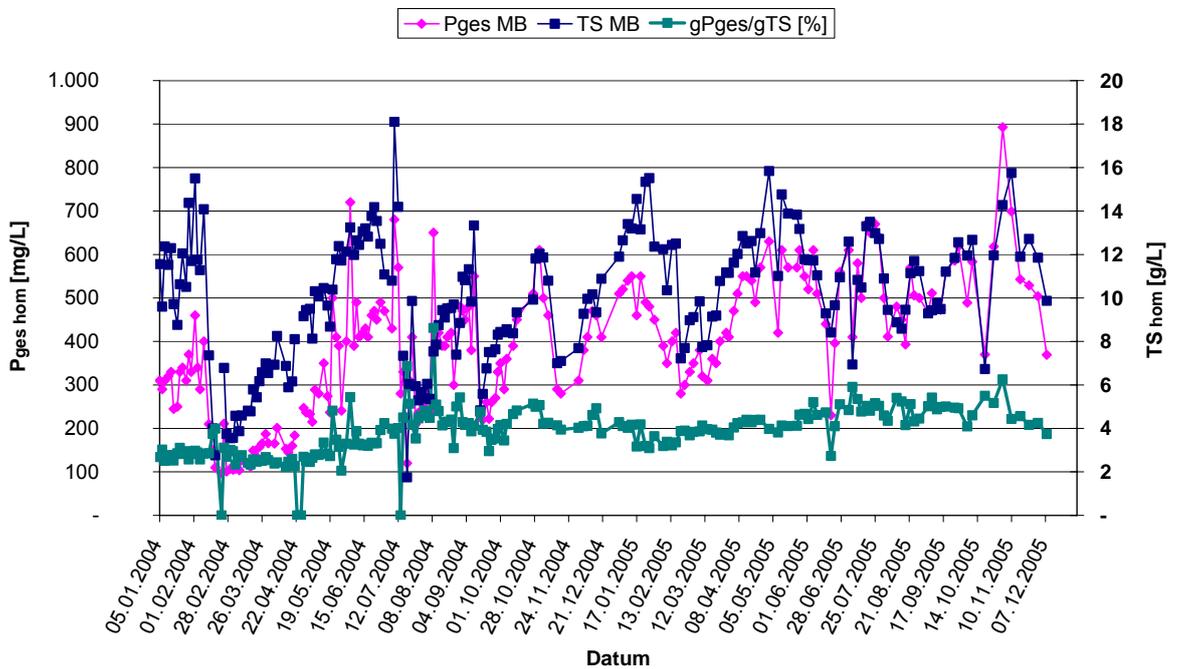


Abbildung 2.6: spezifische P<sub>ges</sub>-Konzentration im Überschussschlamm

### 3. Einsatzmöglichkeiten und Anforderungen an Recyclingprodukte

In der Landwirtschaft wird zwischen Wirtschaftsdüngern, Sekundärrohstoffdüngern und Mineraldüngern unterschieden. Wirtschaftsdünger sind organische Düngemittel aus landwirtschaftlichen Betrieben, die in der Pflanzenproduktion zur Ergänzung der Mineraldüngung und zum Anheben des Humusgehaltes im Boden verwendet werden. Die wichtigsten tierischen Wirtschaftsdünger sind Gülle, Jauche und Stallmist. Weitere Wirtschaftsdünger sind Pflanzenrückstände z.B. Stroh. Da die Pflanze die Nährstoffe nur als Ionen aufnimmt, müssen organische Düngemittel im Boden erst mineralisiert werden [Umweltlexikon, 2006].

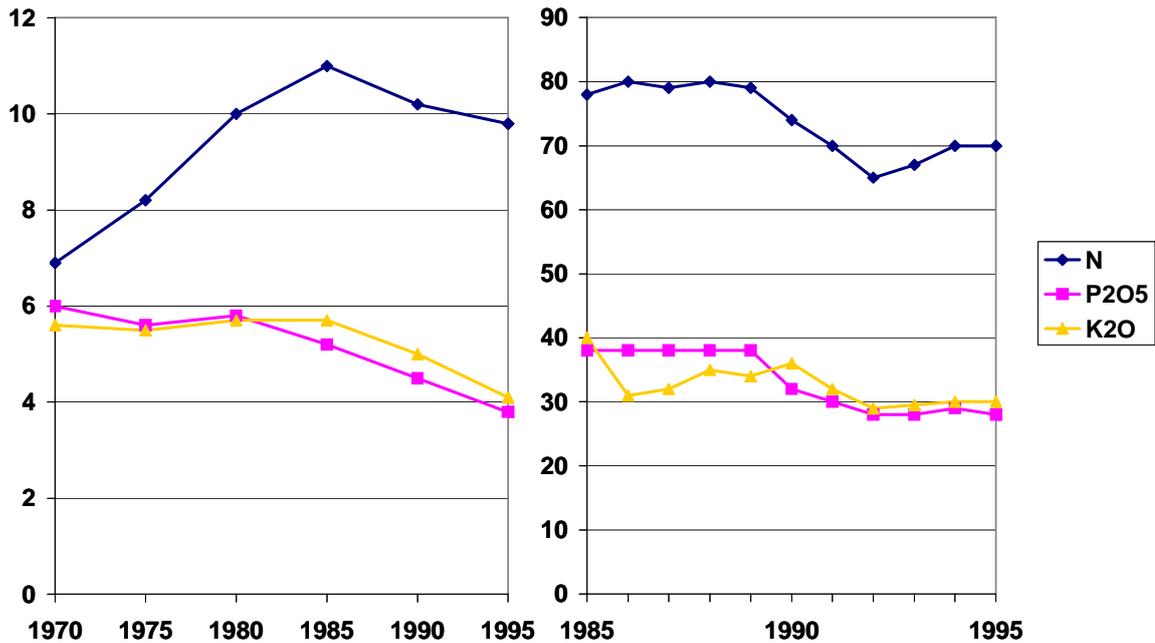
Klärschlamm ist ein Sekundärrohstoffdünger, bei dem auch eine Mineralisierung der Nährstoffe im Boden notwendig ist. Die Eignung des Klärschlammes als Nährstofflieferant für den Boden hängt von der Phosphatbindung im Klärschlamm ab. Der Einsatz von Klärschlamm als Pflanzendünger ist allerdings aufgrund des Schwermetallgehalts und des Vorkommens anderer umweltrelevanter Substanzen umstritten.

Mineraldünger sind Düngemittel, welche einen oder mehrere Pflanzennährstoffe (Stickstoff, Phosphat, Kali, Kalk, Magnesium) aus mineralischem oder synthetischem Ursprung in anorganischer Bindung enthalten. Mit Mineraldünger ist eine gezielte auf das Wachstum der Pflanzen abgestimmte Ernährung möglich [Umweltlexikon, 2006].

In den in Kapitel 2 vorgestellten Verfahren zur Phosphatrückgewinnung, wurde gezeigt, dass es möglich ist, Phosphat als mineralisches Produkt wiederzugewinnen. In diesem Kapitel soll die Eignung dieser Produkte für den direkten landwirtschaftlichen Einsatz oder alternativ die Eignung als Rohstoff für die Düngemittelindustrie betrachtet werden.

#### 3.1 Phosphatbedarf in der Landwirtschaft

Die Verwendung von Stickstoffdüngemitteln nahm in der EU in den 70er Jahren und Anfang der 80er Jahre stark zu (Abbildung 3.1). Während der Einsatz von Kali- und Phosphatdüngern in den 70er Jahren zunächst gleich blieb und seit den 80er Jahren sogar ein Rückgang der ausgebrachten Menge pro Flächeneinheit zu verzeichnen war. Gleichzeitig wurden in den 70er und 80er Jahren in Europa steigende Agrarerträge beobachtet. Der Anbau von Ölpflanzen (Raps und Sonnenblumen) nahm in dieser Zeit zu. Zusätzlich wurde der Anbau von Futterpflanzen auf Kosten des Dauergrünlandes intensiviert.



**Abbildung 3.1: Dünge­mittel Verbrauchsrate (kg/ha) und Verbrauchsvolumen (Mio. Tonnen) in der EU [Pau Vall et al., 2006]**

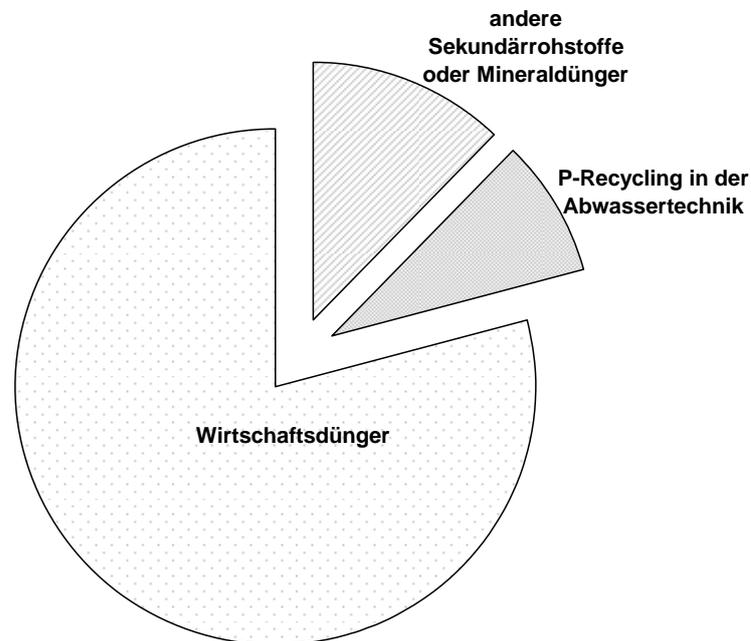
Der stetige Rückgang des Phosphatdüngereinsatzes seit Anfang der 80er Jahre (1995 um 38 % niedriger als 1980) ist ein Resultat des zunehmenden Trends innerhalb der EU Bodenanalysen durchzuführen. Der Bedarf der im Boden wenig mobilen Phosphate kann dadurch gut eingeschätzt werden.

Der zukünftige Trend des Düngemittelgebrauchs in Europa wird von einer Reihe von Faktoren abhängen, insbesondere von der Landwirtschafts- und Umweltpolitik der EU. Voraussagen der Industrie gehen von einer weiteren Abnahme des Mineraldüngereinsatzes aus [Pau Vall, et al., 2006].

Die DWA-Arbeitsgruppe Phosphorrückgewinnung ermittelte den Bedarf an Phosphat (bezogen auf P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in Deutschland im Jahr 2003 zu 833.000 Tonnen pro Jahr (Dü­nge­gabe: flächenspezifische Empfehlung von 50 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ (ha\*a)). Die Phosphorfracht, die in deutsche kommunale Kläranlagen eingetragen wird, wird in diesem Bericht zu 72.100 Tonnen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Jahr ermittelt [DWA, 2003]. Würde es gelingen, diesen Phosphor komplett zu recyceln, so könnte Phosphat aus Abwasser knapp 9 % des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bedarfs der deutschen Landwirtschaft decken.

Wie in Abbildung 3.3 zu erkennen ist, wird der Großteil des Phosphorbedarfs bereits aus Wirtschaftsdüngern (Gülle, Mist) gedeckt. Bezieht man den P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bedarf nur auf den verbleibenden Bedarf von 173.000 Tonnen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pro Jahr, so könnten theoretisch über 40 % des verbleibenden Phosphatbedarfs durch Recyclingprodukte aus der Abwasser-

wirtschaft ersetzt werden. Praktisch wird dieser Anteil jedoch je nach Wirkungsgrad des angewandten Phosphatrückgewinnungsverfahrens (P-Recycling) geringer ausfallen.



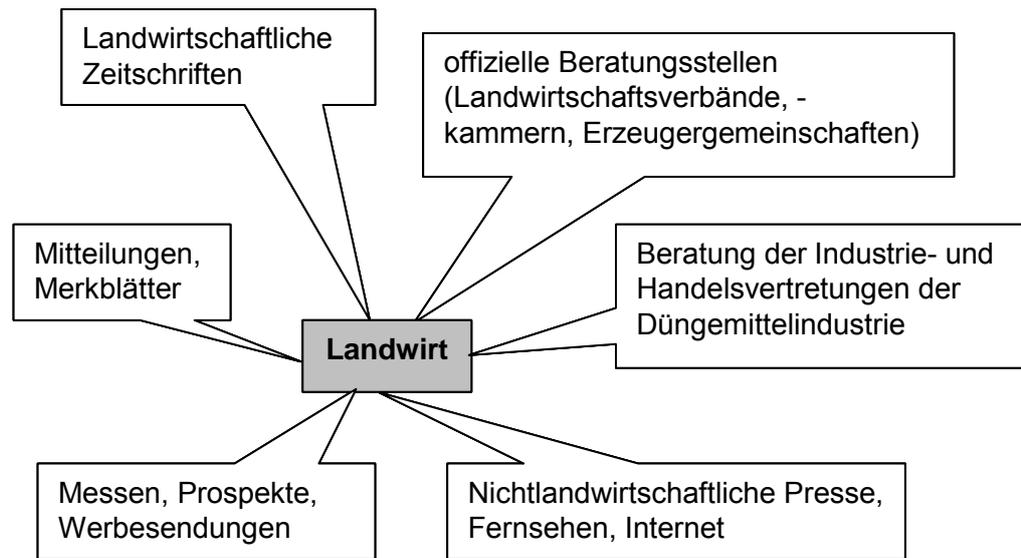
**Abbildung 3.2: Anteil des Phosphats in der Abwassertechnik am Phosphatbedarf-Deutschlands**

Während sich der Phosphatbedarf der Industrieländer in den letzten 40 Jahren stabilisiert bzw. durch verbesserte Düngepraktiken verringert hat, ist der Phosphatbedarf der Schwellen- und Entwicklungsländer stark angestiegen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass in Deutschland Phosphate durch Futtermittelimporte importiert werden, die dann in der Gülle als Wirtschaftsdünger in Deutschland zur Verfügung stehen, jedoch im Futtermittel exportierenden Land fehlen [Dockhorn, 2006].

## 3.2 Anforderung der Landwirtschaft an Phosphatdünger

### 3.2.1 Einflussfaktoren bei der Auswahl von Düngemittel

Die Entscheidung für ein Düngemittel liegt beim Landwirt. Dieser erhält seine Informationen über Düngemittelprodukte unter anderem aus den in der Abbildung 3.3 gezeigten Quellen.



**Abbildung 3.3: Informationsquellen der Landwirte [nach Hannemann, 2004]**

Eine Umfrage bei den Anbauverbänden des ökologischen Landbaus zum Thema Phosphatrückgewinnung aus Abwasser [von Sothen, 2004] ergab, dass zumindest den ökologisch anbauenden Landwirten über dieses Thema noch keine Informationen vorliegen. Bei den Landwirten, die Mineraldünger einsetzen und daher wahrscheinlich eher die Zielgruppe für Recyclingprodukte sind, ist ein ähnlicher Informationsstand zu erwarten. Die Akzeptanz des Recyclingproduktes wird also nicht nur von rechtlichen Rahmenbedingungen (Düngemittelzulassung) abhängen, sondern ggf. auch vom Image in der Öffentlichkeit (Presse) und der Einstellung der Interessensverbände und Beratungsstellen. Vor einer Vermarktung von Recyclingprodukten sollte zunächst Aufklärung erfolgen und ein gutes Image geschaffen werden, um Kampagnen wie z.B. gegen die Klärschlammdüngung („kein Brot aus Kot“) zu verhindern.

In einem Bericht der FEHB GmbH Stendal (Gesellschaft für die Forschung, Entwicklung, Herstellung und Betrieb kompletter Anlagen zur Verwertung umweltbelastender Rohstoffe und Abprodukte) zum Thema Einsatzmöglichkeiten von Monocalciumphosphatdüngern, wurden folgende Produkthanforderungen an ein Düngemittelprodukt zum direkten Einsatz in der Landwirtschaft genannt [Buttchereit, 2005]:

- Möglichst hoher Phosphorgehalt
- Möglichst hohe Citrat- und Wasserlöslichkeit des Phosphors
- Möglichst optimales Nährstoffverhältnis (P : N, K, Ca, ...)

- Restfeuchte max. 5 %
- Reaktionsträge, d.h. keine Reaktion mit anderen Düngemittelkomponenten
- Herstellbar in mehreren Fraktionen nach Wunsch des Käufers (z.B. Pulver, Feingranulat, Mittelgranulat, Normalgranulat)
- Gute Streubarkeit
- Gleichmäßige Zusammensetzung des Produktes
- Freifließend
- Wenig Staub
- Keine Backneigung

Entscheidende Faktoren sind aber vor allem der Preis ( $\text{€/kgP}_2\text{O}_5$ ) sowie die Pflanzenverfügbarkeit des Produktes. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass das Recyclingprodukt mit den vorhandenen landwirtschaftlichen Maschinen auf dem Feld verteilt werden kann.

### 3.2.2 Düngemittelverfügbarkeit von Recyclingprodukten

Für die landwirtschaftliche Nutzung der Recyclingprodukte ist die Pflanzenverfügbarkeit ein entscheidender Faktor. Qualitative Zielvorgabe für Handelsdüngemittel und für aus Sekundärrohstoffen zu entwickelnde P-Dünger ist die Erfüllung des Kriteriums „vollständige Wasserlöslichkeit“ [Schnug et al., 2003]. Geeignete Phosphatverbindungen in Mineraldüngern sind vor allem wasserlösliches primäres Calciumphosphat und Diammonhydrogenphosphat [Römer, 2006].

Die in den Versuchsanlagen hergestellten Phosphat-Recyclingprodukte wurden in den vergangenen Jahren an verschiedenen Stellen in unterschiedlichen Versuchen auf ihre Düngewirkung hin untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass Struvit(MAP)-Recyclingprodukte eine gegenüber herkömmlichem Mineraldünger leicht erhöhte Düngewirkung haben. Für Monocalciumphosphat konnte ebenfalls in Versuchen von Römer (2006) und Simons (2007) eine vergleichbare Düngewirkung mit Mineraldünger festgestellt werden. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphats aus Polycalciumphosphaten liegt beim Monocalciumphosphat am höchsten und reduziert sich bis zum Apatit (Tabelle 3.1). Dieses Verhalten stimmt mit der Abnahme der Wasserlöslichkeit der Calciumphosphate gut überein.

Versuche von Römer (2006) zeigten, dass Eisenphosphate als Dünger praktisch unwirksam sind, während Aluminiumphosphate eine den Thomasphosphaten ähnliche Düngewirkung aufwiesen.

**Tabelle 3.1: Phosphataufnahme im Pflanzenversuch von Römer (2006)**

Phosphatverbindung	P-Aufnahme	
	mg P/Gefäß	relativ
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	13,6	100
CaHPO <sub>4</sub> x 2 H <sub>2</sub> O	12,7	93
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x OH	8,7	64
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x H <sub>2</sub> O	8,2	60
Hyperphosphat	2,2	16
Apatit	1,4	10
Mg(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	13,2	97
MgHPO <sub>4</sub> x 3 H <sub>2</sub> O	16,0	117
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O	13,8	101
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	15,2	112
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	17,1	125
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (DAP)	13,0	96
AlPO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O	6,8	47
FePO <sub>4</sub>	0,1	0,7

### 3.3 Anforderungen der Phosphatindustrie an Recyclingphosphate

#### 3.3.1 Aufbereitung von Phosphaterzen in der Phosphorindustrie (Thermphos)

Die Firma Thermphos im niederländischen Vlissingen importiert jährlich 600.000 Tonnen Phosphaterz. Aus diesem Rohstoff werden im elektrothermischen Prozess reiner Phosphor, Phosphorsäure, Phosphorchloride und Spezialphosphate hergestellt. Das von Thermphos erklärte Ziel ist, in den nächsten Jahren bis zu 25 % (40.000 Tonnen) des Phosphorbedarfs aus regenerativen Quellen zu decken [Thermphos, 2005].

#### Prozessbeschreibung

Die Herstellung von Phosphor erfolgt in einem energieintensiven Prozess. Zunächst wird das Phosphaterz zu einem Mehl zermahlen. Unter Zugabe von Ton werden Pellets granuliert und anschließend gesintert. Die gesinterten Pellets werden zusammen mit Koks und Kies einem elektrischen Ofen zugeführt. Dort wird das Gemisch erhitzt. Bei ca. 1.500 °C reagieren Koks und Kies mit den phosphathaltigen Pellets wie folgt:

Pellets + Kies + Koks → Asche + Rauchgas + Phosphor



Das bei der Verbrennung entstehende Gas enthält Phosphatdampf und Rauchgas. Bei der Gaskühlung wird das Phosphat kondensiert und als Flüssigkeit aufgefangen, gesammelt und als Phosphorsäure vermarktet oder weiterverarbeitet.

Das Rauchgas wird entweder an anderer Stelle zur Energierückgewinnung genutzt. Die im Prozess anfallende Asche kann nach dem Abkühlen zur Verwendung im Straßenbau verkauft werden. Durch den Eisengehalt des Phosphaterzes fällt im Prozess ein geringer Teil an Eisenphosphat (mit einem Eisengehalt von 75 % Fe und einem Phosphorgehalt von 25 % P) an, der an die Stahlindustrie verkauft wird.

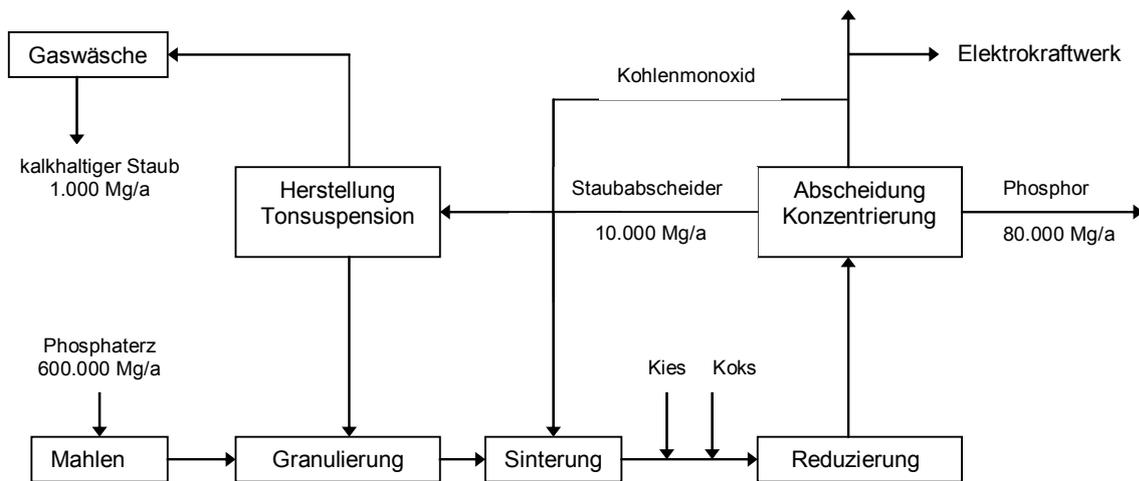


Abbildung 3.4: Verfahrensschema elektrothermische Phosphorherstellung der Firma Thermphos

### 3.3.2 Anforderungen der elektrothermischen Phosphorherstellung (Thermphos) an das Phosphat

Um aus dem Phosphaterz mit der derzeitigen Verfahrenstechnik reine Phosphatprodukte herstellen zu können, werden bestimmte Qualitätsanforderungen an das Ausgangsprodukt (Rohphosphat) gestellt [Schipper et al., 2001].

#### 1. Phosphatgehalt

Der Phosphatgehalt von aufbereiteten Phosphaterzen liegt bei maximal 30 bis 40 %. Ist der Phosphatgehalt von Recyclingprodukten kleiner, so führt dies zu einer vermehrten Ascheproduktion, die sich negativ auf die Energiebilanz des Prozesses auswirkt, da die Asche zur Verwendung in der Bauindustrie gekühlt werden muss. Mit einer erhöhten Aschemenge erhöht sich daher auch der Wärmeverlust des Verfahrens. Da die Aschebehandlung derzeit schon ca. 1/3 der gesamten Energie des Verfahrens verbraucht, ist eine weitere Erhöhung auf jeden Fall zu vermeiden.

Der Phosphatgehalt kann in folgenden Ausnahmefällen kleiner sein:

- Falls der Sand (SiO)-Gehalt hoch ist  
(Sand hat keinen Effekt auf die Energiebilanz und wird sowieso im Verfahren zugegeben)
- Falls der Aluminiumgehalt hoch ist (Al kann Sand bei der Verbrennung ersetzen)

## 2. Eisengehalt

Da Eisen im Aufbereitungsprozess als Eisenphosphat ausfällt, reduziert ein hoher Eisengehalt die Phosphatausbeute des Prozesses. Zudem ist die Verwertungsmöglichkeit für Eisenphosphatschlacke begrenzt.

## 3. Kupfer

Kupfer wird im Aufbereitungsprozess in der Eisenphosphatschlacke akkumuliert. Die Stahlindustrie, die der Hauptabnehmer für die Eisenphosphatschlacke ist, toleriert nur sehr geringe Kupferkonzentrationen, da Kupfer den Stahl weich werden lässt. Hohe Kupferkonzentrationen, wie sie in Klärschlamm und Gülle vorhanden sind, könnten also die Verwertung der Schlacke in der Stahlindustrie verhindern und eine kostenpflichtige Deposition notwendig machen.

## 4. Zink, Blei, Cadmium, Zinn

Im Vergleich zu Phosphaterz ist im Klärschlamm ein hoher Anteil von Zink, Blei, Cadmium und Zinn enthalten. Besonders die großen Mengen an Zink bereiten Probleme im Aufbereitungsprozess.

Die Metalle verflüchtigen sich bei der Verbrennung und finden sich im Gasstrom bzw. im Staub wieder. Da dieser Strom im Kreislauf geführt wird, findet eine Aufkonzentrierung der Stoffe statt. Daher ist es notwendig, eine Reinigung durchzuführen und die Metalle zu entfernen. Dies führt zu hohen Entsorgungskosten, besonders für eine recht hohe Menge an Zink, die aus dem Prozess ausgeschleust wird. Durch den Urangehalt des Phosphaterzes ist der Staub radioaktiv, was eine Entsorgung als kostenintensiven, radioaktiven Sondermüll zur Folge hat. Aus diesem Grund ist das Volumen dieses Entsorgungstromes zu minimieren. Falls die Anlage ausschließlich mit Recyclingmaterial betrieben werden könnte, würde wenig Zink und keine Radioaktivität eingetragen.

## 5. Chloride

Chloride rufen Korrosion in der Granulierungs- und Sinterungsanlage hervor. Das Metall wird hier dem Rohmaterial bei hohen Temperaturen ausgesetzt.

## 6. Wassergehalt

Im Verfahren kann in großem Maßstab nur trockenes Material eingesetzt werden. Eine Trocknung wäre auch auf der Anlage möglich, würde aber einen Energiebedarf hervorrufen. Da die Transportkosten für getrocknetes Material kleiner sind, würde sich für Klärschlamm eine Schlammtrocknung schon auf der Kläranlage empfehlen.

## 7. Organische Substanz

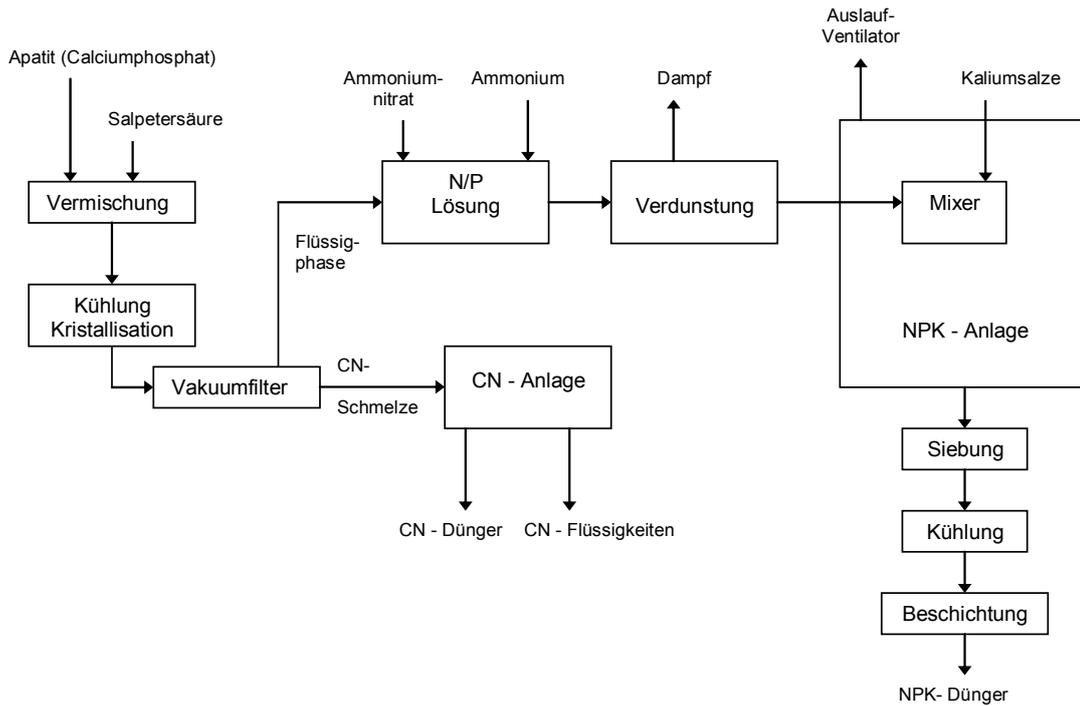
Ein hoher organischer Gehalt des Ausgangsmaterials führt zu instabilen Pellets nach der Sinterung, was zu einer starken Einschränkung der Anlagenkapazität führt. Der Kohlenstoffgehalt des Ausgangsproduktes sollte aus diesem Grund 5 % nicht überschreiten. Dies bedeutet, dass bei Thermphos nur Klärschlammaschen eingesetzt werden können. Eine direkte Klärschlammverwertung ist in diesem Prozess nicht möglich.

## 8. Ammonium

Stickstoff im Ausgangsprodukt kann zu einer starken Emission oder einem Gaswäscheproblem im Sinterungsprozess führen, da Ammoniak zu Stickoxiden oxidiert wird. Aus diesem Grund ist die Verwertung von Struvit (Magnesiumammoniumphosphat) im Thermphos-Prozess nicht möglich.

### **3.3.3 Herstellung von Stickstoff-, Stickstoffphosphat- und Stickstoffkaliumphosphatdüngern**

Die Herstellung von Düngemittel ist ein industrieller Prozess mit hohem Energiebedarf. Die Düngemittelhersteller geben keine Details über Ihren Prozess bekannt, um sich ihren Vorteil gegenüber der Konkurrenz zu sichern. Der Yara-Konzern ist ein weltweit führender Düngemittelhersteller, der an verschiedenen europäischen Standorten Düngemittel herstellt. In Abbildung 3.5 ist der Nitrophosphatprozess der Firma Yara schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.5: Nitrophosphatprozess der Firma Yara [Yara, 2006]**

Nach Auskunft des Unternehmens Yara ist die Voraussetzung für die Rohphosphate, dass keine organischen Bestandteile enthalten sind. Weiterhin ist je nach Aufbereitungsverfahren der Wassergehalt bedeutsam. Der im Rohphosphat zulässige Schwermetallgehalt richtet sich nach den gesetzlichen Anforderungen für das jeweilige Verkaufsland, da die Schwermetallgehalte der hergestellten Düngemittel an die Bestimmungen im Verkaufsland angepasst werden.

## 4. Versuche zur Phosphatrücklösung

Phosphat liegt im Klärschlamm in gebundener Form vor. Für eine Rückgewinnung durch Fällung muss dieser zunächst in Lösung gebracht werden. Idealerweise sollte die zurückgelöste Menge 100 % in Bezug auf die gesamte im Schlamm enthaltene Menge betragen.

Je nach Verfahren der Phosphatelimination, welches in der Kläranlage angewandt wird, handelt es sich bei dem im Klärschlamm enthaltenen Phosphat um chemisch als Eisen- oder Aluminiumphosphat gebundenes Phosphat oder, bei vermehrter biologischer Phosphatelimination, um so genanntes biologisch (als Polyphosphat in Form von Volutin-Granula) gespeichertes Phosphat. Wie in Kapitel 4.1.1 gezeigt gibt es jedoch keine Reinformen, sondern es handelt sich bei der Phosphatelimination immer um eine Kombination von chemischer Fällung und biologischer Phosphataufnahme.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zur Phosphatrückgewinnung lag der Fokus der Untersuchungen auf dem Überschussschlamm von Bio-P-Anlagen. Für diesen Schlamm sollte die optimale Rückgewinnungsmethode gefunden werden. Die Rücklösung von Phosphat in die flüssige Phase stand in den Untersuchungen im Vordergrund, weil diese Phase entscheidend für das Rückgewinnungspotenzial ist. Es werden im folgenden Kapitel Laborexperimente zur chemischen, biologischen und physikalischen P-Rücklösung vorgestellt. Zum Überblick sind in der nachfolgenden Tabelle alle in der Arbeit durchgeführten Versuche mit den jeweils verwendeten Materialien aufgelistet:

**Tabelle 4.1: Überblick über die im Rahmen des Projektes ENTPAK an der BUW durchgeführten Versuche**

Kapitel	Versuch	Material	Kläranlage	P-Elimination
4.1.1	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne
	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Burg (Wupperverband)	chem. P-Fäll
	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
	Anaerobe Rücklösung	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
4.1.2	enzymatische Rücklösung	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
4.2.1	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne
	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Burg (Wupperverband)	chem. P-Fäll
	Gefrieren	Überschussschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
	Gefrietrocknungsversuche	belebter Schlamm, eingedickt	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
	Erhitzen	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
4.2.2	Ultraschall	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
4.3	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Überschussschlamm	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Überschussschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
	Chemische Rücklösung (Säure / Lauge)	Faulschlamm	Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll
5	Calciumphosphatfällung	Überschussschlammrücklösung	Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P
6	Kristallisationsreaktor	Überschussschlamm	Kläranlage Bad Berka	ohne



## 4.1 Biologische Rücklösung

### 4.1.1 Anaerobe Rücklösung

Ziel der Versuche zur anaeroben Rücklösung ist, die maximal mögliche anaerobe Phosphatrücklösung von Überschussschlämmen aus Bio-P Anlagen zu ermitteln. Als Vergleich wurde Überschussschlamm aus einer Anlage mit chemischer P-Fällung beprobt. Vorteilhaft gegenüber dem Phostrip-Verfahren ist bei der an der BUW untersuchten Verfahrensweise, dass der Überschussschlamm rückgelöst wird und danach der Schlammbehandlung zugeführt und nicht erneut in das biologische Reinigungsverfahren rezirkuliert. Auf diese Weise kann man Nachteile des Phostrip-Verfahrens (Verschlechterung des Schlammabsetzverhaltens) vermeiden. Der Vorteil, einen von Phosphat „entladenen“ Schlamm ins Bio-P Becken zurückzuführen kann bei dieser Verfahrensweise nicht genutzt werden.

### Material und Methode

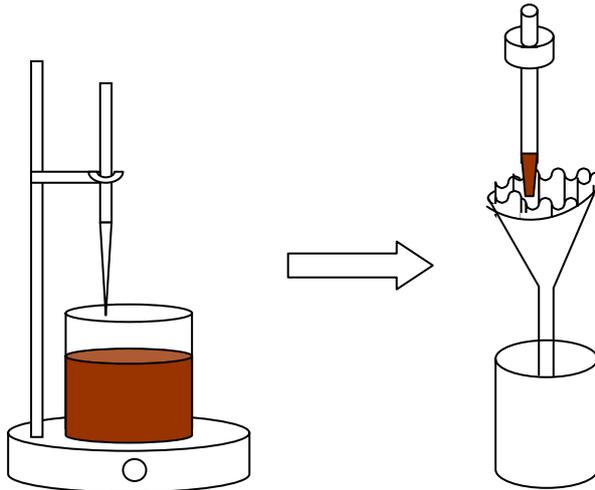
Für die Versuche wurden verschiedene Überschussschlämme verwendet:

**Tabelle 4.2: In den Versuchen zur anaeroben Rücklösung verwendete Schlämme**

Herkunft des Schlamms	P-Elimination	Bezeichnung
Kläranlage Burg (Wupperverband)	chem. P-Fäll	chem P-Eli I
Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll	chem P-Eli II
Kläranlage Bad Berka	ohne	ohne P-Eli
Bio-P Versuchsanlage der BUW	Bio-P	Bio-P

Im ersten Versuch wurde nur der Schlamm aus den drei kommunalen Kläranlagen verwendet, da die Bio-P Versuchsanlage noch nicht eingefahren war.

