



iat - Ingenieurberatung GmbH, 70372 Stuttgart *

**Universität Stuttgart
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfall-
wirtschaft, 70569 Stuttgart ****

Fa. Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH, 59379 Selm

**Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus
ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als
gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)**

Schlussbericht

Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

gefördert durch die

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück
AZ 21042**

Dr.-Ing. W. Maier *

Dipl.-Ing. A. Weideler, Dr.-Ing. J. Krampe, Prof. Dr.-Ing. U. Rott **

März 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Allgemeines	3
2.2	Phosphorrücklösung durch Änderung des pH-Wertes	3
2.3	Komplexierung von Ionen	5
2.4	Ionenaustauscherharze	6
2.5	Fällungsreaktionen	8
2.5.1	Allgemeines	8
2.5.2	Sulfidische Fällung von Eisenionen	8
2.5.3	Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung	9
3	Material und Methoden	11
3.1	Herkunft der verwendeten Klärschlämme	11
3.1.1	Kläranlage Fridingen	11
3.1.2	Kläranlage Leutkirch	11
3.1.3	Lehr- und Forschungsklärwerk Büsnau	11
3.1.4	Kläranlage Börtlingen	11
3.1.5	Kläranlage Kornwestheim	12
3.1.6	Kläranlage Vaihingen an der Enz	12
3.2	Allgemeine Versuchsdurchführung	12
3.3	Änderung des pH-Wertes	14
3.4	Bestimmung des Aufschlussgrades	15
3.5	Fraktionierung des Faulschlammes	15
3.6	Komplexierung von Ionen	15
3.7	Ionenaustauscherharze	16
3.8	Analyseverfahren	16
4	Ergebnisse	18
4.1	Rücklösung von Phosphor aus Schlämmen	18
4.1.1	Allgemeines	18

4.1.2	Einfluss des pH-Wertes und der Aufschlusszeit	18
4.1.3	Vorgänge bei der Rücklösung	19
4.2	Rückgewinnung des gelösten Phosphors	25
4.2.1	Allgemeines	25
4.2.2	Neutralisation und Komplexierung/Entfernung von Störionen	27
4.2.2.1	Komplexierung	27
4.2.2.2	Sulfidische Fällung	28
4.2.2.3	Kombination der Komplexierung und der sulfidischen Fällung	29
4.2.3	Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)-Fällung	30
4.2.3.1	Allgemeines	30
4.2.3.2	Einfluss des pH-Werts	31
4.2.3.3	Mikroskopische Untersuchungen der Fällprodukte	31
4.3	Verknüpfung der Teilschritte „Rücklösung“ und „Rückgewinnung“ zu einem Verfahrensprozess zur Phosphorrückgewinnung	34
4.4	Schwermetallgehalte im Produkt	42
5	Zusammenfassung und Diskussion	45
6	Literaturverzeichnis	52

1 Einleitung

Phosphor wird derzeit fast ausschließlich durch Ausbeutung geogener Lagerstätten gewonnen, was zu einer Reduzierung der abbauwürdigen Gesteine führt und damit dem Gebot der Nachhaltigkeit widerspricht. Zur Ressourcenschonung ist daher die Entwicklung und Anwendung von Phosphorrückgewinnungsverfahren indiziert.

Eine direkte landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes als Dünger ist seit jeher umstritten. Aus heutiger Sicht zeichnet sich ab, dass Klärschlamm zukünftig nur noch in geringen Mengen landwirtschaftlich verwertet werden wird. Somit ist es wichtig, die im Abwasser und letztlich im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe, vor allem Phosphor, auf anderem Wege der Landwirtschaft zuzuführen.

Durch eine Phosphorrückgewinnung aus Abwasser können signifikante Mengen an Phosphor wiedergewonnen werden, was durch folgende Abschätzung deutlich wird: Unter der Annahme, dass für höchstens 80% aller Abwässer Phosphorrückgewinnungsanlagen gebaut werden können, und diese dann mit einem Wirkungsgrad von 80 % arbeiten, ergibt sich das maximale, praktische Rückgewinnungspotential zu etwa 40.000 t P/a. (Pinnekamp, 2002).

Die bisher entwickelten Phosphor-Recycling-Verfahren liefern jedoch entweder nur Produkte, die aufgrund ihrer schlechten Pflanzenverfügbarkeit nicht direkt als Dünger eingesetzt werden können oder es handelt sich um Verfahren, die mit der in Europa bzw. Deutschland bestehenden Klärtechnik keine hohen Wirkungsgrade zulassen.

Ziel des durchgeführten Vorhabens ist es, ein P-Recycling-Verfahren zu entwickeln, welches Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) als gut pflanzenverfügbares Produkt liefert und auf den in Europa vorherrschenden Kläranlagen mit Simultanfällung mit hohem Wirkungsgrad einsetzbar ist.

Das vor Beginn des Vorhabens erarbeitete Programm sah vor, zunächst in labortechnischen Versuchen geeignete Rücklöseverfahren zu testen, um aus ausgefaultem Nassschlamm möglichst viel Phosphor (auch gefällten, also chemisch gebundenen) in Lösung zu bringen. Nach einer Fest-/Flüssig-Trennung sollte aus der flüssigen Phase Phosphor mittels Zugabe von Magnesium als MAP ausgefällt werden.

Als nächster Schritt war geplant, die Phosphor-Rückgewinnung in einer halbtechnischen Versuchsanlage umzusetzen und mit Schlämmen verschiedener Kläranlagen zu erproben.

Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt hat mit Schreiben vom 28.5.2003 den Antrag auf Projektförderung positiv beantwortet (Az 21042).

Nach Beginn des Vorhabens und der Durchführung einer Vielzahl von Laborversuchen zeigten sich jedoch Schwierigkeiten, die zu einer Anpassung des ursprünglichen Zeit- und Arbeitsplanes führten. In Abstimmung mit der Deutschen Bundesstiftung Umwelt wurde dann dieser Arbeits- und Zeitplan dahingehend geändert, dass auf die Durchführung

halbtechnischer Versuche verzichtet wurde und stattdessen weitere Versuche im Labormaßstab durchgeführt wurden.

Der vorliegende Schlußbericht umfaßt zwei Teile:

Teil 1: Zusammenfassung und Wertung der Ergebnisse

Teil 2: Dokumentation der durchgeführten Versuche

2 Grundlagen

2.1 Allgemeines

Allgemein sind zur Rückgewinnung von Phosphor aus (ausgefaultem) Schlamm folgende Schritte notwendig (Stark, 2002), siehe auch Abbildung 1:

- Rücklösung des im Schlamm gebundenen Phosphors durch den (evtl. kombinierten) Einsatz von Säuren, Laugen, Hitze und Druck
- Abtrennung der phosphorreichen flüssigen Phase von der zurückbleibenden festen Phase
- Phosphorrückgewinnung aus der flüssigen Phase (z.B. mittels Fällung, Kristallisation oder Ionenaustausch) und Abtrennung des Phosphorproduktes.

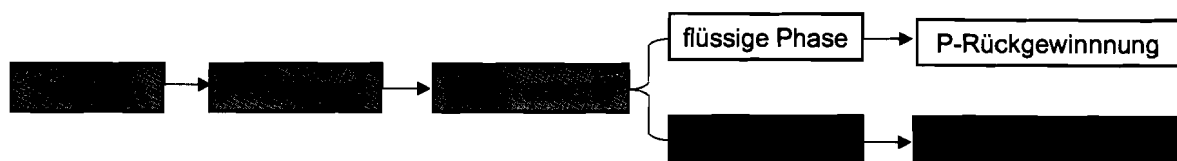


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm (nach Stark, 2002)

Diese Schritte wurden im Rahmen des hier beschriebenen Projektes in Versuchen im Labormaßstab mit Klärschlämmen von verschiedenen Kläranlagen durchgeführt. Es wurden dabei Schlämme von Kläranlagen mit Phosphor-Elimination durch Simultanfällung mit Aluminium- bzw. Eisensalzen sowie von einer Anlagen ohne Phosphatfällung und von einer Kläranlage mit erhöhter biologischer Phosphorelimination (Bio-P) untersucht. Bei den Schlämmen handelte es sich um anaerob mesophil stabilisierte (ausgefaulte) Schlämme, mit Ausnahme des Schlammes aus der Bio-P-Anlage, der simultan aerob stabilisiert wurde. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Effektivität der Phosphor-Rücklösung durch saure oder alkalische Behandlung der Klärschlämme (ohne Hitze oder Druck) und auf den Randbedingungen für eine nachfolgende Ausfällung des rückgelösten Phosphors als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP).

2.2 Phosphorrücklösung durch Änderung des pH-Wertes

Durch die Änderung des pH-Werts im Faulschlamm wurde die unterschiedliche Löslichkeit von Salzen wie Aluminium-, Eisenphosphat oder Calciumphosphat bei bestimmten pH-Werten zur Rücklösung von Phosphor ausgenutzt, siehe Abbildung 2.

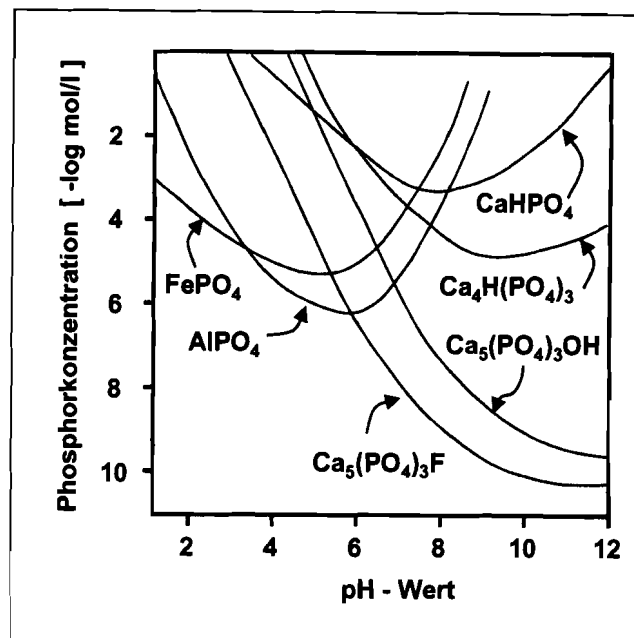
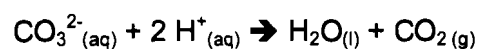


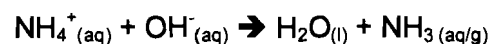
Abbildung 2: Löslichkeit von Metallphosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert (ATV, 1985)

Bei den für die Phosphorrücklösung notwendigen niedrigen oder hohen pH-Werten kommt es neben der Rücklösung von Phosphor auch zur Rücklösung insbesondere von Al-, Fe-, und Ca-Ionen sowie von Schwermetallen. Um die Fällung des rückgelösten Phosphors mit den ebenfalls rückgelösten Al-, Fe- und Ca-Ionen (nachfolgend „Störionen“ genannt) bei der für die anschließende MAP-Fällung notwendigen Neutralisation zu verhindern, wurden diese durch Komplexbildner komplexiert (siehe 2.3), so dass sie für andere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung standen. Fe-Ionen wurden teilweise nach der Rücklösung durch sulfidische Fällung entfernt (siehe 2.5.2).

Neben der Rücklösung von Ionen bei verschiedenen pH-Werten tritt ein weiterer Effekt bei der Lösung von Carbonaten auf. Die saure Lösung von Carbonaten führt zur Freisetzung von Kohlenstoffdioxid (CO₂). Beim Austritt des CO₂ kommt es zum Schäumen des Faulschlammes. Durch starkes Rühren kann der Austritt des Gases gefördert werden. Die Entstehung des CO₂ aus Carbonaten verläuft nach folgender Reaktion:



Bei der alkalischen Rücklösung tritt die Umsetzung von Carbonat zu CO₂ nicht auf, da keine Protonen zugegeben werden. Ein erhöhter pH-Wert hat aber einen starken Einfluss auf das Gleichgewicht von Ammoniumionen und Ammoniak. Bei alkalischen Bedingungen wird das Gleichgewicht zugunsten von Ammoniak verschoben, der zu einem Teil gasförmig austreten kann. Diese Verschiebung des Gleichgewichts verläuft nach folgender Reaktion:



Den gleichen Sachverhalt zeigt Abbildung 3 graphisch. Bei einem pH-Wert von 7 beginnt der Übergang der Ammoniumionen hin zum Ammoniak, der bis zum pH-Wert von 11,5 abgeschlossen ist.

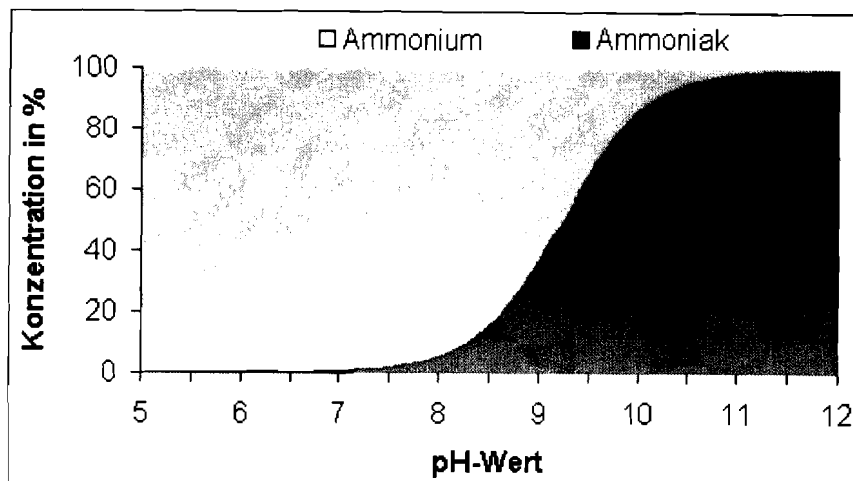


Abbildung 3: Gleichgewicht zwischen NH_4^+ -Ionen und NH_3

Des Weiteren wurde durch die Zugabe von Säuren oder Laugen eine Zelldesintegration angestrebt. Durch den Aufschluss von Zellsubstanz werden Zellinhaltsstoffe freigesetzt, dabei auch Phosphor in Form von Phosphat. Durch die Verschiebung des pH-Wertes wurden also die Lösung der phosphorhaltigen Salze und teilweise die Freisetzung des in der Biomasse gebundenen Phosphors erreicht. Nach der Rücklösung des Phosphors und der Abtrennung des Klärschlammes wurde der pH-Wert zum Erreichen eines günstigen pH-Werts für die MAP-Fällung hin zum Neutralbereich verschoben.

2.3 Komplexierung von Ionen

Unter einem Komplex versteht man Atom- oder Molekülanordnungen bestehend aus einem Zentralteilchen und den umliegenden Liganden. Beim Zentralteilchen handelt es sich um ein ungeladenes Atom oder ein geladenes Ion und bei den Liganden um mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen. Dabei lagern sich die Liganden um das Zentralatom und formen dadurch den Komplex. Bei der Bindung zwischen Zentralteilchen und Ligand handelt es sich um eine koordinative Bindung. Als Zähigkeit wird die Anzahl der Bindungen zwischen Zentralteilchen und Ligand bezeichnet. Bildet dabei der Ligand zwei oder mehr Bindungen mit dem Zentralteilchen, spricht man von einem Chelatkomplex. Die Stabilität von Komplexen ist unter anderem vom pH-Wert abhängig. Durch die Komplexierung von Ionen wird erreicht, dass diese Ionen nicht mehr für andere Reaktionen (zum Beispiel Fällungsreaktionen) zur Verfügung stehen. Im Rahmen des hier beschriebenen Projektes wurden Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und tri-Natriumcitrat als Komplexbildner eingesetzt.

2.4 Ionenaustauscherharze

Ionenaustauscherharze setzen sich aus einer festen stationären und einer mobilen Phase zusammen. In die stationäre Phase sind geladene Gruppen (Sulfon-, quartäre Ammonium-, Carbonsäuregruppen) eingebaut. Die mobile Phase enthält die Gegenionen zum neutralisieren der Ladung. Es können Kationen- und Anionenaustauscher unterschieden werden, wobei Kationenaustauscher positiv geladene und Anionenaustauscher negativ geladene Teilchen austauschen. Des Weiteren wird in stark saure (Sulfongruppe, SO_3^-), schwach saure (Carbongruppe, COO^-) stark basische (quartäre Ammoniumgruppe, NR_3^+ ; R=Rest) und schwach basische (primäre, sekundäre, tertiäre Ammoniumgruppe, NH_3^+ , NRH_2^+ , NR_2H^+) Ionenaustauscher unterschieden. Die unterschiedlichen Gruppen beeinflussen das Maß und den pH-Bereich eines möglichen Ionenaustauschs. Die Struktur der Austauscher kann in gelartig und porös unterschieden werden. Der Austausch der Ionen erfolgt nach einer bestimmten Selektivität, so dass sich die Reihenfolge des Ionenaustauschs in einer Selektivitätsreihe zusammenfassen lässt. Im Allgemeinen ergibt sich diese Selektivitätsreihe auf Grund der Ladung (höhere Ladung wird bevorzugt) und bei gleicher Ladung anhand des Radius der Ionen (größere Ionen sind bevorzugt). Dies führt zur Ausbildung verschiedener Zonen im Ionenaustauscher. Abbildung 4 zeigt beispielhaft die Skizze eines Kationenaustauschers.

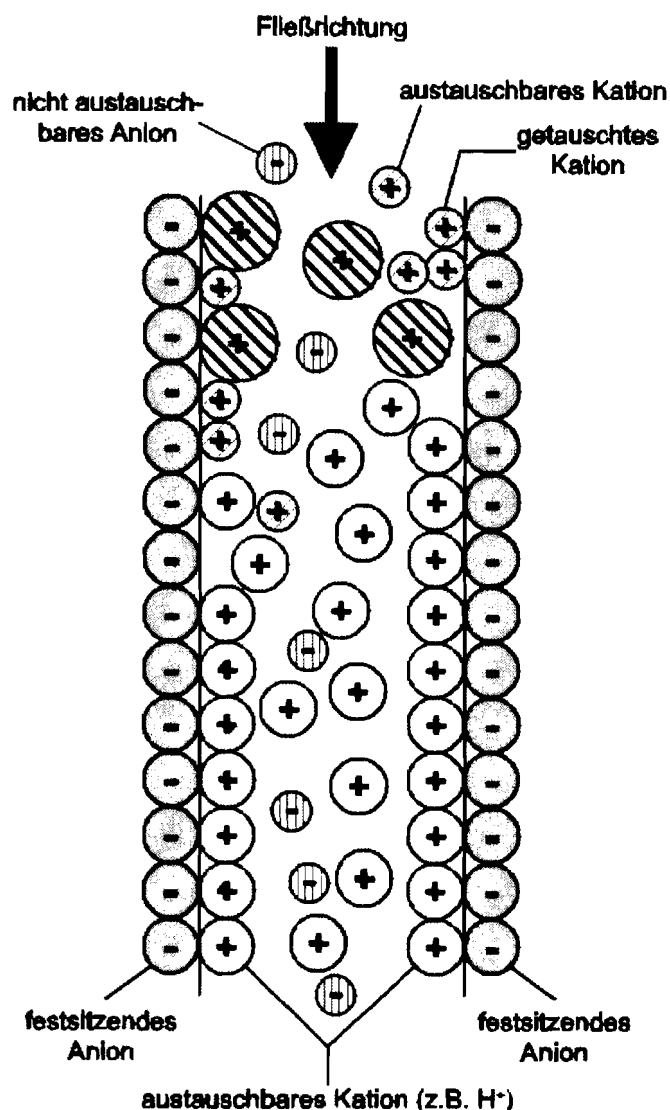


Abbildung 4: Vorgänge in einem Kationenaustauscher

Neben den Ionenaustauschern, die alle positiv oder negativ geladenen Ionen nach der Selektivitätsreihe aus einer Lösung austauschen, existieren des Weiteren hochselektive Austauscher. Diese Austauscher zeichnen sich durch die gezielte Aufnahme von einzelnen bis wenigen Ionentypen aus. Die hochselektive Aufnahme ist dabei meist an den pH-Bereich der Lösung gebunden und kann sich abhängig vom pH-Wert ändern. Diese Ionenaustauscher werden zur Abtrennung oder Rückgewinnung bestimmter Ionen in vielen technischen Bereichen eingesetzt. Beispielhaft für hochselektive Austauscher seien hier die chelatbildenden Austauscher genannt, die nicht nur Ionenbindungen ausbilden, sondern ebenfalls Chelatbindungen (Komplexe, siehe 2.3).

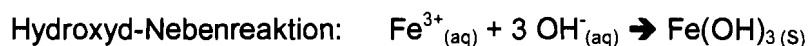
Alle Austauscher besitzen eine endliche Kapazität, die durch sogenannte Durchbruchtests (Maximale Aufnahmemenge) ermittelt werden kann. Dies hat zur Folge, dass in bestimmten Abständen eine Regeneration der Ionenaustauscher erfolgen muss. Dabei werden die aufgenommenen Ionen durch Spülen (zum Beispiel mit Natronlauge oder Salzsäure) ausgewaschen und der Ionenaustauscher regeneriert, so dass dieser erneut belad-

den werden kann. In der Regenerierflüssigkeit befinden sich dann die vom Austauscher zuvor aufgenommenen Ionen, die einer Rückgewinnung zugeführt werden können.

2.5 Fällungsreaktionen

2.5.1 Allgemeines

Das Ziel der Fällung ist eine Überführung der gelösten Ionen in eine feste Verbindung, die abgetrennt werden kann. Dabei nutzt man die sehr geringe Löslichkeit des Fällprodukts aus. Die Überführung von gelösten Ionen in unlösliche Verbindungen ist in der Regel abhängig vom pH-Wert und kann in Konkurrenz zur Komplexbildung stehen. Es können bei einem bestimmten pH-Wert verschiedene Fällungsreaktionen existieren, wobei das Löslichkeitsprodukt dafür entscheidend ist, welche Reaktion abläuft. In der Abwasserreinigung wird Phosphor über eine Fällungsreaktion aus dem Abwasser entfernt, wobei einige Konkurrenzreaktionen bestehen. Beispielhaft soll hier die Nebenreaktion von Eisenionen und Hydroxydionen (OH^-) bei der Phosphatfällung bei einem pH-Wert von sieben genannt werden (ATV-DVWK, 2004):

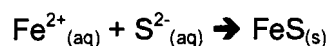
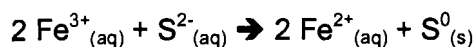


Welche Reaktion stattfindet, hängt unter anderem vom pH-Wert, der Einmischdauer/ Reaktionszeit und weiteren Faktoren ab. Die ungewünschten Nebenreaktionen führen zu einem erhöhten Fällmittelverbrauch und zu einem vermehrten Schlammanfall. Als Konkurrenzreaktion zur Fällung kann die Komplexbildung gesehen werden. Entscheidend sind dabei die Stabilität der Komplexverbindung (gemessen als Stabilitätskonstante) und das Löslichkeitsprodukt des Fällprodukts.

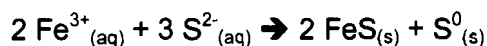
Bei den durchgeführten Versuchen wurden Fällungsreaktionen zur Abtrennung von störend wirkenden (Metall-)Ionen und zur Erzeugung des gewünschten Endprodukts (MAP) durchgeführt. Durch die Zugabe von Sulfidionen sollte die in der Lösung enthaltenen Eisenionen ausgefällt werden.

2.5.2 Sulfidische Fällung von Eisenionen

Die sulfidische Fällung der Eisenionen setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen. Zuerst erfolgt die Reduktion der Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen und anschließend die Fällung der Eisen(II)-Ionen als Eisensulfid, wie nachfolgend dargestellt (Hartinger, 1991):



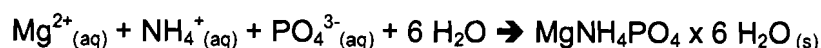
Als Gesamtreaktion ergibt sich:



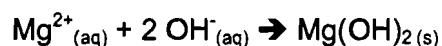
Dies bedeutet, dass zur Fällung von einem Mol Eisen(III)-Ionen eineinhalb Mol Sulfidionen nötig sind. Durch die nötige Reduktion der Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen fällt elementarer Schwefel (S^0) an. Im Allgemeinen läuft die Fällungsreaktion im neutralen bis basischen pH-Bereich mit hoher Effizienz (sehr geringes Löslichkeitsprodukt) ab (Hartinger, 1991). Nachteilig ist die Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Einmischung von Sulfidionen in Wasser. Als Nebenreaktion des eingesetzten Natriumsulfids (Na_2S) tritt ein Anstieg des pH-Werts auf, da das Natriumsulfid das Salz einer starken Lauge ($NaOH$) und einer schwachen Säure (H_2S) ist.

2.5.3 Magnesium-Ammonium-Phosphat-Fällung

Die Zugabe von Magnesiumionen diente zur Ausfällung des zurück gelösten Phosphors als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP). Die MAP-Fällung zeichnet sich durch ein sehr geringes Löslichkeitsprodukt aus und setzt beim Zusammentreffen von Magnesium-, Ammonium- und Phosphationen bei basischen pH-Werten ein. Sie läuft nach folgender Reaktion ab:



Als Magnesiumquelle kann z.B. Magnesiumchlorid ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) oder Magnesiumoxyd (MgO) verwendet werden. Magnesiumchlorid ist in Wasser sehr gut löslich, Magnesiumoxyd dagegen sehr schwer löslich. Wenn ausreichend Ammonium- und Phosphationen in einer Lösung vorhanden sind, setzt bei der Einmischung von Magnesium die MAP-Fällung ein. Bei der Einmischung von Magnesiumoxyd in Wasser oder in Lösung, in der keine Ammoniumionen oder keine Phosphationen enthalten sind, kommt es zwar zur Lösung des Magnesiumoxyds, aber es erfolgt die Reaktion zu Magnesiumhydroxyd:



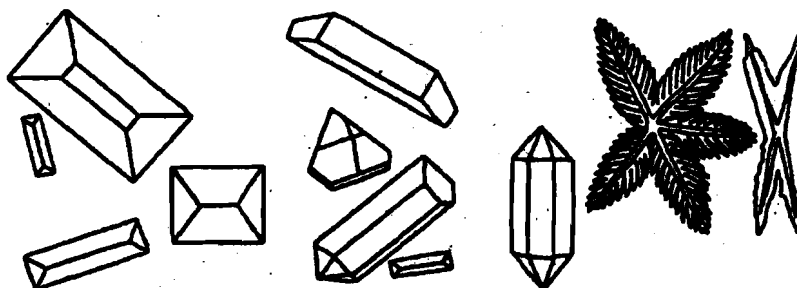
Da bei der Lösung des Magnesiumoxyds immer Hydroxydionen (OH^-) entstehen, kommt es bei der Einmischung zu einem Anstieg des pH-Werts. Bei der Zudosierung von Magnesiumchlorid kommt es zu einem Absinken des pH-Werts, da das Magnesiumchlorid ein Salz aus einer starken Säure (HCl) und einer schwachen Lauge ($MgOH$) ist.

Das MAP-Fällprodukt setzt sich sehr gut ab und kann dadurch leicht abgetrennt werden. Eine Erwärmung des MAP-Fällprodukts sollte nicht erfolgen, da es sonst zum Strippen von Ammoniakgas ($NH_3_{(g)}$) kommt.

Das molare Verhältnis der Phosphat-, Ammonium- und Magnesiumionen im MAP-Fällprodukt beträgt idealerweise 1:1:1. Um die Qualität des Fällprodukts einschätzen zu können, kann auf Grund der Analysen (der Lösung) von Phosphat- und Ammoniumionen vor und nach der MAP-Fällung das Verhältnis von ausgefälltem Phosphor (als PO_4 -P) und ausgefälltem Stickstoff (als NH_4 -N) berechnet werden. Bei der Bildung von reinem MAP berechnet sich das Verhältnis des ausgefällten Phosphatphosphor und Ammoniumstickstoff zu 2,21. Zu berücksichtigen bleibt aber, dass das Verhältnis nur eine erste Einschätzung zulässt und nicht wiedergibt, ob die MAP-Fällung erfolgreich war. Diese Unsicherheit

liegt an der Abnahme der Ammoniumionen bei hohen pH-Werten und der Möglichkeit, dass diverse andere Phosphatverbindungen ausfallen können. In Verbindung mit den mikroskopischen Aufnahmen der Fällprodukte gibt das berechnete Verhältnis einen guten Eindruck über die Zusammensetzung der entstandenen Fällprodukte.

Als optimaler pH-Wert für die MAP-Fällung wird in der Literatur ein Wert zwischen 8,5 und 9,5 angegeben. Als typische Form der MAP-Kristalle wird der rechteckige, 3-dimensionale „Sargdeckel“ angegeben. Daneben existieren noch weitere Formen, die in Abbildung 5 dargestellt sind.



Ammonium-Magnesium-Phosphat-Kristalle

Abbildung 5: Kristallstrukturen von Magnesiumammoniumphosphats (Pschyrembel, 1977)

3 Material und Methoden

3.1 Herkunft der verwendeten Klärschlämme

3.1.1 Kläranlage Fridingen

Die Kläranlage Fridingen hat eine Ausbaugröße von 4.500 Einwohnergleichwerten. Da sich das Einzugsgebiet der Kläranlage im Gebiet der schwäbischen Alb befindet (Karstgebiet), zeichnet sich das Abwasser durch eine sehr hohe Konzentration an Calcium- und Magnesiumionen aus (Eintrag mit dem Fremdwasser in die Kanalisation). Phosphat wird bei der Abwassereinigung durch erhöhte biologische Elimination (BioP-Anlage) entfernt. Die Abwassereinigung erfolgt in einer Belebungsanlage, wobei der anfallende Klärschlamm simultan aerob stabilisiert wird. Die Schlammentwässerung erfolgt mittels einer mobilen Entwässerungsanlage.

3.1.2 Kläranlage Leutkirch

Die auf 85.000 Einwohnergleichwerten ausgebaute Kläranlage Leutkirch reinigt das Abwasser im Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikationsstufe. Die Phosphatfällung aus dem Abwasser wird durch eine simultane Eisensalzfällung durchgeführt. Der anfallende Klärschlamm wird in einem anaeroben Prozess über 15 Tage ausgefault und mit einer Zentrifuge entwässert. Da sich im Einzugsgebiet der Kläranlage Leutkirch ein molkeverarbeitender Betrieb befindet, ist die Phosphorkonzentration im Zulauf und im Überschussschlamm der Kläranlage höher als bei durchschnittlichen kommunalen Abwässern.

3.1.3 Lehr- und Forschungsklärwerk Bünsau

Das Lehr- und Forschungsklärwerk (LFKW) Bünsau ist auf 10.000 Einwohnergleichwerte ausgebaut. Die Phosphatelimination erfolgt durch eine simultane Fällung mit Aluminiumsalzen. Die Abwassereinigung erfolgt hauptsächlich im Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation, daneben wird ein Scheibentauchkörper sowie ein Oxidationsgraben betrieben. Vor der anaeroben Faulung des Klärschlammes über 55 Tage wird dieser mit Hilfe einer Zentrifuge eingedickt.

3.1.4 Kläranlage Börtlingen

Die Kläranlage Börtlingen besitzt derzeit noch keinen Anlagenteil zur gezielten Phosphatentfernung. Da sich das Einzugsgebiet der Kläranlage im Gebiet der schwäbischen Alb befindet (Karstgebiet), zeichnet sich das Abwasser durch eine sehr hohe Konzentration an Calcium- und Magnesiumionen aus (Eintrag mit dem Fremdwasser in die Kanalisation). Die Kläranlage hat eine Ausbaugröße von 8.000 Einwohnergleichwerten. Die Reinigung des Abwassers erfolgt im Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation. Der anfallende Klärschlamm wird anaerob über 20 Tage ausgefault. Zurzeit findet auf der

Kläranlage Börtlingen der Bau einer Phosphatfällung, die mit Eisen(III)-Salzen betrieben werden soll, statt.

3.1.5 Kläranlage Kornwestheim

Die Kläranlage Kornwestheim ist auf 41.000 Einwohnergleichwerte ausgebaut. Die Abwasserreinigung erfolgt im Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation. Bei der Abwasserreinigung auf der Kläranlage Kornwestheim wird das im Abwasser enthaltene Phosphat mit einer Mischung aus Eisen(II)- und Aluminiumsalzen durch Simultanfällung entfernt. Seit Juni 2004 wird ein Fällmittel, bestehend aus Eisen(III)-salzen, verwendet. Der anfallende Klärschlamm wird anaerob über einen Zeitraum von 30 Tagen ausgefault.

3.1.6 Kläranlage Vaihingen an der Enz

Die Kläranlage Vaihingen an der Enz ist auf 20.000 Einwohnergleichwerte ausgebaut. Die Reinigung des Abwassers erfolgt im Belebungsverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation. Die Phosphatfällung erfolgt durch Simultanfällung mit Eisen(III)-Salzen. Die Aufenthaltszeit des Klärschlammes im Faulturm beträgt 30 bis 35 Tage.

3.2 Allgemeine Versuchsdurchführung

Die Versuche gliederten sich in drei Verfahrensschritte:

1. die chemische Rücklösung des Phosphors aus dem Faulschlamm und die Trennung der festen und flüssigen Phase
2. die Änderung des pH-Werts hin zum Fällungs-pH-Wert von MAP
3. die Zugabe von Magnesiumionen und Ausfällung von MAP

Schritt eins bestand aus der chemischen Behandlung des Faulschlammes und der damit verbundenen Rücklösung des Phosphors. Der Schlamm wurde in Behältern mit einem Fassungsvermögen von 10 bis 25 Litern durchgeführt. In den Klärschlamm wurde Säure oder Lauge bis zum Erreichen eines pH-Werts kleiner vier oder größer elf eingemischt. Anschließend wurde das Gemisch mit einem Paddelrührer für eine bestimmte Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Die Rührzeit variierte dabei zwischen zwei und 24 Stunden. Nach dem Einmischen und Rühren wurde der Klärschlamm von der phosphorreichen, flüssigen Phase durch eine Laborzentrifuge abgetrennt. Die Abtrennung erfolgte bei 10.000 Umdrehungen pro Minute und 30 Minuten Laufzeit in sechs Zentrifugenbecher mit einem Fassungsvermögen von jeweils 500ml. Nach dem Zentrifugieren wurde der flüssige Überstand dekantiert. Der Klärschlamm wurde entsorgt. Da es zu einem technischen Defekt der Laborzentrifuge kam, erfolgte bei einem Teil der Versuche die fest-flüssig-Trennung mit einem Faltenfilter.

Im zweiten Schritt wurde der pH-Wert der flüssigen Phase durch Zugabe von Lauge oder Säure in den Bereich von sechs bis acht verschoben, da die MAP-Fällung im pH-Bereich von 8 bis 9 optimal verlaufen soll. Vor oder während der Änderung des pH-Werts erfolgte

die Zugabe von Chemikalien zur Fällung (siehe 2.5) oder Komplexbildung (siehe 2.3) von Ionen. Teilweise wurden Versuche mit Ionenaustauscherharzen (siehe 2.4) durchgeführt, bei denen keine Zugabe von Chemikalien erfolgte. Nach der Fällung von Ionen oder nach der Verschiebung des pH-Werts wurde eine Abtrennung von ausgefallenem Schlamm nötig, die mit einem Faltenfilter durchgeführt wurde. Die Versuche zur Entfernung von störenden Ionen wurden in einem Becherglas (Inhalt 1 bis 2 l) durchgeführt, wobei die Einmischung der Chemikalien mit einem Magnetrührer erfolgte.

Nach der Verschiebung des pH-Werts und der eventuellen Zugabe von Chemikalien oder einem Ionenaustausch erfolgte in Schritt drei die Zugabe von Magnesiumionen zur Fällung des zurückgelösten Phosphats. Als Magnesiumquelle wurde Magnesiumchlorid-Hexahydrat ($\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, Qualität „puriss.“ der Fa. Riedel-deHaën, Seelze, Art.-Nr. 13152) oder Magnesiumoxyd (MgO , Qualität „zur Analyse“ der Fa. Merck, Darmstadt, Art.-Nr. 1.05865.0100) verwendet. Die Magnesiumdosierung wurde auf die Konzentration des Phosphats in der flüssigen Phase abgestimmt, wobei eine überstöchiometrische Dosierung mit unterschiedlichen Faktoren erfolgte. Die Einmischdauer der Magnesiumionen variierte bei den Versuchen zwischen 10 Minuten und 4 Stunden, die Absetzdauer von wenigen Stunden bis mehrere Tage. Nach der Fällung mit Magnesiumionen und einer Reaktions- beziehungsweise Absetzdauer von mindestens zwei Stunden wurden eine mikroskopische Betrachtung des Fällprodukts und die Aufnahme von Fotos durchgeführt.

Zur Analyse des Faulschlammes und der flüssigen Phase wurden vor und nach den verschiedenen Teilschritten Proben entnommen. Teilweise wurde dabei der gemessene Substanz-Gehalt direkt aus dem Faulschlamm oder aus einer membranfiltrierten Probe bestimmt. Analysiert wurden

- Gesamtphosphor (P_{ges})
- Phosphatphosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$),
- Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$),
- Aluminium (Al^{3+}),
- Eisen (Fe^{2+} , Fe^{3+} als Gesamtmenge),
- Calcium (Ca^{2+}),
- chemischer Sauerstoffbedarf (CSB),
- Trockensubstanzgehalt (TS)
- Glühverlust (GV).

Durch ein Fremdlabor wurden sowohl die bei Raumtemperatur getrockneten MAP-Fällprodukte nach einem chemischen Aufschluss analysiert als auch die nach Klärschlammverordnung relevanten Schwermetalle durch ICP-Bestimmung ermittelt. In Abbildung 6 ist die prinzipielle Vorgehensweise bei den Versuchen dargestellt. Des Weiteren sind die Stellen der Probenahme angegeben.