Die Rücklöseversuche wurden jeweils direkt nach der Probenahme durchgeführt. Der Schlamm wurde in 1-Liter-Bechergläsern kontinuierlich gerührt, um eine gute Durchmischung während des Rücklösevorgangs zu gewährleisten. Es wurde eine Essigsäurekonzentration von 200 mg/l eingestellt, um für die Rücklösung von Phosphat genügend leicht abbaubaren Kohlenstoff bereitzustellen. Der pH-Wert sank dadurch kurzzeitig bis auf einen pH-Wert von pH 6 ab, stieg aber während des Versuchs wieder an. Aus der Probe wurde jede Stunde ca. 50 ml Probe mittels einer Pipette mit großer Öffnung entnommen und abfiltriert. Anschließend wurde aus dem Filtrat die  $PO_4$ -P-Konzentration bestimmt.

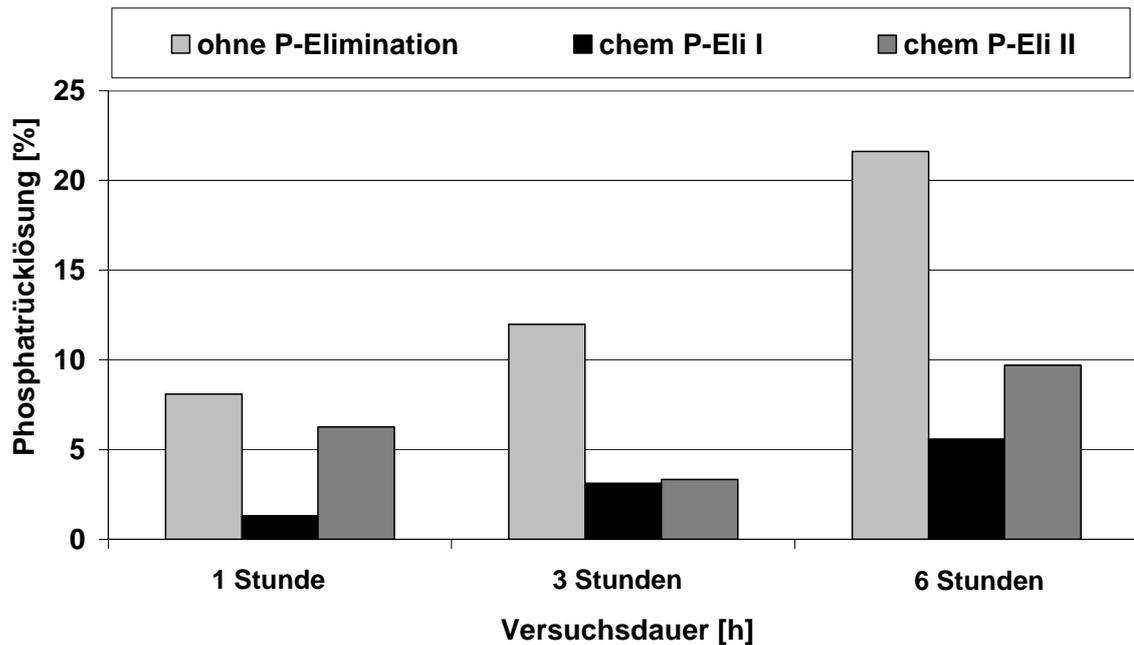


**Abbildung 4.1: Versuchsaufbau Laborversuch zur anaeroben Phosphatrücklösung**

### **Ergebnisse und Diskussion**

Betrachtet man die Versuchsergebnisse, die in Abbildung 4.2 dargestellt sind, so ist deutlich die höhere Phosphatrücklösung des Schlammes der Kläranlage ohne P-Elimination im Vergleich zu denen mit chemischer Phosphatelimination zu erkennen. Während der Schlamm ohne chemische P-Elimination nach 6 Stunden 20 % des Phosphats in Lösung gegeben hat, ist bei dem Schlamm aus der ersten Anlage mit chemischer P-Elimination nur eine minimale Rücklösung von ca. 5 % zu erkennen. Der Schlamm aus der zweiten Anlage mit chemischer P-Elimination liegt mit seinen Rücklösewerten mit ca. 10 % zwischen den beiden vorgenannten Schlämmen.

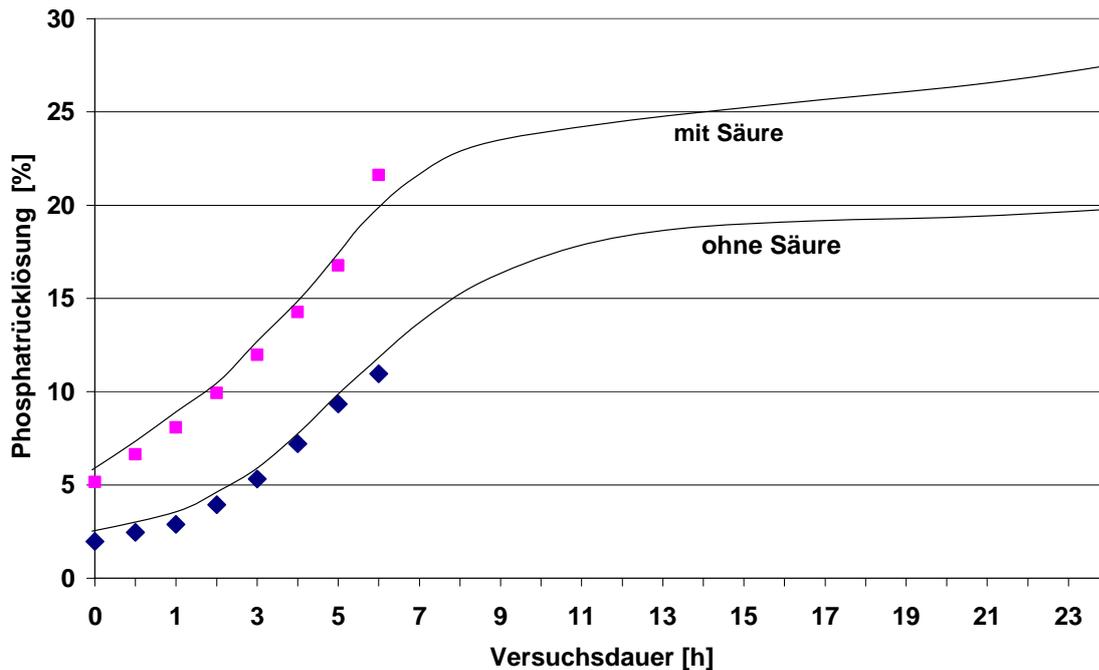
Der Schlamm aus der Kläranlage ohne chemische P-Elimination gibt Phosphat leichter ab, was auf einen Anteil von vermehrter biologischer Phosphatelimination schließen lässt. Der Unterschied zwischen den Kläranlagen mit chemischer Fällung lässt sich durch eine erhöhte Fällmitteldosierung in der Anlage I erklären.



**Abbildung 4.2:** Versuche zur anaeroben Rücklösung mit Überschussschlamm aus kommunalen Kläranlagen

In Abbildung 4.3 sind zwei Versuchsreihen zur anaeroben Rücklösung mit Schlamm aus der Kläranlage ohne chemische Phosphatelimination dargestellt. Der pH-Wert sank im Versuch mit Essigsäuredosierung durch die Säurezugabe leicht ab, lag aber immer über pH 6. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Versuchsreihe, in der ein Essigsäuregehalt von ca. 200 mg/l eingestellt wurde, eine um 10 – 15 % höhere Rücklösung aufweist, als die Versuchsreihe ohne Zudosierung von leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen. Weiterhin lässt sich aus der Abbildung ablesen, dass die Rücklösung in den ersten 6 Stunden stark ansteigt. Nach 24 Stunden ist die Rücklösung um weitere 5 % erhöht, insgesamt ist aber eine Stagnation der Phosphatrücklösung zu erkennen.

Für eine Kläranlage ohne Phosphatelimination weist die Kläranlage mit Rücklösegraden von ca. 20 – 30 % einen recht hohen Anteil an anaerob rückgelöstem Phosphat auf. Die Mikroorganismen lösen also entsprechend dem Bio-P Verfahren einen Teil ihrer Phosphateinlagerungen im anaeroben Milieu zurück.



**Abbildung 4.3: Anaerobe Rücklösung mit und ohne Essigsäuredosierung**

Nachdem die vermehrte biologische Phosphatelimination in der Versuchsanlage der BUW gut funktionierte, konnte der Schlamm für Rücklöseversuche verwendet werden.

In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis der anaeroben Rücklösung bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Die pH-Werte von pH 4 und pH 6 wurden mit Hilfe von Essigsäure eingestellt und zeigen gute Rücklöseergebnisse. Der Gesamtphosphorgehalt des Schlammes lag in dieser Zeit bei 700 mg/l. Die Rücklöseraten ergeben sich zu 47 % für pH 4 und 29 % für pH 6. Bei pH 7 findet in diesem Versuch kaum eine Rücklösung statt. Für die weiteren Versuche im neutralen und alkalischen Bereich wurde Natronlauge dosiert, um den entsprechenden pH-Wert zu halten. Durch die Anhebung des pH-Wertes stellt sich eine Übersättigung mit Calciumphosphat ein und Phosphat fällt aus. Besonders gut zu beobachten ist dies bei pH 9.

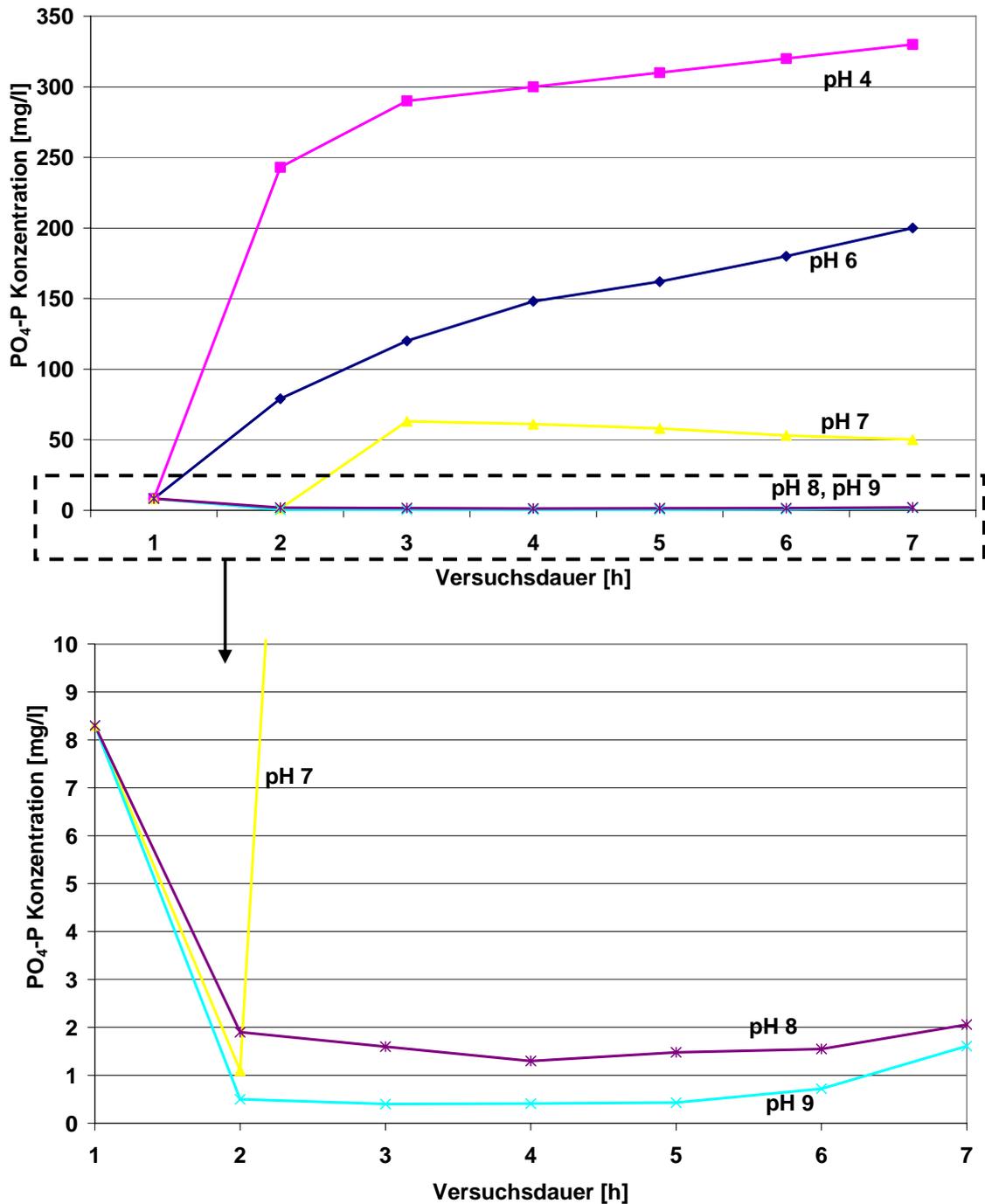


Abbildung 4.4: Anaerobe Rücklösung bei unterschiedlichen pH-Werten mit Schlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW

### Schlussfolgerung

Mit dem Verfahren der anaeroben Rücklösung lässt sich bei Essigsäuredosierung (200 mg/l) maximal ein Drittel des gesamten im Schlamm enthaltenen Phosphats rücklösen. Der pH-Wert liegt in diesem Fall zwischen pH 6 und pH 7. Steigert man die Essigsäuredosierung, so kann die anaerobe Rücklösung erhöht werden. Je weiter man den pH-Wert ab pH 6 absenkt desto größer wird jedoch der Einfluss der chemischen Rücklösung,

da die Zellersetzung ab pH 6 beginnt. Erreicht der pH-Wert pH 4, so steigt die Rücklöse-rate bis auf 47 % an. Trotz stark erhöhtem Einfluss der chemischen Rücklösung bleibt noch mehr als die Hälfte des Phosphats im Schlamm enthalten.

#### 4.1.2 Enzymatische Rücklösung

Enzyme haben eine große Bedeutung für die Phosphatspeicherung in der Zelle. Aus diesem Grund wurden Versuche zur Rücklösung von Phosphat aus dem Klärschlamm mit Hilfe von Enzymen durchgeführt.

Eine Maßnahme zur Erhöhung der Effektivität bei der anaeroben biologischen Rücklösung, stellt die möglichst vollständige Zerstörung der Zelle (Zellaufschluss) dar.

In der Biochemie wird vor allem der mechanische Zellaufschluss als Verfahren verwendet, um an die Zellinhaltsstoffe (Proteine, DNA oder RNA) zu gelangen. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Struktur der Zellwand differieren die Aufschlussgrade der verschiedenen Mikroorganismen. Bei Zellen, die sich wegen ihrer festen Zellwände auch auf diesem Weg nicht leicht aufbrechen lassen, stellen enzymatische Verfahren eine zusätzliche oder alternative Maßnahme dar. Auch hier ist das Ausmaß des Aufschlusses von der Beschaffenheit der Zellwand abhängig [Schlegel, 1992], [Seltmann, 1982].

So kann bei grampositiven Bakterien die Peptidoglycanhülle durch die Zugabe von Lysozym zerstört werden. Durch gleichzeitiges Auflösen der Zellmembran mit Tensiden wie Triton X-100 kann der Aufschlussgrad weiter verbessert werden. Bei gramnegativen Bakterien wird zusätzlich zu Lysozym und Triton X-100 ein Komplexbildner wie EDTA zugegeben, um die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu maskieren und dadurch die Lipopolysaccharide der äußeren Zellmembran zu lösen [Uni-Protokolle, 2005].

Der weitaus größte Anteil des in den Bio-P-Bakterien vorhandenen Phosphats liegt in Form des Speicherstoffes Polyphosphat vor. Um das so gespeicherte Phosphat freizusetzen, wird in den vorliegenden Untersuchungen die Methode der biochemischen bzw. enzymatischen Rücklösung des Phosphat-Phosphors für den Zellaufschluss angewandt.

Um einen möglichst effektiven Weg zur Rücklösung des Phosphates zu finden, der später auch großtechnisch auf Kläranlagen eingesetzt werden kann, wurden verschiedene Varianten des enzymatischen Aufschlusses erprobt.

## Material und Methode

Die Vorkultivierung der Bakterienstämme *Ralstonia eutropha* erfolgte zweistufig. Die Vorkultur 1 erfolgte in Schüttelflaschen mit 50 ml Arbeitsvolumen. Sie wurden mit einer Abschwemmung aus einer Schrägagarkultur<sup>1</sup> in einer Eprauvette beimpft. Die Eprauvette wurde hierzu mit 10 ml einer physiologischen Kochsalzlösung gefüllt, geschüttelt und anschließend die 1. Vorkultur mit 1 ml der Abschwemmung angeimpft. Aus der 1. Vorkulturstufe wurde nach 12-stündiger Kultivierung 40 ml für die Animpfung der zweiten Vorkulturstufe (400 ml Arbeitsvolumen) und mit ihr die zweite Vorkulturstufe angeimpft. Die Schüttelflaschen (schütteln mit 160 U/min) wurden bei einer Temperatur von 28°C für 17 Stunden kultiviert.

Die Fermenterkultivierung wurde in einem gerührten und belüfteten Fermenter Biostat MD M5 mit Datenerfassungssystem Micro MFCSwin (B. Braun, Biotech. International)) mit einem Arbeitsvolumen von 5 l durchgeführt. Bei der *Ralstonia*-Kultur wurde das Medium P 1 (Tabelle 5.1) eingesetzt. Während der Fermentation wurde ein pH-Wert von pH 6,8 mit Hilfe einer automatischen pH-Wert-Regelung konstant gehalten. Die Animpfung erfolgte mit 250 ml (5%) der 2. Vorkulturstufe.

Für die Versuche wurde Überschussschlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW verwendet.

## Versuchsreihe 1: Untersuchungen mit Enzymen und Enzymgemischen

Für jeden der vier Teilversuche wurden eine über das Gewicht definierte Aktivität der Enzymkonzentrate (Tabelle 4.3) bzw. Enzymcocktails eingesetzt. Im Anschluss wurden die Enzyme und eine vorher definierte Menge Überschussschlamm (100 ml) in einem Becherglas mit einem Magnetrührer bei 250 U/min vermischt. In festgelegten Zeitintervallen wurden über eine Versuchsdauer von bis zu 2 Stunden Proben entnommen, filtriert und darin der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und die Orthophosphatkonzentration (PO<sub>4</sub>-P) bestimmt. Für die Phosphatbestimmung wurden Küvettentests (Fa. Merck) eingesetzt.

---

<sup>1</sup> Schrägagar: Agarnährboden in einem mit Watte verschlossenen Reagenzglas, der durch das Abkühlen in Schräglage nach oben hin eine zunehmende geringere Schichthöhe, insgesamt aber eine größere Oberfläche, hat.

**Tabelle 4.3;      Verwendete Enzyme und Mikroorganismen**

<i>Enzyme und Mikroorganismen in den Versuchen</i>	Bezugsquelle
<i>Acinetobacter calcoaceticus DSM 30006</i>	DSMZ
<i>Alkalische Phosphatase aus Kälberdarmschleimhaut (1,5 U/mg)</i>	Fluka (Neu Ulm)
<i>Lysobacter enzymogenes DSM 2043</i>	DSMZ
<i>Lysozym aus Hühnereiweiß (22.000 U/mg)</i>	Fluka (Neu Ulm)
<i>Pronase aus Streptomyces grieseus (6,0U/mg)</i>	Fluka (Neu Ulm)
<i>Proteinase aus Aspergillus oryzae (1,7 U/mg)</i>	Fluka (Neu Ulm)
<i>Ralstonia eutropha HKI C2/36</i>	HKI
<i>Saure Phosphatase aus Weizenkeimen (0,34 U/mg)</i>	Fluka (Neu Ulm)

Im ersten Teilversuch wurde getestet, bei welcher Konzentration der vorher definiert eingewogene Enzymcocktail B, bestehend aus Lysozym,  $\alpha$ - Amylase und Pronase, die größte Wirkung auf die Rücklösung des CSB zeigt. Hierzu wurden drei parallele Ansätze mit je 0,01 g, 0,02 g bzw. 0,04 g pro Enzym sowie ein Standard ohne Enzyme in 100 ml Klärschlamm gelöst und eine Stunde bei Raumtemperatur inkubiert.

Im zweiten Teilversuch wurden die im Enzymcocktail B vorhandenen Einzelsubstanzen separat getestet. Dafür wurden parallel in 3 Ansätze jeweils 0,02 g des entsprechenden Enzyms in ein Becherglas gegeben, mit 100 ml Klärschlamm befüllt und eine Stunde bei Raumtemperatur inkubiert.

Im dritten Teilversuch wurde dem Enzymcocktail B je 0,02 g einer sauren und einer alkalischen Phosphatase sowie einer Proteinase zugegeben. Dieser wird in den folgenden Ausführungen als Enzymcocktail A bezeichnet. Zu diesem Cocktail wurden 100 ml Klärschlamm gegeben. Anschließend wurde das Verhalten der CSB-Rücklösung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Im vierten Teilversuch erfolgten Messungen zum CSB-Rücklöseverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und unter Zusatz von EDTA und Triton X-100 über eine Zeitdauer von einer Stunde. Hierzu wurde der gleiche Enzymcocktail wie im dritten Teilversuch dem Klärschlamm zugesetzt. Parallel wurde ein Ansatz ohne Enzymzugabe inkubiert. EDTA und Triton X-100 wurden mit einer Einwaage von 0,02 g analog zu den Enzymen eingesetzt.

Als Standard wurde eine Probe ohne Enzymzugabe mitgeführt. Für die Untersuchungen wurde das nach einer Stunde gewonnene Filtrat der Proben verwendet.

## Versuchsreihe 2: Untersuchungen mit *Acinetobacter* und *Lysobacter*

In einer zweiten Versuchsreihe wurde versucht, mit Hilfe der von den Bakterienstämmen *Acinetobacter calcoaceticus* und *Lysobacter enzymogenes* während der Kultivierung gebildeten und in den Kulturüberständen freigesetzten extrazellulären Enzyme eine Zerstörung der Bakterienzellen im Klärschlamm und damit die Freisetzung der einzelnen Zellbestandteile zu bewirken. Der Stamm *Acinetobacter calcoaceticus* wurde gewählt, da er häufig im Zusammenhang mit phosphatspeichernden Bakterien im Schlamm von Kläranlagen erwähnt wird [Koppe und Stozek, 1990]. Der Stamm *Lysobacter enzymogenes* ist aufgrund seiner guten lytischen Eigenschaften ausgewählt worden. Der Versuch erfolgte durch Submers-Kultivierung der Bakterienstämme *Acinetobacter calcoaceticus* bzw. *Lysobacter enzymogenes* in Nährmedien mit unterschiedlicher Zusammensetzung im Schüttelkolben.

Anschließend wurden die Mikroorganismen durch Zentrifugieren entfernt, jeweils 10 ml des erhaltenen zellfreien Überstands zu 30 ml Klärschlamm gegeben und unter Rühren mit 185 U/min bei 28°C für 24 Stunden inkubiert. Bei Versuchsbeginn, nach einer und nach 24 Stunden wurden der pH-Wert gemessen und die Phosphatkonzentration bestimmt.

Zusammensetzung von Medium 1, pH = 7,0

Chemikalien	Einwaage
Pepton	5,0 g
Fleischextrakt	3,0 g
Agar	15 g
Aqua. dest	1.000 ml

Zusammensetzung von Medium 67, pH = 7,2

Chemikalien	Einwaage
Casiton	3,0 g
CaCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O	1,36 g
Hefeextrakt	1,0 g
Agar	15 g
Aqua. Dest.	1.000 ml

Zusammensetzung von Medium P 1 und P 1 lim

Substanz	Stammlösung	P 1	P 1 lim
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1 M mit KCl	2,556 g/l	0,639 g/l
Spurensalzlösung ↓	sterile Stammlösung	2,5 ml	2,5 ml
CaCl <sub>2</sub> ↓	Sterillösung / 5,47 mg/ml	0,2275 g/l	0,2275 g/l
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sterillösung / 10 %	0,264 g/l	0,264 g/l
Hefeextrakt	Sterillösung/ 0,25 g/ml	0,025 g/l	0,01 g/l
Glukose ↓	Sterillösung / 50 %	0,4 g/l	0,8 g/l

pH = 7,2; Sterilisation im Autoklaven bei 121°C für 35 min; ↓ nach Autoklavierung dazugeben

P1 lim = Phosphatlimitation auf 25 % des Ausgangswerts P im Medium P1

## Zusammensetzung von Medium P2

Substanz		4 l-Fermenter	Bemerkung
Leitungswasser	1 l	4 l	
Ammonsulfat	1,0 g/l	4,0 g/l	separat in 0,1 l; Zugabe vor Beimpfung
Glukose	30 g/l	120 g/l	im Ansatz; Einwaage: 38 g/l
Nährsalzlösung	10 ml	40 ml	Sterillösung; Zugabe vor Beimpfung
Entschäumer PPG	0,15 ml	0,6 ml	

Leitungswasser, Entschäumer und Glukose bei 121°C 30 min autoklavieren; anschließend Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Nährsalzlösung; vor Beimpfen pH-Wert mit NaOH auf 6,8 einstellen.

**Abbildung 4.5: Zusammensetzung der Medien in Versuch 2 [DSMZ, 2005]**

### Versuchsreihe 3: Untersuchungen mit *Ralstonia eutropha*

Es wurde ein Stamm der Art *Ralstonia eutropha* eingesetzt, mit dem im Naturstoff-Technikum des HKI Jena der Biokunststoff Poly-3-hydroxybuttersäure (PHB) unter Verwendung von Glucose als C-Quelle hergestellt wird. Die PHB-Akkumulation in den Zellen von *Ralstonia eutropha* beginnt mit dem Erreichen einer Phosphatlimitation. Mit dem Eintritt der Phosphatlimitation setzt auch die Bildung von extrazellulären Phosphatasen (Phosphoesterasen) und anderer Hydrolasen ein [Berlet, 2003], mit deren Hilfe bisher nicht genutzte neue Phosphatquellen erschlossen werden. Durch Einwirken dieser spezifischen, durch Phosphatmangel induzierten extrazellulären Enzyme (u.a. Phosphatasen) auf den Klärschlamm sollte eine Verbesserung der Phosphat-Rücklösung möglich sein. Hierzu wird der gewonnene zellfreie Kulturüberstand verwendet.

Im ersten Teilversuch wurden 15 ml Klärschlammprobe (Phosphat-Überschuss) mit 5 ml *Ralstonia*-Kultur-Überstand (Phosphat-Limitation) zusammengeführt und die Auswirkungen auf die Phosphat-Rücklösung beobachtet. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde, der pH-Wert der Mischprobe lag bei 7,2. Im zweiten Teilversuch wurden 15 ml der homogenen Klärschlammprobe mit 5 ml zentrifugierter *Ralstonia*-Kultur vermischt. Die Versuchsdauer betrug eine Stunde und es wurde mit variierenden Temperaturen und pH-Werten gearbeitet (siehe Ergebnisse).

Der Erfolg der Phosphatrücklösung wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Rücklösung [\%]} = \frac{P_{ges} \text{ im Filtrat der behandelten Probe}}{P_{ges} \text{ im Homogenisat der Ausgangsprobe}} * 100$$

## Ergebnisse und Diskussion

### Versuchsreihe 1

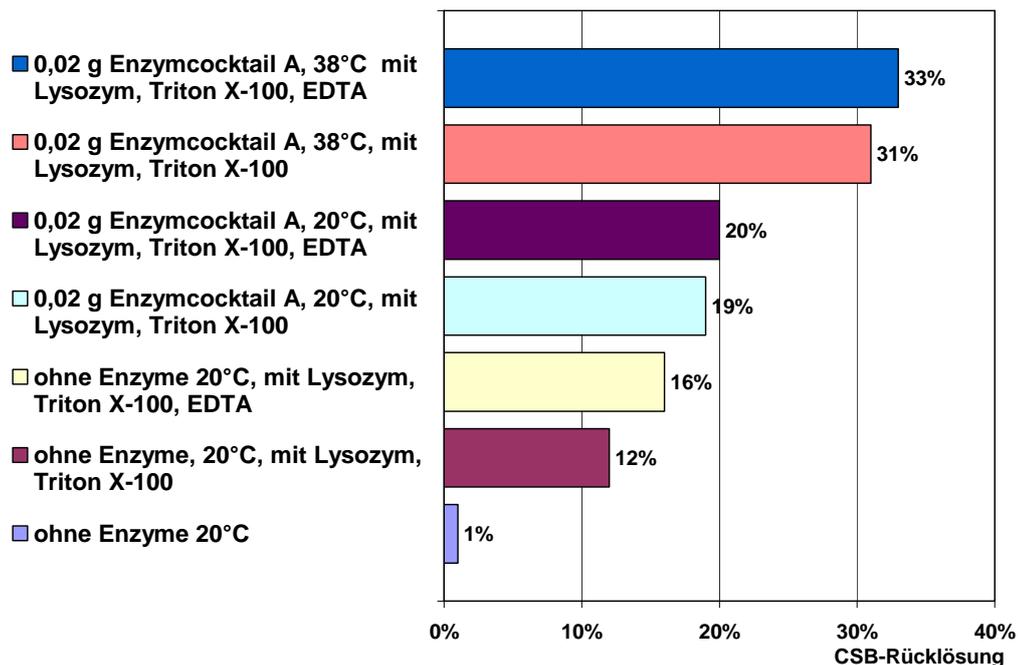
In der ersten Versuchsreihe wurde festgestellt, dass das Ausmaß der Rücklösung, gemessen als CSB und Phosphat, beim Einsatz von Enzymen hauptsächlich temperaturab-

hängig ist. Bei 38°C ist die Rücklösung von CSB und Phosphat bei Einsatz von Enzymcocktail A etwa doppelt so hoch wie bei 20°C.

**Tabelle 4.4:      Temperaturauswirkung bei der enzymatischen Rücklösung (Enzymcocktail A)**

	20°C	38°C
CSB	8%	16%
P	12%	20%

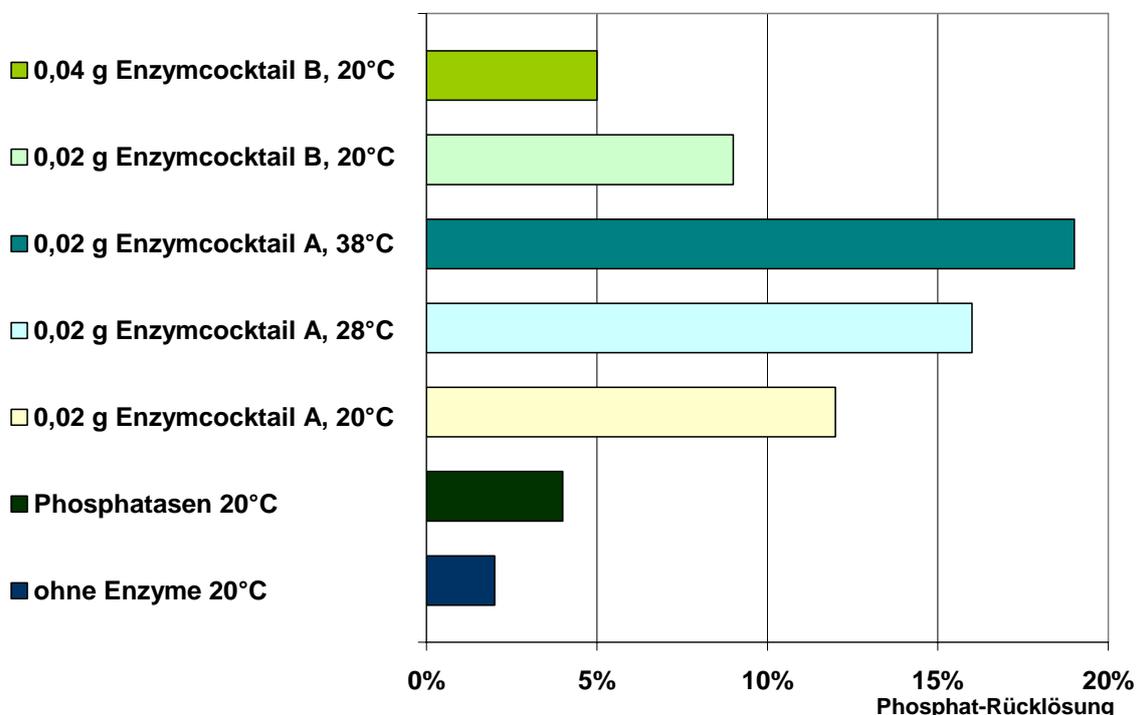
Auch beim Einsatz von EDTA und Triton X-100 hat die Temperatur einen großen Einfluss auf die Rücklösung von CSB (Abbildung 4.6). Werden Lysozym, Triton X-100 und EDTA (nicht-mechanischer Zellaufschluss gramnegativer Bakterienzellen) gleichzeitig zusammengegeben, wird etwas mehr CSB freigesetzt als beim alleinigen Einsatz von Lysozym und Triton X-100 (nicht-mechanischer Zellaufschluss grampositiver Bakterienzellen). Bei Zugabe des Tensides bzw. des Komplexbildners und einer Temperatur von 38 °C liegt die CSB-Rücklösung mit 31 bzw. 33 % etwa doppelt so hoch wie ohne Chemikalienzusatz.



**Abbildung 4.6:      Abhängigkeit der CSB-Rücklösung von der Temperatur und EDTA bzw. Titron X-100**

Für einen Teil der Proben wurde die Phosphat-Rücklösung gemessen (Abbildung 5.6). Auch bei der Phosphatrücklösung ist der starke Einfluss der Temperatur zu erkennen. Für die Rücklösung mit Enzymcocktail A ist analog zur CSB-Freisetzung eine zunehmende Rücklösung mit steigender Temperatur zu beobachten. Bei 38 °C findet mit 19 % eine etwa doppelt so hohe Phosphat-Freisetzung wie bei 20 °C statt.

Im Versuch mit Enzymcocktail B wird ein nur schwer zu interpretierender Einfluss der Enzymdosierung deutlich. Entgegen der Erwartung ist bei einer Einwaage von nur 0,02 g Enzym je 100 ml Klärschlamm die Phosphatrücklösung mit 9 % etwa doppelt so hoch wie bei einer Einwaage von 0,04 g Enzym je 100 ml Klärschlamm. Um höhere Rücklöseraten zu erzielen, müssen danach die eingesetzten Enzyme in optimaler Konzentration bzw. Aktivität zugegeben werden. Für einfache Enzymreaktionen bestehend aus einem Enzym und einem Substrat gilt: Je größer die Enzymeinwaage, desto höher die Rücklöserate. In einem Cocktail mit höheren Enzymmengen könnte sich die Reihenfolge der Spaltungsschritte verschieben oder es könnten Rückreaktionen (Bildung von stabileren Phosphatesternen) eine Rolle spielen. Weiterhin handelt es sich nicht ausschließlich um Reaktionen in gelöster Phase, sondern teilweise um Enzymreaktionen an festen Grenzflächen, bei denen einfache kinetische Modelle nicht ausreichen. Denkbar ist auch, dass der erhöhte Proteaseanteil einen partiellen Abbau anderer Enzyme bewirkt. Bei Anwesenheit von zu wenig Enzymsubstrat sinkt der Bedeckungsgrad des Enzyms mit dem Substrat und entsprechend der Michaelis-Menten-Gleichung sinkt dann auch die Umsatzgeschwindigkeit [Chmiel, 1991]. Der Grund für die geringere Rücklöserate bei höherer Enzymdosierung in der dargestellten Versuchsreihe kann an Hand der vorhandenen Daten nicht endgültig geklärt werden.