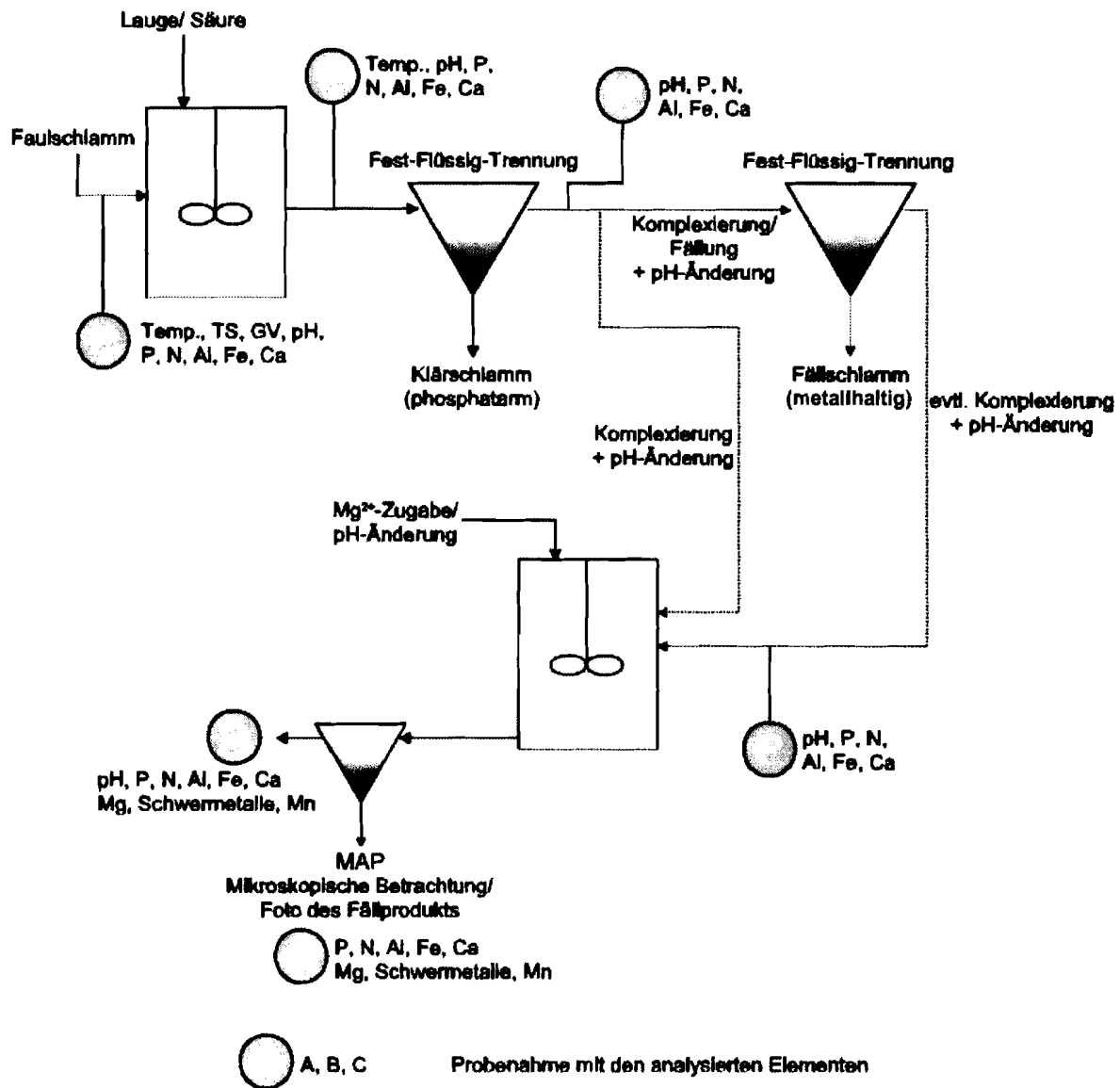


Abbildung 6: Schematische Darstellung der durchgeführten Versuche

3.3 Änderung des pH-Wertes

Die Änderung des pH-Werts wurde durch die Zugabe von Laugen oder Säuren erzielt. Als Säure wurde 25%-ige Salzsäure ($\text{HCl}_{(\text{aq})}$) oder 25%-ige Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$) eingesetzt. Als Lauge wurde 25%-ige Natronlauge ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) verwendet. Die Zudosierung der Substanzen erfolgte mit Hilfe von Pipetten unter ständiger Kontrolle des pH-Werts. Bei einigen Versuchen wurde die Zudosierung über eine Regelstrecke bestehend aus einer pH-Sonde, einer Regeleinheit und einem Dosimat durchgeführt. Dabei konnte ein Zielbereich für den pH-Wert vorgegeben werden, der nach Vorgabe einer Dosiertrate durch die Zugabe der Säure oder Lauge erreicht wurde.

3.4 Bestimmung des Aufschlussgrades

Der Aufschlussgrad stellt ein Maß für die Auflösung von Schlammzellen dar. Bestimmt wird dieser Aufschluss von Zellen über die Freisetzung an organischem Material. Die Freisetzung führt zu einer Erhöhung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) der Lösung. Der Aufschlussgrad der Biomasse unter sauren und alkalischen Bedingungen wurde gemäß der Empfehlung der ATV-Arbeitsgruppe 3.1.6 „Klärschlammdeintegration“ (ATV-DVWK, 2000) bestimmt (Aufschlussgrad aus der Messung des chemischen Sauerstoffbedarfs). Um einen Aufschlussgrad berechnen zu können, muss zusätzlich die Bestimmung des Ausgangs- (CSB_0) und des Maximalwerts bei definiertem Vollaufschluss ($CSB_{90^\circ C}$) für den CSB erfolgen. Der Maximalwert des $CSB_{90^\circ C}$ wird durch die Behandlung des Klärschlammes in einer 1:1-Mischung mit ein molarer Natronlauge für zehn Minuten bei $90^\circ C$ erreicht. Alle CSB-Proben wurden bei 10.000 g zentrifugiert und anschließend membranfiltriert. Danach erfolgte die Bestimmung des CSB. Die Berechnung des Aufschlussgrads erfolgt mittels nachfolgender Formel:

$$A_{CSB} = (CSB_{Probe} - CSB_0) / (CSB_{90^\circ C} - CSB_0) \quad [\%]$$

Alternativ zum Maximalaufschluss bei $90^\circ C$ kann die Behandlung der 1:1-Mischung über 24 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

3.5 Fraktionierung des Faulschlammes

Mit Hilfe der Fraktionierung soll eine Identifikation der Phosphoranteile in der Probe ermöglicht werden. Das Verfahren nach Psenner et al. (1984) identifiziert dabei über mehrere Aufschluss- und Trennungsschritte die Anteile an gelöstem Phosphor, organisch gebundenem Phosphor und chemisch-physikalisch gebundenem Phosphor. Das Verfahren wurde zur Identifikation der organischen und anorganischen Fraktionen von Sedimenten entwickelt und fasst diverse angewandte Verfahren der Fraktionierung zu einer Verfahrensvorschrift zusammen. Dabei ergeben sich mehrere Fraktionen, die zu den oben genannten Anteilen zusammengefasst wurden. Die Analysen wurden mit den Faulschlammern der Kläranlagen Kornwestheim, Büsnau und Vaihingen an der Enz durchgeführt. Sie zeigen die Verteilung der Phosphorfraktionen auf die drei Anteile und geben ein Bild über die Zusammensetzung der Faulschlämme wieder.

3.6 Komplexierung von Ionen

Bei den Versuchen wurden Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und tri-Natriumcitrat eingesetzt. Durch die Zugabe von Komplexbildnern sollte die Reaktion von Calcium-, Eisen- und Aluminiumionen mit den Phosphationen bei der pH-Verschiebung nach der Rücklösung zum neutralen oder leicht basischen pH-Wert oder während der MAP-Fällung verhindert werden. EDTA bildet als sechszähliger Ligand über einen weiten pH-Bereich stabile Komplexe. Nachteilig ist die sehr schlechte biologische Abbaubarkeit der Verbindung. NTA bildet sehr stabile Komplexe über den gesamten pH-Bereich. Bei hohen pH-Werten liegt NTA zu großen Teilen an Calciumionen gebunden vor (NTA-Koordinierungsgruppe). Tri-Natriumcitrat als Natriumsalz der Zitronensäure ist sehr

gut und in kurzer Zeit biologisch abbaubar. Nachteilig ist die bei manchen Elementen starke Abhängigkeit der Komplexe vom pH-Wert. Das Citration bildet mit Calcium- und Eisen(III)-Ionen meist zweizählige, einkernige Komplexe. Unter anderem ist das Ausfällen von Calciumcitrat möglich (Kiefer, 1999). Die Zugabe der Komplexbildner erfolgte im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:1,1 zu den zu komplexierenden Ionen. Eine weitere Überdosierung erfolgte nicht, da die Komplexbildner ebenfalls zu einer Komplexbildung der zur MAP-Fällung zugegebenen Magnesiumionen führen können.

3.7 Ionenaustauscherharze

Die im Rahmen des hier beschriebenen Projektes zur Abtrennung der „Störionen“ Al, Fe und Ca nach der Phosphorrücklösung eingesetzten Ionenaustauscherharze und ihre Eigenschaften zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Eingesetzte Ionenaustauscherharze

Austauscherharz	Struktur	funktionelle Gruppe	Selektivität
GOEMA Typ K 18 G	gelförmig	Sulfonsäure	nicht selektiv
Amberlite IRC748	makroporös	Iminodiessigsäure	pH=2: Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺

3.8 Analyseverfahren

Die Analysen der Lösungen wurden vom Labor der Abteilung Abwassertechnik des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart durchgeführt. Bestimmt wurde der Gehalt an Phosphatphosphor (PO₄-P), Ammoniumstickstoff (NH₄-N), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Eisen(II) und Eisen(III) als Gesamteisen (Fe) und Aluminium (Al) in der membranfiltrierten Probe (Membranfilter mit Porengröße 0,45µm). Bei der Calciumbestimmung musste vor der Analyse eine Ausfällung des Phosphats erfolgen, da dieses die Messung stört. Die Elimination des Phosphats wurde mit Hilfe von Zirkonium durchgeführt. Der Gehalt an Gesamtphosphor (P_{ges}) wurde im Ausgangszustand des Faulschlammes und teilweise aus den membranfiltrierten Proben bestimmt. Die Elemente oder Moleküle wurden teilweise mit Küvettentests über die Extinktion bei bestimmten Wellenlängen des Lichts mit folgenden Verfahren bestimmt:

P _{ges} aus Faulschlamm	DIN 38414
P _{ges} aus flüssiger Phase	DIN 38405
PO ₄ -P	DIN EN 1189
NH ₄ -N	DIN 38406 Teil 6
Ca	DIN 38406 Teil 3
Mg	DIN 38406 Teil 3
Al	mit Küvettentest Dr. Lange
Fe	mit Küvettentest Dr. Lange
CSB	DIN 38409 Teil 41-2

Die Analysen der Fällprodukte und der Lösungen auf Schwermetalle wurden von einem externen Labor ermittelt. Daneben wurden weitere Metalle und Moleküle bestimmt. Dies geschah mit Hilfe der ICP-Analyse, bei der die Elemente Aluminium (Al), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Calcium (Ca), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Quecksilber (Hg) und Zink (Zn) analysiert wurden. In den Fällprodukten wurde der Gehalt an Phosphor (in Form von Phosphat, Phosphatphosphor oder Gesamtphosphor) und Stickstoff (in Form von Ammonium oder als Ammoniumstickstoff) gemessen.

Des Weiteren wurden der Trockensubstanzgehalt (TS), der Glühverlust (GV) und die Temperatur (T) des Faulschlammes bestimmt. Ebenfalls wurde bei jeder Probe der pH-Wert bestimmt.

4 Ergebnisse

4.1 Rücklösung von Phosphor aus Schlämmen

4.1.1 Allgemeines

Schon vor Beginn des Projektes durchgeführte Versuche zeigten, dass die effektivste Rücklösung von Phosphor aus ausgefaultem Schlamm im sauren Milieu mit Schwefelsäure und im alkalischen mit Natronlauge stattfindet. Daher wurden die Versuche im hier beschriebenen Forschungsprojekt ausschließlich mit Schwefelsäure oder Natronlauge durchgeführt.

4.1.2 Einfluss des pH-Wertes und der Aufschlusszeit

Vorversuche haben gezeigt, dass die maximale Phosphor-Rücklöserate aus ausgefaulten Schlämmen bei pH=2 im sauren Milieu und bei pH=13 im alkalischen Milieu erreicht wird. Eine weitere Absenkung bzw. Anhebung des pH-Wertes führte zu keiner weiteren relevanten Steigerung der Rücklöserate. Dies deckt sich sehr gut mit den Ergebnissen von Cornel et al. (2004), der für eine maximale Rücklösung von Phosphor aus Klärschlammaschen einen pH-Wert von 1,5 angibt. Allgemein lässt sich feststellen, dass durch die Rücklösung mit Schwefelsäure wesentlich höhere Phosphor-Rücklöseraten erzielt werden können als durch den Einsatz von Natronlauge. Die jeweils erzielbaren Rücklöseraten werden allerdings auch maßgeblich von dem auf der jeweiligen Kläranlage eingesetzten Verfahren zur Phosphorelimination beeinflusst (siehe dazu 4.1.3).

Um die Versuchsdurchführung zu vereinfachen, wurde bei Versuchen, die nicht primär die Ermittlung von Rücklöseraten zum Ziel hatten, der pH-Wert kleiner 2,0 oder größer 13,0 eingestellt, das genaue Erreichen von pH=2,0 bzw. pH=13,0 war nicht gefordert.

Ebenfalls schon im Rahmen von Vorversuchen wurde der Einfluss der Aufschlusszeit auf die Phosphor-Rücklösung untersucht. Nachfolgende Abbildung 7 zeigt Zeitreihen für den sauren und alkalischen Aufschluss bei den pH-Werten 2, 4, 11 und 13. Für die Versuche wurde ausgefaulter Schlamm des LFKW Büsnau mit einem TS-Gehalt von 60 g/l verwendet. Der pH-Wert wurde während der Zeitreihen jeweils konstant gehalten. Die Abbildung zeigt, dass die maximale Phosphorfreisetzung bei pH=2 nach einer Stunde erreicht ist und eine Verlängerung der Rücklösedauer kaum eine Zunahme der Rücklöserate mit sich bringt. Der Rückgang der Rücklöserate nach 6h ist vermutlich auf eine nicht reproduzierbare analytische Ungenauigkeit zurückzuführen. Bei der Rücklösung bei pH=13 zeigt sich jedoch, dass die Rücklöserate durch eine Verlängerung der Rücklösezeit von 1h auf 24 um fast 5% gesteigert werden kann.

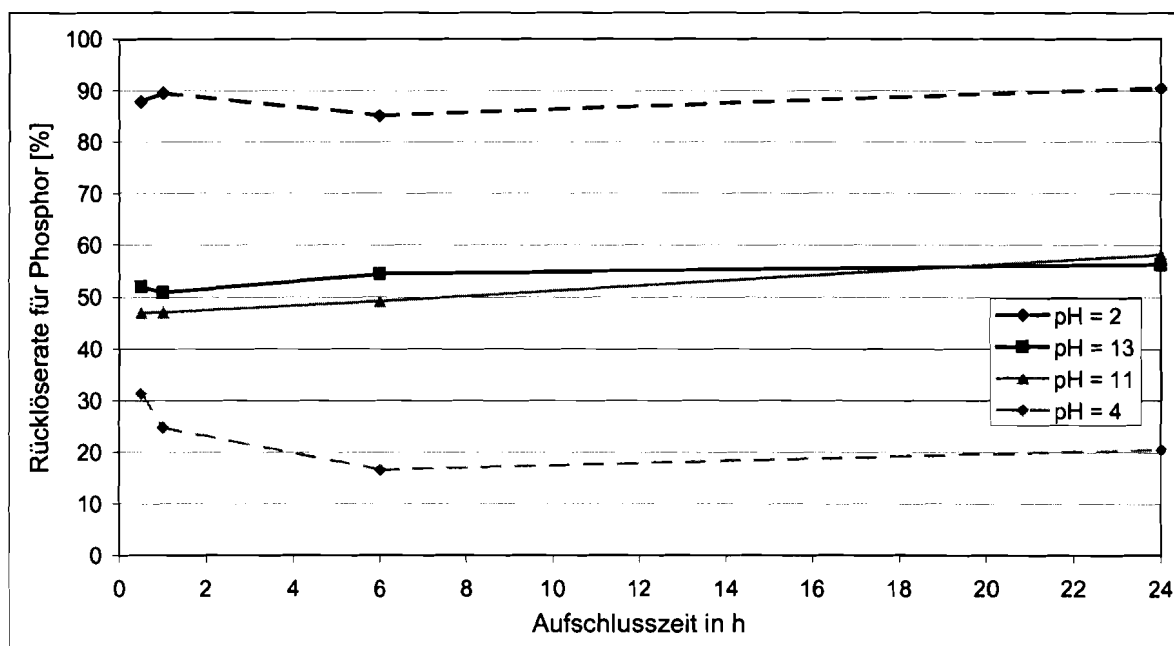


Abbildung 7: Rücklöserate für Phosphor bei verschiedenen pH-Werten und Aufschlusszeiten

Auffallend ist der Rückgang der Rücklöserate bei pH=4 schon nach 1h Aufschlusszeit. Für diesen Effekt konnte bislang noch keine Erklärung gefunden werden, es wird jedoch vermutet, dass es nach der Rücklösung zur Ausfällung von z.B. Calciumphosphat-Verbindungen gekommen ist, die zur einer Abnahme der Phosphatkonzentration geführt haben.

4.1.3 Vorgänge bei der Rücklösung

Die zur Abwasserreinigung eingesetzten Verfahren und insbesondere die dabei verwendeten Fällmittel zur Phosphatfällung beeinflussen die Phosphorrücklösung. Dies soll nachfolgend an einer vergleichenden Darstellung für die drei untersuchten ausgefaulten Klärschlämme aufgezeigt werden. Die auf den jeweiligen Kläranlagen zur Phosphatfällung eingesetzten Fällmittel sind in nachfolgender Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Art der Fällmittel

Kläranlage	LFKW Büsnau	KA Vaihingen/Enz	KA Börtlingen
Fällmittel	Al-Salze	Fe(III)-Salze	keine P-Fällung

Nachfolgende Abbildung 8 zeigt die bei pH=2 und bei pH=13 ermittelte Phosphor-Rücklöseraten (Rücklösezeit jeweils 24 h) für die verschiedenen Schlämme.

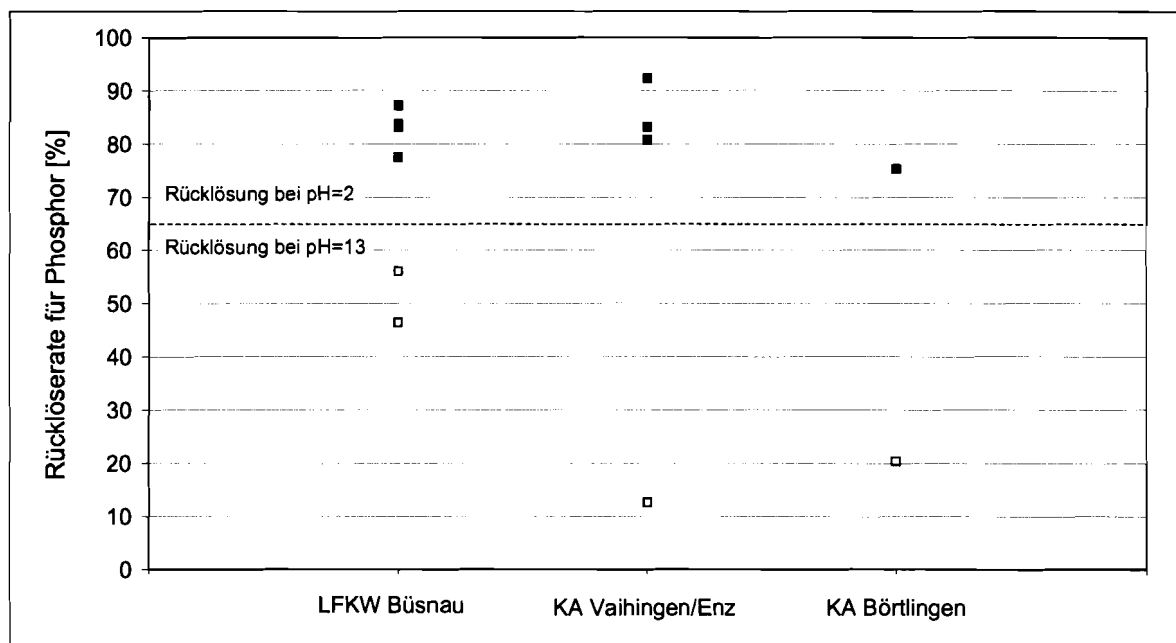


Abbildung 8: Phosphor-Rücklöseraten für die verschiedenen Schlämme. (Werte für den sauren Aufschluss bei pH=2,0 sind als geschlossene Quadrate dargestellt, Werte für den alkalischen Aufschluss bei pH=13,0 als offene Quadrate.)

Die breite Streuung der Werte für einen Schlammtyp im obigen Diagramm ist auf die inhomogene Struktur von Klärschlamm und die relativ geringe verwendete Schlammmenge zurückzuführen. Insbesondere bei der Bestimmung des Gesamtphosphorgehalts in Schlämmen ist die repräsentative Probenahme und die Analyse schwierig.