**Abbildung 4.7:** Abhängigkeit der Phosphat-Rücklösung ausgewählter Proben von der Temperatur nach einer Stunde Reaktionszeit

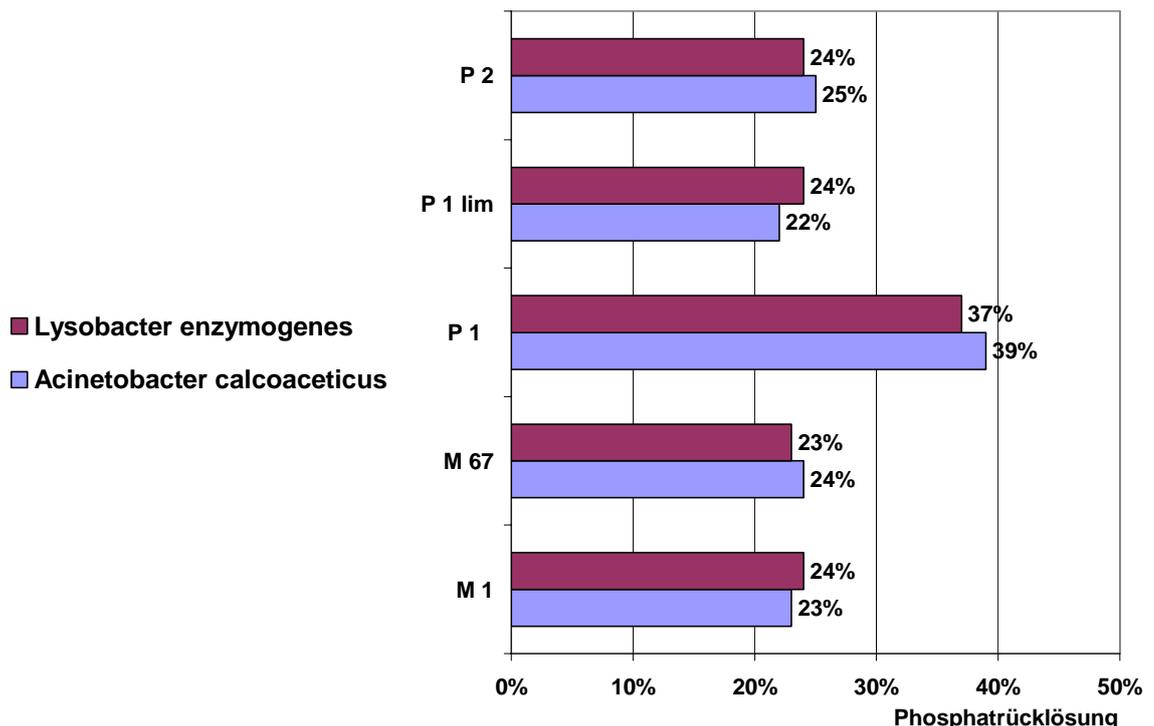
Ein Vergleich der Wirkung einzelner Enzyme mit der Wirkung von Enzymcocktails zeigte einen deutlichen Unterschied. Wie in Abbildung 4.7 am Beispiel der Phosphatase zu se-

hen ist, zeigten auch Versuche mit den einzelnen Enzymen Amylase, der *Streptomyces*-Protease, Pronase und Lysozym aus dem Hühnerrei Rücklöseraten von weniger als 5 % bei 20 °C, während die Rücklöserate des Enzymcocktail B knapp 10 % betrug. Hier zeigt sich, dass beim Einsatz von Enzymcocktails die verschiedenen spezifischen Wirkungen der einzelnen Enzyme in einer konzertierten Wirkung zusammen zu einer Auflösung verschiedener Stellen des Mureingerüsts der Zellwand führen können. In diesem Fall können die Zellinhaltsstoffe in Lösung gelangen [Schlegel, 1992].

### Versuchsreihe 2

Die Werte in Abbildung 4.8 zeigen, dass die im Medium P 1 (siehe Abbildung 4.5) angezüchteten Kulturen die besten Resultate dieser Versuchsreihe erzielten. So konnte mit dem Bakterienstamm *Acinetobacter calcoaceticus* eine Phosphat-Rücklösung von 39 % sowie mit *Lysobacterenzymogenes* eine Phosphat-Rücklösung von 37 % erreicht werden.

Bei Anzucht der Bakterienstämme in den Medien *Lysobacter enzymogenes*, *Acinetobacter calcoaceticus* konnten im Klärschlamm Phosphat-Rücklösungen zwischen 22 und 25 % erreicht werden.



**Abbildung 4.8:** Ergebnisse der Phosphat-Rücklösung von *Lysobacter enzymogenes* und *Acinetobacter calcoaceticus* in verschiedenen Nährmedien nach 24 h

Während der Kultivierung wurde ein limitiertes Wachstum der Bakterienstämme festgestellt. Durch eine Verbesserung der Nährstoffzusammensetzung der Nährlösungen könnte ein besseres Wachstum der Bakterienstämme während der Kultivierung und damit auch

eine stärkere Freisetzung von extrazellulären Enzymen gelingen. Durch eine solche Optimierung kann eine Verbesserung der Phosphatrücklösung erreicht werden.

### Versuchsreihe 3

Im Versuch mit dem von *Ralstonia eutropha* gebildeten Enzymcocktail konnten Phosphat-Rücklöseraten von > 30 % erzielt werden (Abbildung 4.9). Wie in den vorigen Versuchen erhöhte sich mit der Temperatur gleichzeitig die Phosphat-Rücklösung. Der pH-Wert wurde ebenfalls in die Betrachtung einbezogen. Bei einer Temperatur von 28 °C konnten die besten Resultate bei pH 8,0 mit 39 % P-Rücklösung erzielt werden. Bei Erhöhung der Temperatur auf 38 °C wurden bei pH 7,2 P-Rücklösungen von 40 % und bei pH 8,0 sowie pH 5,6 mit 42 % erreicht. Zwischen den Ergebnissen für die einzelnen pH-Wert Bereiche sind nur geringfügige Schwankungen zu erkennen. Dieser Versuch zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität wesentlich höher ist, als der Einfluss des pH-Wertes. Für die enzymatische Phosphat-Rücklösung muss der pH-Wert (pH 6 bis 8) des Schlammes nicht verändert werden.

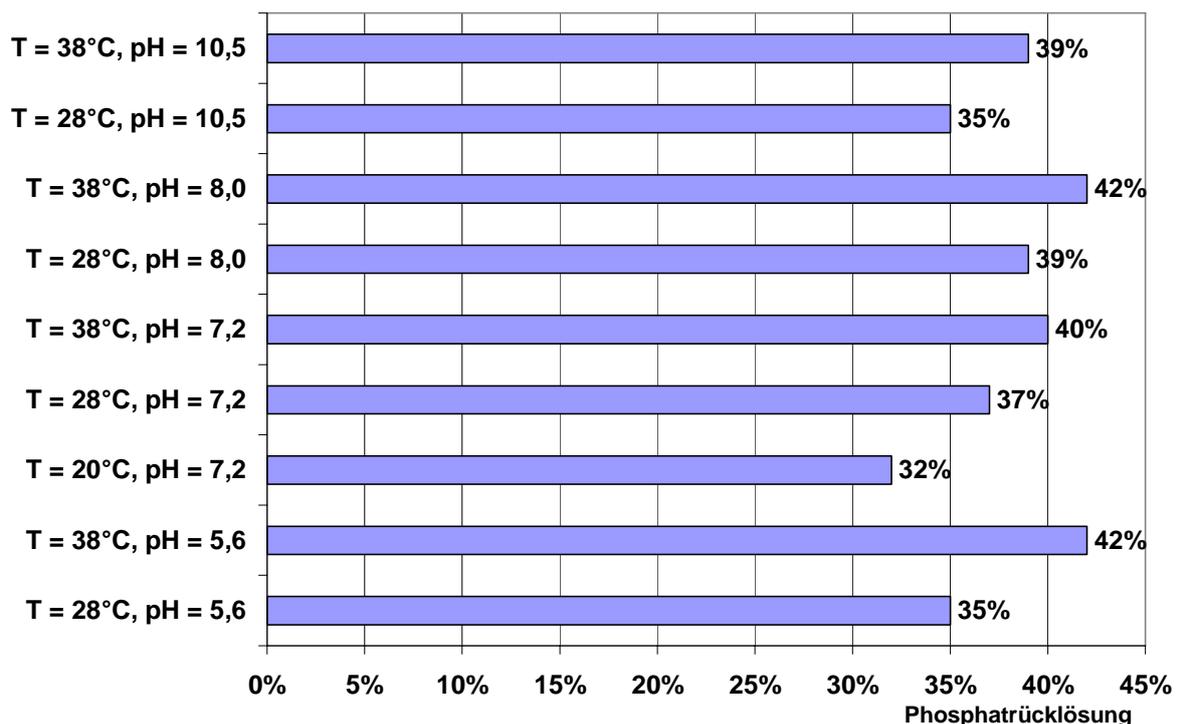


Abbildung 4.9: Phosphat-Rücklösung des von *Ralstonia eutropha* gebildeten Enzymcocktails in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert

### Schlussfolgerungen

Bei der biologischen anaeroben Phosphatrücklösung können bis zu 30 % des Gesamtphosphats im Klärschlamm während der aeroben Phase wieder in Lösung gebracht werden [Kunst, 1991]. In den vorgestellten Untersuchungen lag der Wert teilweise bis zu 10 % darüber. Dies deutet darauf hin, dass eine Freisetzung der Schlamminhaltsstoffe

durch die extrazellulären Enzyme stattgefunden hat. Die Zellen wurden zerstört und das Orthophosphat freigesetzt.

Bei der Phosphatrücklösung aus Klärschlamm mit Hilfe von Enzymen spielt die Temperatur eine bedeutende Rolle. Bei höheren Temperaturen, z.B. von 38 °C, zeigt dieses Rücklöseverfahren deutlich bessere Rücklöseraten. Weiterhin zeigte sich in den Versuchen, dass Enzyme immer als Cocktail eingesetzt werden sollten, da nur das Zusammenwirken der unterschiedlichen spezifischen Einwirkungen eine Zerstörung der Zellhülle und somit die Freisetzung der Zellinhaltsstoffe (Phosphat, CSB) bewirken kann. Der Einsatz von Tensiden oder Komplexbildnern unterstützt die Zellzerstörung. Aufgrund der schädlichen Umweltwirkung von Trinton-X 100 und EDTA sollte jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass Phosphat-Rücklösungen von maximal 42 % erzielt werden können, ohne dass Optimierungen hätten vorgenommen werden müssen. Die besten Ergebnisse wurden mit den Enzymen aus der phosphat-limitierten *Ralstonia eutropha*- Kultur erzielt.

Diese Untersuchungsergebnisse lassen noch keine Verallgemeinerung zu, da in allen durchgeführten Experimenten keine ausreichend große Anzahl an Parallelbestimmungen gemacht wurde.

## 4.2 Physikalische Beanspruchung des Schlammes

### 4.2.1 Temperaturbeeinflussung

#### Gefrierversuche

##### Anlass der Versuche

Hintergrund der Gefrierversuche ist, dass die Mikroorganismen durch das beim Gefrieren auskristallisierende Wasser platzen und die Zellinhaltsstoffe in Lösung gehen. Mit den Gefrierversuchen sollte dieser Effekt gemessen und die Menge des freigesetzten Phosphors bestimmt werden.

Es wurde einerseits eine Lufttrocknung und andererseits eine Gefrietrocknung untersucht.

##### Material und Methode

Um den Rücklöseeffekt durch Gefrieren zu ermitteln, wurden jeweils 1 l der drei Schlämme mindestens für 24 h in einer Gefriertruhe bei –20 °C eingefroren und dann über 12 h

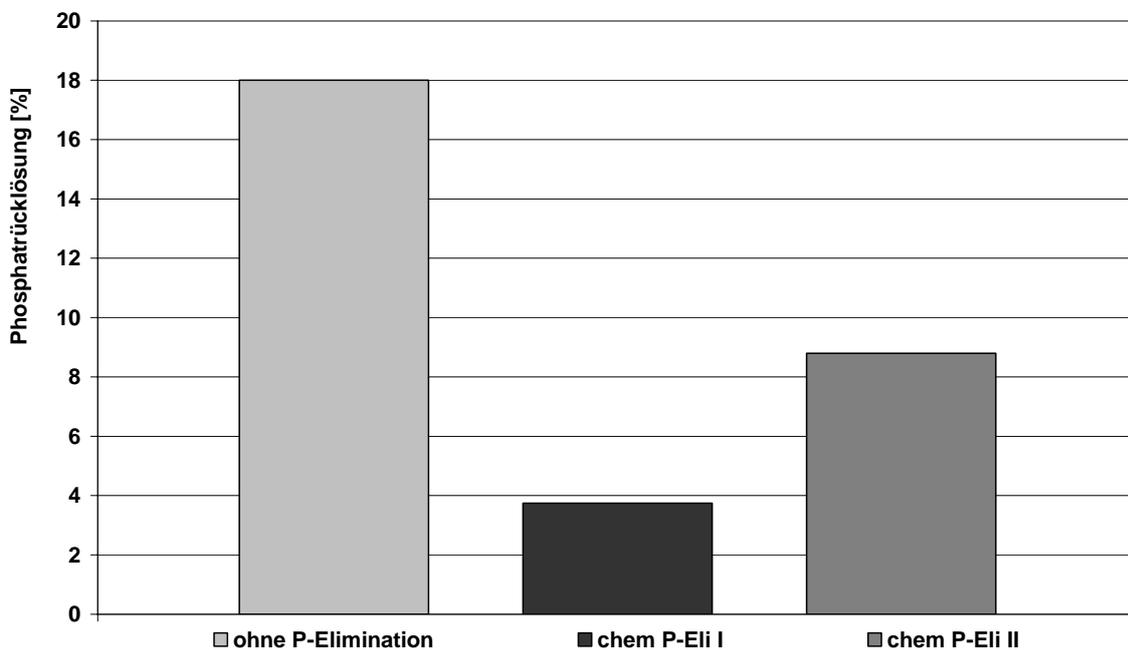
bei Raumtemperatur aufgetaut. Nach dem Auftauen wurde der Phosphatgehalt im Filtrat bestimmt.

**Tabelle 4.5: Im Gefrierversuch verwendete Schlämme**

Herkunft des Schlamms	P-Elimination	Bezeichnung
Kläranlage Burg (Wupperverband)	chem. P-Fäll	chem P-Eli I
Kläranlage Weimar	chem. P-Fäll	chem P-Eli II
Kläranlage Bad Berka	ohne	ohne P-Eli

## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.10 sind die Ergebnisse der Versuche zur Phosphatrücklösung durch Gefrieren und Auftauen aufgeführt. Auffällig ist, dass der Schlamm aus einer Kläranlage ohne P-Elimination den höchsten Rücklösegrad aufweist. Vergleicht man die Rücklösegrade mit denen der anaeroben Rücklösung, so sind dort ähnliche Rücklöseverhältnisse zu erkennen. Es ist also bei diesem Versuch wahrscheinlich, dass nicht nur das Gefrieren zu einer Freisetzung von Phosphat führt, sondern dass in der 12-stündigen Auftauzeit gleichzeitig eine Rücklösung von Phosphat durch anaerobe Verhältnisse in der Probe stattfindet.



**Abbildung 4.10: Phosphatrücklösung durch Gefrieren und Auftauen bei 20°C**

## Schlussfolgerungen

Der Versuch ergab, dass durch Gefrieren und Auftauen eine Phosphorrücklösung von maximal 20 % zu erreichen ist, wobei die Rücklöseursache Gefrieren neben dem anaero-

ben Rücklösevorgang eine untergeordnete Rolle zu spielen scheint. Das Gefrieren wird daher nicht als geeignetes Verfahren zur Phosphorrücklösung angesehen und nicht weiter untersucht.

In weiteren Versuchen wurde die Phosphorrücklösung aus gefrorenen und anschließend getrockneten Schlämmen untersucht. Dabei wurden die Verfahren der Warmluft- und der Gefriertrocknung verglichen.

## Gefriertrocknung

### Material und Methode

Belebter Schlamm aus der kommunalen Kläranlage mit chemischer P-Elimination (KA Weimar) wurde im Labor zunächst auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 8,5 g/l eingedickt. Anschließend wurde die Probe entsprechend der Abbildung 4.11 behandelt.

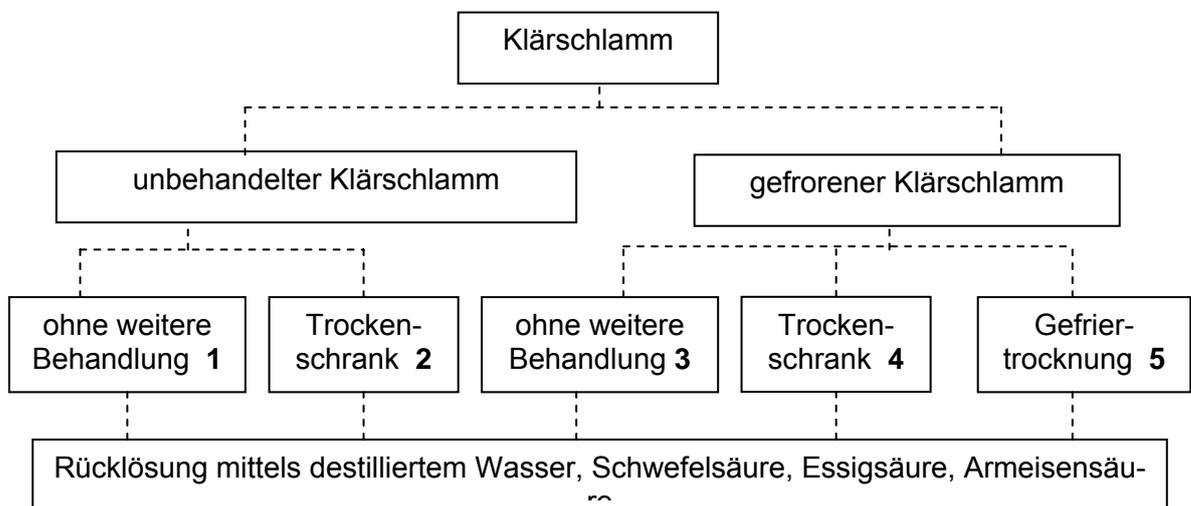


Abbildung 4.11: Überblick über die durchgeführten Versuche zur P-Rücklösung nach Trocknung

## Gefriertrocknung

Jeweils 25 ml einer homogenisierten Proben wurden in dünnen Schichten (2 cm) in Aluminiumschalen gegeben, über 48 Stunden im Tiefkühlschrank eingefroren und anschließend in die vorgekühlte Gefriertrocknungsanlage überführt. Die Proben verblieben etwa 48 Stunden in der Anlage, um einen vollständigen Wasserentzug zu gewährleisten. Das Ende des Trocknungsprozesses wurde durch die völlige Sublimation des Eises bestimmt. Dabei stellte sich ein Druck von  $5,5 \cdot 10^{-2}$  mbar ein. Die Temperatur des getrockneten Schlammes nahm die Umgebungstemperatur von 21 °C an.

Die Trockenkammer konnte mit Luft geflutet werden, da eine chemische Änderung der Trockenprodukte nicht erwartet wurde. Die Proben wurden sofort nach der Entnahme aus

der Trockenkammer in den Exsikkator überführt, um eine Feuchtigkeitsaufnahme des getrockneten Schlamms so gering wie möglich zu halten.

### **Warmlufttrocknung**

Parallel zu der Trocknung in der Gefriertrocknungsanlage wurden mehrere Proben des belebten Schlamms (jeweils 25 ml) im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Die Proben wurden ebenfalls über einen Zeitraum von 48 Stunden getrocknet und anschließend gemeinsam mit den Proben aus der Gefriertrocknung, auf die Phosphatrücklösung durch verschiedene Lösungsmittel untersucht.

### **Material und Methode**

Die Analyse der Proben aus der Gefriertrocknung und der Warmlufttrocknung unterscheiden sich in der Durchführung nicht. Folgender Analysevorgang wurde durchgeführt:

Nach dem Wiegen der Proben wurden sie mit jeweils 20 ml der folgenden Lösungen versetzt:

- Probe 1: Essigsäure- 5 %ig
- Probe 2: Schwefelsäure- 5 %ig
- Probe 3: Ameisensäure- 10 %ig
- Probe 4: destilliertes Wasser

Um einen vollständigen Rücklösevorgang sicherzustellen, war es notwendig, die Proben eine Stunde zu rühren. Im Anschluss konnte mit der Phosphatanalyse begonnen werden.

### **Ergebnisse und Diskussion**

In Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass die Phosphatrücklösung direkt mit dem eingestellten pH-Wert korreliert. Je niedriger der pH, desto größer ist die rückgelöste Phosphatmenge. Die stärkste Säure der vier Lösungsmittel ist die Schwefelsäure, mit der ein pH-Wert von ca. 0,5 erreicht und entsprechend die höchste Rücklösung erzielt wird. Der Rücklöseerfolg mit Ameisensäure ist nahezu gleich, obwohl der pH-Wert hier nur auf etwas unter 2 eingestellt wurde. Bei einem pH-Wert von 2 werden nahezu alle im Schlamm vorkommenden Phosphatverbindungen gelöst. Eine weitere pH-Wert Verringerung hat dann keine zusätzliche Lösung von Phosphat mehr zur Folge.

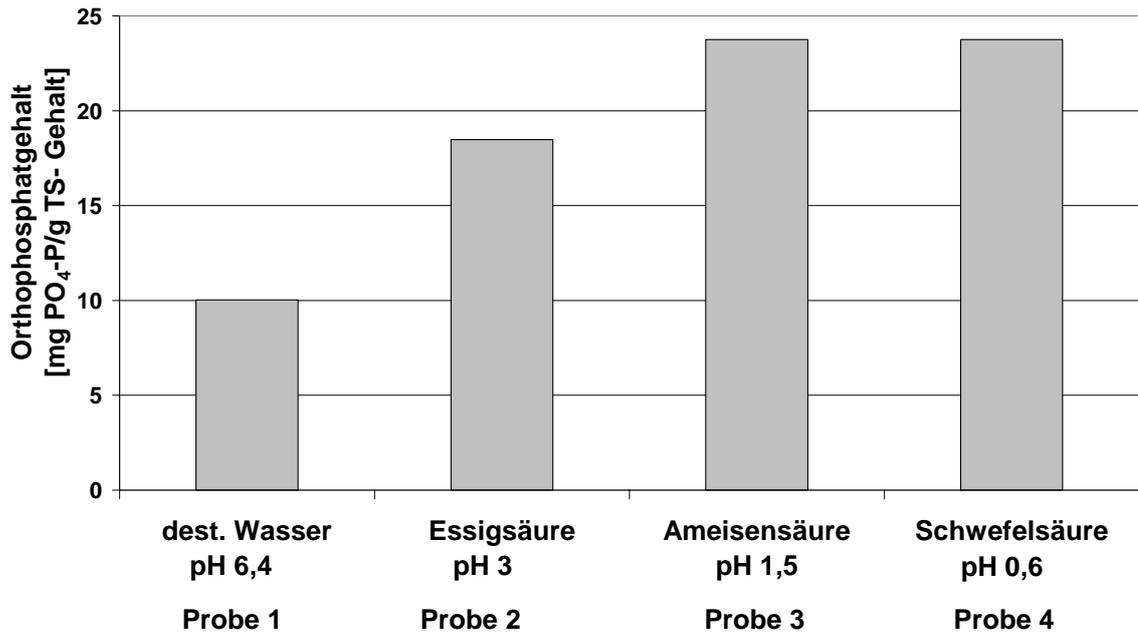


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Rücklösung vom pH-Wert und den eingesetzten Lösungen

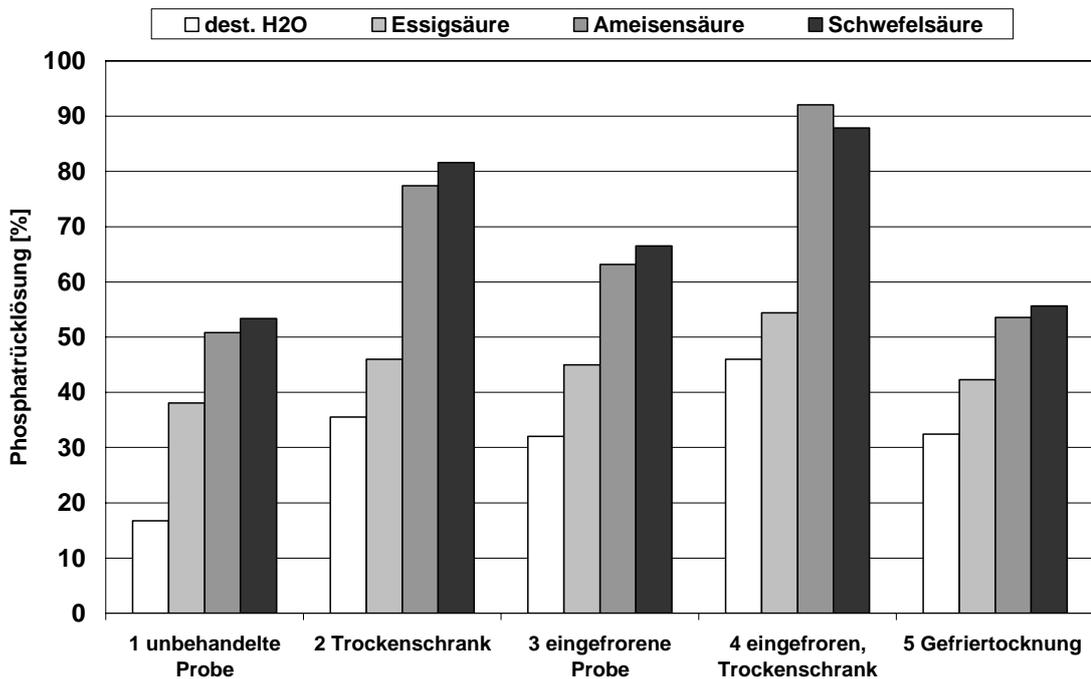


Abbildung 4.13: Versuchsergebnisse bei verschiedenen Behandlungsmethoden und Lösungsmitteln

Betrachtet man die in Abbildungen 4.13 dargestellten Versuchsergebnisse, so kann man zunächst einmal festhalten, dass mit einer Trocknung von Schlamm im Trockenschrank und einer anschließenden Rücklösung bei unter pH 2 eine Rücklösung von ca. 80 % des im Schlamm enthaltenen Phosphats möglich ist. In den eingefrorenen Proben, die bei

pH 2 rückgelöst wurden, konnte eine 60 %ige Phosphatrücklösung gemessen werden, wohingegen in den unbehandelten, mit Säure rückgelösten Proben nur bis zu 50 % des im Schlamm enthaltenen Phosphats in Lösung ging. Eine Temperatureinwirkung (Trocknung bei 105°C) während der Trocknung hat also eine Steigerung der Phosphatrücklösung bei der Rücklösung mit Säuren zur Folge. Wärme scheint dabei etwas besser geeignet zu sein als Gefrieren. In Abbildung 4.13 ist zu erkennen, dass die Gefriertrocknung gegenüber der gefrorenen und wieder aufgetauten Probe keine Steigerung der Phosphatrücklösung ergibt. Die reine Trocknung scheint also keine Auswirkung zu haben, sondern der entscheidende Faktor ist die Veränderung der Zelle durch Temperatureinwirkung.

### Schlussfolgerungen

Aus dem beschriebenen Versuch lässt sich die Erkenntnis ziehen, dass die Rücklösung mit Säure abhängig vom pH-Wert ist. Bei pH 2 ist die maximale Rücklösung von Phosphat erreicht. Eine weitere Absenkung des pH-Wertes bringt keine weitere Steigerung der Rücklösung. Der Einfluss von Temperatur verstärkt die Rücklösung mit Säuren, wobei durch Gefrieren ca. 10 % und durch Hitze ca. 20 % mehr Phosphat in Lösung geht als bei der reinen Rücklösung mit Säuren. Aus dem Versuch zur Klärschlamm-trocknung und Rücklösung ergab sich als optimale Lösung die Warmlufttrocknung in Kombination mit einer Rücklösung mit Säuren bei pH 2. Dieser Versuch brachte Rücklöseergebnisse von über 80 %  $\text{PO}_4\text{-P}$  von  $\text{P}_{\text{ges}}$ .

Stellt sich die Frage über die Eignung dieses Verfahrens für die Großtechnik, so kann man durch die Änderung der Bestimmungen zur Abfallablagerung ( $\text{GV} < 5\%$ ) einen Trend zur Klärschlammverbrennung beobachten. Gerade bei Monoverbrennungsanlagen geht einer Verbrennung häufig noch eine Trocknung des Schlammes voraus. An dieser Stelle wäre eine Rückgewinnung von Phosphat aus dem getrockneten Schlamm durch Rücklösung mit Säuren theoretisch denkbar. Praktisch würde der getrocknete Schlamm für die Rücklösung wieder genässt und nach der Rücklösung erneut getrocknet, so dass das Verfahren sicherlich nicht wirtschaftlich ist. Zudem ist eine Rücklösung mit Säure bei einem pH-Wert von 2 auf einer Kläranlage sehr schwer vorstellbar, da ein großer sicherheitstechnischer Aufwand betrieben werden muss und gut geschultes Personal für diese Anlage eingesetzt werden muss. Weiterhin stellt sich bei der sauren Rücklösung die Frage der Abtrennung von Schwermetallen, Eisen und Aluminium vor einer pH-Wert Anhebung zur Phosphatfällung. Die Rückgewinnung von Phosphat aus getrocknetem Schlamm wurde daher auf diese Weise nicht weiter verfolgt.

## Erhitzen

Um die Auswirkung der Temperaturerhöhung zu ermitteln, wurden Überschussschlamm der Bio-P Versuchsanlage der BUW bei unterschiedlichen Temperaturen für kurze Zeit erhitzt. Zum einen wurden Versuche zur Ermittlung der reinen Temperatureinwirkung durchgeführt, zum anderen wurde die Temperaturerhöhung nach Zugabe von Lauge und Säure untersucht, um einen Vergleichswert für die Kombination von Erhitzen und chemischer Rücklösung zu erhalten.

## Material und Methode

Überschussschlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW wurde in ein Becherglas gegeben (ca. 400 ml) und bei 90°C über verschiedene Zeiträume (15 min, 2 h, 5 h) erhitzt. Anschließend wurde die Probe filtriert und im ersten Versuch die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration im Filtrat bestimmt. In einem weiteren Versuch wurden die Konzentrationen der Calcium- und Magnesiumionen im Filtrat vor und nach dem Erhitzen bestimmt. Um eine Verdunstung zu verhindern, wurde die Probe während des Versuchs abgedeckt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Erhitzung der Überschussschlammproben aus der Bio-P Versuchsanlage ergab nur sehr geringe Aufschlussgrade von < 10 % P<sub>ges</sub>. Der Orthophosphatanteil steigt in den ersten 15 Minuten leicht an. Phosphat wird durch die Wärmeeinwirkung in Lösung gebracht. Der Phosphatanteil bleibt dann auch bei längerem Erhitzen konstant (2,3 % bis 2,5 %). Durch längeres Erhitzen steigt jedoch der Anteil an P<sub>ges</sub> an. Durch den Wärmeeinfluss löst sich organisches Phosphat aus dem Schlamm.

Betrachtet man die Abbildung 4.15, in der die vor und nach der Behandlung gemessenen Ionenkonzentrationen dargestellt sind, so erkennt man, dass die Calciumkonzentration durch das Erhitzen verringert wird. Es ist wahrscheinlich, dass hier eine spontane Calciumphosphatfällung mit dem Phosphat, das durch das Erhitzen in Lösung gebracht wird, stattfindet. Eine Ausfällung von Calciumphosphat ist wahrscheinlich, da sich die Kristallisation bei steigender Temperatur verbessert [Jang und Kang, 2002]. Die Magnesiumkonzentration ändert sich während des Versuchs nicht signifikant.

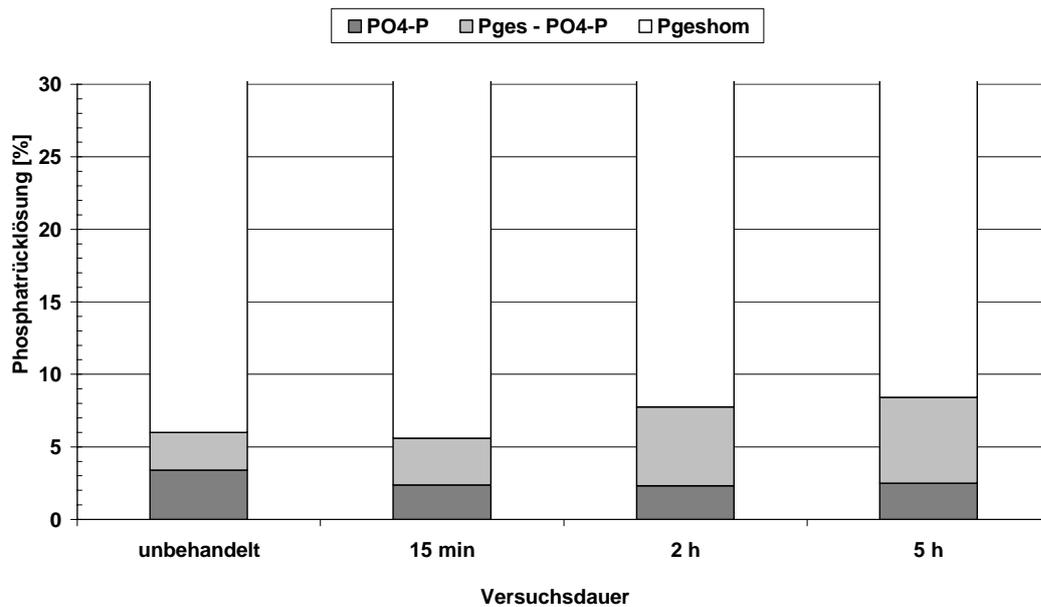


Abbildung 4.14: Phosphatrücklösung aus Bio-P Schlamm durch Erhitzen bei 90°C

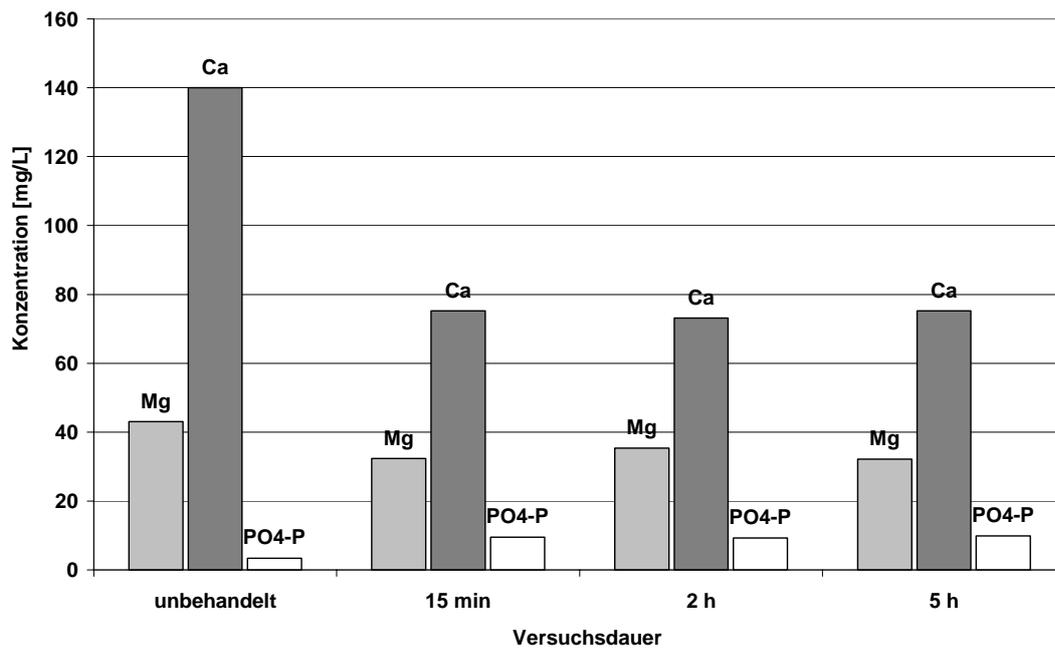


Abbildung 4.15: Magnesium-, Calcium- und Orthophosphatkonzentrationen vor und nach dem Erhitzen

### Schlussfolgerungen

Alleiniges Erhitzen ist keine geeignete Verfahrensvariante zur Phosphorrücklösung. In Kombination mit anderen Rücklöseverfahren (Rücklösung mit Säuren, Hochdruckverfahren) trägt das Erhitzen jedoch zu einer Steigerung der Rücklöserate bei. Es müssen jedoch die zusätzlichen Energiekosten berücksichtigt werden. Je nach örtlichen Gegeben-

heiten sollte festgestellt werden, ob die zusätzlich in Lösung gebrachte Phosphatmenge den Energieeinsatz für das Erhitzen rechtfertigt.

## 4.2.2 Ultraschall

### Anlass der Versuche

Desintegrationsverfahren wurden seit Mitte der 1990er Jahre mit dem Ziel der Verminderung des Überschussschlammanfalls auf Kläranlagen und der Steigerung der Faulgasausbeute untersucht und in den letzten Jahren vermehrt großtechnisch umgesetzt. Bei den wissenschaftlichen Untersuchungen der Klärschlammdesintegration stand immer die Maximierung der CSB-Rücklösung im Vordergrund. Es gibt nur wenige Untersuchungen, bei denen die Rückbelastung mit Nährstoffen, im besonderen Phosphat, untersucht wurde. In Tabelle 4.6 sind die gemessenen Nährstoffrückbelastungen aufgeführt [Müller, 1996]. Die Desintegration mit Hilfe einer Ultraschallanlage hatte in den Untersuchungen von Müller (1996) die größte Rückbelastung mit Phosphat zur Folge. Zudem ist das Ultraschallverfahren ein häufig in Halb- und Großtechnik realisiertes Desintegrationsverfahren. Das Ultraschallverfahren wurde daher für Phosphatrücklöseversuche ausgewählt.

**Tabelle 4.6: Nährstoffrückbelastung durch Desintegration [Müller, 1996]**

Freigesetzte Parameter	unbehandelt	Scherspalt-homogenisator	Rührwerks-kugelmühle	Hochdruck-homogenisator	Ultraschall-homogenisator
<i>Kläranlage Salzgitter-Lebenstedt</i>					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N [mg/l]	60	125	110	125	140
Ges.-N [mg/l]	80	135	270	450	600
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P [mg/l]	15	23	50	100	125
Ges.-P [mg/l]	17	25	115	140	200
<i>Kläranlage Hildesheim</i>					
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N [mg/l]	20	-	40	70	-
Ges.-N [mg/l]	45	-	250	450	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P [mg/l]	2	-	25	45	-
Ges.-P [mg/l]	8	-	50	75	-

## Versuchsreihe zur Ultraschalldesintegration, durchgeführt an der TU Hamburg-Harburg

Mit Unterstützung von Prof. Neis wurde an der TU Hamburg-Harburg eine Versuchsreihe zur Ultraschalldesintegration durchgeführt. Der optimale Bereich für die Ultraschalldesintegration von Klärschlamm liegt bei 5 bis 15 Wh/l [Neis, 2005]. In diesem Bereich wurde eine Versuchsreihe mit 5 Versuchen, die zur Sicherheit jeweils dreifach durchgeführt wurden, gefahren. An der TU Hamburg-Harburg wurde ein Ultraschallgerät entsprechend der Abbildung 4.16 für die Untersuchungen verwendet.



**Abbildung 4.16:** Ultraschallgerät der TU Hamburg-Harburg

Die während des Versuchs eingetragene Energie konnte mit Hilfe der Amplitudeneinstellung gestimmt werden. An einem Energiemonitor wurde die tatsächlich eingetragene Energie alle 10 Sekunden mitgeschrieben und für die Auswertung ein Mittelwert gebildet.

Für die Versuche wurde der Überschussschlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW eingesetzt. Der Schlamm wurde 1 Stunde vor Beginn der Versuche und während der Versuche kontinuierlich belüftet, um eine anaerobe Rücklösung zu vermeiden.

### Material und Methode

Folgende Arbeitsschritte wurden im Rahmen des Desintegrationsversuchs durchgeführt:

- I. Bestimmung der Trockensubstanz und des Trockenrückstandes nach DIN 38414 T2
- II. Laugenaufschluss an einem Teil der unbehandelten Probe

Es werden 150 ml des unbehandelten Schlammes 1:1 mit Natronlauge (1 molar) versetzt. Der Aufschluss erfolgt innerhalb von 10 min bei 90 °C oder 22 - 24 Stunden bei Raumtemperatur (21 °C). Nach dem Zentrifugieren über 10 min bei 10.000 – 27.000 g und dem

Filtrieren durch einen Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite kann der CSB<sub>L</sub> (CSB aus dem Laugenaufschluss) mittels eines Küvettentests bestimmt werden.

### III. Beschallung einer Probe

Die Beschallung der Probe erfolgte in einem Becherglas. Es wurden 800 ml Schlamm in einem Zeitraum von 0,5 bis 2 min beschallt.

Die Erwärmung des Schlammes betrug maximal 34 °C bei dem Versuch mit langer Beschallungsdauer (2 min) und hoher Amplitude.

Für die Bestimmung der eingetragenen Energie wurde dem Ultraschallgerät ein Voltmeter vorgeschaltet. Mit diesem Gerät war die Bestimmung der eingetragenen Energie in Watt möglich.

### IV. Probenvorbereitung für die Bestimmung der chemischen Parameter

Eine Probe des Laugenaufschlusses und der beschallten Probe wurden bei 10.000 g über 10 min zentrifugiert. Hierbei erfolgte eine weitestgehende Abtrennung der Feststoffe aus der flüssigen Phase. Der klare Überstand wurde druckfiltriert (Glassfibre Prefilter und 0,45 µm Porenfilter).

Zur Einhaltung der Messwertbereiche der Küvettensätze bei der Bestimmung des CSB und des Phosphats wurden verschiedene Verdünnungen hergestellt (1:10 und 1:100).

Die Analytik der Filtrate erfolgte mit dem ICP (Ionen: P, Mg, Ca, K) und mit Küvettentests (CSB).

### V. Berechnung der Aufschlussgrade

#### **Aufschlussgrad aus dem Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB)**

Die Erfassung des CSB-Aufschlussgrades erfolgte, um eine Einordnung der Versuchsergebnisse in die im Rahmen der Desintegrationsforschung bereits veröffentlichten Untersuchungen vornehmen zu können.

Durch die Zerstörung von Zellen wird organisches Material freigesetzt, was über eine Erhöhung des CSB in der flüssigen Phase feststellbar ist. Der Aufschlussgrad aus dem CSB ist dann bestimmbar, wenn zusätzlich die maximal mögliche CSB-Freisetzung ermittelt wird. Dies kann über einen Laugenvollaufschluss mittels Natronlauge geschehen (CSB<sub>L</sub>). Bei einem solchen Aufschluss wird eine Zerstörung der Zellwände durch die Verseifung der Lipide in Verbindung mit einem osmotischen Schock erreicht [Kunz, 1998].

Der Aufschlussgrad  $A_{CSB}$  wird dann über folgende Gleichung berechnet [Müller, 1996]:

$$A_{CSB} = \left( \frac{CSB - CSB_0}{CSB_L - CSB_0} \right) * 100$$

$A_{CSB}$ [%]	Aufschlussgrad aus der CSB-Messung
CSB[mg/l]	CSB im Überstand der desintegrierten Probe
$CSB_0$ [mg/l]	CSB im Überstand der unbehandelten Probe
$CSB_L$ [mg/l]	CSB aus dem Laugenaufschluss

### Spezifische Energie

Ein Vergleich der Desintegrationsergebnisse aus unterschiedlichen Versuchseinstellungen ist nur über geeignete Größen möglich. Die spezifische Energie  $E_{spez}$  stellt eine solche Größe dar. Hier wird die eingetragene Energie auf die beanspruchte Feststoffmasse, wie in folgender Gleichung dargestellt, bezogen [nach Müller, 1996]

Energieeintrag

$$E = \frac{P * t_A}{V_P}$$

E [Wh/l]	Energieeintrag
P [W]	Abgabeleistung der Sonotrode
$t_A$ [h]	Beschallungsdauer
$V_P$ [l]	Volumen der beschallten Probe

spezifischer Energieeintrag

$$E_{spez} = E * \frac{3600}{TS}$$

$E_{spez}$ [kJ/kg TS]	spezifische Energie
TS [g/l]	Trockensubstanz der Probe

## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4.17 ist der CSB-Aufschlussgrad in Abhängigkeit von der eingebrachten Energie dargestellt. Es ist eine nahezu lineare Abhängigkeit ( $R^2=0,9909$ ) zwischen in Lösung gebrachtem CSB und der eingetragenen Energie erkennbar. Die eingetragene spezifische Energie lag in diesem Versuch zwischen 1437 kJ/kgTS und 8120 kJ/kgTS.

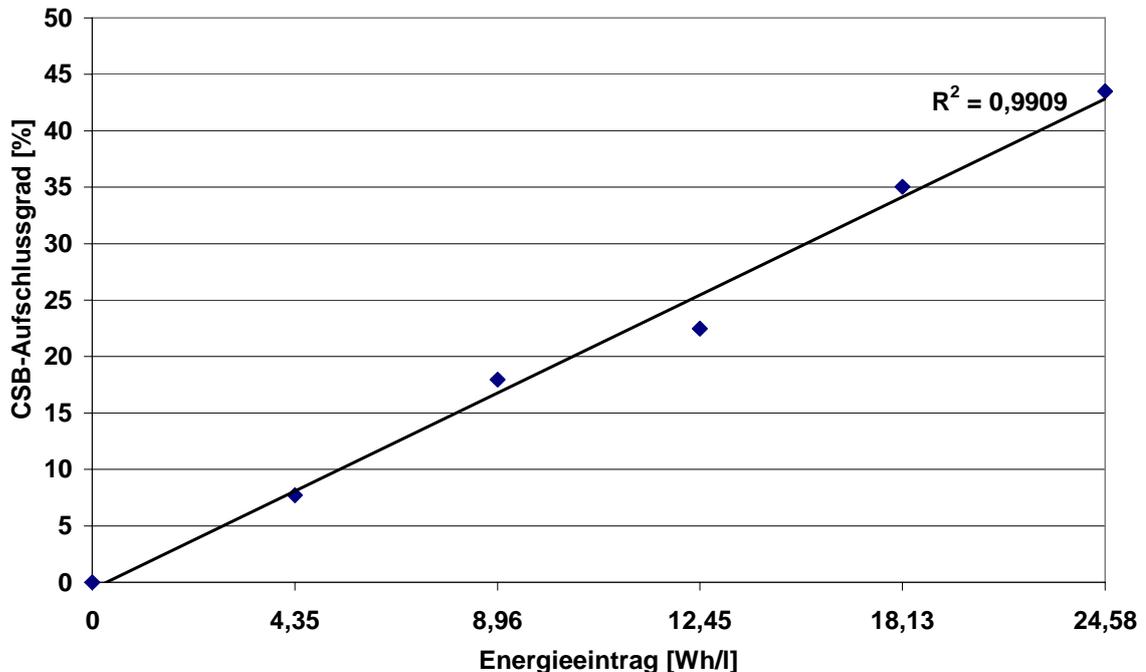


Abbildung 4.17: CSB-Aufschlussgrad beim Desintegrationsversuch mit Bio-P Schlamm

Neben dem CSB wurden die Konzentration an Phosphat-, Kalium-, Magnesium- und Calciumionen im Filtrat gemessen. In Abbildung 4.18 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Eine linear steigende Phosphatrücklösung ( $R^2=0,9954$ ) bei steigendem Energieeintrag ist zu erkennen. Die maximale Phosphatrücklösung lag bei 7,27 % ( $P_{ges} = 550$  mg/l). Die Phosphatrücklösung durch Ultraschalleinwirkung ist damit kleiner als die Rücklösung des Bio-P-Schlammes unter anaeroben Verhältnissen ohne Essigsäuredosierung.

In Abbildung 4.18 ist erkennbar, dass die Calciumkonzentration mit zunehmendem Energieeintrag abnimmt. Hier ist eine Calciumphosphatfällung als Erklärung wahrscheinlich. Gestrichelt wurde die kalkulierte P-Konzentration ohne Ausfällung dargestellt. Errechnet wurde dieser Wert mit einem Molverhältnis von Calcium- zu Phosphat von 1:1 (entsprechend Brushit), da in den Fällungsversuchen die Bildung von Brushit festgestellt wurde. Vergleicht man die Rücklösung von CSB mit der Rücklösung von Phosphat, so ist auch unter Berücksichtigung der Fällung (gestrichelte Linie) die Rücklösung von CSB stärker, was an der Geradensteigung erkennbar ist.

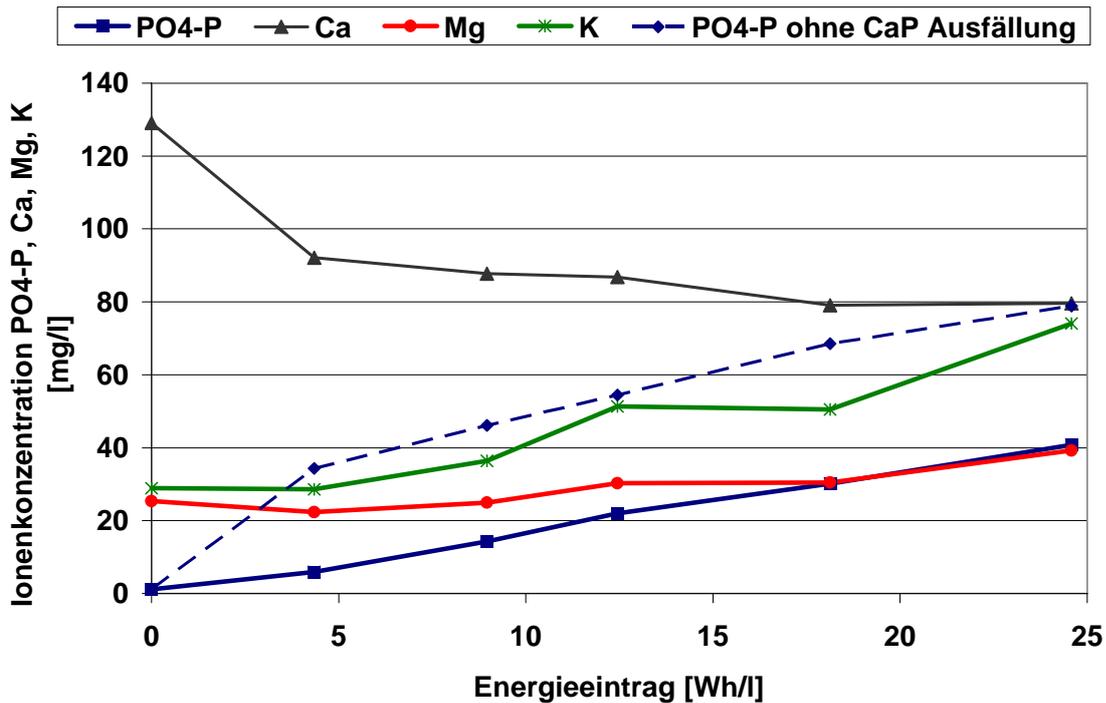


Abbildung 4.18: Ionenkonzentrationen (P, Ca, Mg, K) sowie CSB im Filtrat nach der Beschallung

Magnesium- und Kaliumionen stellen die Bindungspartner von Phosphat bei der biologischen Phosphatspeicherung dar. Der Anstieg der Ionenkonzentrationen von Kalium und Magnesium ist daher erklärbar. Beide Ionenkonzentrationsverläufe zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist die Steigung der Rücklösegerade von Kalium höher als die von Magnesium. Addiert man die Molkonzentrationen von Kalium und Magnesium (Abbildung 4.19, braune gestrichelte Linie), und legt eine Gerade durch die entstandene Kurve, so lässt sich ein paralleler Verlauf dieser Gerade zu der errechneten Rücklösekurve von Phosphat inklusive Calciumphosphat (blau gestrichelt) im mittleren Energiebereich (5-20 Wh/l) erkennen. Hierdurch soll, die Abhängigkeit der Rücklösung der Ionen Kalium und Magnesium im Verhältnis zur Phosphatrücklösung verdeutlicht werden.

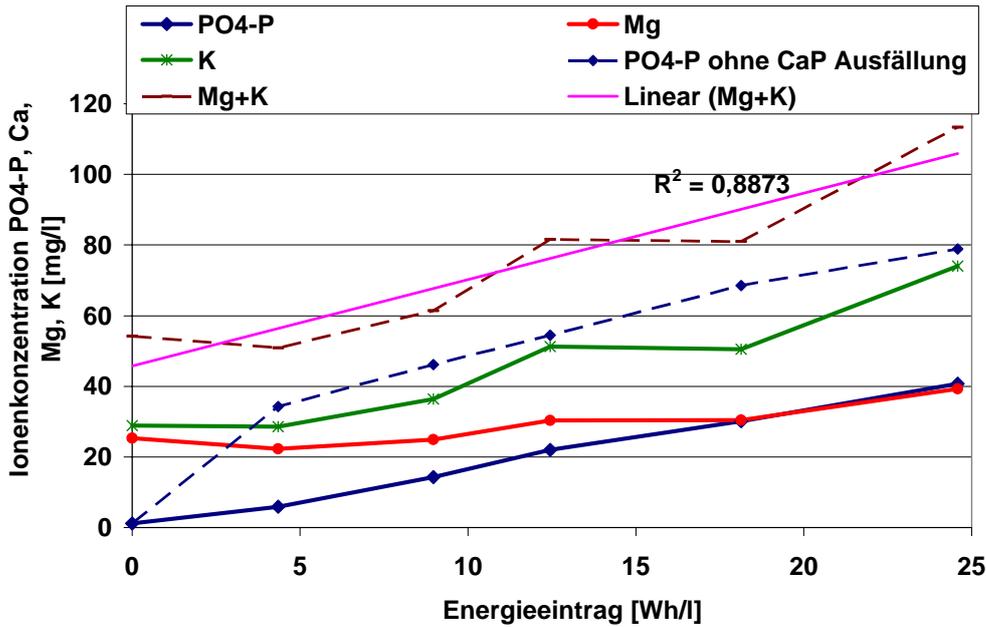


Abbildung 4.19: Vergleich der Phosphat- und Mg-, K- Ionenrücklösung

In Abbildung 4.20 kann man sehen, dass eine gute Korrelation ( $R^2=0,91$ ) zwischen rückgelöstem Kalium und Phosphat besteht. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Menge an rückgelöstem Kalium bei steigendem Energieeintrag weniger stark steigt, als sich die Menge an rückgelöstem Phosphat erhöht. Mit einer Rücklösung von 0,27 mol K / mol P liegt das Ergebnis im Bereich der von Tykesson (2005) zusammengestellten Literaturwerte.

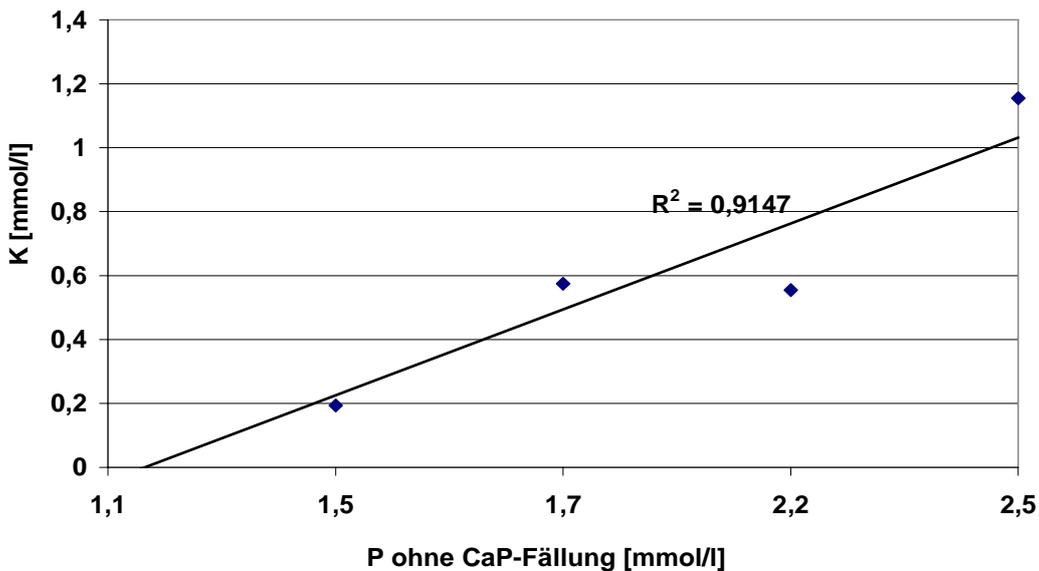


Abbildung 4.20: Verhältnisse von Kalium und Phosphat bei der Ultraschalldesintegration von Bio-P Schlamm

## Schlussfolgerungen

Der Einsatz von Ultraschall zur Rücklösung von Phosphat aus belebtem Schlamm bzw. Überschussschlamm kann aufgrund der geringen Rücklöseraten von unter 10 % nicht als geeignetes Verfahren eingestuft werden. Das Verfahren der anaeroben Rücklösung bringt größere Erfolge bei geringerem technischen und energetischen Einsatz. Vorteilhaft bei der Ultraschallintegration ist die gleichzeitige Freisetzung von CSB und die damit verbundene mögliche Schlammreduktion und Steigerung der Faulgasausbeute bei einem Einsatz vor der Faulung.

### 4.3 Chemische Rücklösung mit Säure und Lauge

Die chemische Rücklösung mit Säure wird in vielen Phosphatrückgewinnungsverfahren (SEABORNE, KREPRO, Rückgewinnung aus Asche und Faulschlamm) genutzt. Mit Säure lassen sich je nach Reaktionszeit und Konzentration Aufschlussgrade bis zu 90 % erreichen. Setzt man zusätzlich Wärme und/oder Druck ein, so erhöht sich die rückgewinnbare Menge an Phosphat. Darüber hinaus werden die Reaktionszeiten deutlich kleiner. Bei Verfahren, die eine chemische Rücklösung mit Säure einsetzen, können hohe Rückgewinnungsraten stabil erreicht werden. Zum Vergleich der Rücklöseeigenschaften des Überschussschlammes aus Bio-P-Anlagen mit anderen Schlämmen (Faulschlamm, Überschussschlamm aus Anlagen mit chemischer P-Fällung) wurden Rücklöseversuche mit Säure durchgeführt.

Ähnlich wie bei den Versuchen zur Rücklösung mit Säuren wurde in den alkalischen Rücklöseversuchen der Einfluss des pH-Wertes auf die Rücklösung von Phosphat in die flüssige Phase untersucht. Im Vergleich zur sauren Rücklösung hat die alkalische Rücklösung den Vorteil, dass der pH-Wert für eine Fällung von Phosphat nicht erneut angehoben werden muss.

#### Material und Methode

In ein Becherglas wurden 200 ml gut durchmischter Schlamm pipettiert. Anschließend wurde der Ausgangs-pH-Wert bestimmt. Mit Hilfe einer Bürette wurde dann unter ständigem Rühren Säure dosiert, bis der gewünschte pH-Wert eingestellt war. Als Säuren kamen Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure zum Einsatz. Als Lauge wurde Natronlauge verwendet. Die zudosierte Menge wurde protokolliert und der Verdünnungseffekt herausgerechnet. Die Probe wurde filtriert und aus dem Filtrat wurde der  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Gehalt sowie der Gesamtphosphatgehalt mit Hilfe von Küvettentests bestimmt. Die Ionenkonzentrationen ( $\text{PO}_4$ , Mg, Ca, K, Al, Fe) wurden mit dem ICP bestimmt.

Um die Eignung der alkalischen Rücklösung für Bio-P-Überschussschlamm festzustellen wurden als Vergleich Überschussschlamm- und Faulschlammproben aus Anlagen mit chemischer Phosphatfällung untersucht.



Abbildung 4.21: Säurezugabe und Filtration der mit Säure rückgelösten Schlammproben

## Ergebnisse und Diskussion

### Rücklösung mit Säuren

In Abbildung 4.22 ist zu erkennen, dass eine Rücklösung mit Säuren bei einem pH-Wert von 4 zu sehr geringen Rücklösungen von Phosphat führt. Besonders bei den Schlämmen aus Kläranlagen mit Fällmitteleinsatz kommt es kaum zu einer Rücklösung. Bei einem pH-Wert von pH2 beträgt die Rücklösung bis zu 60 %  $\text{PO}_4\text{-P}$  von  $\text{P}_{\text{ges}}$ . Es treten bei den Schlämmen jedoch sehr große Schwankungen auf, die nicht geklärt werden konnten. Durchschnittlich liegen die Rücklösungen von Schwefelsäure und Essigsäure bei einem pH-Wert von 2 bei ca. 40 %. Dieser Wert erscheint jedoch sehr gering. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche mit einzelnen Schlämmen mit verlängerter Rücklösezeit sowie zusätzlichem Erhitzen durchgeführt. Außerdem wurde zusätzlich  $\text{P}_{\text{ges}}$  im Filtrat mitbestimmt.

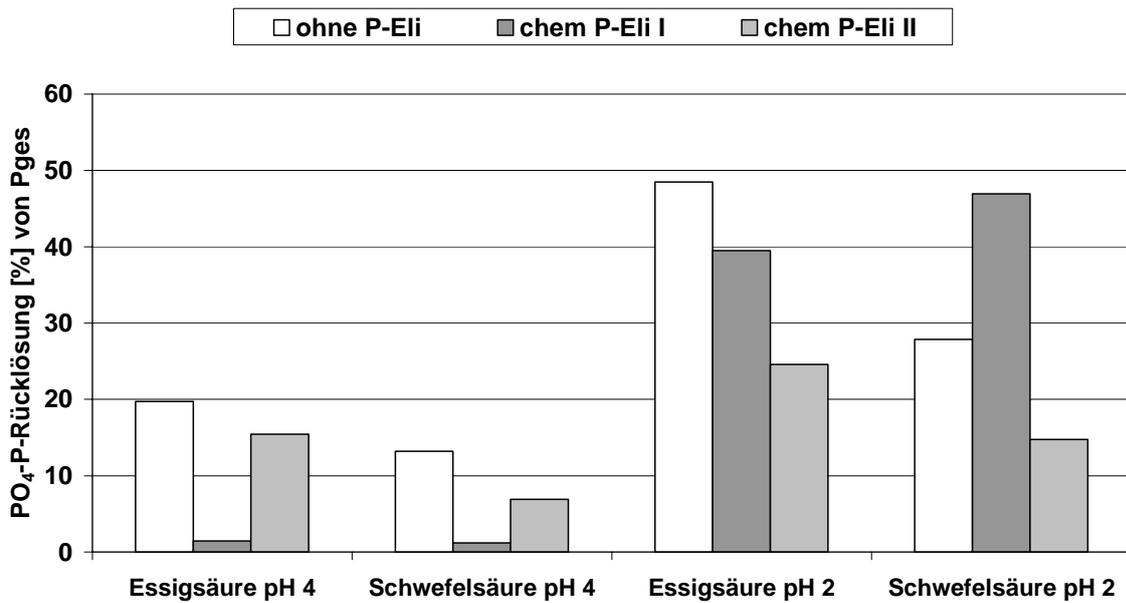
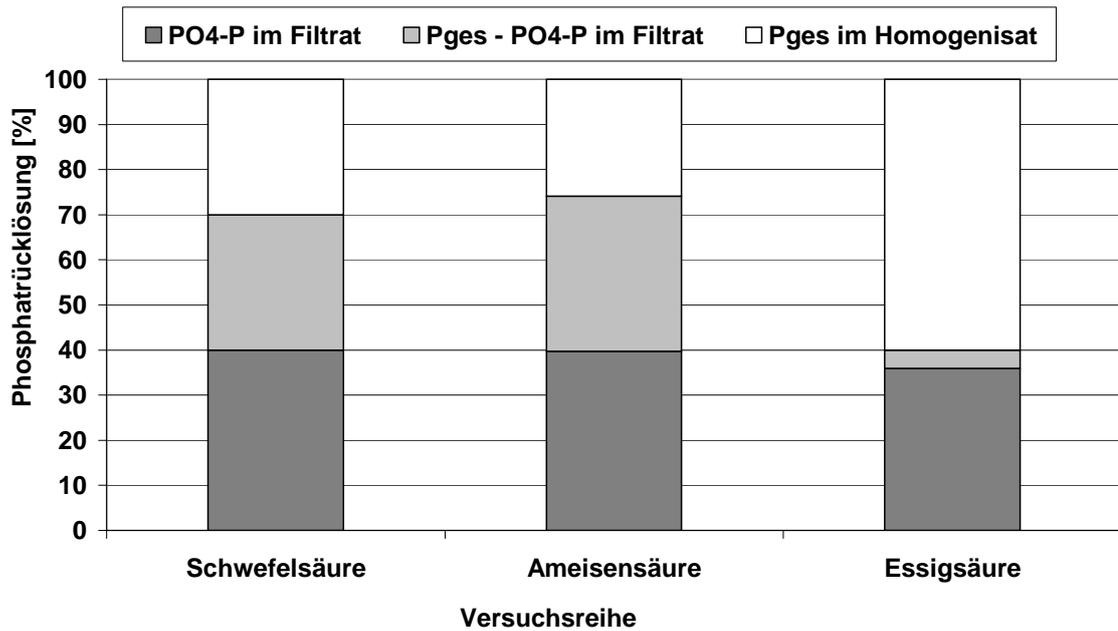


Abbildung 4.22: Ergebnisse der PO<sub>4</sub>-P Rücklösung mit Säure über zwei Stunden

Abbildung 4.23 zeigt die Ergebnisse der Rücklösung mit Säuren von Überschussschlamm aus der Bio-P Versuchsanlage der BUW über 24 Stunden mit 3 verschiedenen Säuren bei pH 2. Die beste Rücklösung wurde mit Schwefelsäure und Ameisensäure erzielt und betrug 70 % bzw. 75 %. Im Filtrat der mit Essigsäure versetzten Probe war nur 40 % des gesamten Phosphats zu messen. Auffällig ist hierbei, dass der PO<sub>4</sub>-P Anteil mit den Rücklöseversuchen mit Schwefel- und Ameisensäure etwa übereinstimmt, es jedoch im Vergleich zu einer äußerst geringen Rücklösung von anderen Phosphatverbindungen kam, die als P<sub>ges</sub> gemessen werden.



**Abbildung 4.23: P-Rücklösung bei pH 2 über 24 h von Bio-P Überschussschlamm**

In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse der mehrfach wiederholten Versuche zur sauren Rücklösung (pH 2) dargestellt. Die Säulen zeigen jeweils den Mittelwert aus den Versuchsreihen. Die minimalen und maximalen Rücklösewerte sind als Striche dargestellt. Es ist zu erkennen, dass trotz gleicher Versuchsdurchführung aller Versuche und eines Versuchszeitraumes von nur vier Wochen starke Schwankungen der Rücklösungen auftreten. Beim Schlamm aus der Bio-P-Versuchsanlage liegt die Phosphatrücklösung (gemessen als  $P_{ges}$ ) zwischen 31 % und 71 % des im Schlamm enthaltenen Phosphats.

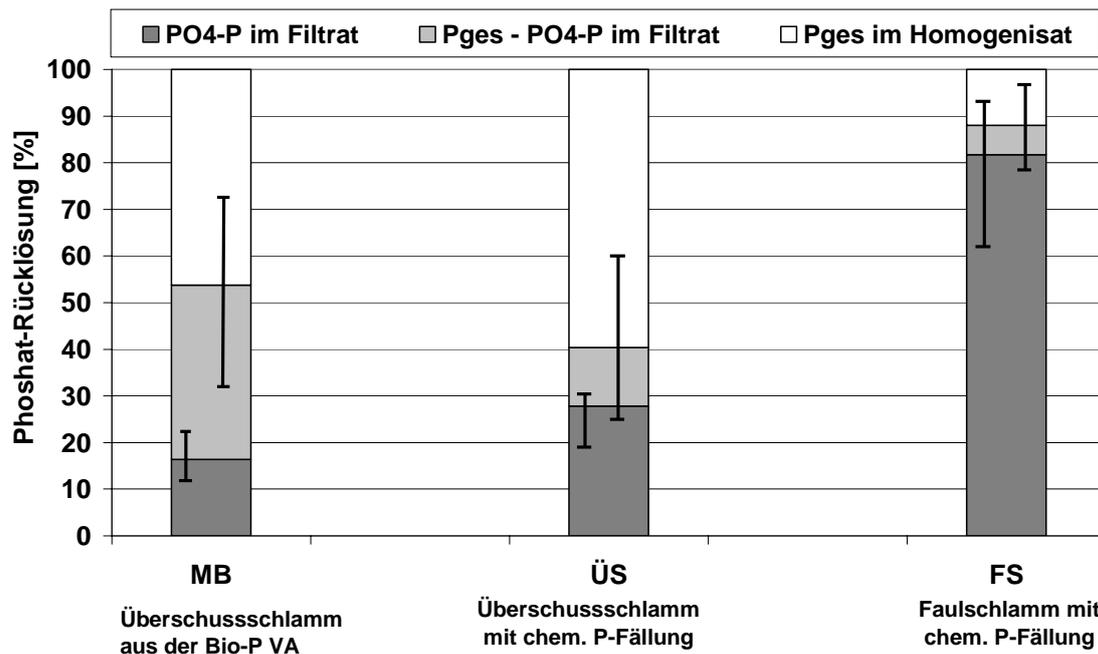
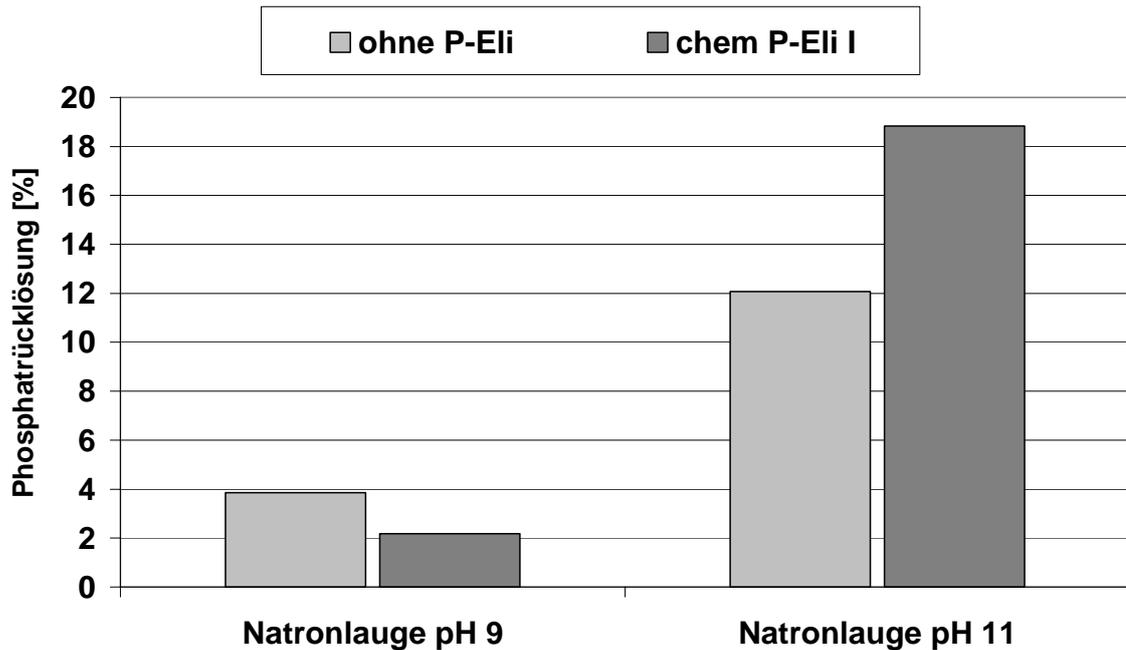


Abbildung 4.24: Statistische Auswertung der Versuche zur Rücklösung mit Säuren

### Alkalische Rücklösung

Die Rücklösung mit Lauge bei pH 9 über zwei Stunden (Abbildung 4.25) ergab eine äußerst geringe Erhöhung des Phosphatgehaltes im Filtrat. Nach einer pH-Wert-Erhöhung auf pH 11, konnte eine Rücklösung von 10–20 % erzielt werden. Bei der Rücklösung mit Laugen ist es wahrscheinlich, dass durch die Zellzerstörung, welche gut sichtbar war, zwar eine erhöhte Phosphatrücklösung erzielt wurde, die in Lösung gehenden Ionen (Ca, Mg) jedoch sofort eine spontane Bindung mit Phosphationen eingingen. Durch den hohen organischen Anteil ist eine Bestimmung der Veränderungen der Phosphatverbindungen im Schlamm (Rückstand) nicht möglich. In einem weiteren Versuch wurden deshalb die Ca- und Mg- Ionenkonzentrationen im Filtrat vor und nach der Rücklösung mit Laugen gemessen. Es konnte dabei festgestellt werden, dass ein Ausfall von Calciumphosphat wahrscheinlich ist.



**Abbildung 4.25: Vergleich der P-Rücklösung mit Lauge bei pH 9 und pH 11 in Kläranlagen mit und ohne chemische Phosphatfällung**

In der Abbildung 4.26 ist eine weitere Versuchsreihe zur Rücklösung mit Laugen dargestellt. Drei verschiedene Schlämme (Überschussschlamm aus der Bio-P Versuchsanlage, Überschussschlamm aus der KA Weimar, Faulschlamm aus der KA Weimar) wurden nach der Einstellung des pH-Wertes auf 12,2 (Dosierung von Natronlauge) über 24 Stunden rückgelöst. Ergebnis aller drei Versuche ist eine Rücklösung von ca. 50 % des Phosphats, wobei das Phosphat bei der Rücklösung aus Bio-P Schlamm zu großem Anteil als Gesamtphosphat vorliegt. Bei der Rücklösung aus Faulschlamm liegt das in Lösung gegangene Phosphat hauptsächlich als Orthophosphat vor. Vergleicht man das Rücklöseergebnis mit Lauge mit der Rücklösung mit Säuren, so kann man feststellen, dass die Rücklöseergerate der Rücklösung mit Laugen geringer ist. Ein Grund für dieses Ergebnis könnte die sofortige Ausfällung von in Lösung gehendem Phosphat mit den in der Lösung befindlichen Ionen sein.

Eine Untersuchung der Ionenkonzentrationen vor und nach der Rücklösung (Abbildung 4.27) zeigte, dass die Calcium- und Magnesiumionenkonzentrationen in der Lösung tatsächlich abnehmen. Die Umrechnung auf Calciumphosphate ergab jedoch, dass dieser Anteil recht klein ist und sich daher prozentual kaum auf den Rücklösegrad auswirkt, wie in Abbildung 4.28 zu erkennen ist.

Es ist wahrscheinlich, dass die tatsächliche Phosphatrücklösung höher ist als gemessen bzw. über die Abnahme der Ionenkonzentration errechnet wurde. Das Phosphat, was sofort nach der Lösung bereits mit gleichzeitig rückgelösten Ionen (Mg, K, Ca) ausfällt, kann

nicht bestimmt werden, da die Bestimmung von Phosphatverbindungen im Schlamm nicht möglich ist. Es ist daher nicht möglich, die alkalische Rücklösung genau zu berechnen. Da das spontan ausgefallene Phosphat jedoch für eine Phosphatrückgewinnung aus dem Filtrat nicht zur Verfügung steht, bleibt das Rückgewinnungspotenzial der alkalischen Rücklösung auf jeden Fall kleiner als das der sauren Rücklösung.