Tabelle 3: Rücklöseraten für Gesamtphosphor der Schlämme des LFKW Bünsau sowie der KA Vaihingen/Enz und Börtlingen unter sauren und alkalischen Bedingungen

Aufschluss bei	LFKW Bünsau	KA Vaihingen/Enz	KA Börtlingen
pH = 2,0	78 - 92 %	83 - 100 %	52 - 75 %
pH = 13,0	46 - 56 %	13 %	20 %

Mit den Schlämmen aus den Kläranlagen mit Phosphatfällung (LFKW Bünsau und KA Vaihingen/Enz) konnten durch sauren Aufschluss (Zugabe von H_2SO_4 bis pH=2, Rücklösung über 24 Stunden) Rücklöseraten von 75-92 % des Gesamtphosphors, der im Schlamm enthalten war, erreicht werden. Bei dem Schlamm, der aus der Anlage ohne Phosphat-Elimination stammt (KA Börtlingen), lag die Rücklöserate nur bei 52 bis 75 %. Bei der Anwendung des alkalischen Aufschlusses (NaOH bis pH=13,0; Lösung über 24 Stunden) wurden Rücklösungsdaten des Phosphors zwischen 46 und 56 % aus dem Schlamm mit Al-Fällung (LFKW Bünsau) beobachtet. Die Rücklöserate im Schlamm aus der Anlage, in der Fe-Salze zur Phosphat-Fällung eingesetzt werden (KA Vaihingen/Enz), erreichte 13 % unter alkalischen Bedingungen. Die Rücklöserate für den Schlamm, der

aus der Anlage ohne Phosphat-Entfernung stammt, betrug 20 % bei der Rücklösung mit NaOH. Insbesondere die Beobachtung, dass im Alkalischen höhere Rücklöseraten bei Schlämmen möglich sind, die aus Kläranlagen, bei denen Al-Salze zur Phosphat-Elimination eingesetzt werden, deckt sich sehr gut mit den von Cornel et al. (2004) ermittelten Rücklöseraten aus Klärschlammaschen. So konnten Cornel et al. (2004) mit „Al-haltigen“ Klärschlammaschen im alkalischen Milieu Phosphor-Rücklöseraten zwischen 27 und 54 % erzielen, während die Rücklöserate bei „Fe-haltigen“ Klärschlammaschen nur zwischen 3 und 28 % lag.

Um die Herkunft des gelösten Phosphors zu bestimmen, wurde der Aufschlussgrad der Biomasse unter sauren und alkalischen Bedingungen entsprechend der unter 3.4 beschriebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Aufschlussgrad der Biomasse der Schlämme des LFKW Büsnau sowie der KA Vaihingen/Enz und Börtlingen unter sauren und alkalischen Bedingungen

Aufschluss bei	LFKW Büsnau	KA Vaihingen/Enz	KA Börtlingen
pH = 2,0	13 %	13 %	6 %
pH = 13,0	92 %	61 %	72 %

Weiter wurde die Fraktionierung des Klärschlammes des LFKW Büsnau sowie der KA Vaihingen/Enz und der KA Kornwestheim nach Psenner *et al.* (1984) durchgeführt. Dabei kann festgestellt werden, zu welchen Anteilen der im Schlamm enthaltene Phosphor in Lösung, physikochemisch gebunden (DRP-Fraktion) bzw. in Biomasse gebunden (NRP-Fraktion) vorliegt.

Tabelle 5: Fraktionierung der ausgefaulten Schlämme des LFKW Büsnau sowie der KA Vaihingen/Enz und der KA Kornwestheim nach Psenner *et al.* (1984)

Fraktion	LFKW Büsnau	KA Vaihingen/Enz	KA Börtlingen
in Lösung	2,8	1,6	1,2
in Biomasse gebunden (NRP)	9,2	13,8	7,9
physikochemisch gebunden (DRP)	88,0	84,6	90,9

Die oben dargestellten Fraktionierungen zeigen, dass Phosphor in den untersuchten, ausgefaulten Schlämmen zu über 85% physikochemisch, also in Form von Metall-Phosphat-Verbindungen vorliegt.

Infolge der oben genannten Rücklöseraten, der Bestimmung des Aufschlussgrades der Biomasse sowie der Fraktionierung der Schlämme nach Psenner *et al.* (1984) kann davon ausgegangen werden, dass durch den sauren Aufschluss hauptsächlich physikochemisch gebundener Phosphor rückgelöst wird, während unter alkalischen Bedingungen vermehrt die Rücklösung von in Biomasse (sowie in Al-Salzen) gebundenem Phosphor stattfindet.

Als Folge der sauren Rücklösung des Schlammes werden neben Phosphor auch Al-, Fe- und Ca-Ionen ebenso wie Schwermetalle gelöst. Dies ist exemplarisch für den Schlamm des LFKW Büsnau in der nachfolgenden Abbildung 9 und Abbildung 10 für den sauren Aufschluss bei pH=2 (Aufschlusszeit 24 h) und in der Abbildung 11 und Abbildung 12 für den alkalischen Aufschluss bei pH=13 (Aufschlusszeit 24 h) dargestellt. Bei der Interpretation dieser Abbildungen ist zu beachten, dass die ausgefaulten Schlämme (linke Datenreihe in den Diagrammen) jeweils als Vollaufschluss analysiert wurden, bei der Bestimmung also sowohl die in der flüssigen Phase als auch in den Feststoffen vorliegenden Elemente erfasst wurden. Nach der Rücklösung wurden jeweils nur die in Lösung vorliegenden Elemente analysiert (Proben membranfiltriert bei 0,45 µm).

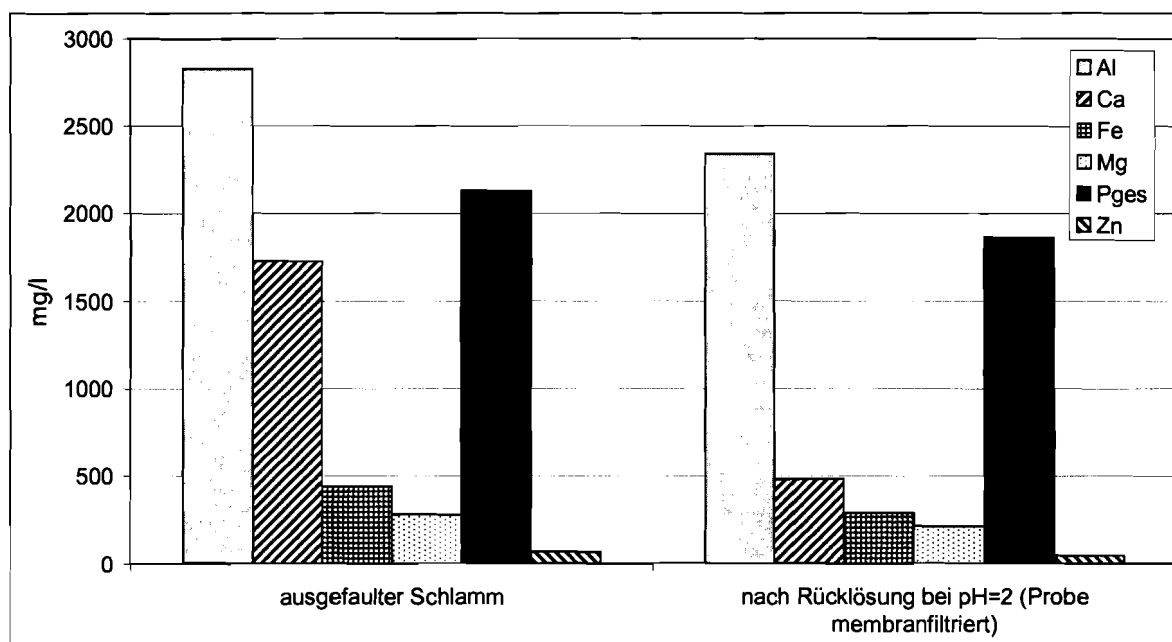


Abbildung 9: Gehalt an Al, Ca, Fe, Mg, P_{ges} und Zn im ausgefaulten Schlamm des LFKW Büsnau sowie nach saurem Aufschluss des Schlammes (Versuch vom 20.10.03)

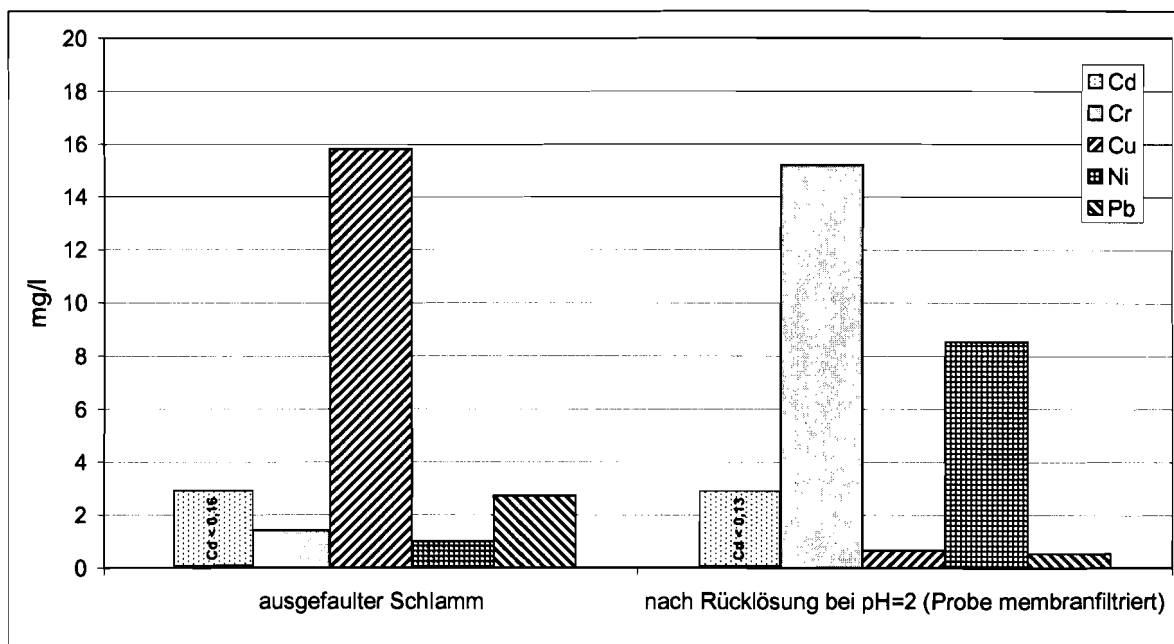


Abbildung 10: Gehalt an Cd, Cr, Cu, Ni und Pb im ausgefauten Schlamm des LFKW Bünsau sowie nach saurem Aufschluss des Schlammes (Versuch vom 20.10.03)

Deutlich zu erkennen ist, dass insbesondere Al, Fe, Mg, P_{ges} und Zn zu großen Anteilen durch den sauren Aufschluss in Lösung gebracht werden. Für Ca, Cu und Pb konnte ebenfalls eine Rücklösung beobachtet werden, jedoch mit geringeren Rücklöseraten. Für die Parameter Chrom und Nickel ist davon auszugehen, dass bei der Analyse der Probe nach der Rücklösung ein nicht reproduzierbarer Fehler aufgetreten ist, da der Gehalt im verwendeten Schlamm bei der Analyse der Probe vom 17.11.2003 (siehe Abbildung 12) Cr- und Ni-Gehalte in ähnlicher Größenordnung aufweist, wie die oben dargestellten. Die Werte des ausgefauten Schlammes erscheinen daher plausibel. Dass die Konzentrationen an Chrom und Nickel nach der Rücklösung höher sind als im verwendeten Ausgangsmaterial kann jedoch nur auf einen nicht reproduzierbaren Fehler bei der Analytik zurückgeführt werden.

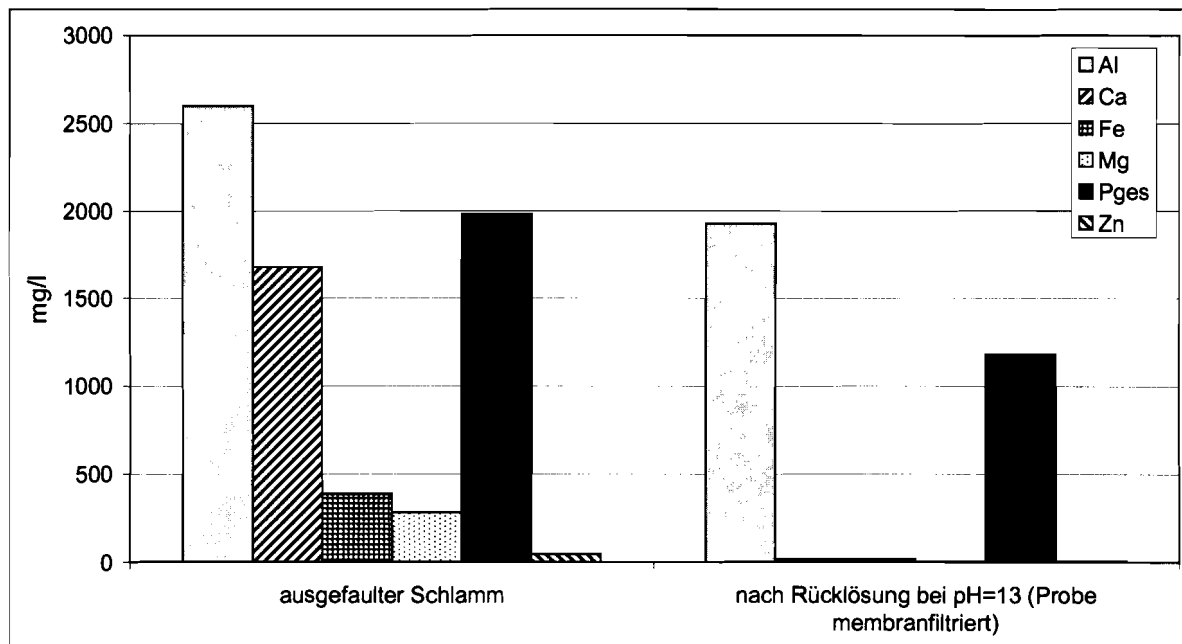


Abbildung 11: Gehalte an Al, Ca, Fe, Mg, P_{ges} und Zn im ausgefauten Schlamm des LFKW Büsnau sowie nach alkalischem Aufschluss des Schlammes (Versuch vom 17.11.03)

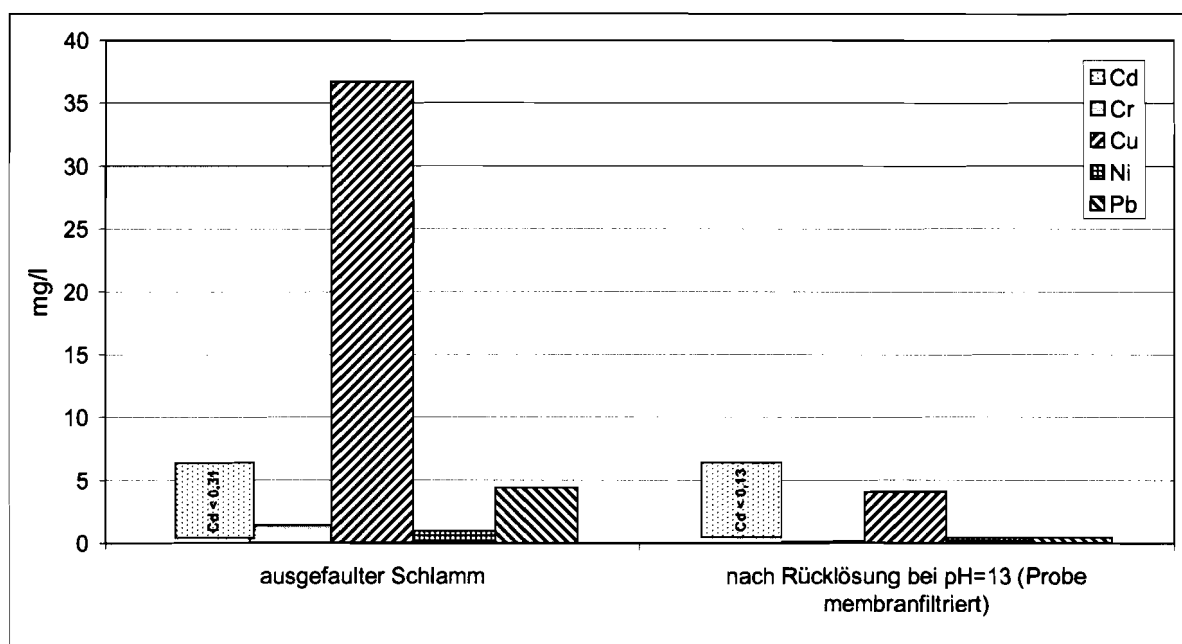


Abbildung 12: Gehalt an Cd, Cr, Cu, Ni und Pb im ausgefauten Schlamm des LFKW Büsnau sowie nach alkalischem Aufschluss des Schlammes (Versuch vom 17.11.03)

Durch den alkalischen Aufschluss wurde neben P_{ges} im wesentlichen nur Al in hohen Konzentrationen zurückgelöst, Cu wurde ebenfalls zurückgelöst, jedoch in wesentlich geringe-

rem Umfang. Im Vergleich zum sauren Aufschluss wurden jedoch für P_{ges} wesentlich geringere Rücklöseraten erreicht.

Auffallend ist, dass auch aus dem Schlamm der Anlage, die ohne Phosphat-Fällung arbeitet (KA Börtlingen, hier nicht dargestellt), eine relativ hohe Ca-Konzentration und eine gemäßigte Konzentration an Al-Ionen nach der sauren Behandlung (bis zu 650 mg/l Ca bzw. 120 mg/l Al) rückgelöst wird. Es ist anzunehmen, dass die Al-Ionen auf Zeolithe, wie sie in Waschpulver eingesetzt werden, zurückzuführen sind und die Ca-Ionen in diesem Fall durch Fremdwasseranfall in die Kläranlage eingetragen werden, da das Grundwasser im Einzugsgebiet der Kläranlage eine hohe Wasserhärte hat. Vergleichbare Ergebnisse zeigten sich bei der Untersuchung des Schlammes der Bio-P-Kläranlage Fridingen (ebenfalls hier nicht dargestellt). Hier wurden bei der sauren Rücklösung bei pH=2 ebenfalls hohe Ca- und gemäßigte Al-Konzentrationen festgestellt.

4.2 Rückgewinnung des gelösten Phosphors

4.2.1 Allgemeines

Bei der Antragstellung zu dem hier beschriebenen Forschungsprojekt wurde davon ausgegangen, dass Phosphor entsprechend der in nachfolgender Abbildung 13 dargestellten Vorgehensweise zurückgewonnen werden kann. Dabei war vorgesehen, nach der Rücklösung des im Schlamm enthaltenen Phosphors mittels Säure oder Lauge (evtl. unter Wärmeeinwirkung) die verbleibenden Feststoffe mittels einer Zentrifuge abzutrennen. Die verbleibende flüssige Phase sollte auf einen für die MAP-Fällung günstigen Wert im Bereich von ca. 8,5 gebracht werden („Neutralisation“) und der Phosphor dann durch Magnesiumoxydzugabe als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) ausgefällt werden. Eine Fällung des MAPs bei sauren (pH um 2) oder alkalischen (pH um 13) pH-Werten ist nicht möglich.

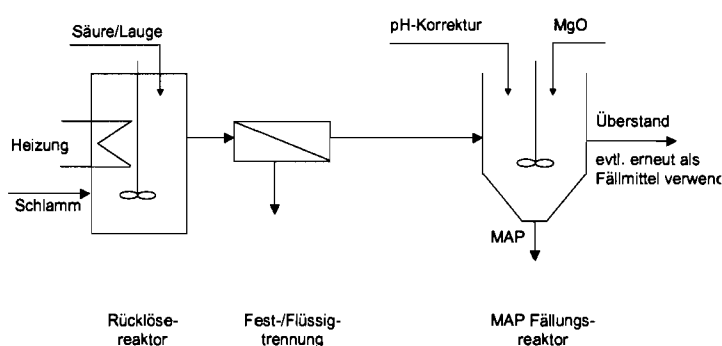


Abbildung 13: Ursprünglich geplante Anordnung zur Phosphorrückgewinnung (schematisch)

Bei den durchgeführten Versuchen zeigte sich jedoch, dass es insbesondere bei der sauren Phosphorrücklösung neben der Rücklösung von Phosphor auch zur Rücklösung von Al-, Fe-, und Ca-Ionen kommt. Es hat sich gezeigt, dass nach der sauren Rücklösung das

molare Verhältnis des rückgelösten Phosphats zur Summe der rückgelösten Al, Fe, und Ca-Ionen immer kleiner eins war, so dass es bei der Neutralisation zur quantitativen Ausfällung der Phosphationen kommt. Ohne weitere Maßnahmen ist eine Ausfällung des sauer rückgelösten Phosphors als MAP also nicht möglich.