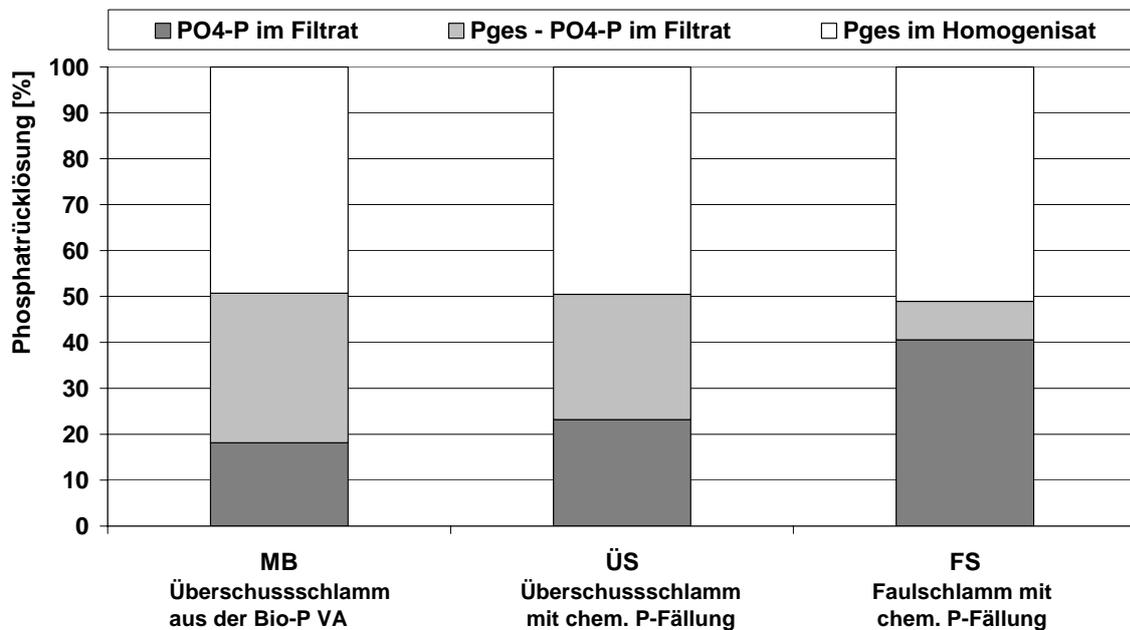


Abbildung 4.26: Ergebnisse der Phosphatrücklösung mit Lauge (pH 12,2) über 24 h bei verschiedenen Schlämmen

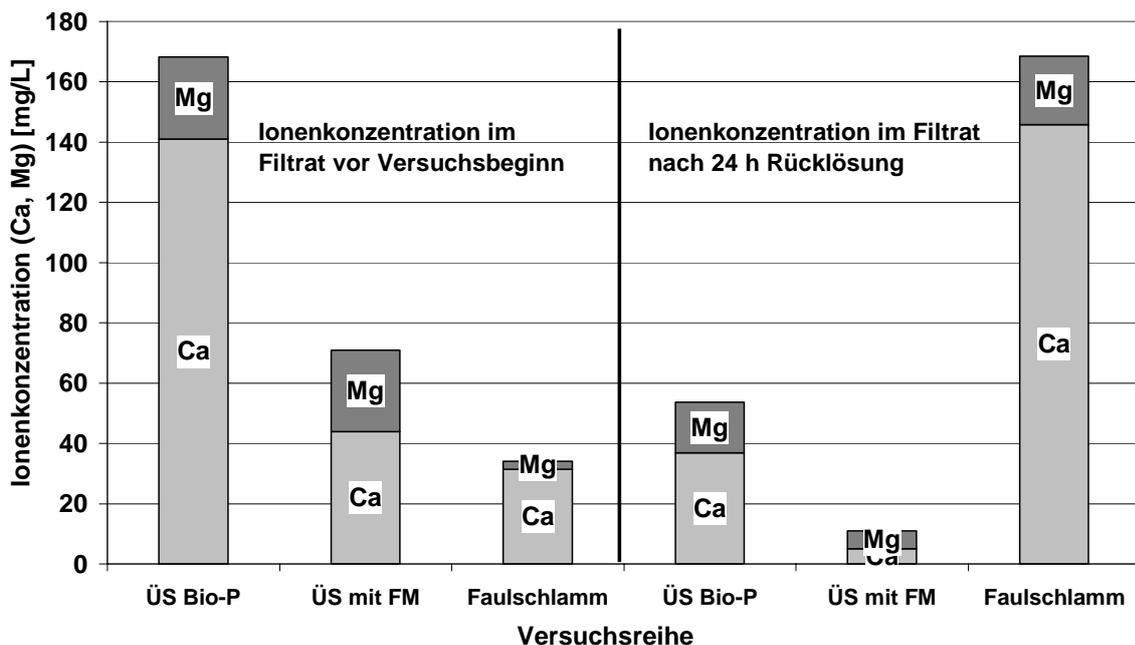
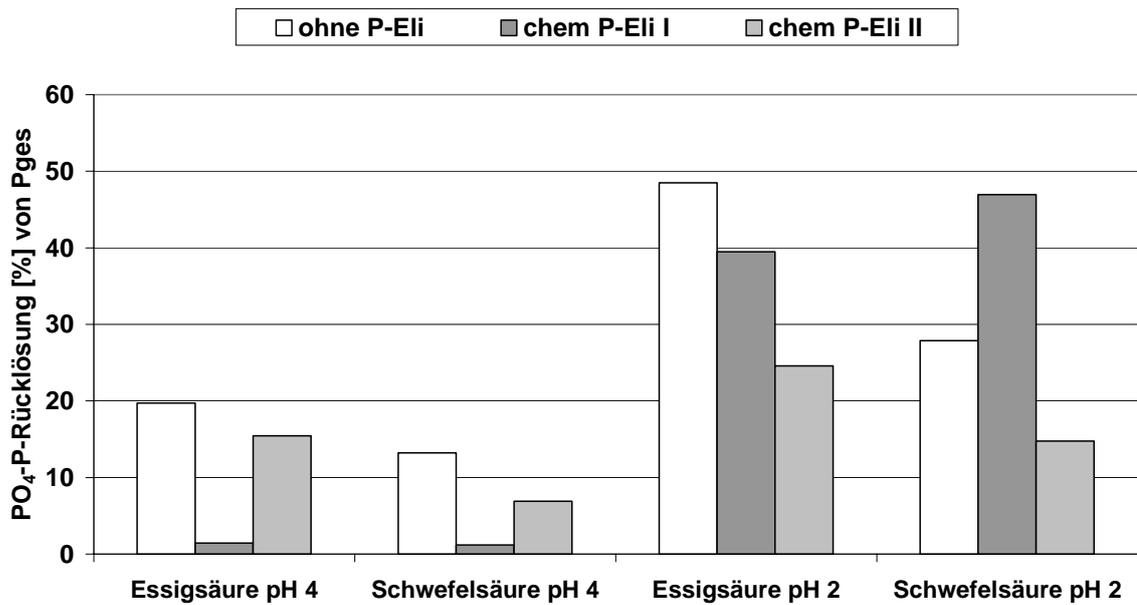


Abbildung 4.27: Ionenkonzentrationen (Ca, Mg) vor und nach der Rücklösung mit Lauge



**Abbildung 4.28: Ergebnisse der Rücklösung mit Laugen inklusive der berechneten ausgefallenen Phosphatverbindungen**

In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse der mehrfach wiederholten Versuche zur alkalischen Rücklösung (pH 11) statistisch ausgewertet. Wie in Abbildung 4.24 zeigen die Säulen jeweils den Mittelwert aus den Versuchsreihen. Die minimalen und maximalen Rücklösewerte sind als Striche dargestellt. Es ist wie bei der sauren Rücklösung zu erkennen, starke Schwankungen der P-Rücklösungen auftreten. Beim Überschussschlamm sind die stärksten Schwankungen in den  $P_{ges}$ -Messwerten mit Ergebnissen zwischen 25 % und 59,5 % P-Rücklösung zu erkennen.

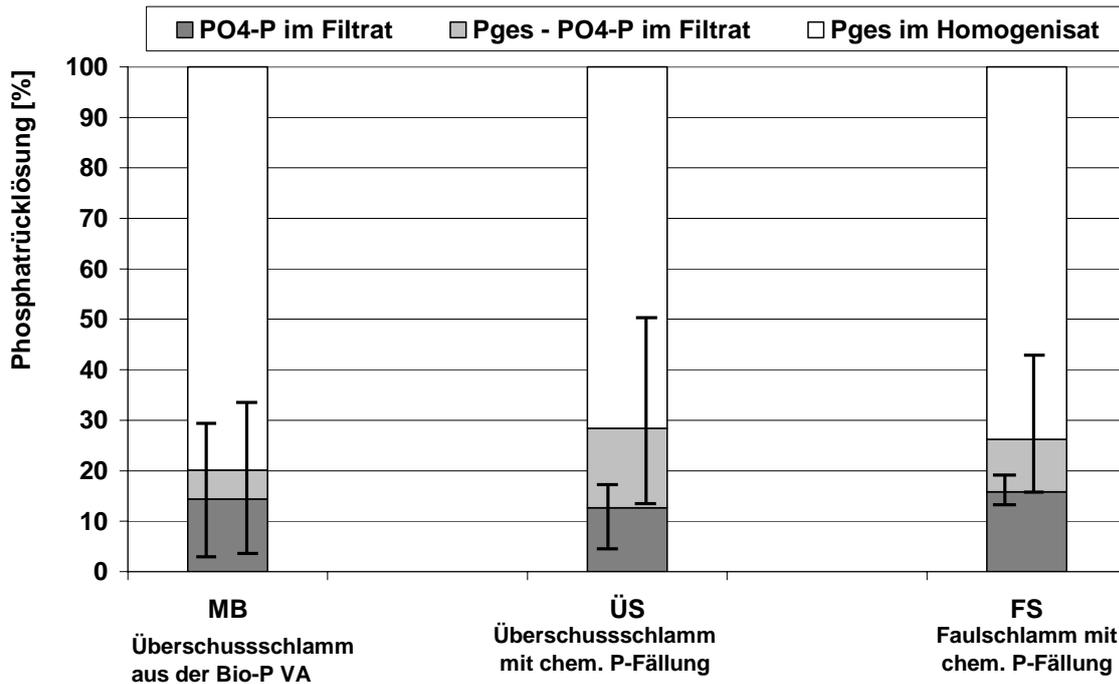


Abbildung 4.29: Statistische Auswertung der alkalischen Rücklösung

In Abbildung 4.30 sind alle an der Phosphatfällung beteiligten Ionen vor der Rücklösung und jeweils nach der Rücklösung mit Schwefelsäure und Natronlauge dargestellt. Das einzige Ion, das für die Phosphatfällung bei der alkalischen Rücklösung eine entscheidende Rolle spielt, ist Calcium. Im Gegensatz zur Rücklösung bei pH 2 ist bei pH 11 keine Rücklösung von Metallionen (Al, Fe) erkennbar. Bei der sauren Rücklösung ist eine Erhöhung der Magnesium-, Kalium- und Calciumionenkonzentration zu erkennen. Diese Ionen bilden die Bindungspartner von Phosphat bei der biologischen Phosphatelimination und gehen im sauren Milieu gemeinsam mit Phosphat in Lösung.

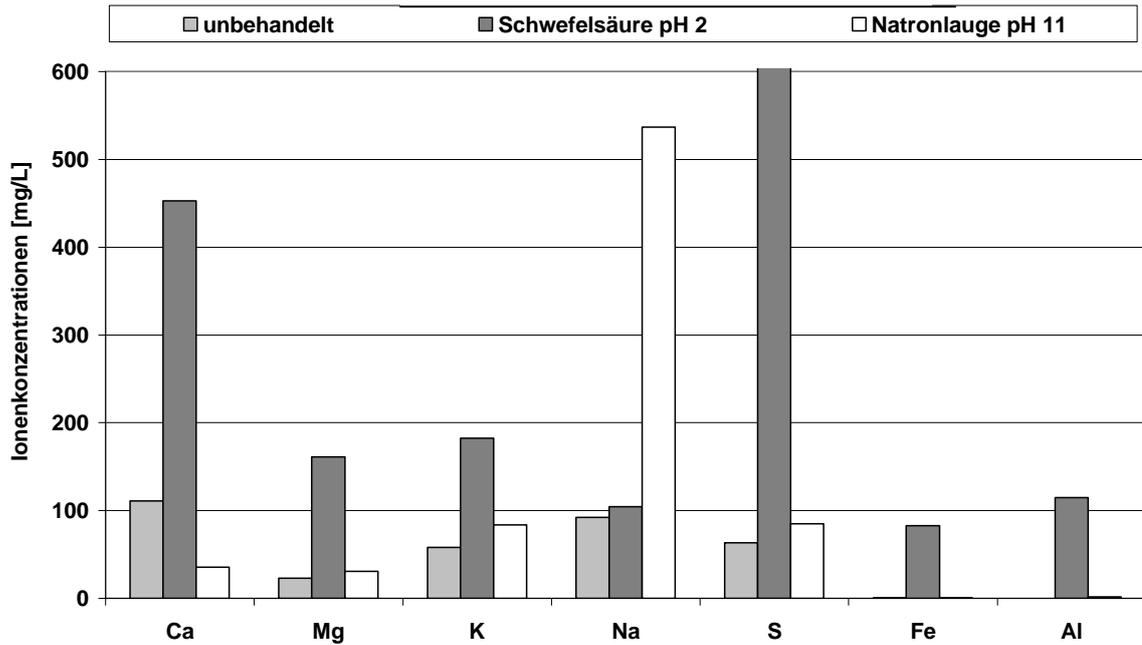


Abbildung 4.30: Ionenkonzentrationen vor und nach der Rücklösung mit Säure und Lauge

### Schlussfolgerungen

Unter Zugabe von Säuren lassen sich die größten Rücklösungen erzielen. Dabei können bei Rücklösezeiten von 24 h ca. 90 % der Phosphatverbindungen in Lösung gebracht werden. Der große Nachteil der sauren Rücklösung ist jedoch, dass erhebliche Mengen an Säure und später auch an Lauge zur pH-Wert Anhebung (Neutralisation) zum Einsatz kommen, und nach der Ansäuerung zunächst Eisen und Aluminium entfernt werden müssen, bevor eine Fällung von verwertbaren Phosphatverbindungen möglich ist. Daraus ergeben sich hohe Betriebskosten und hohe Anforderung an das Material der eingesetzten Geräte (Pumpen, Zentrifugen). Zusätzlich ist das Verfahren schwer auf mittleren und kleinen Kläranlagen umzusetzen, da die Handhabung von Säuren und Laugen betriebstechnisch sehr aufwändig ist.

Bei der Rücklösung mit Laugen ist der Vorteil gegenüber der Rücklösung mit Säuren, dass Chemikalien eingespart werden können. Es stellt sich aber das Problem der spontanen Calciumphosphatausfällung im Schlamm während der Rücklösung. Es müssten zunächst Abtrennungsmöglichkeiten gefunden werden, bevor das Verfahren der alkalischen Rücklösung zur Phosphatrückgewinnung technisch realisiert werden kann.

#### 4.4 Bewertung der Rücklöseversuche

In Tabelle 4.7 sind alle Rücklöseversuche in ein Bewertungsschema aufgenommen. Alle durchgeführten Versuche werden nach ihrem Rücklösegrad, dem Verfahrensaufwand, der Verfahrensstabilität und der Umsetzbarkeit bewertet. Betrachtet man den maximalen Rücklöseerfolg als Hauptkriterium, so sind alle Versuche, in denen ein pH-Wert von 2 eingestellt wird, am besten geeignet. Aus diesem Grund ist die Rücklösung mit Säuren das einzige Verfahren, welches bereits großtechnisch umgesetzt ist.

Betrachtet man jedoch den Verfahrensaufwand und die Umsetzbarkeit, so sind die Verfahren mit einer sauren Rücklösung bei einem pH-Wert von 2 sehr aufwändig, wohingegen die anaerobe Rücklösung beispielsweise ein vergleichsweise einfaches Verfahren ist. Nimmt man den Verfahrensaufwand als Hauptkriterium, so würden die Verfahren mit saurer Rücklösung eine schlechte Bewertung erhalten, die aus dem hohen Verfahrensaufwand, den die Ansäuerung auf einen pH-Wert von 2 und die darauf folgende schrittweise Erhöhung des pH-Wertes mit Abtrennung der störenden Eisen und Aluminiumionen darstellt. Weiterhin wird dieses Verfahren auch nach dem Kriterium Umsetzbarkeit schlecht bewertet werden, da die Integration eines Verfahrens mit Einsatz von starker Lauge und Säure in die übliche Verfahrenstechnik einen hohen Sicherheitsaufwand und gut geschultes Personal benötigt.

Die Frage nach dem besten Verfahren für die Phosphatrückgewinnung ist entsprechend schwierig zu beantworten. Wählt man Kriterien wie die Maximierung der Rückgewinnung des im Schlamm enthaltenen Phosphats oder aber die Umsetzbarkeit auf der Kläranlage als Entscheidungshilfe aus, so gelangt man zu sehr unterschiedlichen Verfahrensvarianten. An dieser Stelle kommt es darauf an, welcher Standort für die Rückgewinnung in Betracht kommt. Handelt es sich um eine große Kläranlage, so ist der Verfahrensaufwand als Entscheidungskriterium nicht ganz so entscheidend.

**Tabelle 4.7: Bewertungsmatrix für Verfahren zur P-Rücklösung aus Überschuss-schlamm von Bio-P-Anlagen**

Rücklöseverfahren	max. Rücklöse-grad <sup>+</sup> [%]	Aufwand des Verfahrens*	Stabilität des Verfahrens*	Umsetzung auf KA*	Bemerkung
anaerobe Rücklösung	30	2	5	2	einfach umsetzbar, geringer Wirkungsgrad (Ausfällungen)
enzymatische Rücklösung	40	5	4	5	noch nicht ausreichend untersucht
Gefrieren / Auftauen	20	3	3	2	Wirkungsgrad zu gering
Erhitzen	5	3	3	4	Wirkungsgrad zu gering
Gefriertrocknung + pH 2	60	6	2	5	nicht geeignet
Warmlufttrocknung + pH 2	90	5	2	5	geeignet aber sehr energieintensiv
Ultraschall	10	3	3	3	Wirkungsgrad zu gering
Säure	60	5	2	5	guter Wirkungsgrad aber hohe Betriebskosten und hoher Verfahrensaufwand
Lauge	20	4	2	5	Wirkungsgrad gering (Ausfällungen)

<sup>+</sup> Rücklösegrad ist bezogen auf den Gesamtphosphatgehalt des beprobten Schlammes

\* 1 = sehr gut bis 6 = ungenügend

## 5. Chemische Grundlagen zur Kristallisation und Fällung von Phosphatprodukten

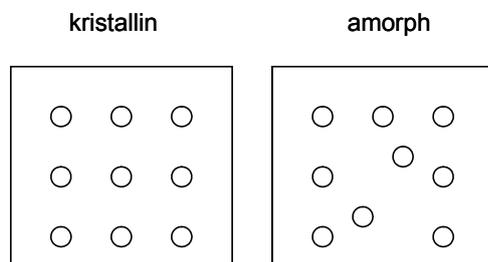
Chemische Reaktionen werden sowohl durch die Thermodynamik als auch die Kinetik beschrieben. Die Thermodynamik befasst sich mit der Energieumwandlung und -übertragung [Doering et al., 2005]. Sie beantwortet die grundsätzliche Frage, ob die Reaktion von Edukten zu den gedachten Produkten überhaupt möglich ist. Die Reaktionskinetik untersucht das tatsächliche Zeitverhalten einer chemischen Reaktion [ChemgaPedia, 2005]. Das thermodynamische Gleichgewicht liefert eine Aussage über den maximal möglichen Umsatz, der auch durch noch so gute Katalysatoren oder kinetische Tricks nicht überschritten werden kann [Vogel, 2004].

Kinetik und Thermodynamik gehen nicht immer einher. Ein Beispiel dafür ist die Haber-Bosch-Synthese, die aus kinetischen Gründen bei hoher Temperatur gefahren wird, obwohl dies die thermodynamisch ungünstigere Variante ist.

Abbona et al. (1986) fanden heraus, dass auch die Fällung von Calciumphosphat hauptsächlich durch die Kinetik und weniger durch die thermodynamischen Gesetze bestimmt wird. Auch bei Versuchen zur Magnesiumammoniumphosphat Fällung war der Einfluss der Kinetik erheblich.

### 5.1 Kristallisation

Die Bildung und das Wachstum von Kristallen bezeichnet man als Kristallisation. Bei der Kristallisation kann es zur Bildung kristalliner und amorpher Produkte kommen. In Abbildung 6.1 ist der strukturelle Unterschied zwischen einer kristallinen und einer amorphen Kristallstruktur dargestellt.



**Abbildung 5.1:** Kristalline und amorphe Kristallstruktur

Kristalline Phasen sind symmetrisch aufgebaut und haben einen regelmäßigen Abstand zwischen den einzelnen Atomen, während bei amorphen Produkten Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter auftreten.

Ein Kristall lässt sich aufgrund seiner Periodizität mit Hilfe einer Elementarzelle beschreiben. Bei der Kristallisation laufen zwei Prozesse Keimbildung und Wachstum der Keime zu größeren Kristallen gleichzeitig ab.

### **Kristallkeimbildung**

Bei der Keimbildung wird zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden. Bei der homogenen Keimbildung erfolgt die Entstehung der Kristalle direkt aus der übersättigten Lösung, während bei der primären heterogenen Kristallisation die Bildung des Kristalls auf einer fremden Oberfläche (Staub, Sand, Reaktoroberfläche) stattfindet. Findet eine Kristallisation auf der Oberfläche des Materials statt, so nennt man dies sekundäre (heterogene) Keimbildung.

- Durch die Zusammenfügung von flüssigen Wachstumseinheiten kommt es zu einer *primären homogenen Keimbildung*, wenn andere Komponenten diesen Vorgang nicht beeinflussen.
- Durch Zusammenfügung flüssiger Substanzen unter Beeinflussung von Fremdkörpern findet eine *primäre heterogene Keimbildung* statt.
- Durch Abrieb an bereits vorhandenen Kristallen kann eine *sekundäre Keimbildung* erfolgen.

Die Zeit, in der die primäre Keimbildung stattfindet, ist die Induktionszeit. Ist die Lösung übersättigt, so ist die Induktionszeit infinitesimal klein. Im Sättigungsbereich kann die Induktionszeit einen messbaren Zeitraum einnehmen.

Wenn die Sättigungskurve überschritten wird, setzt nicht sofort ein Feststoffausfall ein, da erst die Grenzflächenenergie für die Bildung von neuer Oberfläche einer festen Phase aufzubringen ist. Dieser Übergangsbereich gilt als metastabil, da die Grenzflächenenergie gegenüber der freiwerdenden Energie überwiegt. Entstehende Keime können sich tendenziell wieder auflösen. Die weitere Anlagerung von Feststoff kommt nur durch lokale Energie- und Konzentrationsschwankungen zustande. Wenn an der Überlöslichkeitskurve der aufzuwendende und freiwerdende Energiebetrag gleich groß ist, kommt es zu größeren Keimbildungsraten.

### **Kristallwachstum**

Das Kristallwachstum läuft in zwei Schritten ab:

- Diffusion der kristallisierenden Komponente an die Kristalloberfläche
- Einbau dieser Atome, Ionen oder Moleküle in das Kristallgitter

Bei der Größe der Wachstumsgeschwindigkeit der Keime spielt außerdem der Abtransport der frei werdenden Kristallisationswärme von der Kristalloberfläche eine Rolle. Die

Vorgänge des Kristallwachstums und der sekundären Keimbildung stehen in unmittelbarer Konkurrenz zueinander. Folglich ergibt sich daraus eine maximal zulässige Übersättigung.

Eine hohe Übersättigung kann leicht in einer Lösung eingestellt werden. Diese führt jedoch zu einer starken Keimbildung. Das gleichzeitige Wachstum der Kristalle ist in diesem Fall gering. Bei einer Reaktion aus einer Lösung mit hohem Übersättigungsgrad entstehen also viele Mikrokristalle, während eine Kristallisation aus einer Lösung mit geringer Übersättigung zu weniger und dafür größeren Kristallen führt [Regy et al., 2002].

Der wichtigste Faktor für die Kristallisation ist die Übersättigung. Diese kann durch verschiedene Methoden, z.B. Kühlen oder Konzentrationserhöhung, in einer Lösung erzeugt werden [Regy et al., 2002].

## 5.2 Fällung

Für die Fällung sind sowohl Kristallisationsvorgänge als auch Reaktionskinetik von Bedeutung. Anders als bei der Kristallisation wird bei der Fällung die Übersättigung nicht durch die Veränderung der physikalischen Bedingungen in der Lösung hervorgerufen, sondern durch die chemische Reaktion zwischen zwei oder mehreren löslichen Komponenten. Durch die Reaktion entsteht ein weniger lösliches Produkt, das Kristallisat. Während des Fällungsprozesses kann ein lösliches Zwischenprodukt entstehen, das später in den festen Zustand übergeht oder es kann ein schlecht lösliches Produkt entstehen, das direkt ausfällt. Beide Vorgänge (Kristallisation und Fällung) geschehen gleichzeitig und sowohl die Reaktionskinetik als auch die Kristallisationskinetik müssen berücksichtigt werden.

Bei der Fällung wird die Kristallisation durch den Unterschied im chemischen Potenzial zwischen dem gelösten Stoff in der flüssigen Phase und im festen Zustand ausgelöst. Unter Gleichgewichtsbedingungen sind die Potenziale gleich [Regy et al., 2002].

Es kann festgehalten werden, dass für die Fällung/Kristallisation folgende Vorgänge betrachtet werden müssen:

1. Die Kinetik der chemischen Reaktion, die zur Übersättigung der Lösung führt
2. Die Kristallisationskinetik (Keimbildung, Wachstum, Agglomeration, Auseinanderbrechen, Ostwald Reifung) [Regy et al., 2002].

### 5.3 Calciumphosphat

Calciumphosphat kommt in der Natur in verschiedenen Formen vor und ist ein wichtiger Stoff des menschlichen Stoffwechsels. Der Hauptbestandteil von Knochen und Zähne ist Calciumphosphat. Die natürlichen Phosphatreserven liegen als apatitische Gesteine, also als Gesteine mit hohem Calciumphosphatanteil vor. Gut wasserlösliches Monocalciumphosphat ist ein geeigneter Pflanzendünger.

Verschiedenen Formen von Calciumphosphate sind in Tabelle 6.1 dargestellt:

**Tabelle 5.1: Calciumphosphate**

Abkürzung	Bezeichnung	Formel	Ca/P-Verhältnis
DCPA	Dicalciumphosphat	$\text{CaHPO}_4$	1
	Wasserfrei („anhydrous“)		
DCPD	Dicalciumphosphatdihydrat = Brushit	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
OCP	Octacalciumphosphat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,3
$\beta$ - TCP	$\beta$ - Tricalciumphosphat	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
$\alpha$ - TCP	$\alpha$ - Tricalciumphosphat	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
HAP	Hydroxylapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,7
FAP	Fluorapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,7

Das thermodynamisch stabilste Produkt ist Hydroxylapatit, das jedoch unter normalen Bedingungen nicht zuerst ausfallen wird. Ihm geht eine löslichere Vorstufe vorweg, die thermodynamisch instabiler ist und mit der Zeit in Hydroxylapatit umgewandelt wird. Diese Vorstufen sind DCPD und OCP.

Die Löslichkeit von Calciumphosphaten wurde in vielen Studien untersucht. Zum einen ist die Löslichkeit von Hydroxylapatit ein Thema, mit dem sich die Medizin beschäftigt, um die Physiologie des Knochenwachstums und das Gleichgewicht zwischen Knochen und der umgebenden Körperflüssigkeit zu verstehen. Die Experimente wurden demnach unter den physiologischen Bedingungen des menschlichen Körpers durchgeführt, das heißt bei einem pH-Wert von ca. 7,4 und einer Temperatur von 37 °C. Zum anderen ist die Löslich-

keit von Interesse für die Düngemittelindustrie, die Phosphate aus dem Rohphosphat (Apatit) für die Produktion herauslösen möchte. Die in den Studien gemessenen Löslichkeitskonstanten von Hydroxylapatit variieren stark. Es ist zu vermuten, dass die Hydroxylapatitproben in einigen Studien mit Dicalciumphosphat verunreinigt waren und es aus diesem Grund zu einer so hohen Streuung der Messergebnisse kommt [Wazer, 1961].

Das molare Verhältnis von Calcium zu Phosphat im Hydroxylapatit kann von 1,4 bis 1,8 variieren. Es hat sich gezeigt, dass ein Verhältnis von 1,5 nicht bedeutet, dass Tricalciumphosphat ausgefallen ist. Es ist nach Wazer eher wahrscheinlich, dass das Verhältnis durch einen Ionenaustausch von Hydroniumionen und Calciumionen an der Oberfläche der Fällprodukte stattfindet [Wazer, 1961].

### 5.3.1 Ca/P- Verhältnis

Die Calciumphosphate, die sich im Bio-P Schlamm bzw. im Überstand bilden, haben ein Ca/P-Verhältnisse zwischen 1,0 und 1,7. Eine Massenbilanz ist kein ausreichendes Hilfsmittel, um die Form des ausgefallenen Produktes eindeutig zu bestimmen.

In den Versuchen von Carlsson et al. (1997) zur Calciumfällung in Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination zeigte sich, dass die geringsten Phosphatkonzentrationen im Ablauf (nahe null) bei hohen Calciumkonzentrationen im Zulauf messbar waren. In diesen Untersuchungen konnte eine Verminderung der Konzentrationen von Phosphat- und Calciumionen am Ende der anaeroben Phase beobachtet werden. Mit dem Beginn der Belüftung nimmt die Phosphatkonzentration aufgrund der Aufnahme der Mikroorganismen stark ab. Die Calciumkonzentration sinkt zunächst weiter ab und steigt dann wieder bei einer Phosphatkonzentration unter 10 mg/l an. Dieser Anstieg lässt sich evtl. durch eine Rücklösung von zuvor gebildetem Calciumphosphat erklären [Carlsson et al., 1997]. Carlsson et al. (1997) stellen fest, dass die Calciumkonzentration für eine Fällung mindestens 50 mg P bei 100 mg/l Ca betragen muss oder aber 100 mg/l P bei 50 mg/l Ca.

### 5.3.2 Einflussgrößen bei der Calciumphosphatfällung

#### 5.3.2.1 Einfluss von organischer Substanz

Ein wichtiger Aspekt bei der Calciumphosphatfällung aus Bio-P Schlamm bzw. aus Zentrat der anaeroben Rücklösung ist der Einfluss der organischen Substanz auf die Fällungsreaktion. Carlsson et al. (1997) kamen in ihren Versuchen zu dem Ergebnis, dass eine Behinderung der Fällung durch organische Substanz ab einem CSB/P-Verhältnis von 55 vorliegt.

### 5.3.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Der pH-Wert spielt bei der Fällung die Schlüsselrolle, da er die Löslichkeit und damit die Bildung komplexer Strukturen beeinflusst [Abbona et al., 1988]. Bei unterschiedlichen pH-Werten werden unterschiedliche Calciumphosphate gebildet [Carlsson et al., 1997]. Calciumphosphatfällung kann schon bei geringen pH-Werten (pH 7 bis 8) auftreten. Teilweise kann die ausgefallene Verbindung wieder zurückgelöst werden [Maurer et al., 1999].

### 5.3.2.3 Einfluss der Sättigung

Die Sättigung ist, wie bereits erwähnt, stark vom pH-Wert abhängig [Carlsson et al., 1997]. Bei sehr geringer Übersättigung kann es zu einer direkten Kristallisation ohne die Bildung eines Zwischenproduktes kommen [Koutsoukos und Nanacollas, 1980]. Im metastabilen Bereich kann die Kristallisation durch den Einsatz von Impfkristallen hervorgerufen werden.

### 5.3.2.4 Einfluss der Temperatur

In dem Versuch von Jang und Kang (2002) fand eine Calciumphosphatkristallisation bei einer sehr geringen Phosphatausgangskonzentration statt. Es wurde versucht, die Phosphatkonzentration bei verschiedenen Temperaturen von 3,5 mg/l auf ein Minimum zu reduzieren. Jang und Kang stellten fest, dass bei höheren Temperaturen (35°C) eine sehr schnelle und weitgehende Phosphatreduzierung (Endkonzentration: < 0,5mg/l) erzielt wurde. Bei 10°C war die Reaktion langsamer und mit einer Endkonzentration von knapp über 0,5 mg/l nicht so weitreichend. Aus diesem Versuch kann man erkennen, dass höhere Temperaturen ein Vorteil für die Calciumphosphatkristallisation sind.

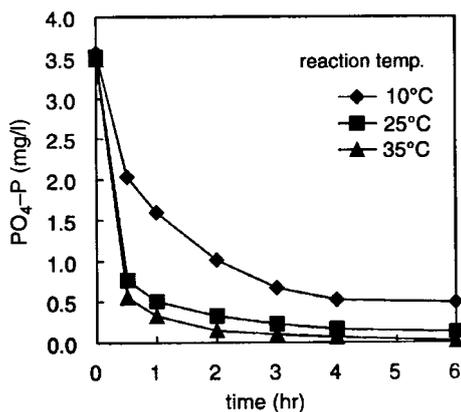


Abbildung 5.2: Einfluss der Temperatur auf die Calciumphosphatkristallisation [Jang und Kang, 2002]

### 5.3.2.5 Einfluss von Carbonationen

Das Verhältnis von Carbonationen zu Calciumphosphaten ist von Bedeutung. Carbonationen haben einen behindernden Einfluss auf die Fällung und die Phasentransformation von Calciumphosphaten [Koutsoukos und Nancollas, 1980].

In Verfahrensvarianten mit Impfmateriale lagert sich Calciumcarbonat an das Impfmateriale und reduziert dadurch die Anlagerungsmöglichkeiten von Calciumphosphat [Eggers und van Dijk, 1986]. Aus diesem Grund wird in den meisten Verfahren mit Einsatz von Impfmateriale eine vorherige Entfernung von Carbonationen durchgeführt.

### 5.3.2.6 Einfluss von Magnesiumionen auf die Calciumphosphatfällung

Bei der Calciumphosphatfällung kommt es bei Anwesenheit von Magnesiumionen nach Salimi et al. (1984) zu einer Konkurrenz um die „Gitterplätze“, die von den kleineren Magnesiumionen belegt werden. Magnesiumionen können amorphe Calciumphosphate stabilisieren und eine weitere Kristallisation verhindern, so dass kein HAP entsteht [Carlsson et al., 1997]. Die impfkristallinduzierte Kristallisation von Octacalciumphosphat (OCP) wird durch Anwesenheit von Magnesiumionen gestört, während die Bildung von Dicalciumphosphat weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Bildung von Tricalciumphosphat (TCP) konnte trotz Übersättigung mit TCP bei Anwesenheit von Magnesiumionen nicht beobachtet werden. Der Rückgang der OCP-Fällungsrate kann durch die Anlagerung von Magnesiumionen an die reaktiven Stellen des OCP-Impfmateriale begründet werden [Salimi et al., 1984]. Die Bildung amorpher Calciumphosphate (ACP) wird durch Magnesiumionen nicht behindert. Diese Aussage wurde in Versuchen an der BUW bestätigt. Es wurde beobachtet, dass ACP Magnesiumionen einlagern kann [Amjad et al., 1984]. Boskey und Posner (1973) vermuten eine Reduktion der ACP-Löslichkeit und eine folgende Initialisierung der Transformation zu HAP. In den Versuchen von Amjad et al. (1984) wurden nur HAP gebildet. Die Verringerung der Fällungsraten bei steigender Magnesiumkonzentration wird hier anscheinend durch andere Faktoren hervorgerufen. In den Untersuchungen von Amjad et al. (1984) konnte eine vom Ca/Mg-Verhältnis unabhängiges Wachstum von HAP auf HAP-Impfkristallen beobachtet werden. Dies widerspricht vorhergegangenen Untersuchungen, nach denen ein Ca/Mg Verhältnis von 4,5 und 5,2 für eine HAP Fällung nicht unterschritten werden darf.

In der Arbeit von Battistoni et al. (1998) wurde festgestellt, dass die Phosphatfällung aus dem Überstand der anaeroben Rücklösung zu 100 % möglich ist. Dies ist unabhängig vom Ca/Mg Verhältnis. Lediglich der Anteil an HAP oder MAP im Fällprodukt hängt von dem Ca/Mg-Verhältnis ab. Bei Versuchen an der BUW war die Calciumphosphatfällung bei einem Ca/Mg-Verhältnis von 2,5 bis 3,3 die vorwiegende Reaktion.

Calcium hat einen größeren Effekt auf die Kristallisation von Magnesiumphosphat als Magnesium auf die Kristallisation von Calciumphosphat. Generell wird die Calciumphosphatfällung erst ab einem Mg/Ca-Verhältnis von  $> 0,8$  beeinflusst oder aber, wenn der pH-Wert nicht zu hoch ist [Abbona et al., 1986]. In den Versuchen an der BUW konnte keine Abhängigkeit der Calciumphosphatfällung vom Mg/Ca-Verhältnis, das im Bereich zwischen 0,5 und 1,3 lag, beobachtet werden.

Die Steigerung der Magnesiumkonzentration in der Lösung führt zu einer Verringerung des Brushit-Vorkommens in der Lösung. Ab einem Mg/Ca-Verhältnis von  $> 4$  ist kein Brushit mehr nachweisbar, da die Übersättigung von Brushit zurückgeht was durch eine steigende Ionenstärke und den Verbrauch der  $\text{HPO}_4$ -Ionen für die Mg-Komplexierung sowie den steigenden Säuregehalt hervorgerufen wird. In Bio-P Schlämmen bzw. dem Zentrat der anaeroben Rücklösung sind die Mg/Ca Verhältnisse jedoch in der Regel geringer, so dass es, wie auch in den Versuchen an der BUW, zur Bildung von Brushit kommt.

### 5.3.2.7 Einfluss der Ionenverhältnisse

In verschiedenen Studien wird gezeigt, dass die Aufnahme und die Abgabe von Phosphat mit der Aufnahme/Abgabe von Magnesium und Kalium korreliert, die als Gegenionen in den intrazellulären Polyphosphatgranularen existieren. Calcium wird diesen Untersuchungen zu Folge nur in sehr geringen Mengen im Verhältnis zu Phosphor aufgenommen bzw. abgegeben [Wentzel et al., 1991]. Dem Calcium wird im Bio-P-Prozess daher eine geringe Rolle zugeschrieben [Pattarkine und Randall, 1999], wobei Schönborn et al. (2001) feststellte, dass Calcium eine wichtige Rolle im Prozess spielt. In eigenen Untersuchungen zeigte sich, dass Calcium zwar nicht signifikant während der anaeroben Rücklösung zurückgelöst wird, jedoch stellt er einen wichtigen Reaktionspartner für eine Phosphatfällung bei hohen Konzentrationen während der Rücklösung dar und hat damit einen Einfluss auf den Bio-P-Prozess.

Während Comeau et al. (1987) die Elektroneutralität im Bio-P-Prozess mit der folgenden Formel vermuteten,

#### Elektroneutralität im Bio-P-Prozess [Comeau, 1987]

$$\frac{K}{P} + 2 \cdot \frac{Mg}{P} + 2 \cdot \frac{Ca}{P} = 1$$

nahm Henze (1997) an, dass die Ionenverteilung  $(\text{K}^+)_{0,3} (\text{Mg}^{2+})_{0,15} (\text{Ca}^{2+})_{0,2} (\text{PO}_3^-)$  beträgt und Smolders vermutete ein Ionenverhältnis von  $(\text{K}^+)_{1/3} (\text{Mg}^{2+})_{1/3} (\text{PO}_3^-)$  [Tykesson, 2005].

In den Batch-Experimenten von Tykesson (2005) konnte während der anaeroben Phase keine Rücklösung von Calcium parallel zur Rücklösung von Phosphat gemessen werden, während die Rücklösung von Kalium und Magnesium recht gut mit der P-Rücklösung korrelierte. Nach Tykessons Aussage kann eine Fällung von Calcium während der Rücklösung ausgeschlossen werden, da das K/P-Verhältnis dadurch erhöht wäre. Dies ist in einigen Messungen sogar der Fall. Tykesson (2005) hat ihre Aussage, eine Calciumphosphatfällung sei vernachlässigbar, nicht nachgewiesen.

**Tabelle 5.2: Molare Verhältnisse von Phosphor zu Kalium und Magnesium aus unterschiedlichen Literaturquellen [Wolf, 1993 modifiziert]**

	K/P [mol/mol]	Mg/P [mol/mol]
Arvin (1985)	0,29	0,25
Gerber (1987)	0,25	0,25
Kainrath u. Maier (1989)	0,29	0,29
Tykesson (2005)	0,3- 0,4	

### 5.3.3 Umwandlung von amorphem Calciumphosphat zu Hydroxylapatit

Während der Fällung von kristallinem Material kommt es zu der Bildung einer Vorstufe, die röntgenamorph ist. Dieses Fällprodukt unterscheidet sich sowohl strukturell als auch von der chemischen Zusammensetzung von Hydroxylapatit. Boskey und Posner (1973) konnten das Fällprodukt als hydriertes Calciumphosphat ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) mit einem Ca/P-Verhältnis von 3:2 chemisch bestimmen. In Gegenwart von Wasser wandelt sich das Fällprodukt in Hydroxylapatit mit dem Ca/P-Verhältnis von 5:3 um. Die Zeitdauer von der Fällung des amorphen Produktes bis zur vollständigen Umwandlung zu Calciumphosphat hängt von dem umgebenden Milieu ab. Je nach Vorhandensein von Makromolekülen, Störionen, dem pH-Wert, der Viskosität, der Ionenstärke und der Temperatur verändert sich die Reaktionszeit. Hohe Temperaturen (48°C) und geringe pH-Werte (6,8) sind für eine Umwandlung günstig [Boskey und Posner, 1973].

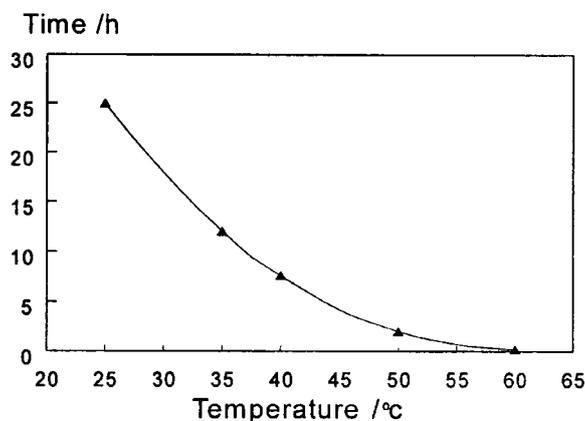
Die Zeit, die für die Umwandlung von amorphem Calciumphosphat zu HAP benötigt wird, verringert sich, je mehr Calcium noch in Lösung ist. Dies bedeutet, dass die freien Calciumionen die Keimbildung unterstützen [Kim et al. 2005].

Die Geschwindigkeit der Phasentransformation von ACP zu HAP wird im Bereich von pH 7 bis pH 10 zunächst kleiner. Bei weiter steigendem pH-Wert erhöht sich die Transformationsgeschwindigkeit dann wieder. Die Phasenumwandlung kommt durch die thermody-



namischen Kräfte zustande, durch die das System den Zustand der minimalen Energie einnimmt. Dieser Zustand kann entweder durch eine interne Neustrukturierung der metastabilen Phase erreicht werden oder durch die Lösung der metastabilen Phase und Rekristallisation als stabile Phase aus der Lösung [Lazić, 1995].

Montastruc et al. beschreiben die Transformation zu HAP in Abhängigkeit von pH-Wert und Zeit. Demnach dauert die Transformation länger, je höher der pH-Wert ist [Montastruc et al., 2003]. Liu et al. (2000) untersuchten den Einfluss der Temperatur und fanden heraus, dass bei 60 °C schon nach 5 Minuten 100 % als reines HAP vorliegt, während bei 15°C nur 30 % des Calciumphosphates in Form von HAP vorliegt.



**Abbildung 5.3:** Auswirkung der Temperatur auf die Umwandlung zu HAP bei pH 10-11 [Lui et al., 2000]

Aus einer stark übersättigten Lösung kann amorphes Calciumphosphat als flockiger Niederschlag ausfallen [Abbona et al., 1988]. Gleichzeitig zur Fällung von ACP kommt es zu einer Keimbildung von Brushitkristallen. Im weiteren Verlauf verhält sich das Brushitwachstum proportional zur ACP Dissoziationsrate. Diese Umwandlung hängt vom pH-Wert und der Konzentration der Lösung ab. Bei Konzentrationen von 0,5 Mol P dauert dieser Prozess ca. 1-2 Stunden. Bei geringeren Konzentrationen (0,05 Mol P) kann die Umwandlung von ACP zu Brushit bzw. Whitlockit mehre Tage bis Monate dauern. Ist der pH-Wert > 7,5, so ist das System komplexer und braucht mehr Zeit für die Umwandlungsprozesse. Bei geringer Konzentration und hohem pH-Wert kann die ACP-Phase über mehrere Monate stabil bleiben.

Abbona et al. (1988) beobachteten, dass bei hoher Übersättigung nicht die Calciumphosphate mit der geringsten Löslichkeit, sondern die mit der höchsten Keimbildungsrate ausfallen.

Meyer und Weatherall (1982) fanden heraus, dass bei einem pH-Wert von 7-9 OCP-ähnliche Strukturen eine notwendige Vorstufe bei der Kristallisation von HAP aus ACP sind.

In den eigenen Kristallisationsversuchen konnte auch bei einer Wartezeit von bis zu zwei Tagen vor der Trocknung des Fällproduktes keine Umwandlung zu HAP beobachtet werden. Das Calciumphosphat blieb weiterhin schlecht kristallin und konnte daher röntgen-diffraktometrisch nicht genauer bestimmt werden.

In Gegenwart von Huminsäure verzögert sich die Transformation von amorphem Calciumphosphat zu kristallinem Calciumphosphat [van der Houwen und Valsami-Jones, 2001]. Die Einwirkung von Ethanol ist umstritten. Ethanol fördert die Kristallinität des Calciumphosphatfällproduktes nach Lerner et al. in Rodrigues und Lebugle (1998). Tung und O'Farrell (1996) behaupten das Gegenteil. Durch die Steigerung der Übersättigung wird die Bildung von amorphem Calciumphosphat erhöht. In wässriger Lösung wird ACP schnell zu HAP umgewandelt, während Ethanol eine Steigerung der Fällungsrate bewirkt und das ACP stabilisiert wird. Fluoride und kleine pH-Werte vereinfachen die Umwandlung von ACP zu kristallinem Calciumphosphat [Tung und O'Farrell, 1996].

#### **5.3.4 Calciumphosphatfällung aus Schlammwasser der Bio-P Rücklösung**

In Fällungsversuchen wurde Phosphat aus dem Überschussschlamm der Bio-P Versuchsanlage der BUW durch anaerobe Rücklösung in die wässrige Phase überführt. Nach der Abtrennung des Schlammes durch Zentrifugieren wurde das im Schlammwasser enthaltene Phosphat durch die Dosierung von Calciumhydroxid gefällt. Die Reaktion verlief mit gutem Erfolg. Der Wirkungsgrad betrug mehr als 80 % (Abbildung 5.4).

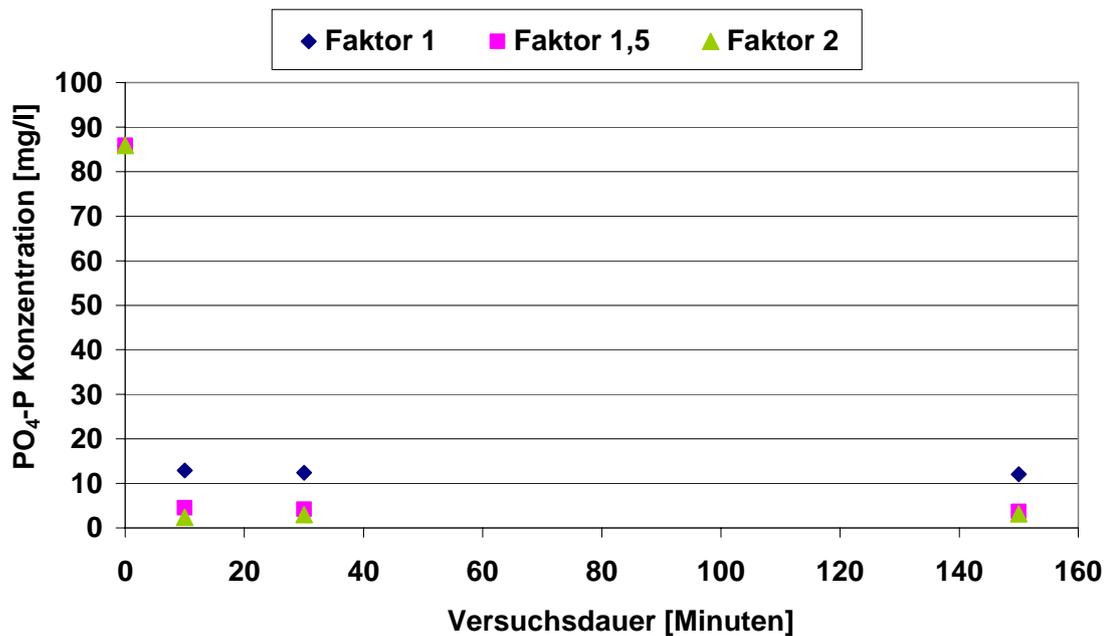


Abbildung 5.4: Vergleich des zeitlichen Verlauf der Phosphatfällung mit verschiedenen Ca/P- Verhältnissen bei pH 9,5

Zur genauen Bestimmung der im Versuch gebildeten Fällprodukte wurden diese nach einer Trocknung bei maximal 40 °C mit dem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) und EDS (Energiedispersive Röntgenanalyse) analysiert.

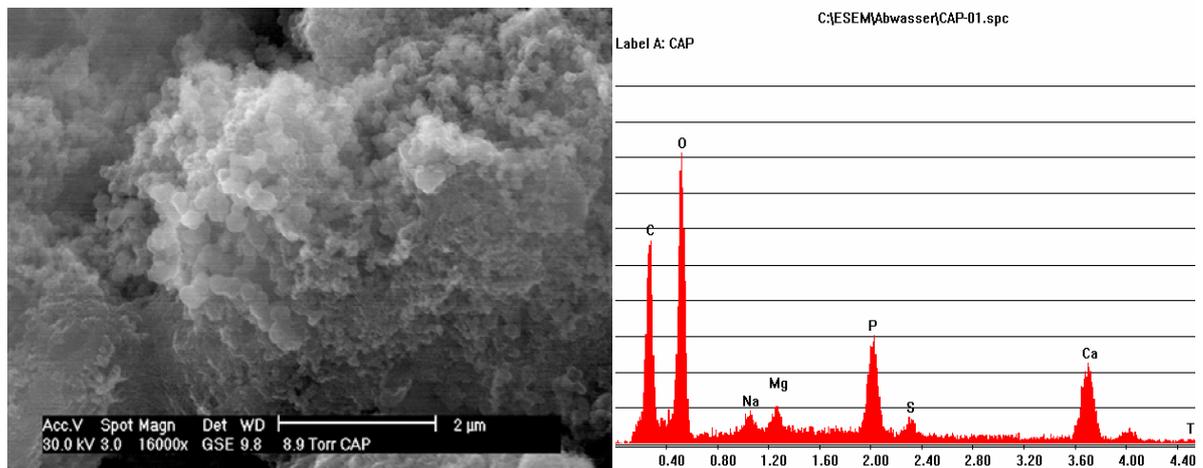


Abbildung 5.5: Aufnahme mit der ESEM- Analysemethode des Calciumphosphat-Fällproduktes

In Abbildung 5.5 ist das quantitative Vorkommen verschiedener Ionen dargestellt. Hohe Peaks sind bei Phosphor, Calcium, Sauerstoff und Kohlenstoff zu erkennen, für Magnesium gibt es einen leichten Peak. Es konnte also mit der ESEM-Analyse bestätigt werden, dass das Fällprodukt zu einem großen Teil aus Calciumphosphat besteht. Im Zentrat be-

fand sich offensichtlich noch ein beträchtlicher Organikanteil, der sich hier in einem Kohlenstoff und einem Sauerstoffpeak erkennen lässt.

Die Röntgenanalyse ergab kein Ergebnis. Wahrscheinlich ist das Fällprodukt nicht ausreichend kristallin für diese Analyse. Es konnte also nicht festgestellt werden, welches Calciumphosphat während der Fällungsversuche entstanden ist.

Das Calciumphosphat wurde der Universität Bonn für Düngeversuche zur Verfügung gestellt.



## 6. Kristallisation von Calciumphosphat im Rührreaktor

Verfahren zur P-Elimination und zur gleichzeitigen P-Rückgewinnung aus Abwasser, die auf einer impfkristallinduzierten Phosphatabscheidung beruhen, werden seit den 1980er Jahren entwickelt ([Eggers und van Dijk, 1986], [Donnert und Salecker, 1999]). Der Grundgedanke dabei war, dass die meisten Abwässer in Bezug auf Calciumphosphatverbindungen stark übersättigt sind, und durch den Zusatz von Impfkristallen das chemische Gleichgewicht zwischen Calcium und Phosphat eingestellt wird, um als sogenanntes Kristallisationsverfahren ohne Fällmittelzusatz den P-Gehalt im Wasser zu senken. Bislang wurde das Kristallisationsverfahren großtechnisch nur im Schwebebett mit Sand und im Labormaßstab in Form eines Rührreaktor mit Calcit als Impfmateriale betrieben [Donnert und Salecker, 1999; Giesen, 1999]. In beiden Modifikationen wurde eine Anhebung des pH-Werts auf pH 9-10 durchgeführt, teilweise war zusätzlich eine Vorentfernung des Carbonats erforderlich.

Neuere Untersuchungen zeigen, dass bei Einsatz von Calcit als Impfmateriale auf eine pH-Anhebung und damit auf aufwändige pH-Justierungen und eine Carbonatentfernung vor dem Abscheideprozess im Gegensatz zur Verfahrensentwicklung mit Sand als Trägermateriale verzichtet werden kann [Kaschka und Donnert, 2002]. Dies ist dadurch möglich, dass nicht nur der Kristallisationsmechanismus für die Fixierung des Phosphats verantwortlich ist, sondern auch noch zusätzliche Lösungs- und Fällungsprozesse den Prozess unterstützen. Das heißt, durch die Auflösung des Calcit kommt es zum Ausfallen von Calciumphosphat. Dies ist häufig der Fall, da sich die mit den Verfahren behandelten Wässer bzw. Abwässer nicht immer im Gleichgewicht mit Calcit befinden.

In Japan werden z.B. kugelförmige Pellets aus Calciumsilikathydrat als Trägermateriale zur Phosphatabscheidung eingesetzt [Moriyama et al., 2001]. Es tritt ein pH-Anstieg auf über 9,5 ein, der darauf hinweist, dass hier nicht nur ein reiner Kristallisationsprozess stattfindet, sondern auch eine chemische Reaktion zwischen Wasser und Material.

### 6.1 Verfahrensansatz

Das Ziel der Versuche zur Calciumphosphatkristallisation im Rührreaktor ist, die theoretischen Verfahrensansätze zu einem einfachen Verfahren, welches ohne chemische Vorbehandlungsstufen funktioniert, umzusetzen. Das Verfahren sollte sowohl die Phosphatrücklösung sowie eine spätere Überführung des eliminierten Phosphates in eine wieder verwertbare Form für die Landwirtschaft oder als Rohmateriale für die Phosphatindustrie beinhalten.

## 6.2 Material und Methode

### Versuche zur Kristallisation im Rührreaktor an der BUW

In den Rücklöseversuchen (Kapitel 4) wurde eine bereits während der Rücklösung von Phosphat einsetzende Ausfällung von Calciumphosphaten festgestellt. Um das Potenzial der Phosphatrückgewinnung bei neutralem und alkalischen pH-Wert zu erhöhen, wurde in den im folgenden beschriebenen Versuchen eine gezielte Kristallisation von Calciumphosphat an Impfmateriale bereits während der Rücklösephase untersucht.

Zu diesem Zweck wurde in Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Köln (Institut für Anlagen und Verfahrenstechnik) ein Kristallisationsreaktor entwickelt, der eine gleichzeitige Phosphatrücklösung, Kristallisation und Abtrennung des Kristallisats ermöglicht.

An der Bauhaus-Universität Weimar wurden dann verschiedene Versuchsreihen zur Erprobung des Kristallisationsreaktors durchgeführt.

### Versuchsaufbau Kristallisationsreaktorversuche

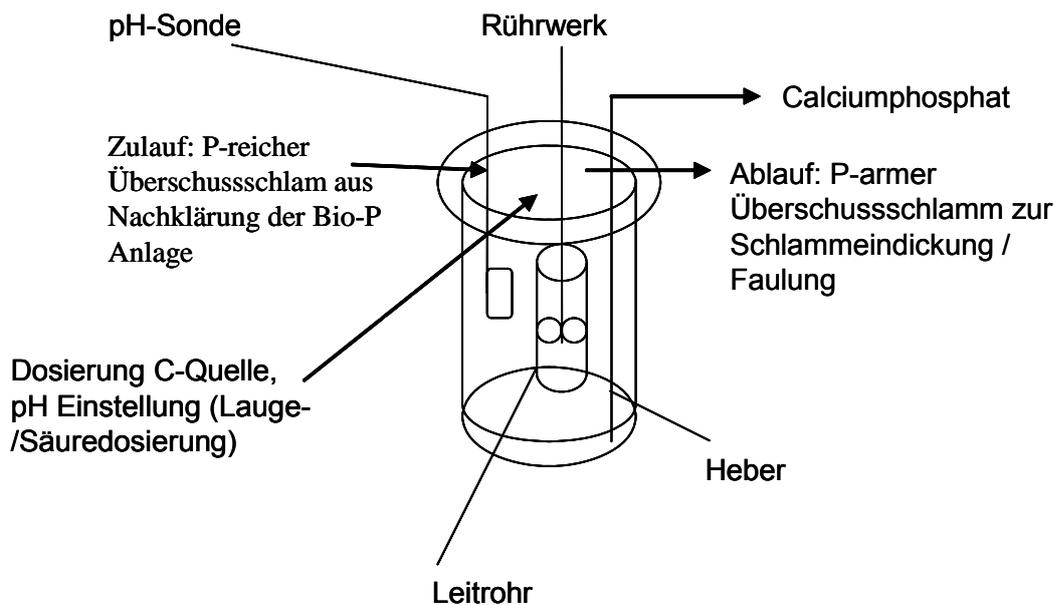


Abbildung 6.1: Schema des Versuchsreaktors zur Phosphatkristallisation

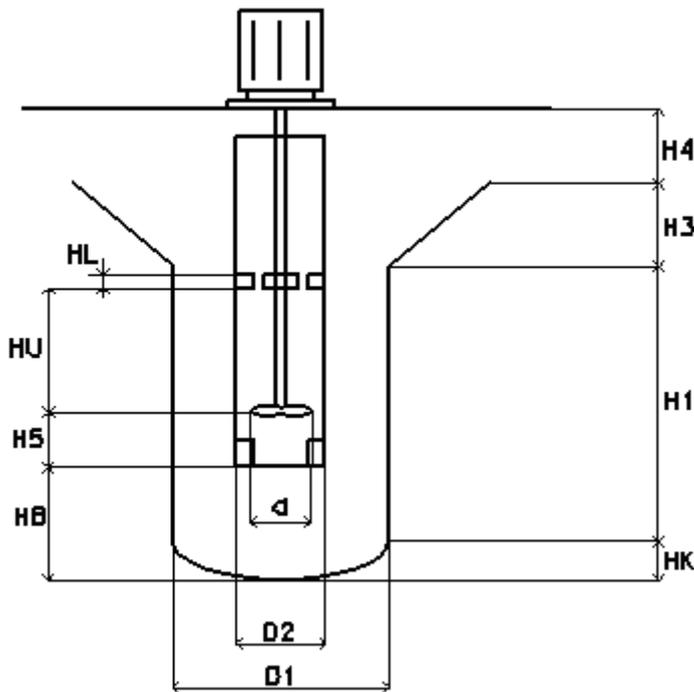


Abbildung 6.2: Schema des Rührschlaufenreaktor [Wolf, 2005]

Der Reaktor wurde nach dem Prinzip des Rührschlaufenreaktors konzipiert. Der zylindrische Reaktor ist durch ein mittig angebrachtes Leitrohr in zwei Bereiche unterteilt. Im Leitrohr wird mittels eines Rührers eine Abwärtsströmung herbeigeführt, während sich im Ringraum, der sich zwischen Leitrohrkante und Reaktorwandung befindet, eine aufwärts gerichtete Strömung ergibt (Abbildung 6.1). Die Strömung lässt in der oberen Hälfte des Reaktorbehälters ein Schwebebett für die Kristallisationskeime entstehen. Die Geschwindigkeit ist über die Rührerdrehzahl so einzustellen, dass die Kristallisationskeime mit dem aufgewachsenen Phosphat nicht mehr in Schwebelage gehalten werden und auf den Reaktorboden sinken. Von dort aus werden sie mit Hilfe einer Mammutpumpe nach oben gefördert und ausgetragen. Die Schlammreste sollen auf Grund ihrer niedrigen Dichte aus dem Reaktor ausgetragen werden. Aus diesem Grund erhielt der Reaktor oben eine konische Erweiterung, die als Beruhigungszone dienen soll [Wolf, 2005].

Die pH-Wert-Einstellung erfolgt über eine mit integrierter pH-Wert-Regelung ausgestattete Dosierpumpe. Aufgrund des hohen Feststoffgehaltes des Klärschlammes wird dieser mittels Schlauchpumpe kontinuierlich in den Reaktor gefördert. Die Zugabe des Impfmaterials Apatit erfolgt per Hand (Einschütten in den Konus).



**Abbildung 6.3: Foto des Kristallisationsreaktors**

Für die Dimensionierung der Rührschlaufenreaktoren, gibt es keine allgemein gültigen Regeln. Dies kann einerseits daran liegen, dass es durch die große Variationsmöglichkeit der Prozessbedingungen und der Stoffsysteme kein allgemeines Auslegungskonzept gibt. Andererseits liegt es im Interesse von Rührwerksherstellern, das erworbene Know-how im Unternehmen zu behalten [Wolf, 2005].

Eine Kombination aus axialförderndem Rührer und einem Leitrohr wird insbesondere für Kristallisations-, Polymerisationsprozesse, Bioreaktoren und Prozesse mit hohem spezifischem Wärmeübergang eingesetzt. Durch das Leitrohr erfolgt eine Trennung in eine Aufstrom- und eine Abstromzone. Es wird eine Umwälzströmung erzeugt, die je nach Anwendung nach oben oder nach unten gerichtet sein kann. Die Randwirbel, die sich bei freifahrenden Rührern an den Außenkanten der Rührschaufeln bilden, werden durch das Leitrohr fast vollständig unterdrückt. Gegenüber der Anordnung ohne Leitrohr wird sich im Außenraum eine wesentlich turbulenzärmere Strömung entwickeln [Wolf, 2005].

### **6.3 Versuchsbetrieb**

Die Anlage wurde am 25. Juli 2005 in Betrieb genommen. Täglich wurden 70 Liter Überschussschlamm aus dem Nachklärbecken einer kleinen kommunalen Kläranlage ohne Phosphatelimination kontinuierlich durch den vor Ort aufgestellten Kristallisationsreaktor gefahren. Die Rührgeschwindigkeit im Reaktor wird so eingestellt, dass möglichst kein Impfmaterail mit ausgetragen wird.

**Tabelle 6.1: Betriebsweise des Reaktors in den einzelnen Versuchsreihen**

	Erste Versuchsreihe	Zweite Versuchsreihe	Dritte Versuchsreihe
Trägermaterial	Apatit	Apatit	Apatit
Versuchszeitraum	25.07 - 05.09.05	07.09. – 03.11 05	07.11. – 08.12.05
Medium, Ca-Quelle	Überschussschlamm der KA	Überschussschlamm der KA	Überschussschlamm der KA, Kalkmilch
pH-Wert	7	11	9
pH-Wert, Regulierer	*	NaOH, z.T Kalkmilch	NaOH, Kalkmilch
Durchflusszeit	24 h	24 h	24 h

Insgesamt wurden im Versuchszeitraum drei Versuchsreihen gefahren. Die erste Versuchsreihe fand vom 25. Juli 2005 bis zum 05. September 2005 zunächst im pH-neutralen Bereich (pH 7) statt. Es wurden sowohl die Rücklösung als auch die Kristallisation beobachtet. In einer zweiten Versuchsreihe vom 07. September 2005 bis zum 03. November 2005 wurde das Verfahren bei einem deutlich höheren pH-Wert (pH 11) getestet. Abschließend wurde in einer dritten Versuchsreihe, die vom 07. November 2005 bis zum 08. Dezember 2005 bei pH=9 sowie Kalkmilchzudosierung stattfand, durchgeführt. Die Durchflusszeit des Schlammes im Reaktor betrug ca. 24 Stunden.

### Impfmaterial

Die eingesetzten Impfmaterialien waren Apatite unterschiedlicher Korngrößen. 1,75 kg entsprachen einer durchschnittlichen Korngröße von 0,355 – 0,5 mm. Die andere Hälfte der insgesamt zudosierten 3,5 kg hatte eine Korngröße von 0,5 – 0,7 mm.

Der Apatit wurde von der Firma Thermphos (siehe Kapitel 3.3) bereitgestellt, die dieses Material als Rohstoff für die Produktion von Phosphorsäure einsetzen.

Die Zielsetzung dieses Versuches war, das ausfallende Ca-Phosphat auf einem Ca-Phosphatimpfmaterial aufzukristallisieren.

In allen Versuchsreihen lag der Anteil des Impfmaterials bei 5 % (3,5 kg auf 70 l). Der Wahl des Impfmaterials kommt eine große Bedeutung für die Reaktorberechnung zu. Die vom Rührwerk eingetragene Leistung muss entsprechend groß sein, um die Partikel in Schwebelage zu halten.

**Tabelle 6.2: Eigenschaften von Apatit [Wolf; 2005]**

Eigenschaft	Apatit
Chem. Formel	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Dichte	3400 kg/m <sup>3</sup>
Kristallsystem	Hexagonal
Farbe	farblos, grün, braun, weiß
Mohshärte	5

Das Impfmateriale wurde zunächst auf die entsprechenden Korngrößen gebrochen und danach wurde die gewünschten Korngrößen trocken herausgesiebt. Dabei wurde anhaftender Feinsand (Staub) mit in den Reaktor eingetragen.

### Rührgeschwindigkeit

Eine Rührgeschwindigkeit von 70 U/min wurde während des gesamten Versuchszeitraumes eingesetzt. Allgemein ist festzuhalten, dass sich der Materialverlust im Durchlaufbetrieb als Problem herausstellen kann. Der Materialverlust ist auf eine Korngrößenverkleinerung durch Reibung und anschließendes Ausspülen zurückzuführen. Eine Quantifizierung des Materialverlustes im Versuch war nicht möglich, da im Ablauf zusätzlich der Sand, der durch den Zulauf mit dem Schlamm eingetragen wurde, zu finden war.

Das Vergrößern der Klarwasserzone durch eine Verringerung der Drehzahl war kaum möglich, da eine vollständige Suspension des Materials gewährleistet sein sollte.

## 6.4 Ergebnisse und Diskussion

### 6.4.1 Ionenkonzentrationen

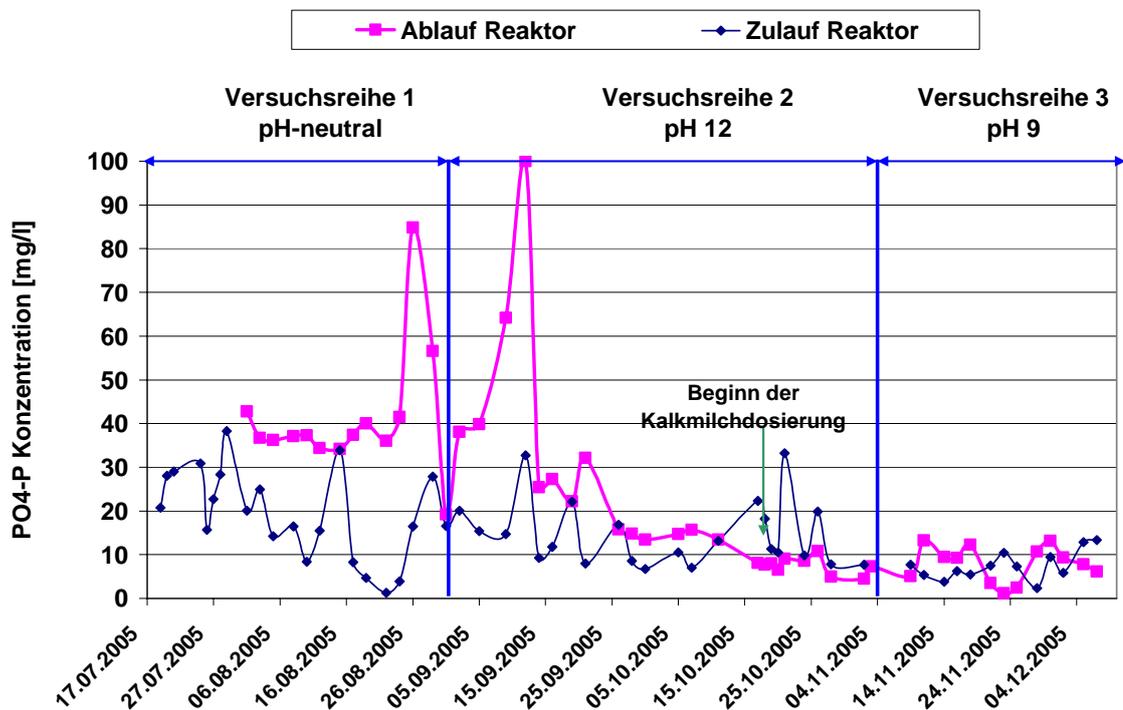
#### PO<sub>4</sub>-P-Gehalt (Ablauf)

Der wichtigste Parameter zur Erfolgskontrolle für den Kristallisationsversuch im Rührreaktor ist die Phosphatablaufkonzentration. Je geringer die Phosphatkonzentration ist, desto mehr Phosphat hat im Reaktor reagiert.

In der ersten Versuchsreihe ergaben sich sehr stark schwankende P-Ablaufwerte. Es wurden Werte von 20 bis 100 mg P/l gemessen. In dieser Versuchsreihe wurde der pH-Wert nicht verändert. Die anaerobe Rücklösung von Orthophosphat aus dem Schlamm und die im pH-neutralen Bereich relativ schwache Calciumphosphatkristallisation führte zu Phosphatablaufwerten von ca. 40 mg/l.

In der zweiten Versuchsreihe wurde der pH-Wert von 7 auf 12 erhöht. Dies führte dazu, dass sich die Phosphatablaufkonzentration stark reduziert (ab dem 15.9.) und auf Werte zwischen 30 und 10 mg PO<sub>4</sub>-P/l absank. Durch die Zugabe von Calcium (Kalkmilchdosierung ab dem 20.10.2005) konnte die Phosphatablaufkonzentration noch etwas weiter verringert werden und lag bis zum Ende der zweiten Versuchsphase (04.11.2005) zwischen 5 und 10 mg/l.

In der dritten Versuchsreihe, wurde ein pH-Wert von 9 im Kristallisationsreaktor eingestellt. Die Phosphatablaufkonzentration schwankte um 10 mg/l. Es wurde wie ab Mitte der zweiten Versuchsphase Kalkmilch dosiert (siehe Auswertung zu Calcium).



**Abbildung 6.4: PO<sub>4</sub>-P- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors**

Am 23. November 2005 kam es durch einen defekt der Dosiereinrichtung zu einer Überdosierung von Kalkmilch, was zu einem starken pH-Wert Anstieg und zu einer starken Absenkung der Phosphatablaufkonzentration auf Werte bis zu 0,5 mg/l führte. Nach der Reparatur der Kalkmilchdosierung erlangt die Phosphatablaufkonzentration wieder das vorherige Niveau.

### Ca – Gehalt

Calcium wurde über das Abwasser und das Fremdwasser in die Kläranlage und damit in den Überschussschlamm eingetragen. Im Zulauf zum Reaktor waren im Mittel 100 mg/l Calcium gelöst. Zusätzlich ist Calcium ein Hauptbestandteil des Apatits. In den Calcium-

ablaufwerten gab es deutliche Unterschiede zwischen den drei verschiedenen Versuchsreihen. Fand man bei der ersten Versuchsreihe Werte zwischen 60 und 100 mg/l, so waren es während der Laugedosierung und bei einem pH-Wert von 11 in der zweiten Versuchsreihe nur noch Werte um rund 40 mg/l. Anhand der gleichzeitig mit Calcium abnehmenden Phosphatkonzentration kann man auf eine Calciumphosphatausfällung schließen. Um diese Phosphatausfällung nicht durch Calciummangel zu limitieren, wurde ab dem 20.10. eine Dosierung von Calcium durch Kalkmilch vorgenommen.

Nach der Inbetriebnahme einer Kalkmilchdosierung im Verlauf der zweiten Versuchsreihe traten Schwankungen in der Calciumkonzentration auf. Im dritten Versuch liegen die Werte zwischen 40 und 60 mg/l.