Um die Fällung des rückgelösten Phosphors mit den ebenfalls rückgelösten Al- Fe- und Ca-Ionen bei der für die nachfolgende MAP-Fällung notwendigen Neutralisation zu verhindern, müssen diese vor der Neutralisation entweder entfernt oder durch Komplexierung „deaktiviert“ werden. Zur Komplexierung (siehe 2.3) wurde Ehtylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrioloessigsäure (NTA) und tri-Natriumcitrat ($C_6H_5Na_3O_7$) untersucht. Zur Entfernung von Fe-Ionen wurde Natriumsulfid (Na_2S) eingesetzt (sulfidische Fällung), siehe 2.5.2. Dabei war es wichtig, die Entfernung bzw. Komplexierung der Störionen im Zusammenhang mit der nachfolgenden MAP-Fällung zu betrachten, da insbesondere die Komplexierung die MAP-Fällung in starken Maße beeinflusst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die zur MAP-Fällung zugegebenen Mg-Ionen (als MgO) wie die zu komplexierenden Ionen Metalle sind. Die Schwierigkeit besteht also darin, einerseits Al, Fe und Ca zu komplexieren, andererseits Mg-Ionen jedoch nicht zu komplexieren.

Bei der Neutralisation nach der alkalischen Rücklösung kommt es ebenfalls wieder zur Ausfällung des rückgelösten Phosphats. Allerdings verblieben hier nach der Neutralisation im Vergleich zur sauren Rücklösung teilweise geringe Konzentrationen an Phosphor in Lösung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim alkalischen Aufschluss weniger an Metallionen und mehr in Biomasse gebundenes Phosphat rückgelöst wird als beim sauren Aufschluss. Daher war bei manchen der untersuchten Schlämme nach der alkalischen Rücklösung das molare Verhältnis des rückgelösten Phosphats zur Summe der rückgelösten Al, Fe, und Ca-Ionen größer eins, so dass es nicht zur quantitativen Ausfällung des zuvor rückgelösten Phosphors gekommen ist. Allerdings war die nach der Rücklösung und Neutralisation verbleibende Phosphatkonzentration im Vergleich zur Ausgangskonzentration des im verwendeten Schlamm enthaltenen Phosphors sehr gering. Somit müssen auch nach einer alkalischen Rücklösung die „Störionen“ komplexiert oder entfernt werden.

Die ursprünglich vorgesehene Vorgehensweise zur Phosphorrückgewinnung wurde daher entsprechend nachfolgender Abbildung 14 modifiziert.

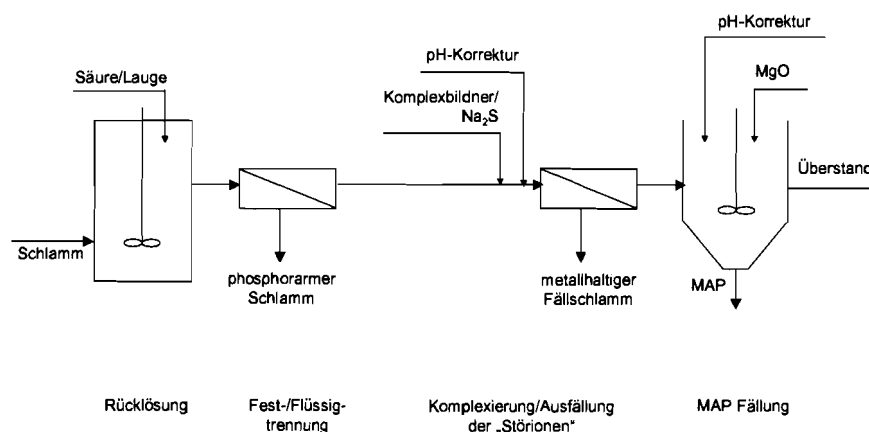


Abbildung 14: Modifizierte Verfahrensweise zur Phosphorrückgewinnung (schematisch)

Da sowohl nach der sauren als auch nach der alkalischen Rücklösung die „Störionen“ komplexiert oder entfernt werden müssen, sich jedoch bei der sauren Rücklösung wesentlich höhere Rücklöseraten ergeben, wurden im hier beschriebenen Forschungsprojekt vor allem Versuche mit saurer Rücklösung durchgeführt.

Die verschiedenen Verfahren zur Komplexierung und Entfernung der „Störionen“ sind in den nachfolgenden Abschnitten erläutert.

4.2.2 Neutralisation und Komplexierung/Entfernung von Störionen

4.2.2.1 Komplexierung

Die Komplexierung der Metallionen während der Neutralisation verhindert das Ausfällen von Phosphationen mit den Metallionen. Als Komplexierungsmittel wurden EDTA, NTA und tri-Natriumcitrat eingesetzt. Mit Schlämmen aus Kläranlagen mit simultaner Phosphatfällung mit Fe-Salzen zeigte sich bei der Komplexierung mit EDTA nach der sauren Rücklösung, dass während der Neutralisation ein großer Teil der Phosphationen in Lösung verblieb und für die MAP-Fällung zur Verfügung steht, siehe z.B. Tabelle 6 (Versuch B der Versuchsreihe vom 22.03.2004 im Messbericht).

Tabelle 6: Komplexierung mit EDTA und Neutralisation (saure Rücklösung)

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,90	876	1070	420	1012	861
nach Neutralisation	6,05	603	1047	<30	290	451

Die Komplexierung mit tri-Natriumcitrat zeigte nach der sauren Rücklösung ebenfalls sehr gute Resultate, da sowohl zwei- (Eisen(II), Calcium) als auch dreiwertige Ionen (Aluminium, Eisen(III)) komplexiert werden. Es kam bei der Erhöhung des pH-Werts nach der sauren Rücklösung nur zu geringen Abnahmen der Konzentration an Phosphationen, siehe

z.B. Tabelle 7 (Versuch B der Versuchsreihe vom 15.03.2004 im Messbericht). Analysenwerte der Metalle zeigen die erfolgreiche Komplexierung durch tri-Natriumcitrat, da nur eine leichte Abnahme der Metallionen auftrat.

Tabelle 7: Komplexierung mit tri-Natriumcitrat und Neutralisation (saure Rücklösung)

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,09	846	905	472	1043	650
nach Neutralisation	6,00	736	995	424	996	591

Die Komplexierung der „Störionen“ mit NTA zeigte nach der sauren Rücklösung ebenfalls gute Resultate, wobei mit NTA ebenfalls sowohl zwei- als auch dreiwertige Ionen komplexiert werden.

Da sich bei den Versuchen zeigte, dass NTA und tri-Natriumcitrat etwa gleich gute Resultate bei der Komplexierung der „Störionen“ zeigte, wurde ein Großteil der folgenden Versuche aufgrund der besseren Umweltverträglichkeit mit tri-Natriumcitrat durchgeführt.

4.2.2.2 Sulfidische Fällung

Als zweites Verfahren zur Vermeidung der Ausfällung von Metall-Phosphatverbindungen bei der Neutralisation wurde die Anwendung der sulfidischen Fällung zur Entfernung der Fe-Ionen untersucht. Dabei muss der pH-Wert nach der sauren Rücklösung und der Zugabe von Natriumsulfid angehoben werden, da die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid im neutralen bis leicht alkalischen Bereich erfolgt (Hartinger, 1991). Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass eine Anhebung des pH-Werts bis 6 ausreichend ist, um eine vollständige Ausfällung der Eisenionen zu erzielen. Da selbst in Schlämmen aus Kläranlagen mit simultaner Phosphatelimination mit Fe-Salzen Ca- und Al-Ionen bei der Rücklösung in Lösung gelangen, kommt es bei der für die sulfidische Fällung notwendigen Erhöhung des pH-Werte auf 6 zu einer Abnahme der Phosphationen durch die Ausfällung mit Aluminium- und Calciumionen, siehe z.B. Tabelle 8 (Versuch A der Versuchsreihe vom 05.04.2004 im Messbericht).

Tabelle 8: Eisenfällung mit Natriumsulfid

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,83	955	1473	254	1280	519
nach Neutralisation	6,09	374	1314	0,68	4,27	377

4.2.2.3 Kombination der Komplexierung und der sulfidischen Fällung

Um die Ausfällung der Phosphationen mit Aluminium- und Calciumionen zu verhindern, wurde in weiteren Versuchen zunächst ein Komplexbildner zugegeben und anschließend die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid durchgeführt.

Die Zugabe von NTA vor der Natriumsulfidzugabe bewirkte eine Komplexierung der Metallionen, so dass es während der Anhebung des pH-Werts zu einem sehr geringen Ausfällen von Phosphationen kam, wie in Tabelle 9 (Versuch C der Versuchsreihe vom 04.05.2004 im Messbericht). Nach der Neutralisation lagen noch 97% der zurück gelösten Phosphationen gelöst vor. Die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid führte nicht zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen, sondern es verblieb eine Restkonzentration in der Lösung.

Tabelle 9: Komplexierung mit NTA und Eisenfällung mit Natriumsulfid

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,78	940	1402	402	1170	516
nach Neutralisation	6,01	915	1401	152	198	429

Tabelle 10 (Versuch D der Versuchsreihe vom 04.05.2004 im Messbericht) verdeutlicht, dass die Zugabe von tri-Natriumcitrat zur Komplexierung der Metallionen mit anschließender Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid vergleichbare Ergebnisse wie die Zugabe von NTA zeigte. Durch die Komplexierung der Metallionen bei der Anhebung der pH-Werts kam es zu einer geringen Abnahme der Konzentration an Phosphationen, so dass noch 94% der Ausgangskonzentration (bei pH=1,78) an Phosphationen gelöst vorlagen. Eine vollständige Abtrennung der Eisenionen durch die Fällung mit Natriumsulfid erfolgte nicht, sondern es verblieb wiederum eine Restkonzentration an Eisenionen in der Lösung.

Tabelle 10: Komplexierung mit tri-Natriumcitrat und Eisenfällung mit Natriumsulfid

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,78	940	1402	402	1170	516
nach Neutralisation	6,06	879	1423	179	244	476

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid (ohne Zugabe von Komplexbildner) zur vollständigen Abtrennung der Eisenionen (siehe Tabelle 8) führt. Bei der Zugabe eines Komplexbildners vor der Natriumsulfiddosierung wird keine vollständige Abtrennung der Eisenionen erreicht (geringe Restkonzentration verbleibt in Lösung; siehe Tabelle 9 und Tabelle 10). Die dabei auftretende Abnahme der

Phosphatkonzentration erfolgt bei der Erhöhung des pH-Werts durch die Ausfällung von Aluminium- und Calciumphosphat. Die Komplexbildung der Metallionen mit NTA oder tri-Natriumcitrat verhindert das Ausfällen von Phosphationen mit den Metallen. Die Komplexbildner wirken aber teilweise der sulfidischen Eisenfällung entgegen (Komplexbildung der Eisenionen; Restgehalt an Eisenionen in der Lösung). Da NTA und tri-Natriumcitrat die Metallionen während der Neutralisation vergleichbar gut komplexieren, ist aus Gründen des Umweltschutzes tri-Natriumcitrat als Komplexbildner vorzuziehen.

4.2.3 Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)-Fällung

4.2.3.1 Allgemeines

Die Untersuchung der genauen Vorgänge und Einflussfaktoren bei der MAP-Fällung war nicht Ziel des hier behandelten Forschungsvorhabens. In Vorversuchen wurden die groben Randbedingungen für eine erfolgreiche MAP-Fällung festgelegt und im weiteren Verlauf des Projektes die MAP-Fällung als „Werkzeug“ zur Phosphorrückgewinnung nach vorhergehender Rücklösung betrachtet. Die Verwendung von Magnesiumoxid als Magnesiumquelle erwies sich als praktikabel und wurde daher bei fast allen Versuchen eingesetzt. Von Vorteil ist bei der Anwendung von MgO (gegenüber z.B. MgCl) die Alkalisierung der Lösung, so dass weniger Natronlage hierfür verwendet werden muss. Von Nachteil ist allerdings, dass die MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd ein langsamer Prozess ist, da zunächst das Magnesiumoxyd gelöst werden muss. Eine vorherige Lösung von Magnesiumoxyd in Wasser ist nicht möglich, da es zur Bildung von schwer löslichem Magnesiumhydroxyd kommen würde. Beim Einmischen des Magnesiumoxyds in die neutralisierte Lösung wird das Magnesiumoxyd zunächst langsam gelöst. Durch das Lösen des Magnesiumoxyds kommt es zum Ansteigen des pH-Werts, was über einen längeren Zeitraum erfolgt (etwa 30min). Noch während des Lösevorgangs kommt es zur Ausfällung von MAP. Das Durchmischen der Lösung fördert dabei das Wachstum der MAP-Kristalle, so dass diese nach einer Rührzeit von 60min eine deutliche MAP-förmige Struktur aufweisen.

In den Versuche konnte weiter festgestellt werden, dass die anschließende Absetzzeit das Wachstum der Kristalle nicht fördert. Bei mehreren mikroskopischen Untersuchungen der Kristalle während der Absetzzeit zeigte sich keine Veränderung der Kristallstruktur. Ebenfalls war nach einer Rührzeit von 30 bis 60 Minuten das gelöste Phosphat nahezu vollständig ausgefallen, so dass während der Absetzzeit mit keiner weiteren MAP-Bildung zu rechnen war. Bei Versuchen, die nach der Rührdauer noch eine Restkonzentration an Phosphationen enthielten, führte eine lange Absetzdauer ebenfalls nicht zur weiteren Bildung von MAP. Daher wurde bei den meisten Versuchen eine Rührzeit nach der MgO-Zugabe von 2h eingehalten und keine weitere Optimierung dieses Parameters vorgenommen.

4.2.3.2 Einfluss des pH-Werts

In der Literatur wird ein optimaler pH-Wert von 8,5 zur Fällung von MAP angegeben. Bei den Versuchen zeigte sich, dass bereits bei einem pH-Wert von 7 eine Fällung von MAP möglich ist, jedoch werden z.T. bei niedrigen pH-Werten nicht alle Phosphationen ausgefällt. Des Weiteren wurden MAP-Fällversuche bei pH-Werten bis 9,7 durchgeführt (z.B. Versuch C der Versuchsreihe vom 26.04.2004 im Messbericht). Somit war im pH-Bereich von 7 bis 9,7 eine MAP-Fällung möglich, wobei ein pH-Wert über 8 angestrebt werden sollte, um eine vollständige Fällung der Phosphationen zu erreichen.

Aus den Vorversuchen und den diversen Versuchsreihen wurde deutlich, dass der pH-Wert (neben der Anwesenheit von Komplexbildnern) einen großen Einfluss auf die Kristallstruktur besaß. So entstanden bei niedrigen pH-Werten Kristalle ohne eine typische MAP-Struktur (siehe Abbildung 5). Bei pH-Werten im Bereich von 8 bis 9 entstanden häufig dachförmige MAP-Kristalle. Bei einem pH-Wert über 9 bildeten sich längliche, schmale Kristalle, die sich teilweise zu sternförmigen Strukturen zusammenballten. Die im Rahmen dieses Projektes beobachtete Veränderung der Kristallstrukturen lassen sich nicht eindeutig nur auf den pH-Wert zurückführen, da bei den Experimenten oftmals auch unterschiedliche Komplexbildner in der Lösung vorlagen. Allerdings wurden in anderen Forschungsvorhaben, bei denen die MAP-Fällung zur Stickstoffentfernung eingesetzt wurde und keine Komplexbildner verwendet wurden, vergleichbare Resultate hinsichtlich der Beeinflussung der MAP-Kristallstruktur durch den pH-Wert beobachtet (Antakyali et al, 2004).

4.2.3.3 Mikroskopische Untersuchungen der Fällprodukte

Bei den MAP-Fällungen traten verschiedenste Kristallformationen auf. Auf Grund von Literaturangaben (zum Beispiel Abbildung 5) konnten einige Strukturen eindeutig als MAP-Kristalle identifiziert werden. Die häufig beschriebene Sargdeckelform wurde bei keinem Versuch beobachtet. Die nachfolgend dargestellten Aufnahmen (Abbildung 15 bis Abbildung 20) zeigen Ausschnitte von Fällproduktbildern bei ca. 400-facher Vergrößerung.

Abbildung 15 und Abbildung 16 zeigen die in Abbildung 5 aufgeführte sechseckige Struktur eines MAP-Kristalls. Deutlich ist die ungleichmäßige Form des Sechsecks zu erkennen.

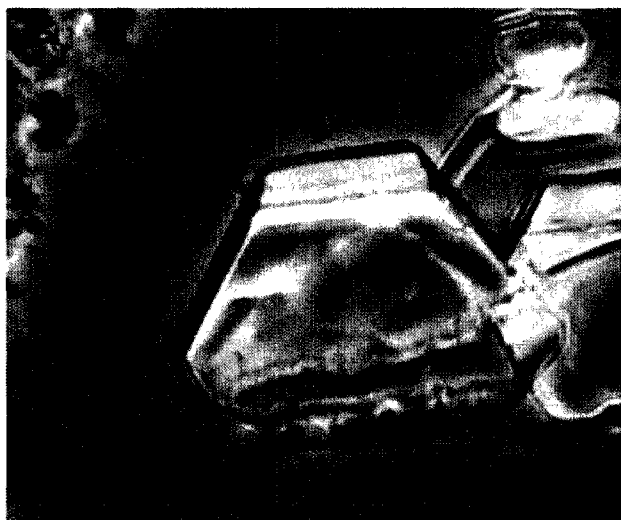


Abbildung 15: Fällprodukt des Versuchs C der Versuchsreihe vom 22.03.2004



Abbildung 16: Fällprodukt des Versuchs B der Versuchsreihe vom 13.04.2004

Abbildung 17 und Abbildung 18 zeigen die bei allen Versuchen sehr häufig beobachtete dachförmige MAP-Kristallstruktur. Sie ähnelt sehr der Sargdeckelform. Die dachförmige Struktur ist leicht zu erkennen, was sehr gute Aussagen über mögliche MAP-Kristalle bei den entstandenen Fällprodukten zulässt. Dachförmige MAP-Kristalle wurden meist im pH-Bereich von 8 bis 9,5 beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der pH-Wert bei der MAP-Fällung einen großen Einfluss auf die entstandene Kristallstruktur besitzt.



Abbildung 17: Fällprodukt des Versuchs C der Versuchsreihe vom 26.04.2004



Abbildung 18: Fällprodukt des Versuchs B der Versuchsreihe vom 04.05.2004

Abbildung 19 zeigt nadelförmige Kristalle, die aber auf Grund ihrer Größe nicht näher identifiziert werden konnten. Vermutlich handelt es sich um sehr langgestreckte, dachförmige MAP-Kristalle. Hier zeigte sich ebenfalls der große Einfluss des pH-Werts auf die Kristallstruktur (maximaler pH-Wert bei MAP-Fällung 8,9).

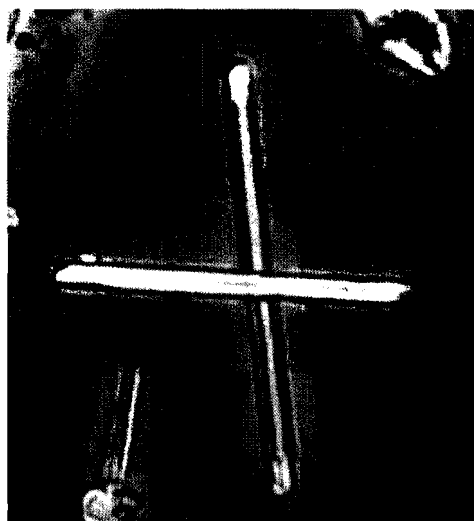


Abbildung 19: Fällprodukt des Versuchs D der Versuchsreihe vom 22.03.2004

Die in Abbildung 20 gezeigten Kristalle besitzen nicht die für MAP typischen Strukturen (wie z.B. in Abbildung 5 gegeben). Sie traten hauptsächlich bei den Versuchen auf, bei denen Komplexbildner bereits nach der Rücklösung zugegeben wurden. Dies lässt vermuten, dass der Komplexbildner wie der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Form der MAP-Kristalle besitzt. Trotz der Abweichung von den bekannten Kristallformen konnte das Fällprodukt mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen eindeutig als MAP identifiziert werden.