Der Anstieg der Calciumkonzentration auf 170 mg/l ist die Folge eines Defektes der Kalkmilchdosierstation.

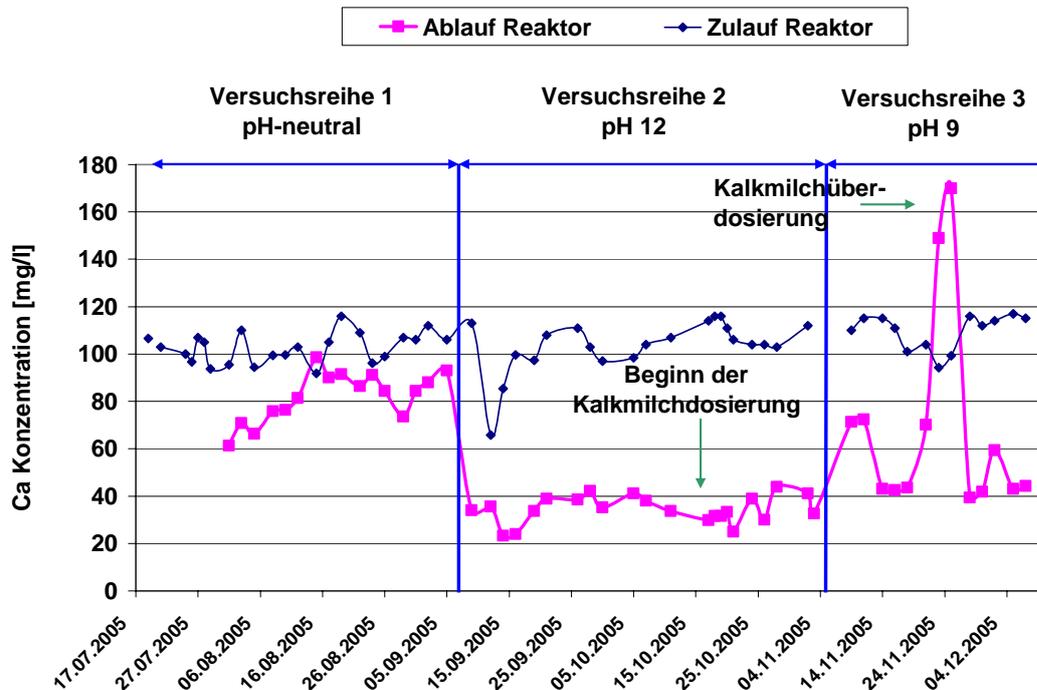


Abbildung 6.5: Ca- Konzentration im Ablauf des Kristallisationsreaktors

### Mg – Gehalt

Im Apatit kommt Magnesium mit einem sehr geringen Anteil von 0,5 Gewichts-% als Magnesiumoxid vor. Die Magnesiumkonzentration im Filtrat des Überschussschlammes lag im Zulauf zum Reaktor bis auf einige Ausreißer zwischen 15 mg/l und 30 mg/l. Damit war die Konzentration etwas höher als die Magnesiumablaufkonzentration im Reaktor, die

zwischen 20 und 35 mg/l lag. Es fand demnach eine Rücklösung von Magnesium aus dem Schlamm und eventuell auch aus dem Apatit statt.

Durch die Erhöhung des pH-Wertes von pH 7 auf pH 11 in der zweiten Versuchsreihe nahm die Magnesiumablaufkonzentration stark ab und pendelt sich bei Werten zwischen 0 und 5 mg/l ein. Zu Beginn der dritten Versuchsreihe steigt die Magnesiumablaufkonzentration durch die Verringerung des pH-Wertes auf pH 9 wieder an. Durch einen Defekt der Laugedosierung am 23. November kam es erneut zu einem kurzzeitigen Absinken der Ablaufkonzentration. Die Magnesiumkonzentration ist also deutlich vom pH-Wert abhängig. Je höher der pH-Wert ist, desto weniger Magnesium ist im Ablauf zu messen. Dies bedeutet, dass Magnesium bei hohem pH-Wert im Reaktor gebunden wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Magnesiumammoniumphosphat ausfällt.

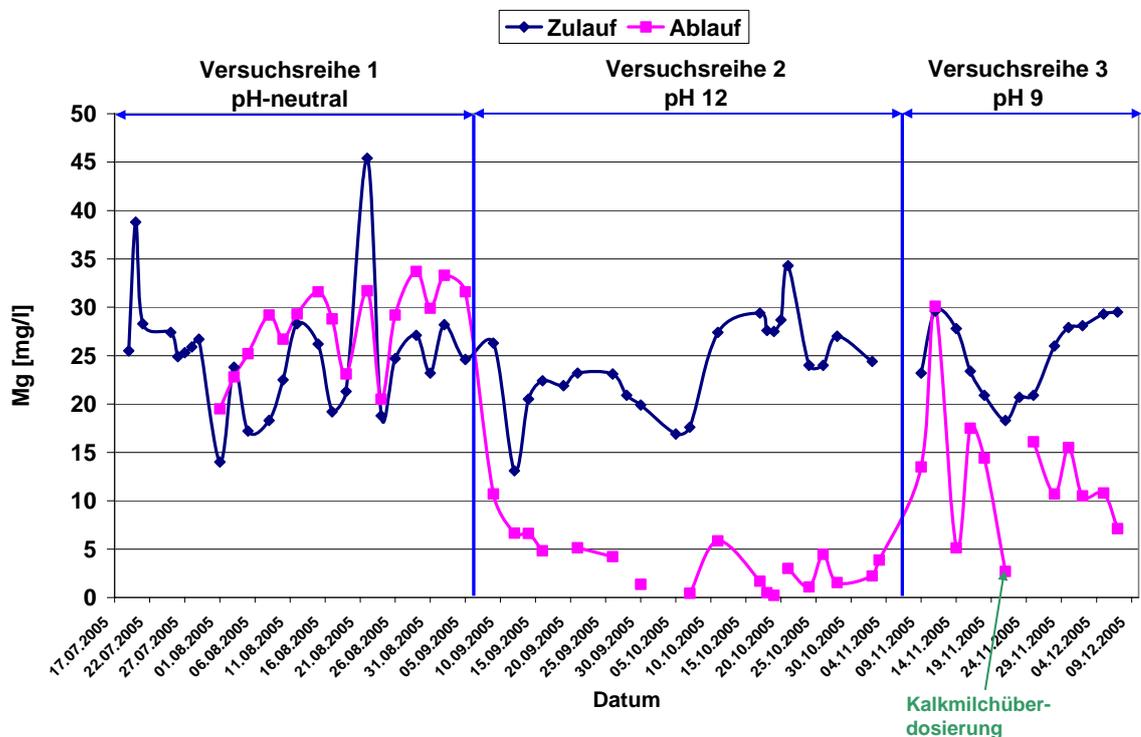


Abbildung 6.6: Mg-Konzentration in Zulauf und Ablauf des Kristallisationsreaktors

### Glühverlust GV

Der Glühverlust im Reaktor ändert sich bei einem neutralen pH-Wert nicht. Wird der pH-Wert im Reaktor erhöht (Versuchsreihe 2 und 3), ist der Glühverlust im Ablauf des Reaktors deutlich kleiner als der Glühverlust im Zulauf. Dies bedeutet, dass sich der anorganische Anteil im Reaktor erhöht. Zum einen liegt dies an der Zugabe von Kalkmilch. Zum anderen ist dies eine Bestätigung der Rückschlüsse aus der Betrachtung der Ionenkonzentrationen (P, Ca, Mg), bei der eine Phosphatfällung angenommen wurde. Mit steigendem pH-Wert fallen mehr Phosphatverbindungen aus. Daher ist der Glühverlust kleiner.

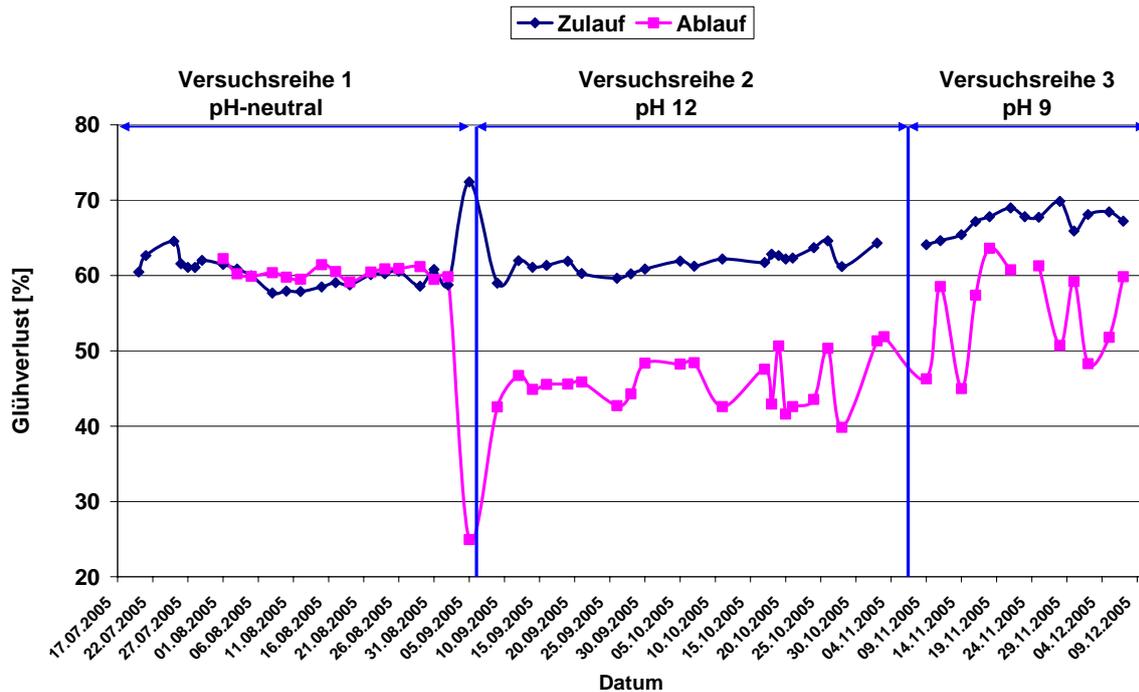
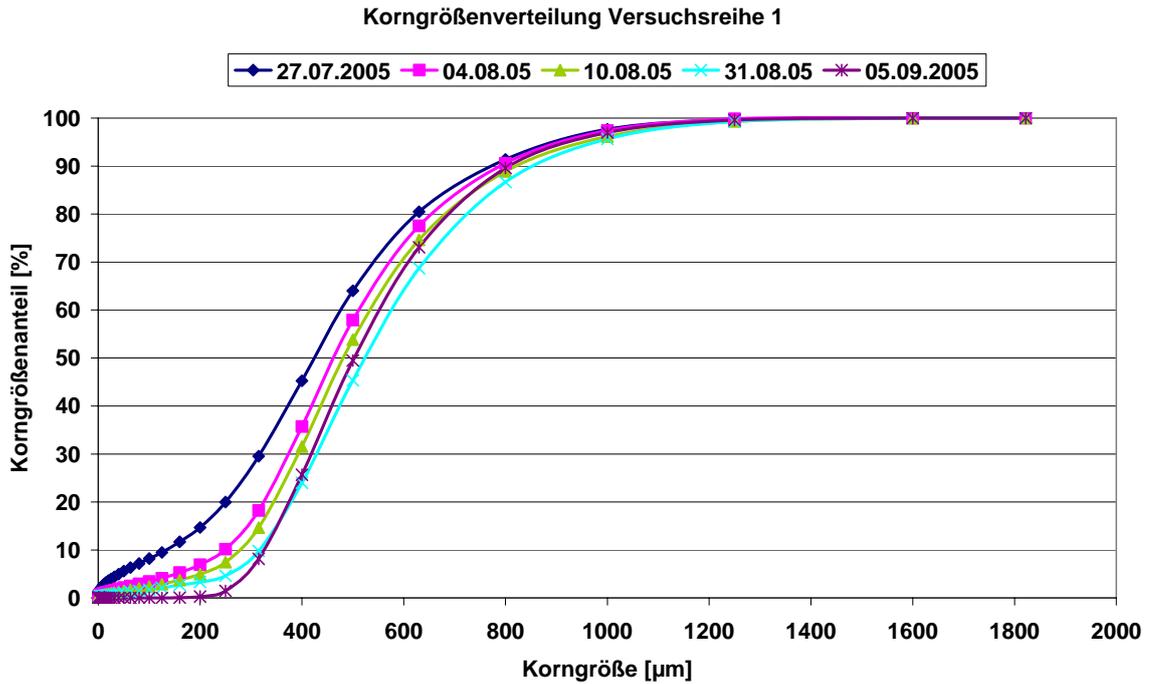


Abbildung 6.7 Glühverlust GV in Zulauf und Ablauf des Kristallisationsreaktors

### 6.4.2 Korngrößen

Die Korngrößenanalysen sollen eine Aussage darüber geben, inwieweit sich Veränderungen des Impfmaterials ergeben. Eine mögliche Aufkristallisation von Calciumphosphat, die zu einer Vergrößerung der Impfkörner führt, sollte durch die Korngrößenanalyse sichtbar werden.

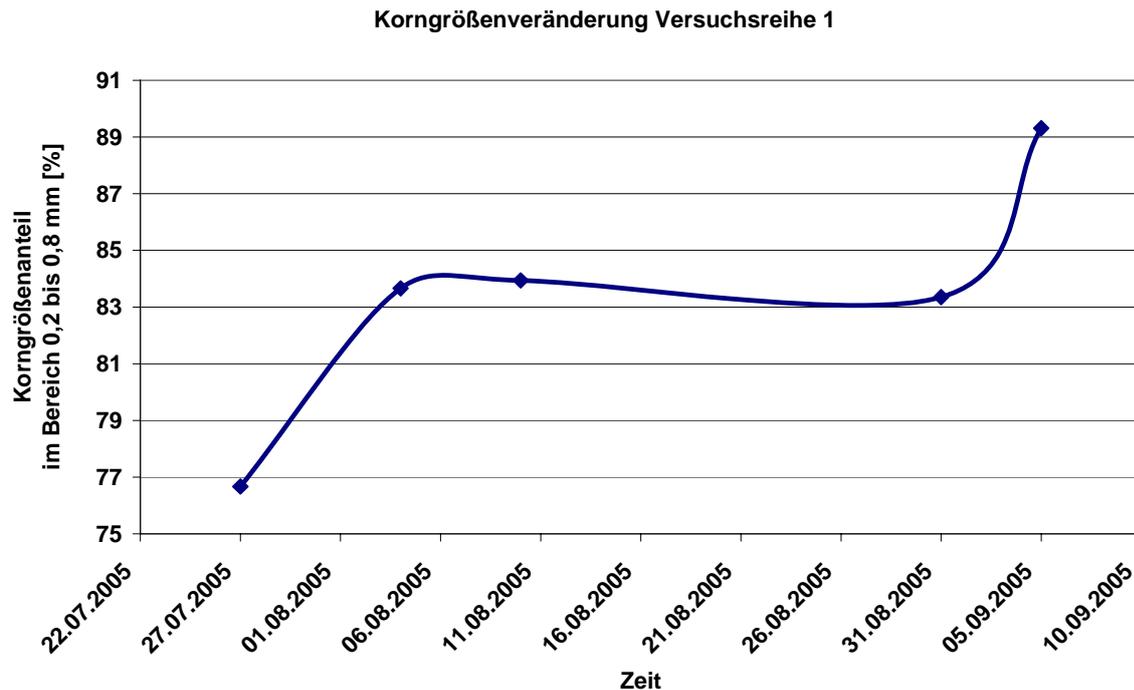
In Abbildung 7.6 ist die Korngrößenverteilung der ersten Versuchsreihe, die im pH-neutralen Bereich durchgeführt wurde, dargestellt. Hier ist deutlich erkennbar, dass mit dem Fortschreiten der Versuchsdauer der Anteil an kleinen Korngrößen sinkt und die Großkornanteile steigen.



**Abbildung 6.8: Korngrößendarstellung der ersten Versuchsreihe**

Es lässt sich jedoch nicht sicher sagen, ob die relativ kleinen Partikel ausgetragen werden oder ob sie anwachsen und bei der späteren Analyse zur größeren Kornfraktion zählen.

Ein weiterer Weg zur Darstellung der Ergebnisse aus der Korngrößenbestimmung sind Trenddarstellungen der Korngrößenbereiche 0,2 bis 0,8 mm. Diese sind den Abbildungen 6.7 bis 6.9 zu entnehmen. Die erste (pH-neutrale) Versuchsreihe zeigte in der ersten Versuchswoche einen starken Anstieg des Korngrößenanteils von 200 bis 800 µm von 76,5% auf 83,7%. Wie in der Korngrößenverteilung zu erkennen war, nahm der Unterkornbereich stark ab. Die führte zu einer Vergrößerung des prozentualen Anteils der Kornfraktion zwischen 200 und 800 µm. Der Grund hierfür könnte sein, dass Calciumphosphate an das Impfmateriale angelagert wurde, möglicherweise wurden aber auch nur grobe Partikel eingetragen oder die Ausschwemmung von Feinmaterial ist die Ursache für den Anstieg der durchschnittlichen Korngröße. Im weiteren Versuchsverlauf verblieb der Bereich weitestgehend stabil um die 84 %. In der letzten Versuchswoche konnte ein erneuter Anstieg der Kornfraktion zwischen 200 und 800 µm auf 89 % beobachtet werden. Mit bloßem Auge konnte keine Größenveränderung des Impfmateriale beobachtet werden.



**Abbildung 6.9: Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der ersten Versuchsreihe**

Bei der zweiten Versuchsreihe mit pH 11 ist ein anderer Verlauf (Abbildung 6.8) zu erkennen. Zu Beginn der Versuchsreihe lag der Korngrößenanteil von 200 bis 800  $\mu\text{m}$  im Reaktor bei 83,2%. Im Versuchsverlauf stieg der Anteil dieser Korngrößen kontinuierlich auf 87 %. Im Vergleich zur ersten Versuchsreihe waren die Vergrößerung des Korngrößenanteils geringer.

Für die dritte Versuchsreihe bei pH 9 wurden Korngrößenanteile der Korngrößenfraktion von 200 bis 800  $\mu\text{m}$  im Bereich zwischen 84 und 87 % erwartet. Jedoch sah die Realität wie in Abbildung 7.9 erkennbar anders aus. Anfangs steigen die Werte auf 85,75 % an, fallen dann aber ab Dezember wieder kontinuierlich ab. Die Ursache für diese Entwicklung konnte nicht gefunden werden. Wahrscheinlich handelt es sich um Messungenauigkeiten oder Probenahmeinflüsse. Der Abrieb durch Turbulenz kann als Ursache ausgeschlossen werden, da die Rührgeschwindigkeit nicht verändert wurde. Da die Calciumphosphatkristallisation bei geringen Temperaturen schlechter ist (siehe Kapitel 6.4.2.4) ist es möglich, dass die geringen Temperaturen im Dezember eine Auswirkung auf die Kristallisation hatten.

Allgemein lässt sich eine Zunahme der Korngrößen der Apatit-Impfkristalle im Reaktor während der Versuche beobachten. Es konnte jedoch nicht eindeutig festgestellt werden, ob die Ursache für die Zunahme der Korngrößen ausschließlich ein Wachstum der Impfkristalle durch die Aufkristallisation von Calciumphosphat ist oder ob ein Ausschwemmen

von Feinmaterial oder ein Eintrag von groben Sandpartikeln aus dem Klärschlamm für den Korngrößenanstieg verantwortlich war.

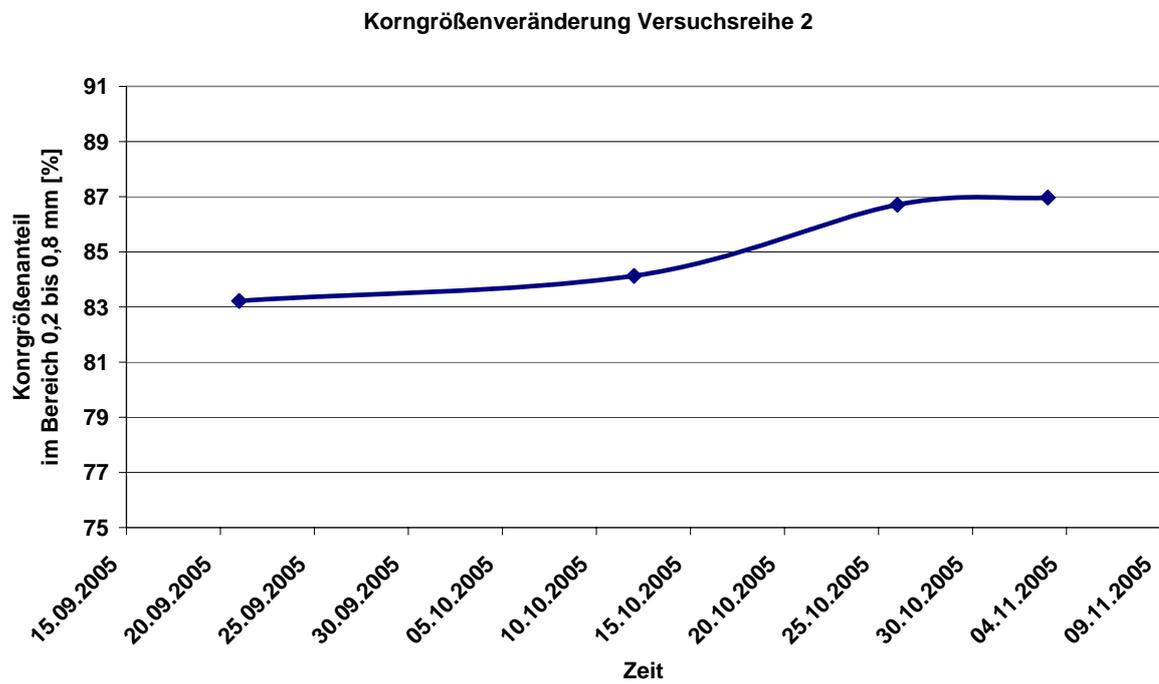


Abbildung 6.10: Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der zweiten Versuchsreihe

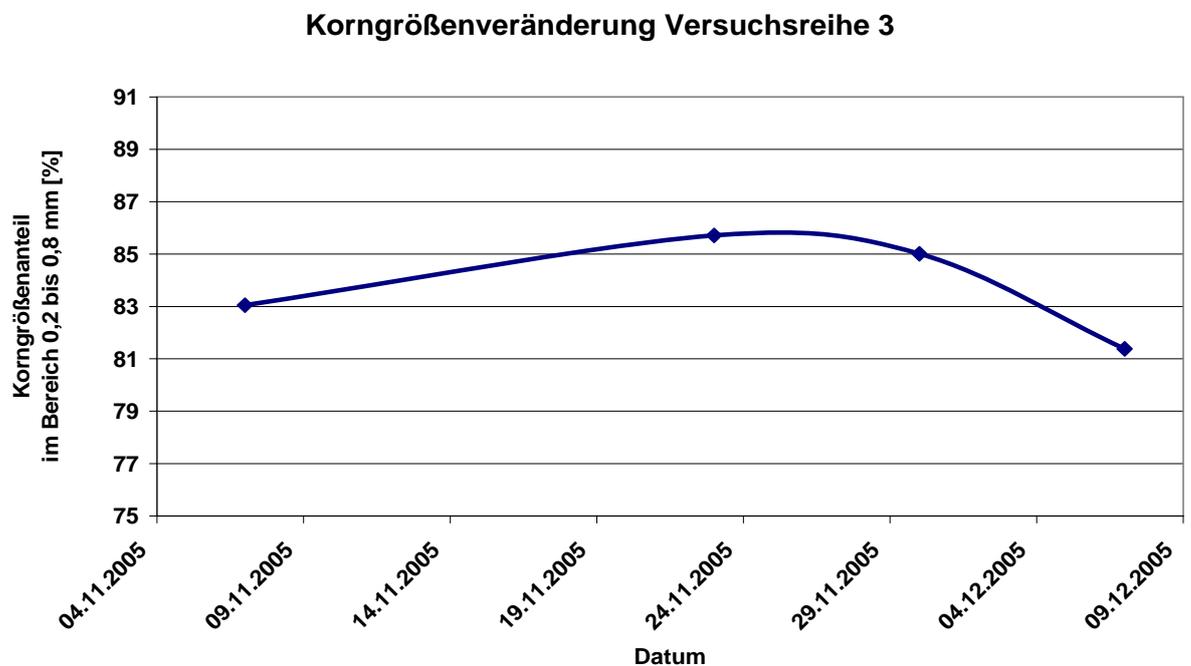


Abbildung 6.11: Trenddarstellung Korngrößenentwicklung der dritten Versuchsreihe

### 6.4.3 Chemische Vollanalyse des Trägermaterials

Mit Hilfe der chemischen Vollanalyse sollte abgeklärt werden, ob am Trägermaterial Veränderungen feststellbar sind, nachdem in den Korngrößenanalysen leichte Vergrößerungen der Korngruppe zwischen 0,2 und 0,8 mm festgestellt wurden. Die Proben des Impfmateri als aus dem Reaktor wurden auf mehrere Inhaltsstoffe hin analysiert. In dieser Auswertung wird ausschließlich auf Anteile des Phosphats (analysiert als  $P_2O_5$ ), des Calciums (analysiert als  $CaO$ ), des Magnesiums (analysiert als  $MgO$ ) und des  $SiO_2$  eingegangen, da bei den anderen Werten keine großen Veränderungen eintraten und diese für die Auswertung keine Rolle spielen.

Die Ergebnisse der Analyse sind in Prozent der Gesamtmasse dargestellt.

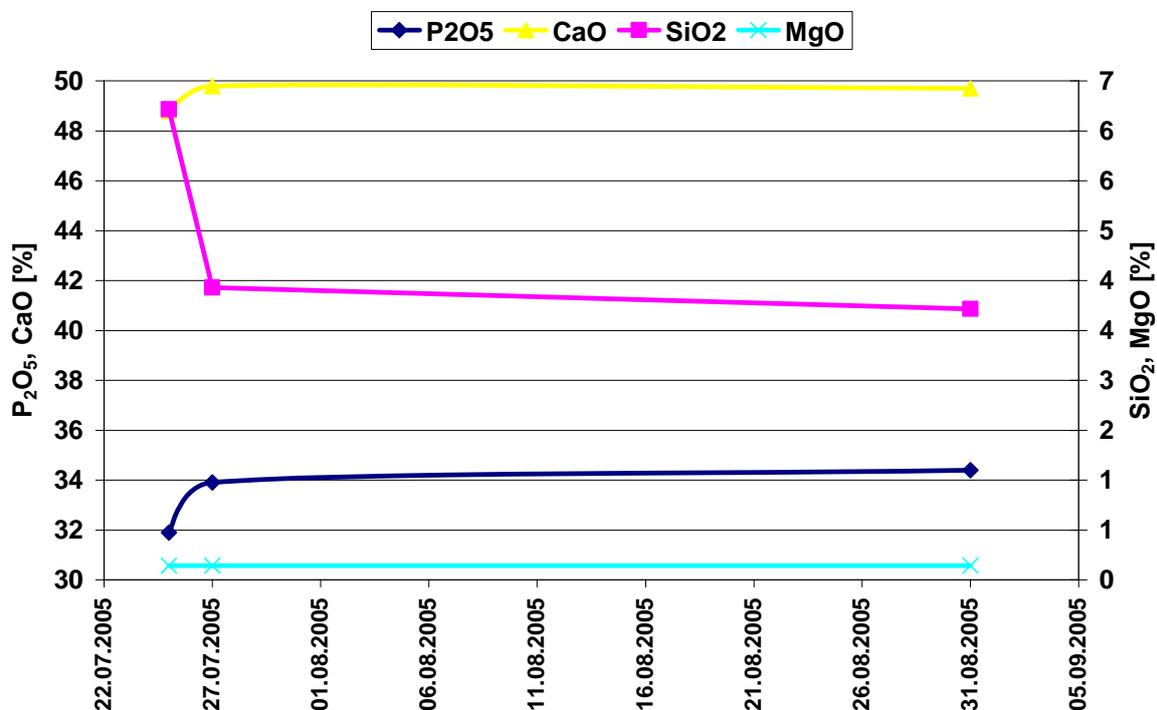


Abbildung 6.12: Chemische Analyse der ersten Versuchsreihe ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$ )

In Abbildung 6.12 ist zu sehen, dass der Phosphat-Anteil von 32 auf 34 % steigt und der  $CaO$ -Anteil gleichzeitig von 48,5 auf 50 % steigt. Der Magnesium-Anteil bleibt konstant, während der  $SiO_2$ -Anteil von 6,5 auf 3,5 % sinkt. Es zeigt sich, dass genauso viel an Phosphat und Calcium hinzukommt wie der Gehalt an  $SiO_2$  abnimmt. Dies bedeutet, dass während des Versuchs der Anteil an Calcium und Phosphat am Impfmateri als zugenommen hat. Durch die Angabe in Prozent wird dadurch gleichzeitig der prozentuale Anteil an  $SiO_2$  verringert. Eine Zunahme des Calcium- und Phosphatanteils bedeutet sehr wahrscheinlich eine Anlagerung von Calciumphosphat. Die Anlagerung von Calciumphosphat beträgt demnach ca. 2 bis 3 Masse-%.

In der zweiten Versuchsreihe steigt der  $P_2O_5$ -Anteil zunächst auf bis zu 5 % und sinkt zum Schluss des Versuchszeitraumes wieder um 2 % ab. Das Absinken lässt sich wahrscheinlich durch Probenahmefehler (schweres Material von Reaktorboden wurde ggf. nicht erfasst) oder Messungenauigkeiten (hierfür spricht der konstant bleibende CaO-Anteil) erklären. Möglicherweise fand tatsächlich ein Rückgang des  $P_2O_5$ -Gehaltes durch Abrasion aufgrund hoher Rührgeschwindigkeit statt.

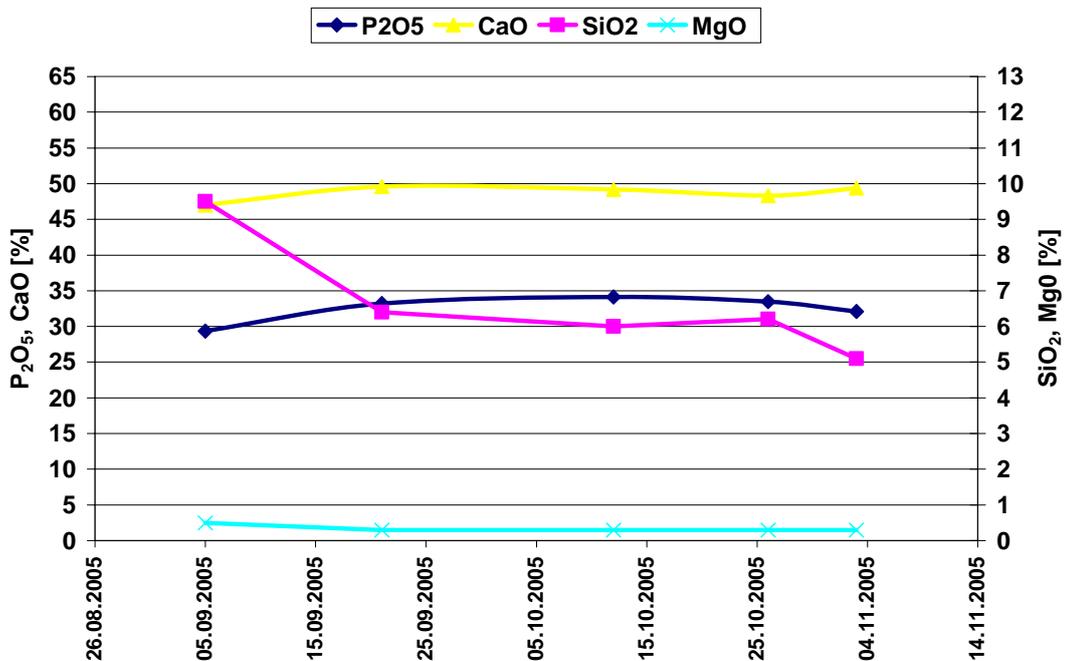


Abbildung 6.13: Chemische Analyse der zweiten Versuchsreihe (CaO,  $SiO_2$ , MgO,  $P_2O_5$ )

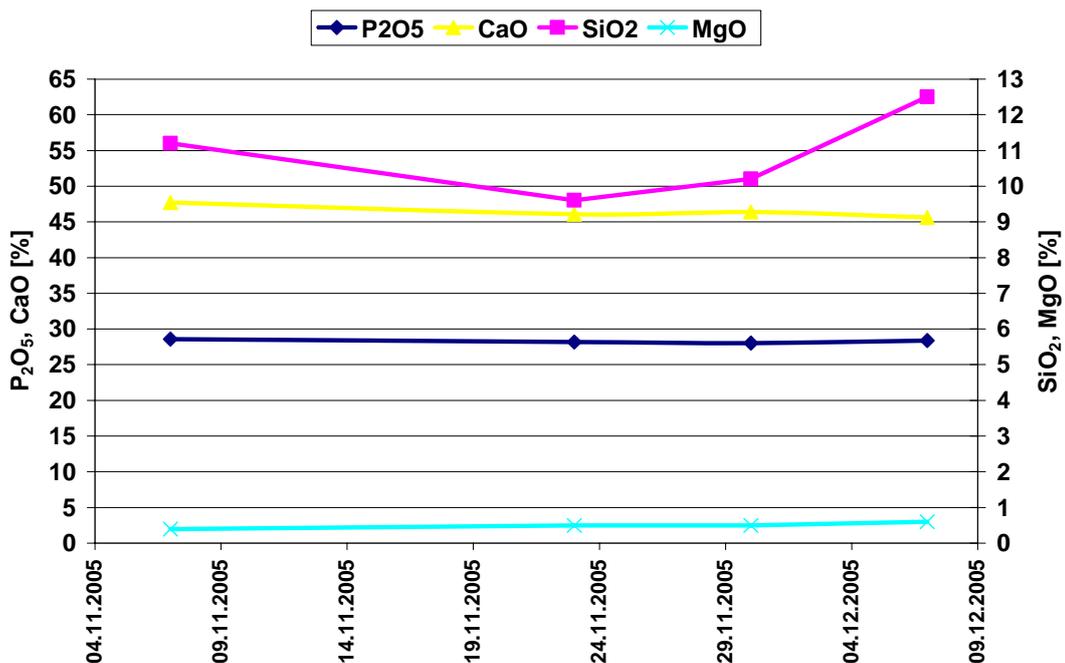


Abbildung 6.14: Chemische Analyse der dritten Versuchsreihe (CaO,  $SiO_2$ , MgO,  $P_2O_5$ )

In Abbildung 6.14 ist die dritte Versuchsreihe, welche bei pH 9 ablief, dargestellt. Hier gab es nur minimale Veränderungen. Verglichen mit den anderen Versuchsreihen wäre ein anderes Ergebnis zu erwarten gewesen. Möglicherweise wurde bei der Probenahme mehr feinkörniges Material aus dem oberen Reaktorbereich entnommen als bei den vorherigen zwei Versuchsreihen. Eventuell liegt das schlechtere Ergebnis dieser Versuchsreihe, das dem Ergebnis der Korngrößenanalyse entspricht, auch an einer Verschlechterung der Kristallisation durch den negativen Einfluss der geringen Temperatur im Dezember. Allerdings ist eine so große Auswirkung der Temperatur nicht sehr wahrscheinlich.

#### 6.4.4 Theoretische P-Anreicherung

Um die Frage zu klären, ob das im Reaktor verbliebene Phosphat am Impfmateriale kristallisiert ist oder ob eine spontane Calciumphosphatausfällung von feinen Calciumphosphatmolekülen stattgefunden hat, die mit dem Schlamm aus dem Reaktor ausgetragen wurden, wurde eine Berechnung der theoretischen P-Anlagerung am Impfmateriale durchgeführt werden.

Dazu wurde zunächst die im Reaktor verbliebene Phosphatmenge aus den Zulauf- und Ablaufanalysen nach der folgenden Formel berechnet:

Berechnung der theoretischen Phosphataufkristallisation am Impfmateriale

$$P_{\text{Reaktor}} = (P_{\text{ges, Zulauf}} - P_{\text{ges, Ablauf}}) \cdot Q$$

Die Berechnung ergab für die ersten beiden Versuchsreihen keine Phosphatanreicherung, da der  $P_{\text{ges}}$ -Gehalt im Zulauf im Mittel über dem  $P_{\text{ges}}$ -Gehalt im Ablauf lag. Eine Begründung hierfür ist eventuell eine Messungenauigkeit durch eine schlechte Durchmischung der Zulaufprobe. In der Zulaufprobe lag auch der TR-Gehalt im Mittel niedriger als in der Ablaufprobe.