Abbildung 20: Fällprodukt des Versuchs G der Versuchsreihe vom 26.04.2004

4.3 Verknüpfung der Teilschritte „Rücklösung“ und „Rückgewinnung“ zu einem Verfahrensprozess zur Phosphorrückgewinnung

Bei den durchgeführten Versuchen wurden unterschiedliche Verfahren zur Phosphor-Rücklösung, der Neutralisation der phosphorreichen Lösung und der MAP-Fällung untersucht. Auf Grund der wesentlich größeren Phosphormenge, die bei der sauren Rücklösung im Vergleich zur alkalischen Klärschlammbehandlung erzielt wurde, bildete die saure Rücklösung die Basis für ein zu entwickelndes Verfahren zur Phosphorrückgewinnung.

Die bei der sauren Klärschlammbehandlung mit zurück gelösten Metallionen („Störionen“) können durch sulfidische Fällung und/oder Komplexierung bei oder vor der Neutralisation von einer weiteren Reaktion ausgeschlossen werden. Die eigentliche Phosphorrückgewinnung erfolgte mittels der bekannten MAP-Fällung, da MAP direkt als Dünger eingesetzt oder z.B. als Rohmaterial für die Düngemittel- oder Phosphorindustrie verwendet werden kann. Bis jetzt konnte ein derartiges Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm als MAP jedoch nur für Klärschlämme mit niedrigen Al-Gehalten erfolgreich angewendet werden, da bei hohen Al-Konzentrationen – selbst nach Komplexierung der Al-Ionen – eine MAP-Fällung nicht möglich war. Die unten dargestellten Verfahren beziehen sich daher auf die Anwendung mit ausgefaulten Klärschlämmen aus Kläranlagen mit Phosphatelimination durch simultane Fällung mit Fe-Salzen. Für die Phosphorrückgewinnung aus ausgefaulten Klärschlämmen mit hohen Al-Konzentrationen als MAP ist derzeit weiterer Forschungsaufwand notwendig.

Bei der Vielzahl der durchgeführten Versuche haben sich nachfolgend beschriebene Verfahrensschritte, bei denen eine große Menge an Phosphor als MAP zurück gewonnen werden kann, als erfolgversprechend erwiesen.

Variante 1

Bei der ersten Verfahrensvariante wird der Phosphor sauer zurück gelöst und der mit Phosphor abgereicherte Schlamm abgetrennt. Dann wird tri-Natriumcitrat zur Komplexierung der Störionen (der sauren Lösung) zugegeben, dabei steigt der pH-Wert leicht an. Weiter wird Natriumsulfid zugegeben und der pH-Wert mit Natronlauge auf ca. 6 eingestellt, damit die Eisensulfidfällung stattfinden kann. Der entstandene metallhaltige Fällschlamm wird abgetrennt. Danach wird mit Magnesiumoxyd eine MAP-Fällung durchgeführt. Entsprechende Versuche sind z.B. der Versuch G vom 4.5.04 sowie der Versuch D vom 11.5.04 (siehe Messbericht). Schematisch ist die Vorgehensweise in nachfolgender Abbildung 21 dargestellt.

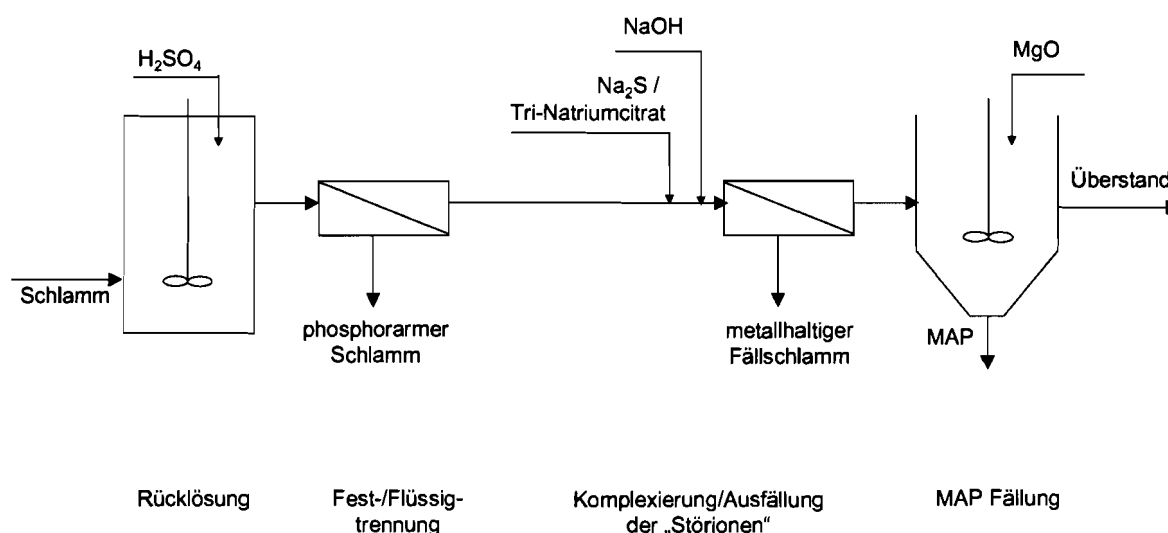


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei Variante 1

Das detaillierte Vorgehen bei dieser Verfahrensvariante wird anhand des Versuchs D vom 11.5.04 dargestellt:

22 Liter Faulschlamm der Kläranlage Vaihingen/Enz wurden mit 780ml Schwefelsäure versetzt und für 20 Stunden und 10 Minuten gerührt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 43,3g/l und einen Glühverlust von 56%. Der pH-Wert nach der Säureeinmischung betrug 1,67 und am Ende der Rührzeit 1,78. Die flüssige, phosphatreiche Phase wurde mit einem Filtertuch vom Faulschlamm getrennt. Die Ausgangsanalysen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 04.05.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,59	1163	24,4	1222	<0,2	1,2	131
nach Rücklösung	1,78	-	940	1402	402	1170	516

Anschließend wurde eine Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat durchgeführt und dann die Eisenionen mit Natriumsulfid gefällt. 16,0 g tri-Natriumcitrat (abgestimmt auf den Gehalt der Aluminium-, Eisen- und Calciumionen bei pH=1,78) wurden in 1000ml Lösung (pH=1,78) eingerührt, worauf der pH-Wert auf 3,61 stieg. Durch die Zugabe von 7,7g Natriumsulfid stieg der pH-Wert auf 4,68. Mit 4,7ml Natronlauge wurde er auf 6,06 angehoben. Nach dem Abtrennen des Fällschlammes mit einem Faltenfilter wurden der Lösung (pH=6,06) 1,1g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach einer Rührzeit von 65 Minuten und einer Absetzzeit von 2 Stunden betrug der pH-Wert 8,96. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 12 dargestellt. Abbildung 22 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts und in Tabelle 13 sind die Ergebnisse der ICP-Analyse des Fällprodukts wiedergegeben.

Tabelle 12: Analysenergebnisse des Versuchs D vom 11.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,06	879	1423	179	244	476
nach Fällung	8,96	51,8	986	338	174	479

Von 1163 mg/l Phosphor, der im verwendeten Faulschlamm enthalten war, konnten 940 mg/l (gemessen als PO₄-P) durch sauren Aufschluss in Lösung gebracht werden. Davon verblieben nach Komplexierung und sulfidischer Fällung bzw. Neutralisation 879 mg/l in Lösung. Nach der MAP-Fällung wurden in der verbleibenden Lösung noch 51,8 mg/l PO₄-P analysiert, so dass die Differenz von 827 mg/l ausgefällt wurde.

Tabelle 13: Ergebnisse der ICP-Analysen des Fällprodukts; Versuch D vom 11.05.2004

	NH ₄ -N mg/kg	PO ₄ -P mg/kg	Mg mg/kg	Al mg/kg	Ca mg/kg	Fe mg/kg
Fällprodukt D	49600	114140	95000	6600	3300	3100

Das molare Verhältnis von Mg:NH₄:PO₄ im Fällprodukt beträgt entsprechend der in Tabelle 13 gegebenen Analyse 1 : 0,90 : 0,94, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich bei dem Fällprodukt um leicht verunreinigtes MAP handelt. Betrachtet man die Abnahme von NH₄ und PO₄ in der flüssigen Phase (für Mg liegen keine Messwerte vor) so ergibt sich ein molares Verhältnis von NH₄ : PO₄ zu 1 : 0,86. Die Differenz zur Betrachtung des Fällproduktes wird auf die Genauigkeit der Analysenverfahren zurückgeführt. Eine Massenbilanz zwischen der Lösung und dem Fällprodukt konnte nicht durchgeführt werden, da die Verluste des Fällproduktes z.B. bei der Abtrennung mittels Faltenfilter zu groß waren.

Bei der Betrachtung der mikroskopischen Aufnahme des Fällproduktes (Abbildung 22) ist auffallend, dass das Fällprodukt bei mikroskopischer Betrachtung keine „typischen“ MAP-Kristalle mit sargdeckelförmiger Struktur zeigt. Weiter sind leichte Verunreinigungen des Fällproduktes (schwarze Partikel) zur erkennen. Bei diesen Verunreinigungen handelt es sich vermutlich um FeS-Partikel, die nach der sulfidischen Fällung nicht vollständig abgetrennt wurden.

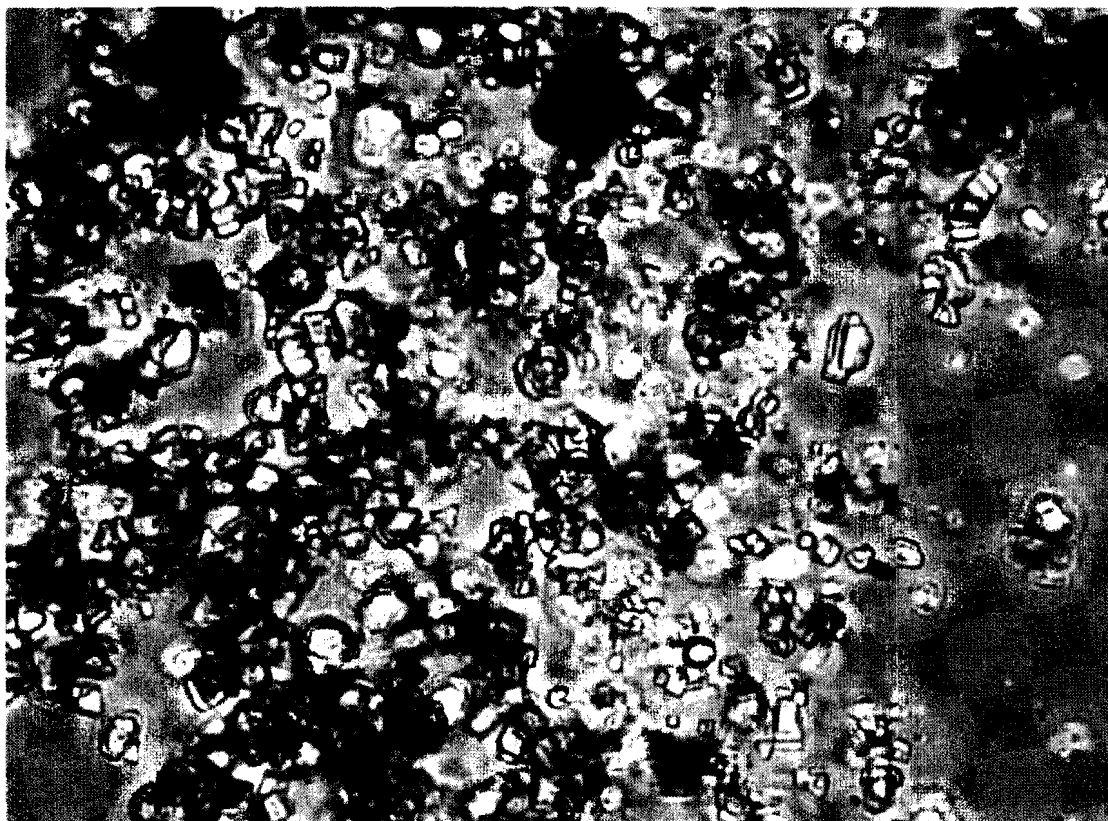


Abbildung 22: Fällprodukt des Versuchs D vom 11.05.2004; ca. 100-fache Vergrößerung

Da die chemische Zusammensetzung des Fällproduktes typisch für MAP ist, die mikroskopische Betrachtung jedoch keine MAP-typischen Kristalle zeigt, wurde das Fällprodukt zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse (X-ray diffraction analysis, XRD) untersucht. Die Analyse hat ergeben, dass es sich bei dem Fällprodukt eindeutig um leicht verunreinigtes MAP handelt.

Es wird daher davon ausgegangen, dass es sich bei dem Fällprodukt um MAP handelt, dessen Struktur jedoch durch die Anwesenheit von Komplexbildnern verändert wird.

Der Wirkungsgrad des Verfahrenskonzepts beträgt bei diesem Versuch 88 % bezogen auf die zurück gelöste Phosphatphosphormenge. Bei einem anderen Versuch nach dem gleichen Verfahrenskonzept (Versuch G vom 4.5.2004) wurde ein Wirkungsgrad von ca. 47 % erzielt, wobei bei diesem Versuch die Vorgehensweise noch nicht „optimiert“ wurde.

Variante 2

Da mit tri-Natriumcitrat auch Fe-Ionen komplexiert werden, können diese anstatt sulfidisch ausgefällt, auch komplexiert werden. Daher wurde das oben beschriebene Verfahren dahingehend weiterentwickelt, dass auf den Einsatz von Na_2S verzichtet wurde und die sog. „Störionen“ (Al, Fe und Ca) vor bzw. während der Neutralisation ausschließlich mit tri-Natriumcitrat komplexiert wurden. Auch bei dieser Variante waren Al-Ionen nur in relativ niedrigen Konzentrationen handhabbar, so dass das Verfahren nur für Schlämme aus Kläranlagen mit simultaner Phosphatfällung mit Fe-Salzen anwendbar ist.

Bei der hier beschriebenen zweiten Variante wurde der Phosphor ebenfalls sauer zurück gelöst und der mit Phosphor abgereicherte Schlamm abgetrennt. Anschließend wurde tri-Natriumcitrat zur Komplexierung der Störionen direkt der sauren Lösung zugegeben. Weiter wurde der pH-Wert auf ca. 5,6 mit Natronlauge angehoben. Danach wurde mit Magnesiumoxyd eine MAP-Fällung durchgeführt. Schematisch ist die Vorgehensweise in nachfolgender Abbildung 23 dargestellt.

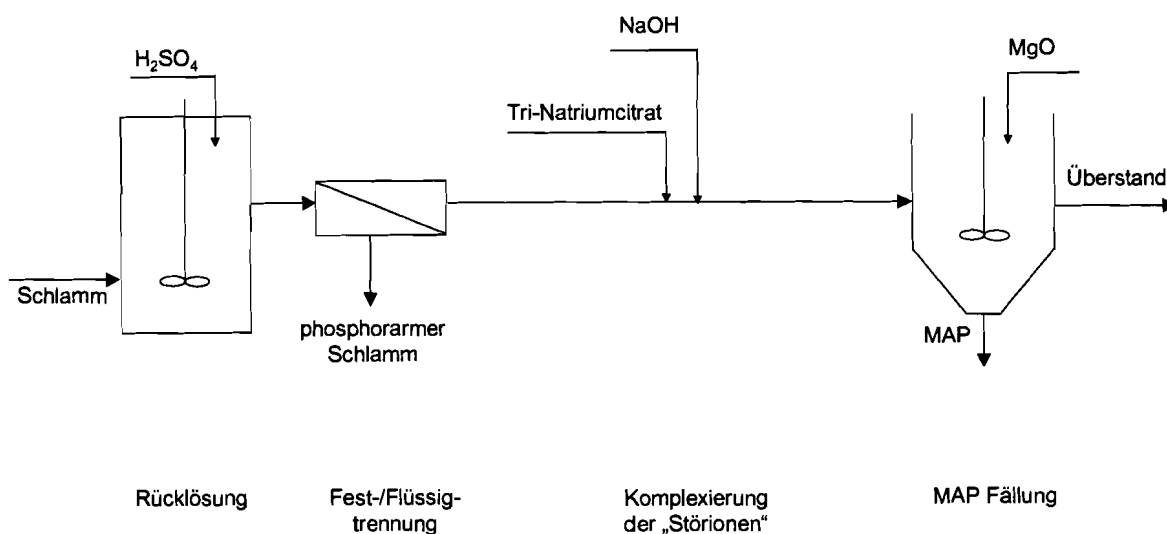


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei Variante 2

Exemplarisch wird das Vorgehen anhand des Versuchs E vom 18.5.04 (siehe Messbericht) dargestellt. Der Versuch ist Teil der gleichen Versuchsreihe wie der oben beschriebene Versuch für Variante A, so dass der schon oben beschriebene Ansatz zur Rücklösung auch für den hier beschriebenen Versuch verwendet wurde. Der Übersichtlichkeit halber wird die Beschreibung des Rücklösungsansatzes aber nochmals wiedergegeben.

22 Liter Faulschlamm der Kläranlage Vaihingen/Enz wurden mit 780ml Schwefelsäure versetzt und für 20 Stunden und 10 Minuten gerührt. Der Faulschlamm hatte einen Trokensubstanzgehalt von 43,3g/l und einen Glühverlust von 56%. Der pH-Wert nach der Säureeinmischung betrug 1,67 und am Ende der Rührzeit 1,78. Die Ausgangsanalysen sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 14: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 04.05.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,59	1163	24,4	1222	<0,2	1,2	131
nach Rücklösung	1,78	-	940	1402	402	1170	516

Nach der Rücklösung wurden 16,0g tri-Natriumcitrat in 1000ml Lösung (pH=1,78) eingemischt, worauf der pH-Wert auf 2,68 stieg und durch Zugabe von 6ml Natronlauge weiter auf einen pH-Wert von 5,57 erhöht wurde. Da es nicht zur Ausfällung von Flocken kam, wurde auf die Analyse der Lösung (pH=5,57) verzichtet. Die Lösung zeigte ab einem pH-Wert von 5 eine schwarze Färbung. Zur MAP-Fällung wurden 1,7g Magnesiumoxyd über einen Zeitraum von 25 Minuten eingemischt, wobei die Lösung für insgesamt 60 Minuten gerührt wurde. Nach der Absetzzeit von 20 Stunden hatte sich ein pH-Wert von 7,77 eingestellt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 15 zusammengestellt und Abbildung 24 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 15: Analysenergebnisse des Versuchs E vom 18.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Fällung	7,77	327	1173	340	1042	464

Im Vergleich zu Variante 1 verbleibt das Eisen nach der MAP-Fällung komplett in Lösung.