Praktisch konnte durch die chemischen Analysen der Proben aus der ersten Versuchsreihe eine leichte Calciumphosphatanreicherung (2-3%) in der ersten Versuchsreihe festgestellt werden. Dies beweist, dass mehr Phosphat bei der anaeroben Rücklösung in Lösung ging, als im Filtrat gemessen werden konnte. Das zusätzlich rückgelöste Phosphat ist der Anteil, der mit den gelösten Kationen (Ca, Mg, K) spontan ausfällt. Zumindest ein Teil dieser Calciumphosphate ist in der ersten Versuchsreihe an das Impfmateriale angelagert worden.

Im zweiten Versuch ergaben die chemischen Analysen eine Anreicherung von 3 % - 5 % Calciumphosphat. Es ist zu vermuten, dass parallel zur Calciumphosphatanlagerung ein großer Anteil an Phosphat nicht am Impfmateriale auskristallisierte, sondern mit dem Schlamm als feinpartikuläres Calcium- und Magnesiumphosphat ausgetragen wurde. Die-

se Vermutung liegt nahe, da der Phosphatgehalt im Filtrat in der Versuchsreihe 2 sehr gering war.

Obwohl die Untersuchung der dritten Versuchsreihe eine rechnerische Zunahme von Phosphat ergab, konnte in den chemischen Analysen (Abbildung 6.14) keine Anreicherung von  $P_2O_5$  und CaO gemessen werden.

## 6.5 Schlussfolgerung

Die Versuche mit dem Kristallisationsreaktor ergaben in den jeweiligen Versuchszeiträumen tendenziell eine leichte Korngrößenzunahme der Impfkörner. In der chemischen Analyse war besonders in der zweiten Versuchsreihe ein Anstieg des Phosphatanteils bei der Beprobung des Impfmaterials zu messen. Die errechnete theoretische Phosphatanreicherung wurde jedoch nicht erzielt. Die Differenz aus der theoretischen P-Anreicherung und der gemessenen Phosphatanreicherung wird als feinpartikuläres Calciumphosphat ausgefallen und mit dem Schlamm über den Ablauf aus dem Reaktor ausgetragen worden sein.

Die Übersättigung ist durch hohe Phosphat- und Calciumkonzentrationen während der Rücklösung und durch das Vorkommen vieler Kleinstpartikel, die als Kristallisationskeime dienen können, für eine reine Kristallisation am Impfmateriale des Kristallisationsreaktors zu hoch.

## 6.6 Ausblick

In den Versuchen mit dem Kristallisationsreaktor konnte bereits ein Teil dieses Phosphates (2 bis 3 %) durch Kristallisation an Impfmateriale für eine Phosphatrückgewinnung erhalten werden. Ein Großteil des spontan ausfallenden Phosphats geht aber trotzdem für eine Phosphatrückgewinnung verloren. Bei der Verbesserung des Reaktorbetriebes wird es in Zukunft darum gehen, den Anteil, der zurzeit mit dem Schlamm ausgetragen wird, im Reaktor an das Impfmateriale anzulagern.

Zur Verfahrensverbesserung wäre die Übersättigung zu reduzieren. Dies könnte durch eine Senkung der Konzentration (Vergrößerung der Aufenthaltszeit im Reaktor) geschehen.

Zurzeit ist der Aufwand für den Kristallisationsreaktor im Vergleich zum Phosphatertrag durch die Kristallisation nicht verhältnismäßig. Um einen besseren Erfolg einzustellen, sollte zukünftig versucht werden, den Reaktor im pH-neutralen Bereich zu betreiben, um

die spontane Kristallisation zu verhindern und die  $\text{PO}_4\text{-P}$  Rücklösung in der anaeroben Phase zu maximieren.



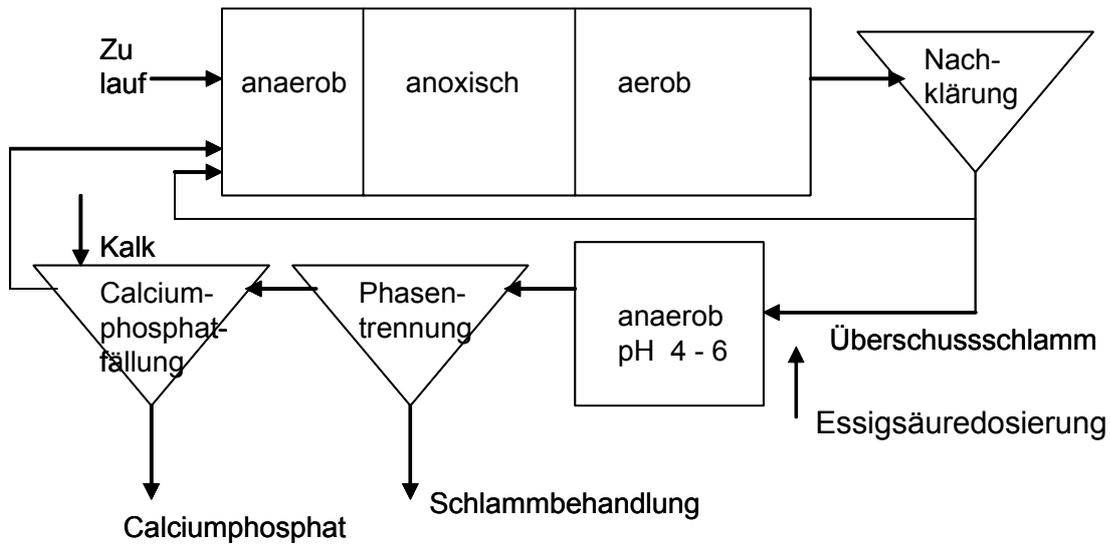
## 7. Möglichkeiten zur praktischen Umsetzung von Phosphatrückgewinnung auf Kläranlagen mit vermehrter biologischer Phosphatelimination

Der Überschussschlamm aus Bio-P Anlagen besitzt gegenüber anderen Schlämmen den Vorteil, dass sich ca. 30 % des im Schlamm enthaltenen Phosphats unter anaeroben Bedingungen und bei Vorhandensein leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen von selbst zurücklöst. Die Rücklöseversuche (Kapitel 4) ergaben für alle anderen Rücklöseverfahren eine schlechtere Eignung des Überschussschlammes. Aus diesem Grund sollte bei einer Rückgewinnung von Phosphat aus Bio-P Schlamm eine die anaerobe Rücklösung als Verfahren gewählt werden.

Weiterhin konnte in den Versuchen in Kapitel 4 und 6 eine spontane Ausfällung von Calciumphosphat während der Rücklösung beobachtet werden. In den Versuchen mit dem Kristallisationsreaktor (Kapitel 6) konnte bereits ein Teil dieses Phosphates (2 % - 3 %) durch Kristallisation an Impfmateriale für eine Phosphatrückgewinnung zur Verfügung gestellt werden. Ein Großteil des spontan ausfallenden Phosphats geht dabei jedoch immer noch für eine Phosphatrückgewinnung verloren. Dies liegt daran, dass die Übersättigung durch hohe Phosphat- und Calciumkonzentrationen während der Rücklösung und durch das Vorkommen vieler Kleinstpartikel, die als Kristallisationskeime dienen können, für eine reine Kristallisation am Impfmateriale des Kristallisationsreaktors zu hoch ist.

Zur Verfahrensverbesserung müsste die Übersättigung reduziert werden. Dies könnte durch eine Senkung der Konzentration (Vergrößerung der Aufenthaltszeit im Reaktor) geschehen.

Eine viel versprechende Verfahrensmethode zur praktischen Umsetzung der Phosphatrückgewinnung aus Überschussschlamm von Kläranlagen ist nach den Untersuchungen in Kapitel 5 die anaerobe Rücklösung bei reduziertem pH-Wert (pH 6 bis pH 4, eingestellt durch Essigsäuredosierung). Dabei wird die anaerobe Rücklösung maximiert und ein spontanes Ausfallen von Calciumphosphatverbindungen verhindert. Werden organischen Säuren (Essigsäure) zur pH-Wert Reduzierung eingesetzt, so könnten diese gleichzeitig als Kohlenstoffquelle für die anaerobe Rücklösung und, bei Kreislaufführung, zur Verbesserung der Denitrifikationskapazität in der Kläranlage zur Verfügung stehen. Eine Skizze des Verfahrens ist in Abbildung 7.1 dargestellt.



**Abbildung 7.1:** Skizze zur Verbesserung des Verfahrens zur P-Rückgewinnung aus Überschussschlamm

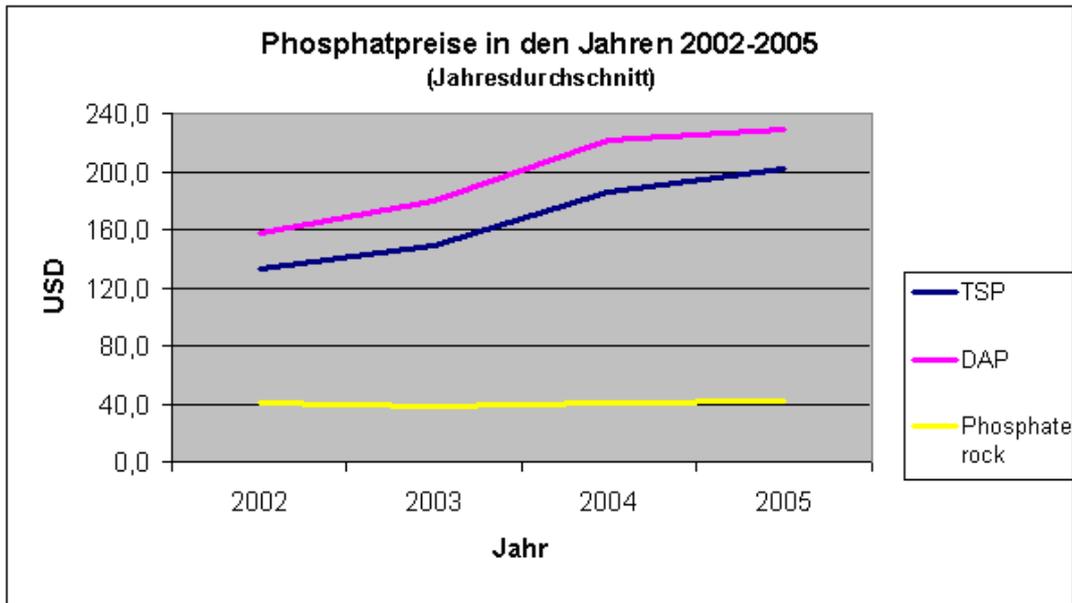
## 8. Wirtschaftlichkeitsüberlegungen zur Phosphatrückgewinnung

Entscheidend für die praktische Relevanz von Forschungsergebnissen ist letztendlich immer eine wirtschaftliche Umsetzbarkeit. Bei der Phosphatrückgewinnung hängt die Wirtschaftlichkeit sowohl von der Entwicklung des Phosphatpreises ab, als auch von den Verfahrenskosten. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel versucht, anhand einer Abschätzung dieser beiden Faktoren eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit vorzunehmen.

### 8.1 Phosphatpreisentwicklung

Der Phosphatpreis ist von dem jeweils gehandelten Phosphatprodukt abhängig. In den 1950er bis 1970er Jahren sank der Preis für Naturphosphat um ca. 50 % bis auf 10 US \$ pro Tonne zu Beginn der 1970er Jahre ab. Die Phosphatpreise wurden auf Drängen der marokkanischen und tunesischen Regierung 1974 (auf bis zu 60 US \$ pro Tonne) stark angehoben. Der Phosphatpreis sank jedoch in 1975 wieder und pendelte sich Ende der 1970er Jahre auf ca. 35 US \$ pro Tonne ein. Bis ins Jahr 2002 ist der Rohphosphatpreis auf 40 US \$ pro Tonne angestiegen und hat sich seitdem, wie in Abbildung 8.1 zu sehen ist, kaum verändert [IntEntWiki, 2006].

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der aufwändige Aufbereitungsprozess von Phosphaterz zu Phosphatdünger gezeigt. In diesem Prozess ist ein hoher Energieeinsatz notwendig. Die Preissteigerung für die Phosphatprodukte lässt sich also durch eine Kostensteigerung im Aufbereitungsprozess erklären, die in der Energiepreissteigerung begründet ist.



**Abbildung 8.1: Preisentwicklung Rohphosphat und Phosphatdüngemitteln [IntEntWiki, 2006]**

Bei den Phosphatprodukten (Diammonphosphat = DAP, Tripelsuperphosphat = TSP) sind sehr viel größere Preisschwankungen zu verzeichnen als bei Phosphaterz. Für diese aufbereiteten Phosphate ist die Abhängigkeit von Energiekosten und Kosten für andere Inhaltsstoffe (Calcium, Ammonium) höher. Der Anteil an den Aufbereitungskosten wird aus Tabelle 8.1 deutlich, in der die Kosten der drei am Weltmarkt gehandelten Phosphatprodukte auf Megagramm P bezogen ist. Hier erkennt man, dass DAP den höchsten Preis hat. Die Kosten für den Ammoniumanteil gehen hier ein. DAP ist für die Pflanzenproduktion ein hochwertigerer Dünger als TSP, da er zusätzlich zum Phosphatanteil einen hohen Stickstoffanteil hat.

**Tabelle 8.1: Preisvergleich von Phosphatprodukten bezogen auf P-Gehalt**

	Phosphate Rock (25% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) [\$/Mg]	TSP [\$/Mg]	DAP [\$/Mg]
Produktpreis	40	133	158
Preis für P	275	567	799
Preis P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120	247	349

Da das Phosphaterz hauptsächlich an die Aufbereitungsfabriken verkauft wird und zu meist nicht direkt in die Landwirtschaft geht, ist die Abhängigkeit vom Düngemittelmarkt für Phosphaterz wesentlich geringer als für die Düngemittel (DAP, TSP).

Die Phosphatindustrie wird in Zukunft vom prognostizierten Bevölkerungswachstum stark profitieren. Um eine wachsende Bevölkerung zu ernähren, muss die landwirtschaftliche

Nahrungsmittelproduktion gesteigert werden. Die Phosphatpreise werden aufgrund einer höheren Nachfrage steigen. Die am stärksten von dieser Entwicklung betroffenen Gebiete werden Asien, Afrika und Südamerika sein.

Die Preissteigerung für Phosphatdünger in der EU hängt auch vom Gesetzgeber ab. Durch eine Verschärfung der Schadstoffgrenzwerte kann beispielsweise die Eignung der Rohphosphate eingeschränkt werden. Darüber hinaus könnten zusätzliche Anforderungen an den Aufbereitungsprozess gestellt werden [Reininger, 2003].

Eine Preissteigerung aufgrund von Ressourcenverknappung ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erkennbar. Durch die Abnahme der Qualität und der Quantität des Phosphaterzes in den Lagerstätten, werden die Kosten für den Abbau und die Aufbereitung des Phosphaterzes zukünftig steigen.

## 8.2 Kostenbetrachtung für Verfahren zur Phosphatrückgewinnung

Eine umfassende Kostenbetrachtung zu den Verfahren der Phosphatrückgewinnung ist derzeit noch nicht möglich, da sich die meisten Verfahren noch im Labor- bzw. im halbertechnischen Maßstab befinden. Auch für einige Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt wurden (CAMBI, SEABORNE), gibt es keine Angaben zu den Verfahrenskosten.

Für die Verfahren, für die bereits eine Kostenabschätzung vorgenommen wurde, bezieht sich diese zum Teil auf bisherige Verfahrenskosten (P-Elimination oder Schlammmentsorgung). Sie sind in €/ (EW\*a) angegeben.

- P-Roc [Berg, 2005]: 2,14 bis 2,9 €/ (EW\*a)
- Phostrip (nur Rücklösung, ohne P-Fällung) 0,79 €/ (EW\*a)

Um die Verfahren direkt vergleichen zu können, sollte eine Kostenangabe in €/kg rückgewonnenes Phosphat ( $P_{\text{Rück}}$ ) erfolgen. Rechnet man die Angabe für das P-Roc Verfahren auf €/kg  $P_{\text{Rück}}$  um (Annahmen: 1,9 g/Ed P im Zulauf, 80 % des Zulauf P im Rücklaufschlamm, 40 % P-Rücklösung, 90 % Wirkungsgrad der Kristallisation), so kommt man auf Verfahrenskosten von:

- P-Roc [Berg, 2005]: 10,7 bis 14,5 €/kg  $P_{\text{Rück}}$ .

Im Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe Phosphorrückgewinnung wurden für drei Verfahren Kostenangaben gemacht [DWA, 2003]:

- Nachfällung mit Kalkhydrat: 7 bis 16 €/kg  $P_{\text{Rück}}$
- Kristallisation im Nebenstrom: 6 bis 7 €/kg  $P_{\text{Rück}}$
- Phostrip-Verfahren: 1,5 bis 2,5 €/kg  $P_{\text{Rück}}$

Das Phostrip-Verfahren ist hier das günstigste Verfahren. Vergleicht man diese Kostenangabe mit der Angabe der Kosten für den Anteil des Phostrip-Verfahrens (ohne P-Fällung) im P-Roc-Prozess [Berg, 2005], so kommt man nach der Umrechnung auf einen Wert von ca. 4 €/kg  $P_{\text{Rück}}$ , der obwohl die Kosten für die P-Fällung bei Berg (2005) nicht eingerechnet sind, bereits fast doppelt so hoch liegt wie die im Arbeitsbericht [DWA, 2003] zitierten Kosten für das gesamte Phostrip-Verfahren. Während es sich bei den Angaben im Arbeitsbericht um die zusätzlichen Ausgaben für die P-Rückgewinnung im Vergleich zur Phosphatelimination handelt, werden bei Berg (2005) die gesamten Kosten für P-Elimination und Rückgewinnung genannt. Diese Zahlen können also nicht direkt verglichen werden. An diesem Beispiel ist erkennbar, dass mit Kostenabschätzungen und Vergleichen sehr vorsichtig umgegangen werden muss, da von verschiedenen Randbedingungen ausgegangen wird, bzw. teilweise Angaben zu den getroffenen Annahmen und Eingangsgrößen fehlen.

Wichtig ist, darauf zu achten, ob es sich bei den angegebenen Kosten um die zusätzlichen Aufwendungen für Phosphatrückgewinnung handelt oder ob auch die Kosten für die Phosphatelimination oder Schlammmentsorgung mit in den Kostenangaben stecken.

Für Verfahren, die Klärschlamm als Ausgangsmedium für die Phosphatrückgewinnung benutzen, werden die Kosten oft in €/Mg Trockensubstanz angegeben. Diese Kosten werden dann häufig mit den Kosten für die Schlammmentsorgung verglichen.

- Loprox-Verfahren [Blöcher et al., 2005]: 270 bis 548 €/Mg TS
- Eisenbad [Mocker und Faulstich, 2005]: 170 bis 190 €/Mg TS

Rechnet man die Kosten für diese Verfahren für einen Phosphatgehalt im Schlamm von 3,5 % P und eine Ausbeute von 90 % des im Schlamm enthaltenen Phosphats, so belaufen sich die Kosten auf:

- Loprox-Verfahren [Blöcher et al., 2005]: ca. 13 €/kg  $P_{\text{Rück}}$
- Eisenbad [Mocker und Faulstich, 2005]: ca. 6 €/kg  $P_{\text{Rück}}$

Beide Verfahren liegen also im Bereich der von der Arbeitsgruppe Phosphorrückgewinnung angegebenen Kosten von 1,5 bis 16 €/kg  $P_{\text{Rück}}$  für Rückgewinnungsverfahren aus dem Abwasser (bzw. P-reichem Abwasser durch Bio-P-Rücklösung).

Bei einem Phosphat-Handelspreis von 0,21 bis 0,63 €/kg P (siehe Tabelle 7.1, umgerechnet mit 1,28 \$/€) liegen die Recyclingphosphate noch ca. 12-fach über dem Preis von



Handelsdünger (Phostripverfahren wegen Kostendifferenzen herausgenommen). Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Kosten teilweise sowieso für die Phosphatelimination oder für die Schlamm Entsorgung aufgebracht werden müssen. Der Anteil der reinen Zusatzkosten für die Phosphatrückgewinnung, der eigentlich mit dem Preis für Handelsphosphat verglichen werden müsste, ist schwer zu bestimmen.

### 8.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Kostenabschätzung aus den bisher veröffentlichten Angaben für einige Phosphatrückgewinnungsverfahren hat ergeben, dass der Preis für rückgewonnenes Phosphat aus der Abwasserwirtschaft bisher noch über dem Handelspreis liegt. Ein direkter Vergleich ist schwierig, da die reinen Kosten für die Phosphatrückgewinnung oft nicht bekannt sind, weil es sich bei den Rückgewinnungsverfahren meist um Kombinationen mit Verfahren handelt, die in der Abwasserreinigung notwendig sind (Phosphatelimination, Schlammverbrennung).

Da zurzeit keine signifikante Erhöhung der Preise für Phosphaterz erkennbar ist, ist eine Wirtschaftlichkeit durch Ressourcenverknappung in den nächsten Jahren noch nicht ersichtlich. Deutlicher ist die Preissteigerung für Mineraldünger mit Stickstoffanteil. Da es sich bei der Herstellung von Stickstoffdüngern um ein energieintensives Verfahren handelt und die Energiepreise in den letzten Jahren extrem angestiegen sind, ist die Preisentwicklung hier spürbar. Die Herstellung von stickstoffhaltigem Ammoniumphosphat aus Abwasser könnte daher nach den heutigen Erkenntnissen eher wirtschaftlich sein, als die Herstellung eines Calciumphosphatdüngers.

Zurzeit ist also durch die konstanten Preise für Rohphosphat keine Berechnung des Zeitpunktes möglich, zu welchem der Phosphatpreis das Preisniveau erreicht hat, bei dem die Phosphatrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm wirtschaftlich ist. Plötzliche, politisch bedingte Preisanstiege können jederzeit zu einer extremen Preissteigerung führen. Für Europa ist die Möglichkeit, sich durch die Nutzung von Phosphatersatzquellen in eine geringere Abhängigkeit vom nordafrikanischen und nahöstlichen Phosphatmarkt zu bringen, sehr wichtig.

## 9. Zusammenfassung

Durch Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm kann ein Teil des Mineraldüngerbedarfs der Landwirtschaft auf Ressourcen schonende Weise gedeckt werden.

Pflanzenversuche und chemische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Produkte, die bei der Phosphatrückgewinnung entstehen (MAP, Calciumphosphat), direkt in der Landwirtschaft eingesetzt werden könnten. Für die Akzeptanz der Produkte in der Landwirtschaft werden die Ausbringbarkeit sowie der Preis die entscheidenden Faktoren sein. Für den Einsatz in der Phosphatindustrie bzw. in der Düngemittelindustrie spielt die chemische Zusammensetzung eine entscheidende Rolle. Für die Phosphatindustrie ist beispielsweise ein hoher Eisenanteil inakzeptabel, in der Düngemittelindustrie sind hohe Schwermetallkonzentrationen unerwünscht.

Versuche zur Phosphatlösung haben gezeigt, dass mit biologischen Verfahren (anaerobe Rücklösung, enzymatische Rücklösung) ein gutes Ergebnis für Überschussschlamm aus Bio-P-Anlagen besteht (bis zu 40 % P-Rücklösung). In allen anderen untersuchten Verfahren war die Rücklösung entweder schlechter (Ultraschall < 10 %, Erhitzen < 10 %, Gefrieren < 20 %) oder die Ergebnisse für andere Schlämme waren besser (Säurebehandlung Faulschlamm > 90 % P-Rücklösung). Die Rücklöseverfahren unterscheiden sich hinsichtlich der Verfahrenstechnik bzw. des Verfahrensaufwandes und beim Rückgewinnungspotenzial sehr stark. Aufwändige Verfahren haben dabei meistens ein höheres Rückgewinnungspotenzial als einfache Verfahren. Eine Verfahrensbeurteilung sollte unter Berücksichtigung des Standortes der geplanten Anlage getroffen werden.

Im Überschussschlamm liegt ein gutes Ionenverhältnis für eine Calciumphosphatfällung vor. Aus diesem Grund wurde die Kristallisation von Calciumphosphat im Rührreaktor halbtechnisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Übersättigung im Überschussschlamm bei der anaeroben Rücklösung so hoch ist, dass es zu einer spontanen Fällung von Calciumphosphat kommt. Bei dem Einsatz von Impfmateriale lagert sich nur ein geringer Teil des ausfallenden Calciumphosphates am Impfmateriale an, so dass das untersuchte Verfahren derzeit ohne Optimierung noch nicht praxisreif ist.

Die Calciumphosphatfällung aus Überschussschlamm bei Bio-P-Anlagen ist eine gute Möglichkeit zur praktischen Umsetzung auf Kläranlagen mit vergleichsweise kleinem verfahrenstechnischen Aufwand. Das Rückgewinnungspotenzial kann durch die Rücklösung bei pH 4 verbessert werden. Die Realisierung von großtechnischen Anlagen zur Phosphatrückgewinnung ist aufgrund der hohen Kosten und des vergleichsweise geringen zu erzielenden Phosphatpreises zurzeit noch nicht wirtschaftlich möglich.

## 10. Literaturverzeichnis

Abbona, F., Madsen Lundager, H.E., Boistelle, R. (1986). The initial phase of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations, *Journal of Crystal Growth* 74, S. 581- 590.

Abbona, F., Madsen Lundager, H.E., Boistelle, R. (1988). The final phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from solutions of high to medium concentrations, *Journal of Crystal Growth* 89, S. 592- 602.

Amjad, Z., Kotsoukos, P.G., Nanocllas, G.H. (1984). The crystallisation of hydroxyapatite and flourapatite in the presence of magnesium ions, *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 101, Nr. 1, S. 250- 256.

Battistoni, P., Pavan, P., Cecchi, F., Mata-Alvarez, J. (1998). Phosphate removal in real anaerobic supernatants: modelling and performance of a fluidized bed reactor. *Water Science Technology*, 38 (1) 275-283.

Berg, U. (2005). P-Roc – ein Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwässern durch Abscheidung von Calciumphosphat-Mineralphasen an Tobermorit. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Schriftenreihe WAR 167. Darmstadt 2005.

Berlet, C. (2003). Untersuchungen zum Einfluss von Stamm- und Fermentationsmarkern auf das Molekulargewicht von Poly-3-hydroxybuttersäure, Diplomarbeit, Fachbereich Medizintechnik Fachhochschule Jena, 2003 – unveröffentlicht

Blöcher C., Koh, C.N., Meier, J., Melin, T., (2005). Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm über Nassoxidation und Nanofiltration. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Schriftenreihe WAR 167. Darmstadt 2005.

Boskey, A.L., Posner, A.S. (1973). Concersion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH- dependent, solution-mediated, soil- solid conversion, *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 77, Nr. 19, S. 2313- 2317.

Buttchereit, (2005). Konditionierung und Einsatzmöglichkeiten von leicht löslichen Phosphatdüngern auf Basis von Monocalciumphosphat (MCP) unter besonderer Berücksichtigung von Sondereinsatzgebieten (Natur- und Wasserschutzgebiete). Abschlussbericht FEHB GmbH Stendal. 2005.

Carlsson, H., Aspegren, H., Lee, N., Hilmer, A. (1997). Calcium phosphate precipitation in biological phosphorous removal systems, *Water Research* Bd. 31, Nr. 5, S. 1047-1055.

Chmiel, H. (1991). Bioprozesstechnik 1. Stuttgart (Gustav-Fischer-Verlag).

Comeau, Y. , Rabinowitz, B., Hall, K., Oldham, W. (1987). Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. Journal WPCF 59, (7) 707-715.

Dockhorn, T. (2006). Stoffstrommanagement und Ressourcenökonomie in der kommunalen Abwasserwirtschaft. Habilitationsschrift TU Braunschweig, 2006.

Donnert, D., Salecker, M. (1999). Elimination of phosphorous from waste water by crystallization. Environmental Technology. 20, S.735-742.

DWA (2003). Phosphorrückgewinnung. Bericht der DWA-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung“. KA (50) Nr. 6, 2003.

DSMZ (2005). Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH.

Eggers E., Dijk, J. C. van (1986). Abscheidung von Calciumphosphaten aus Abwasser durch Kristallisation im Wirbelbett-Reaktor. Entfernung von Phosphaten aus Abwässern und Nutzbarmachung von Klärschlämmen. Hoechst- Symposium im Hotel Gravenbruch, Frankfurt am 28. November 1986

Giesen, A. (1999). Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs, Environmental Technology Bd. 20, S. 769- 775.

Hannemann, T. (2004). Der Markt für Stickstoffdüngemittel, Dissertation Universität Hohenheim, Agrarwirtschaft, Sonderheft 166, 2004.

Houwen, J.A.M.v., Calsami- Jones, E. (2001). The Application of calcium phosphate precipitation chemistry to phosphorous recovery: the influence of organic ligands, Environmental Technology Bd. 22, Heft 11, S. 1325- 1335.

IntEntWiki (2006). Preisentwicklung von Phosphat. Homepage der Projektgruppe IntEntWiki des Studiengangs "Internationale Entwicklung" an der Universität Wien.  
<http://gerda.univie.ac.at/ie/ws04/wiki/index.php/Gruppe1:Phosphat:Wirtschaft>;  
[http://gerda.univie.ac.at/ie/ws04/wiki/index.php/Gruppe2:Phosphat:Phosphat\\_als\\_Ware#Preisentwicklung](http://gerda.univie.ac.at/ie/ws04/wiki/index.php/Gruppe2:Phosphat:Phosphat_als_Ware#Preisentwicklung)

Jang,H., Kang, S.- H. (2002). Phosphorous removal using cow bone in hydroxyapatite crystallisation, Water Research Bd. 36, S. 1324-1330.

Kaschka, E., Donnert, D. (2002). Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit « Aktivfiltration », ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung ? Schriftenreihe WAR 147, TU Darmstadt 2002.

Kim, S. , Ryu, H.-S. , Shin, H., Jung, H., Hong, K. (2005). In Situ observation of hydroxyapatite nanocrystal formation from amorphous calcium phosphate in calcium rich solutions. Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 500-506.

- Köster, J., Londong, J. (2005). Excess sludge as phosphorus resource, Proceedings of the IWA/WISA Conference on the Management of Residues Emanating from Water and Wastewater Treatment, Johannesburg, South Africa, 9.-12.08.2005
- Köster, J., Londong, J. (2005). Phosphorus recovery from EBPR excess sludge, Proceedings of the IWA Specialized Conference Nutrient Management in Wastewater Treatment Processes and Recycling Streams, Krakow, Poland, 19.-21.09.2005
- Koppe, P., Stozek, A. (1990). Kommunales Abwasser, Vulkan-Verlag Essen, 2. Auflage
- Koutsoukos, P.G., Nancollas, G.H. (1980). Crystal growth of calcium phosphates – epitaxial considerations, Journal of Crystal Growth Bd. 53, S. 10- 19.
- Lazic, S. (1995). Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions. Journal of Crystal Growth 147, S. 147- 154.
- Liu, C., Huang, Y., Shen, W., Cui, J. (2001). Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. Biomaterials 22, 301- 306.
- Londong, J., Köster, J. (2005): Ansätze und Verfahren zur Stoffseparation aus Abwasserströmen, VDLUFA-Tagung, Bonn 2005
- Maurer, M., Abramovich, D., Siegrist, H., Gujer, W. (1999). Kinetics of biologically induced phosphorous precipitation in waste- water treatment, Water Research Bd. 33, Nr. 2, S. 484- 493.
- Meyer, J.L.; Weatherall, C.C. (1982). Amorphous to crystalline calcium phosphate phase transformation at elevated pH, Journal of Colloid and Interface Science, Bd. 89, Nr. 1, S. 27- 267.
- Mocker, M., Faulstich M. (2005): P-Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl durch Behandlung im Eisenbad. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Schriftenreihe WAR 167. 2005
- Monastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Cabassud, M. Domenech, S. (2003). A Thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modelling in a pellet reactor. Chemical Engineering Journal 94 (2003) 41-50.
- Moriyama, K., Kojima, T., Minawa, Y., Matsumoto, S., Nakamachi, K. (2001). Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphat, Environmental Technology Bd. 22, S. 1245- 1252.
- Müller, J. (1996). Mechanischer Klärschlammaufschluss. Dissertation an der TU Braunschweig. Berichte aus der Verfahrenstechnik. Shaker, Aachen, 1996.
- Neis, U. (2005). Persönliche Mitteilungen. TU Hamburg-Harburg, November 2005.

- Pattarkine, V., Randall, C. (1999). The requirement of metal cations for enhanced biological phosphorus removal by activated sludge. *Water Science and Technology* 40 (2) 159-165.
- Pau Vall, Maria, Vidal, Claude (2006). Stickstoff in der Landwirtschaft. Die Europäische Kommission. Landwirtschaft und Umwelt. (Eurostat). [http://ec.europa.eu/comm/agriculture/envir/report/de/nitro\\_de/report.htm](http://ec.europa.eu/comm/agriculture/envir/report/de/nitro_de/report.htm)
- Regy, S., Mangin, D., Klein, J. Lieto, J. (2002). Phosphate Recovery by Struvite Precipitation in a stirred bed reactor. Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP). Veröffentlichung vom 22.06.2002. <http://www-lagep.cpe.fr>
- Reiniger, M. (2003). Stellungnahme zum Entwurf einer Verordnung zur Reduktion von Cadmium in Düngemitteln. Email an die Kommission der Europäischen Union, September 2003
- Rodrigues, A., Lebugle, A. (1998). Influence of ethanol in the precipitation medium on the composition, structure and reactivity of tricalcium phosphate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 145, S. 191- 204.
- Römer, W. (2006). Vergleichende Untersuchung der Phosphatverfügbarkeit von Produkten des P-Recyclings und bekannter Phosphatdünger. *KA (53) Nr.5, 2006.*
- Salimi, M.H., Heughenbaert, J.C., Nancollas, G.H. (1985). Crystal Growth of calcium phosphates in the presence of magnesium ions, *Langmuir*, Nr.1, S. 119- 122, American Chemical Society.
- Schlegel, H.G. (1992). *Allgemeine Mikrobiologie. – 7. überarbeitete Auflage, 634 S., Stuttgart - New York (Thieme)*
- Schipper, W., Klapwijk, B., Rulkens, W., Temmink, B., Kiestra, F., Lijmbach, A. (2001). Phosphate recycling in the phosphate industry. *Journal of Environmental Technology* 22 (11), 2001.
- Schnug, E., Rogaski, J., Haneklaus, S. (2003). Quantitative und qualitative Anforderungen der deutschen Landwirtschaft an Phosphor für die Düngung. Tagung „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Berlin 2003.
- Schönborn, C., Bauer, H.-D., Röske, I. (2001). Stability of enhanced biological phosphorus removal and composition of polyphosphate granules. *Water Research* 35 (13) 3190-3196.
- Seltmann, G. (1982): *Die bakterielle Zellwand.- 1. Auflage, 207 S., Jena (VEB Gustav-Fischer-Verlag)*

Simons, J. (2007). Eignung nährstoffreicher Substrate aus zentraler und dezentraler Abwasserbehandlung als Düngemittel. Dissertation in Vorbereitung. Institut für Pflanzenernährung, Universität Bonn 2007.

Sothen, F. von (2004). Separat zurückgewonnenes Phosphat aus Abwasser - Ergebnisse einer Umfrage bei den Anbauverbänden des ökologischen Landbaus, Vortrag beim Workshop der ATV Arbeitsgruppen Phosphorrückgewinnung in Weimar im Oktober 2004.

Thermphos (2005). Homepage Thermphos. [www.thermphos.com](http://www.thermphos.com)

Tung, M.S., O'Farrell, T.J. (1995). Effect of ethanol on the formation of calcium phosphates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Aspects* 110, S. 191- 198, Elsevier Science Ltd.

Tykesson, E. (2005). Enhanced biological phosphorous removal. Dissertation. Lund University, Sweden.

Umweltlexikon (2006): Homepage Umweltdatenbank <http://www.umweltdatenbank.de/lexikon/mineralduenger.htm>

Uni-Protokolle (2005). Lexikon: <http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Zellaufschluss.html#Nicht-mechanische>

Vogel, G.H. (2004). Lehrbuch Chemische Technologie, Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen, Wiley-VCH-Verlag, 2004

Wazer, J.R. (1961). Phosphorus and its compounds Volume I: Chemistry, Interscience Publishers, Inc., 1961, Vol. I, S. 520

Wentzel, M., Lötter, L., Ekama, G., Loewenthal, R., Marais, R. (1991). Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal. *Water Science and Technology*, Bd. 23, Nr. 4/6, 567-576, 1991.

Wolf, A. (2005). Auslegung und Bau eines Rührschlaufenreaktors zur Phosphorrückgewinnung. Fakultät für Anlagen-, Energie und Maschinensysteme der Fachhochschule Köln. Teilbericht Projekt ENTPAK 2005.

Wolf, E. (1993). Charakterisierung der Polyphosphatspeicherung in Mikroorganismen der biologischen Abwasserreinigung, Publikation Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie und SiWaWi, Kommissionsverlag R. Oldenbourg.

Yara (2006). Homepage Yara. [www.yara.de](http://www.yara.de)