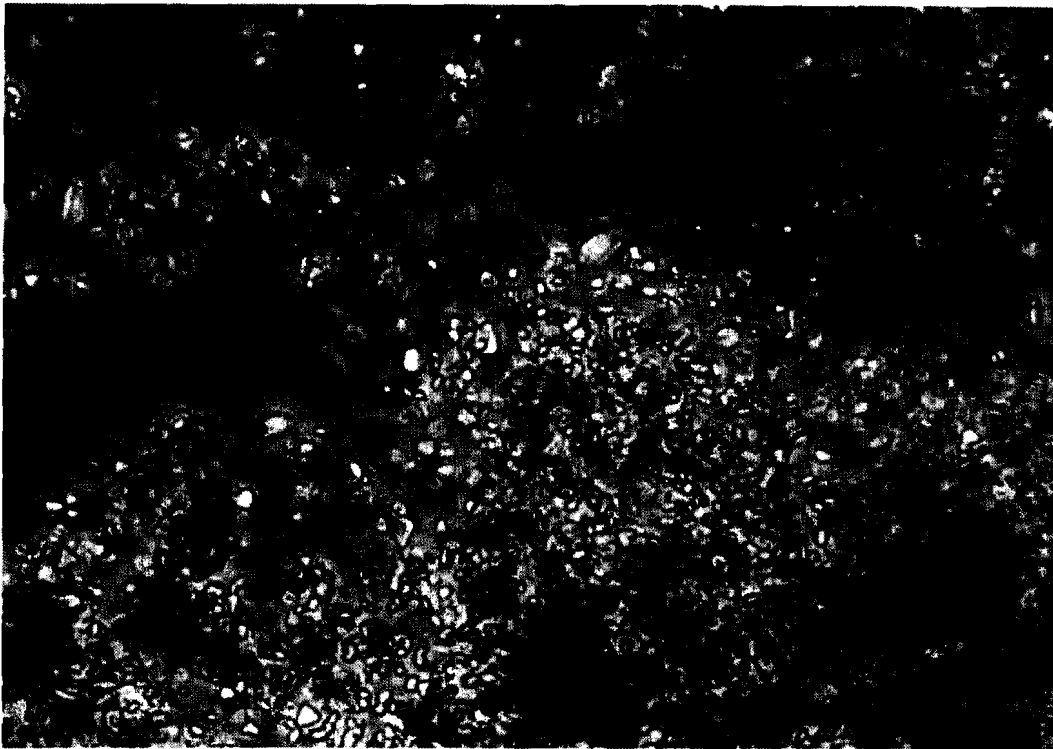


Abbildung 24: Fällprodukt des Versuchs E vom 18.05.2004; ca. 100-fache Vergrößerung

Der dargestellte Versuch macht deutlich, dass allein durch die Komplexbildung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat das Ausfällen von Metallphosphaten bei der Neutralisation verhindert werden kann. Bei der folgenden MAP-Fällung werden aber nicht alle Phosphationen gefällt und es entstehen Kristalle, die keine typische MAP-Struktur besitzen. Der Wirkungsgrad des Verfahrenskonzeptes beträgt 65% bezogen auf die zurück gelöste Phosphatphosphormenge. Dieser Anteil könnte vermutlich durch Optimierung des Verfahrens weiter gesteigert werden, da nach der MAP-Fällung weiterhin Phosphationen in der Lösung sind (Restgehalt von etwa 30%!).

Variante 3

Bei der dritten Variante werden nach der sauren Rücklösung des Schlammes von den Störionen nur die Fe-Ionen sulfidisch gefällt. Der entstandene Fällschlamm wird zusammen mit dem mit Phosphor angereicherten Schlamm abgetrennt und aus der verbleibenden flüssigen Phase das gelöst vorliegende Phosphat als MAP ausgefällt. Somit ist nur eine Fest-/Flüssig-Trennung notwendig. Da bei dieser Variante der mit Phosphor angereicherte Schlamm zusammen mit dem ausgefallenen Eisensulfid und bei der sulfidischen Fällung ebenfalls ausgefallenen Schwermetallen abgetrennt wird, bietet sich diese Vorgehensweise vor allem an, wenn die verbleibenden Reststoffe thermisch verwertet werden. Schematisch ist die Vorgehensweise in nachfolgender Abbildung 25 dargestellt.

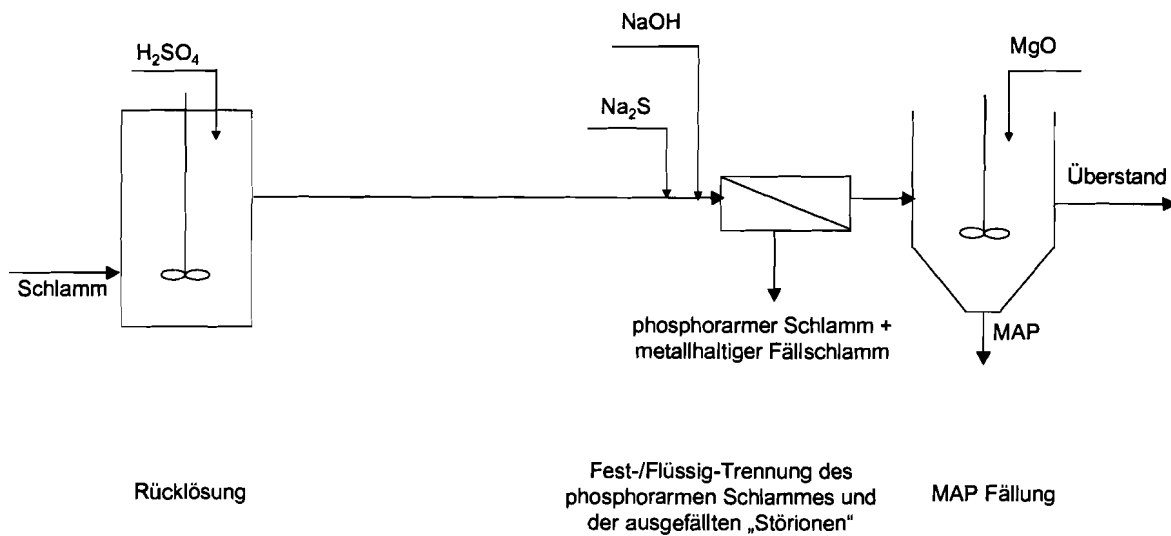


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei Variante 3

Die detaillierte Vorgehensweise soll anhand des Versuchs B vom 29.04.2004 (siehe Messbericht) erläutert werden (Versuchsreihe vom 26.4.2004).

23 Liter Faulschlamm der Kläranlage Vaihingen/Enz wurden mit 680ml Schwefelsäure versetzt und für 10 Stunden gerührt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 44,9g/l und einen Glühverlust von 56%. Der pH-Wert nach der Säureeinmischung betrug 1,87 und am Ende der Rührzeit 2,13. Die Ausgangsanalysen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 16: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 26.04.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,49	1156	20,8	1280	<2	0,68	150
nach Rücklösung	2,13	-	962	1490	364	1253	500

9 Liter sauer behandelter Faulschlamm (pH=2,13) wurden mit 80g Natriumsulfid versetzt, worauf der pH-Wert auf 4,03 stieg. Um eine vollständige Fällung der Eisenionen mit dem Natriumsulfid zu erreichen, wurde der pH-Wert durch Zugabe von 65ml Natronlauge auf 5,97 angehoben. Danach wurde das Gemisch aus Faul- und Fällschlamm mit einem Filtertuch von der flüssigen Phase abgetrennt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Analysenwerte nach der Eisenfällung für den Versuch B vom 29.4.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Sulfidfällung und Neutralisation	5,97	382	380	1173	<0,2	5,46	432

1000ml der flüssigen Phase (pH=5,97) wurden mit 0,65g Magnesiumoxyd versetzt und für 135 Minuten gerührt. Die Lösung hatte nach der Absetzzeit von 2 Stunden einen pH-Wert von 8,61. Ein weißer, kristalliner Stoff, dessen mikroskopische Aufnahme Abbildung 26 zeigt, war ausgefallen. Die Analyseergebnisse der nach der Fällung verbleibenden Lösung zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18: Analyseergebnisse des Versuchs B vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Fällung	8,61	3,5	1164	<0,2	2,15	409



Abbildung 26: Fällprodukt des Versuchs B vom 29.04.2004; ca. 100-fache Vergrößerung

Der Versuch zeigt die Ergebnisse der Neutralisation und MAP-Fällung ohne den Einsatz von Komplexbildnern (nur sulfidische Fällung der Fe-Ionen). Bei der MAP-Fällung kam es zur vollständigen Ausfällung des Phosphatphosphors. Da keine Abnahme der Ammoniumionen auftrat, wird davon ausgegangen, dass es bei der Analytik zu nicht reproduzierbaren Abweichungen gekommen ist, da das mikroskopische Bild sargdeckel- und dachförmige Kristalle zeigt, die eindeutig als MAP einzuordnen sind.

4.4 Schwermetallgehalte im Produkt

Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen wird durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt. Sie enthält unter anderem Grenzwerte für einige

Schwermetalle, wodurch die Verwendung des Klärschlammes als Sekundärdünger eingeschränkt wird. In Tabelle 19 sind die Schwermetallgrenzwerte nach AbfKlärV (1992) dargestellt.

Tabelle 19: Schwermetallgrenzwerte für Klärschlamm nach der AbfKlärV (1992)

	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Zink
Konzentration in mg/kg TS	900	10/ 5*	900	800	200	8	2500/ 2000*

* bei leichten Böden, Tongehalt <5% oder pH zwischen 5 und 6

Die oben dargestellte Tabelle soll als Orientierung für die Schwermetallgehalte im Produkt bei den oben beschriebenen Verfahrensprozessen dienen.

Für die wegen des höheren Wirkungsgrades favorisierte Variante 1 sind exemplarisch für den Versuch D vom 11.5.2004 in nachfolgender Tabelle die durch ICP-Analyse ermittelten Schwermetallgehalte nach der Rücklösung sowie im Produkt (MAP) gegeben. Bei allen Schwermetalluntersuchungen der Fällprodukte zeigten sich ähnlich niedrige Werte, unabhängig von den eingesetzten Verfahrensschritten. Beispielhaft sind die Werte eines Versuchs vom 29.4.2004 mit angegeben, bei dem ein Verfahren analog zu Variante 3 durchgeführt wurde, allerdings mit einer zusätzlichen Na-Citratzugabe nach der Fest-Flüssig-Trennung.

Tabelle 20: Schwermetallkonzentrationen nach der Rücklösung bei pH 1,78 bzw. in den Fällprodukten

Probenbezeichnung	Rücklösung (pH 1,78)	Fällprodukt D	Fällprodukt A
Versuchstag	4.5.2004	11.5.2004	29.4.2004
Einheit	mg/l	mg/kg	mg/kg
Blei	0,33	< 0,5	0,3
Cadmium	0,01	< 0,5	< 0,2
Chrom	1,0	8,6	5,5
Kupfer	0,44	1,8	1,0
Nickel	0,47	1,1	0,3
Quecksilber	0,0005	0,05	0,074
Zink	30	5,2	1,5

Zu beachten ist, dass das Fällprodukt D nur luftgetrocknet war, so dass sich im MAP noch Kristallwasser befindet. (Bei einer Trocknung bei 105°C würde neben dem Kristallwasser

auch Ammoniak gasförmig entweichen und somit zu einer Veränderung des Fällproduktes verbunden mit einer Gewichtsabnahme führen.)

Die Analysen zeigen, dass das MAP-Fällprodukt nur mit geringen Schwermetallkonzentrationen verunreinigt ist. Die Grenzwerte nach AbfklärV (1992) werden um ein vielfaches unterschritten. Begünstigt wird der geringe Schwermetallgehalt teilweise durch die Verfahrensführung (Neutralisation; Fällung mit Natriumsulfid; Komplexierung).

Bei der sauren Rücklösung geht der größte Teil der Schwermetallen in Lösung. Dies führt gleichzeitig zu einer Verringerung der Schwermetallkonzentration des Klärschlammes, wodurch die (bei der sauren Rücklösung) nur zu geringen Teilen aufgeschlossene Biomasse weiter verwendet werden könnte (beispielsweise Düngung, Kompostherstellung). Bei der Natriumsulfidzugabe und/ oder Neutralisation fallen große Mengen an Schwermetallen wieder aus (Löslichkeit abhängig vom pH-Wert; Fällung als Sulfide). Somit werden große Mengen der Schwermetalle mit dem Fällschlamm, der bei der Neutralisation entstand, abgetrennt und können somit separat entsorgt werden.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Aus heutiger Sicht zeichnet sich ab, dass Klärschlamm zukünftig nur noch in geringen Mengen landwirtschaftlich verwertet werden wird. Somit ist es wichtig, die im Abwasser und letztlich im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe, vor allem Phosphor, auf anderem Wege der Landwirtschaft zuzuführen.

Durch eine Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und/oder Klärschlamm können signifikante Mengen an Phosphor wiedergewonnen werden. Die bisher entwickelten Phosphor-Recycling-Verfahren liefern jedoch entweder nur Produkte, die aufgrund ihrer schlechten Pflanzenverfügbarkeit nicht direkt als Dünger eingesetzt werden können oder es handelt sich um Verfahren, die mit der in Europa bzw. Deutschland bestehenden Klärtechnik keine hohen Wirkungsgrade zulassen.

Durch das in diesem Vorhaben entwickelte Verfahren kann Phosphor aus Klärschlammen in Form von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) zurück gewonnen werden. MAP ist sehr gut pflanzenverfügbar und kann daher entweder direkt als Dünger oder als Rohstoff in der Düngemittelindustrie verwendet werden.

In zahlreichen Laborversuchen konnte eine Methode zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm entwickelt werden.

Das entwickelte Verfahren besteht aus 3 Schritten:

1. Rücklösung des im Klärschlamm gebundenen Phosphors
2. Neutralisation und Komplexierung oder Abtrennung von "Störionen"
3. Fällung des gelösten Phosphors als MAP

Schritt 1 beinhaltet eine Ansäuerung des Klärschlammes bis auf einen pH-Wert von ca. 2,0 mittels 25 %iger Schwefelsäure über einen Zeitraum von ca. 2 Stunden. Bei dieser sauren Rücklösung werden 80 bis 90 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die gelöste Phase überführt, längere Aufschlußzeiten brachten keine bessere Rücklösung. Bei den Versuchen mit alkalischer Rücklösung (pH-Wert ca. 13) können dagegen maximal 50 bis 55 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphor rückgelöst werden.

Ein niedrigerer pH-Wert als 2,0 führt zu keiner nennenswerten Erhöhung der Rücklöserate, eine weitere pH-Wert-Absenkung wäre aufgrund der hohen erforderlichen Säuremengen unwirtschaftlich.

Bei der aufgrund der hohen Rücklöserate favorisierten sauren Behandlung gehen auch alle im Klärschlamm enthaltenen Metall-, Schwermetall und Erdalkali-Ionen in Lösung.

Daher muss in Schritt 2 neben einer Neutralisation der sauren phosphorhaltigen Lösung entweder eine Komplexierung und/oder Entfernung dieser Ionen durchgeführt werden, weil es sonst bei dieser Neutralisation wieder zur Bildung von Metall- und Erdalkaliphosphaten kommt. Die Komplexierung bewirkt, dass die Metallionen einer möglichen Fällung entzogen werden, weil sie an die Komplexbildner gebunden sind und sozusagen in gelöster Form im Medium bleiben.

Zur Komplexierung wurden EDTA, NTA und tri-Natriumcitrat eingesetzt. Da EDTA im Gegensatz zu NTA nur zweiwertige Ionen (Eisen(II), Calcium) komplexiert, ist beim Einsatz von NTA oder tri-Natriumcitrat mehr Phosphat in der neutralisierten Lösung verblieben. Beim Einsatz von NTA oder tri-Natriumcitrat werden auch die dreiwertigen Aluminiumverbindungen erfaßt, wodurch sich die bessere Komplexierungswirkung erklären läßt.

Die Verwendung von tri-Natriumcitrat hat den großen Vorteil, dass es im Gegensatz zu EDTA oder NTA vollständig biologisch abbaubar ist und insgesamt eine bessere Umweltverträglichkeit als die anderen beiden Stoffe besitzt.

Um die Eisenionen nicht nur zu komplexieren sondern tatsächlich aus der Lösung zu entfernen, kann eine sulfidische Fällung durchgeführt werden. Hierzu muss die Lösung auf einen pH-Wert von ca. 6,0 eingestellt werden, um einen Niederschlag von Eisensulfid zu erhalten. Da die in der Lösung enthaltenen Calcium- und Aluminiumionen nicht von der Eisensulfidfällung erfaßt werden, kommt es zu einer teilweisen Ausfällung der gelösten Phosphate und es stehen nach einem Trennschritt weniger gelöste Phosphate zur Verfügung als beim alleinigen Einsatz von Komplexbildnern.

Im Gegensatz zu den ursprünglich geplanten Arbeiten muss beim Neutralisationsschritt eine Zugabe von Komplexbildnern erfolgen (bzw. eine Eisenfällung durchgeführt werden) und eventuell eine weitere Fest-Flüssig-Trennung installiert werden. Für diesen Schritt 2 wurden daher aus den verschiedenen Laborversuchen drei Varianten entwickelt, mit denen sehr gute Ergebnisse erzielt wurden.

Der Schritt 3, die eigentliche MAP-Fällung, verläuft in nahezu allen Fällen unkritisch. Die Zugabe von Magnesiumoxyd führt selbst zu einer Erhöhung des pH-Wertes, eine weitere Zugabe von Alkalien zur Einstellung des in der Literatur genannten optimalen pH-Wertes von 8,5 ist nicht erforderlich.

Nach einer Absetzzeit von ca. 2 Stunden kann das kristalline Fällungsprodukt entnommen werden. Die durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die beschriebene charakteristische Kristallform für MAP ("Sargdeckel") in den wenigsten Fällen zu beobachten ist. Jedoch ist anhand der chemischen Untersuchungen des Fällproduktes und auch anhand der durchgeführten Röntgenstrukturanalysen eindeutig festzustellen, dass das Fällprodukt tatsächlich Magnesium-Ammonium-Phosphat ist. Das gebildete MAP hat auf jeden Fall ein wesentlich bessere Düngewirkung als der bisher bei der landwirtschaftlichen Verwertung eingesetzte unvorbehandelte Klärschlamm.

Bei pH-Werten zwischen 7,5 und 9,5 zeigen sich unterschiedliche Kristallformen des MAP, so dass zu vermuten ist, dass der pH-Wert selbst einen mehr oder weniger großen Einfluss auf die Kristallstruktur hat.

Bei den verschiedenen Versuchen konnten unterschiedliche Wiedergewinnungsraten für das rückgelöste Phosphat erzielt werden. Ziel der Verfahren ist ja, dass das aus dem Schlamm nahezu vollständig rückgelöste Phosphat auch nach der Neutralisation noch möglichst vollständig für die eigentliche MAP-Fällung zur Verfügung steht, d.h. bei der Neutralisation nicht wieder ausgefällt wird.

Zur besseren Übersicht sind die drei Varianten für das entwickelte Verfahren hier nochmals dargestellt.

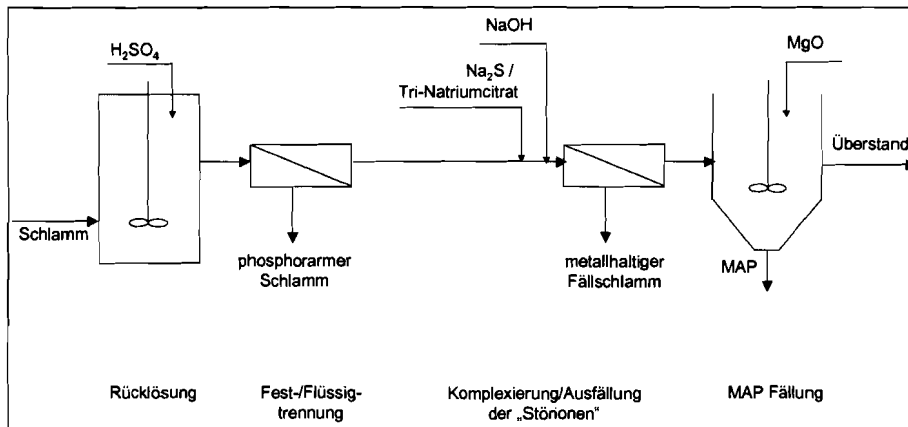


Abbildung 27: Fließschema der Variante 1

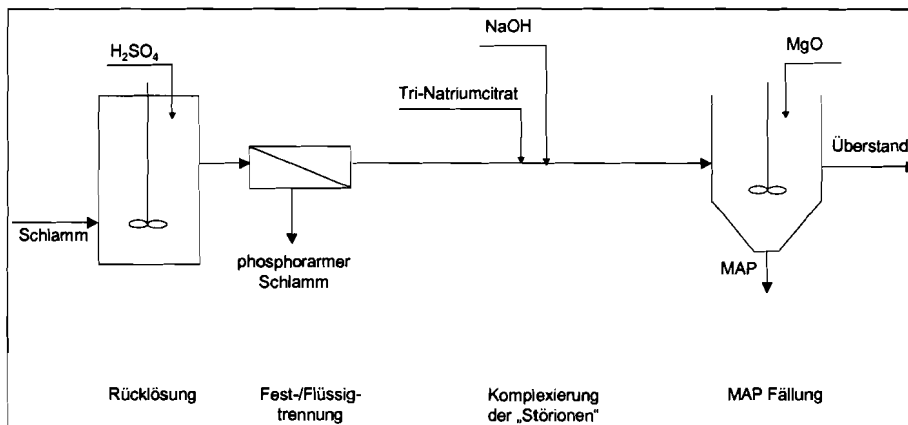


Abbildung 28: Fließschema der Variante 2

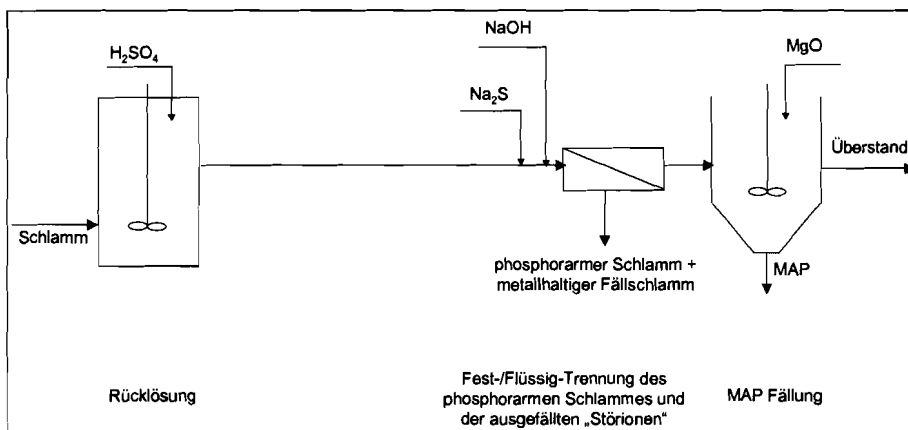


Abbildung 29: Fließschema der Variante 3

Die Schritte 1 und 3 (saure Rücklösung und MAP-Fällung) sind bei allen Varianten identisch, die Unterschiede beziehen sich alle auf den Schritt 2.

Die höchste Wiedergewinnungsrate wurde mit Variante 1 erzielt, bis 76 % des rückgelösten Phosphats können in Lösung gehalten werden. Die niedrigsten Raten wurden bei Variante 3 (ca. 40 % des rückgelösten Phosphatphosphors konnten als MAP gewonnen werden) beobachtet, weil hier keine Komplexierung der Metalle stattfindet und damit ein großer Teil des rückgelösten Phosphats bei der Neutralisation wieder ausfällt.

Die Vorteile der entwickelten Varianten 1 und 2 liegen nicht nur in der höheren Wiederfindungsrate. Durch die getrennte Abtrennung des Schlammes nach der Rücklösung wird außerdem ein nahezu schwermetallfreier organischer Schlamm erzeugt, der für eine landwirtschaftliche Verwertung bessere Eigenschaften besitzt als der Ausgangsschlamm. Dieser Schlamm ist allerdings phosphatarm und daher weniger attraktiv für eine landwirtschaftliche Verwertung, andererseits ist der relativ hohe Phosphatgehalt der Klärschlämme oftmals limitierend für die mögliche Ausbringungsmenge pro Hektar Nutzfläche. Weiterhin ist zumindest eine teilweise Abtötung der im Klärschlamm enthaltenen pathogenen Keime durch die saure Behandlung zu erwarten, wodurch sich die seuchenhygienische Charakterisierung der Schlämme verbessert.

Die Variante 3 bietet sich an, wenn der Schlamm ausschließlich thermisch verwertet werden soll, weil durch die Zugabe von Natriumsulfid vor der Fest-Flüssig-Trennung der abgetrennte Schlamm sich bis auf den Phosphatgehalt nicht vom Ausgangsschlamm unterscheidet, d.h. die Schwermetalle wieder im Schlamm gebunden sind. Da bei dieser Variante 3 kein Komplexbildner eingesetzt wird, ist nicht zu befürchten, dass es zu einer Anreicherung der Schwermetalle im Schlammkreislauf der Kläranlage kommt.

Bei allen Varianten muss der Überstand nach der MAP-Fällung in den Abwasserreinigungsprozess zurück geführt werden. Die in diesem Überstand vorhandenen Schwermetalle werden wieder an den Klärschlamm gebunden, wodurch es zu der angesprochenen Anreicherung kommen kann. Durch den Einsatz der Komplexbildner bei den Varianten 1 und 2 ist eine Anreicherung zu vermuten, da die Komplexbildner trotz der Neutralisation zumindest einen Teil der Schwermetalle in Lösung halten und damit keine Abtrennung bei der Fest-Flüssig-Trennung vor der MAP-Fällung erfolgen kann. Da bei Variante 2 gar keine Fest-Flüssig-Trennung vorgesehen ist, ist hier die Chance für eine Anreicherung am größten.

Für die Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen, bei denen als Fällmittel hauptsächlich Aluminiumverbindungen Verwendung finden, können mit den entwickelten Verfahren bis jetzt keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Bei hohen Al-Konzentrationen ist selbst nach Komplexierung der Al-Ionen eine MAP-Fällung nicht möglich. Die bisher mit einem Ionenaustauscher durchgeführten orientierenden Versuche zeigten ebenfalls noch keine Erfolgsaussichten.

Bei der favorisierten sauren Rücklösung kommt es zu einer fast vollständigen Rücklösung der im Schlamm enthaltenen Schwermetalle. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bei

den vorgeschlagenen Varianten zur Phosphorrückgewinnung die Schwermetalle nicht in relevanten Anteilen in das Fällprodukt MAP übergehen.

Die durchgeführten Schwermetallanalysen des gewonnenen MAP belegen, dass im Fällprodukt nur noch sehr geringe Schwermetallgehalte zu finden sind, die weit unterhalb der Schwermetallgehalte der Ausgangsschlämme sind. Die derzeitigen Werte der Klärschlammverordnung und auch die in der Diskussion bisher bekannten Werte für die geplante Novellierung der Klärschlammverordnung werden deutlich unterschritten. Der höchste gemessene Chromwert im erzeugten MAP lag bei 20 mg/kg bei einem "erlaubten" Wert laut AbfKlärV von 900 mg/kg (entsprechend einer Ausnutzung des Grenzwertes von 2,2 %), der höchste gemessene Kupferwert beträgt 3,6 mg/kg (entsprechend einer Ausnutzung des Grenzwertes von ca. 0,5 %).

Die untersuchten und im Rahmen dieses Projektes weiterentwickelten Verfahren zeigen, dass eine Rückgewinnung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors möglich ist und auch die anschließende Erzeugung eines nahezu schwermetallfreien Magnesium-Ammonium-Phosphats. Tatsächlich wurden in den Versuchen ca. 40 % des rückgelösten Phosphats in MAP überführt, wenn nur eine sulfidische Fällung ohne Komplexbildner angewandt wird und ca. 65 % bei der Verwendung von tri-Natriumcitrat als Komplexbildner. Die entwickelten Verfahren sind dabei weder optimiert noch in kontinuierlich betriebenen Versuchsanlagen erprobt.

Um bessere Grundlagen für eine großtechnische Realisierung einer der entwickelten Varianten zu erhalten, müssen die ursprünglich vorgesehenen halbtechnischen Versuche durchgeführt werden. Dabei können auch auftretende Materialfragen beantwortet werden, denn die Fest-Flüssig-Trennung bei Variante 1 passiert bei einem pH-Wert von ca. 2,0. Auch die noch nicht mögliche Kostenabschätzung kann erst aufgrund weiterer Untersuchungen verlässlich durchgeführt werden.

Die durchgeführten Versuche haben für die Schritte 1 und 3 bereits sichere Erkenntnisse für die Auslegungsgröße der Reaktoren gebracht, so dass bei den weiteren Untersuchungen der Schwerpunkt beim Schritt 2 liegt.

Vor den halbtechnischen Versuchen würde es sich noch anbieten, die entsprechenden Versuche zur Rücklösung des Phosphats direkt mit Zitronensäure durchzuführen oder zumindest einen Teil der erforderlichen Schwefelsäure durch Zitronensäure zu ersetzen. Dies hätte den Vorteil, dass sich das zur Komplexierung vorteilhafte Natriumcitrat bei der Neutralisation direkt bilden würde. Der Gesamtaufwand für das Verfahren würde sich dadurch verringern.

Für die großtechnische Realisierung ist von einer Wiedergewinnung von ca. 50 bis 60 % des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in der Form von MAP auszugehen.

In England wurde bereits aus Abwasser gewonnenes MAP zu Handelsdünger gemischt und erfolgreich vermarktet (Johnson et al. ,2004). Dabei ist unumstritten, dass die Wie-

dergewinnung von Phosphordünger aus Abwasser oder Klärschlamm zur Zeit noch teurer ist als die Herstellung von Phosphordünger aus Phosphaterz.

Dieser aus dem Abfallstoff "Klärschlamm" zurückgewonnene Düngestoff kann entweder direkt landwirtschaftlich verwertet werden oder in der Düngemittelindustrie als Rohstoff genutzt werden. Das Verfahren führt somit zum direkten Recycling des Rohstoffs Phosphor und kann damit die Reichweite der endlichen Phosphatlagerstätten verlängern

6 Literaturverzeichnis

- AbfKlärV (1992)** Klärschlammverordnung,
BGBl I 1992, S. 912
- Antakyali, D. (2004)**
Schmitz, S.
Krampe, J.
Rott, U., Struvite precipitation from municipal sewage sludge liquor focusing on the development of a mobile unit, International conference „Struvite: its role in phosphorus recovery and reuse“, Cranfield University, UK, (2004).
- ATV (1985)** ATV Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik,
Band 7, 1985
- ATV-DVWK (2000)** Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlamm-Desintegration – Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 3.1.6 „Klärschlamm-Desintegration“, KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 47, 570-576 (2000)
- ATV-DVWK (2004)** Arbeitsblatt ATV-DVWK-A 202: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser, Hennef, 2004
- Cornel, P. (2004)**
Jardin, N.
Schaum, C. Möglichkeiten einer Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm-Asche – Teil 1: Ergebnisse von Laborversuchen zur Extraktion von Phosphor, GWF Wasser Abwasser 145 (2004) Nr. 9, S. 627-632
- Hartinger, L. (1991)** Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik,
Hanser, München, 1991
- Johnson, A. (2004)**
Hammond, R.
Lewington, M.
Ratnam, A. Struvite Potential as an Ingredient in Horticultural Fertiliser, International conference "Struvite: Its Role in Phosphorus Recovery and Reuse", Cranfield University, UK, 2004

- Kiefer, R. (1999)** Untersuchungen zur Elimination und Trennung von Schwermetallen aus Abwässern mit Kationenaustauschverfahren, Universität Karlsruhe, Institut für technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Dissertation, 1999
- Pschyrembel, W. (1977)** Klinisches Wörterbuch, 253. Auflage de Gruyter Verlag, Berlin ISBN 3-11-007018-9
- Psenner, R. (1984)**
Pucsko, R.
Sager, M. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphatverbindungen von Sedimenten, Arch. Hydrobiol./Suppl. 70, S. 111-155
- Stark, K. (2002)** Phosphorus release from sewage sludge by use of acids and bases, Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2002



iat - Ingenieurberatung GmbH, 70372 Stuttgart *

**Universität Stuttgart
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfall-
wirtschaft, 70569 Stuttgart ****

Fa. Poll Umwelt- und Verfahrenstechnik GmbH, 59379 Selm

**Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus
ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als
gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)**

Schlussbericht

Teil 2: Dokumentation der durchgeführten Versuche

gefördert durch die

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück
AZ 21042**

Dr.-Ing. W. Maier *

Dipl.-Ing. A. Weideler, Dr.-Ing. J. Krampe, Prof. Dr.-Ing. U. Rott **

März 2005

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iv
Abbildungsverzeichnis	vi
Tabellenverzeichnis	viii
1 Vorwort	1
2 Ergebnisse und Interpretation der Versuche	1
2.1 Allgemeines	1
2.2 Auswirkungen des pH-Wertes auf die Kristallform von MAP	1
2.3 Klärschlamm Leutkirch (Eisenfällung)	3
2.3.1 Versuch vom 27.10.2003 (saurer Aufschluss)	3
2.3.2 Versuch vom 28.10.2003 (saurer Aufschluss)	4
2.3.3 Versuch vom 29.10.2003 (saurer Aufschluss)	4
2.3.4 Versuch vom 05.11.2003 (alkalischer Aufschluss)	5
2.3.5 Diskussion der Ergebnisse	6
2.4 Klärschlamm Fridingen (Bio-P)	7
2.4.1 Versuch vom 19.11.2003 (saurer Aufschluss)	7
2.4.2 Versuch vom 20.11.2003 (alkalischer Aufschluss)	8
2.4.3 Versuch vom 01.12.2003 (saurer Aufschluss)	9
2.4.4 Diskussion der Ergebnisse	10
2.5 Klärschlamm des LFKW Büsnau	11
2.5.1 Versuche vom 24.07.2003 (alkalischer Aufschluss)	11
2.5.2 Versuche vom 28.07.2003 (saurer Aufschluss)	12
2.5.3 Versuche vom 04.09.2003 (saurer Aufschluss)	12
2.5.4 Versuch vom 16.10.2003 (saurer Aufschluss)	13
2.5.5 Versuch vom 20.10.2003 (saurer Aufschluss)	14
2.5.6 Versuch vom 17.11.2003 (alkalischer Aufschluss)	15
2.5.7 Versuch vom 17.12.2003 (saurer Aufschluss)	16
2.5.8 Versuch vom 19.12.2003 (alkalischer Aufschluss)	17
2.5.9 Diskussion der Ergebnisse	18
2.5.10 Versuchsreihe vom 04.02.2004 (alkalischer Aufschluss)	20
2.5.10.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	20

Inhaltsverzeichnis

2.5.10.2	Diskussion der Versuchsreihe	21
2.5.11	Versuchsreihe vom 10.02.2004 (alkalischer Aufschluss)	21
2.5.11.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	21
2.5.11.2	Diskussion der Versuchsreihe	25
2.5.12	Versuchsreihe vom 13.02.2004 (saurer Aufschluss)	26
2.5.12.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	26
2.5.12.2	Diskussion der Versuchsreihe	28
2.6	Klärschlamm Börtlingen (keine Fällmittelzugabe)	29
2.6.1	Versuchsreihe vom 02.03.2004 (saurer Aufschluss)	29
2.6.1.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	29
2.6.1.2	Diskussion der Versuchsreihe	35
2.6.2	Versuchsreihe vom 08.03.2004 (alkalischer Aufschluss)	36
2.6.2.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	36
2.6.2.2	Diskussion der Versuchsreihe	38
2.6.3	Versuchsreihe vom 11.03.2004 (saurer Aufschluss)	39
2.6.3.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	39
2.6.3.2	Diskussion der Versuchsreihe	43
2.7	Klärschlamm Kornwestheim (Fällmittelgemisch aus Aluminium- und Eisensalzen)	44
2.7.1	Versuchsreihe vom 15.03.2004 (saurer Aufschluss)	44
2.7.1.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	44
2.7.1.2	Diskussion der Versuchsreihe	47
2.7.2	Versuchsreihe vom 22.03.2004 (saurer Aufschluss)	48
2.7.2.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	48
2.7.2.2	Diskussion der Versuchsreihe	55
2.8	Klärschlamm Vaihingen an der Enz (Eisenfällung)	57
2.8.1	Versuchsreihe vom 05.04.2004 (saurer Aufschluss)	57
2.8.1.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	57
2.8.1.2	Diskussion der Versuchsreihe	60
2.8.2	Versuchsreihe vom 13.04.2004 (saurer Aufschluss)	62
2.8.2.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	62
2.8.2.2	Diskussion der Versuchsreihe	66
2.8.3	Versuchsreihe vom 26.04.2004 (saurer Aufschluss)	68
2.8.3.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	68
2.8.3.2	Diskussion der Versuchsreihe	76
2.8.4	Versuchsreihe vom 04.05.2004 (saurer Aufschluss)	80
2.8.4.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	80
2.8.4.2	Diskussion der Versuchsreihe	86

Inhaltsverzeichnis

2.8.5	Versuchsreihe vom 17.05.2004 (saurer Aufschluss)	88
2.8.5.1	Beschreibung und Ergebnisse der Versuche	88
2.8.5.2	Diskussion der Versuchsreihe	91
2.9	ICP/ Schwermetall-Analysen der Lösungen und der Fällprodukte	92

Abkürzungsverzeichnis

(aq)	liegt in gelöster Form vor
(g)	liegt als Gas vor
(l)	liegt als Flüssigkeit vor
(s)	liegt in fester Form vor
ADP	Adenosindiphosphat
Al ³⁺	Aluminiumion
ATP	Adenosintriphosphat
Ca ²⁺	Calciumion
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hydroxylapatit
CaCl ₂	Calciumchlorid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Cu ²⁺	Kupferion
DNS	Desoxyribonukleinsäure
Fe ³⁺	Eisenion
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid
ff	filtriert mit Faltenfilter
FS	Faulschlamm
g P/E*d	Gramm Phosphor pro Einwohner und Tag
GV	Glühverlust
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
Hg ²⁺	Quecksiberlion
K ₂ O	Dikaliumoxyd/ Kaliumoxyd
KA	Kläranlage
KHSO ₄	Kaliumhydrogensulfat
LFKW	Lehr- und Forschungskläwerk

Abkürzungsverzeichnis

MAP	Magnesiumammoniumphosphat
Me ³⁺	Metallion z.B. Al ³⁺ oder Fe ³⁺
mf	filtriert mit Membranfilter
MgCl ₂	Magnesiumdichlorid
MgHPO ₄	Magnesiumhydrogenphosphat
MgNH ₄ PO ₄	Magnesiumammoniumphosphat
MgO	Magnesiumoxyd
Na ₂ CO ₃	Dinatriumcarbonat
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
OH ⁻	Hydroxydion
P ₂ O ₅	Diphosphorpentoxyd/ Phosphoroxyd
PO ₄ ³⁻	Phosphation
PO ₄ -P	Phosphatphosphor
S ²⁻	Sulfidion
t P/a	Tonnen Phosphor pro Jahr
TS	Trockensubstanz

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 7	2
Abbildung 2:	Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 8	2
Abbildung 3:	Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 9	3
Abbildung 4:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 04.02.2004	20
Abbildung 5:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 10.02.2004	22
Abbildung 6:	Konzentrationsverlauf bei der Neutralisation (Versuchs A vom 10.02.2004)	23
Abbildung 7:	Fällprodukt des Versuchs B vom 11.02.2004; 400-fache Vergrößerung	24
Abbildung 8:	Fällprodukt des Versuchs C vom 12.02.2004; 400-fache Vergrößerung	25
Abbildung 9:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 13.02.2004	26
Abbildung 10:	Fällprodukt des Versuchs B vom 13.02.2004; 400-fache Vergrößerung	28
Abbildung 11:	Konzentration der Phosphat- und Aluminiumionen bei der Neutralisation	29
Abbildung 12:	Aufbau der Versuchsreihe vom 02.03.2004	30
Abbildung 13:	Titrationkurve bei der Neutralisation des Versuchs B vom 03.03.2004	32
Abbildung 14:	Titrationkurve bei der Neutralisation des Versuchs C vom 04.03.2004	33
Abbildung 15:	Fällprodukt des Versuchs C vom 04.03.2004; 400-fache Vergrößerung	33
Abbildung 16:	Fällprodukt des Versuchs D vom 04.03.2004; 400-fache Vergrößerung	34
Abbildung 17:	Fällprodukt des Versuchs E vom 05.03.2004; 400-fache Vergrößerung	35
Abbildung 18:	Aufbau der Versuchsreihe vom 08.03.2004	37
Abbildung 19:	Aufbau der Versuchsreihe vom 11.03.2004	40
Abbildung 20:	Fällprodukt des Versuchs A vom 11.03.2004; 100-fache Vergrößerung	42
Abbildung 21:	Fällprodukt des Versuchs B vom 15.03.2004; 100-fache Vergrößerung	43
Abbildung 22:	Aufbau der Versuchsreihe vom 15.03.2004	45
Abbildung 23:	Fällprodukt des Versuchs B vom 17.03.2004; 400-fache Vergrößerung	47
Abbildung 24:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 22.03.2004	49
Abbildung 25:	Fällprodukt des Versuchs C vom 24.03.2004; 400-fache Vergrößerung	51
Abbildung 26:	Fällprodukt des Versuchs D vom 24.03.2004; 100-fache Vergrößerung	52
Abbildung 27:	Fällprodukt des Versuchs F vom 26.03.2004; 100-fache Vergrößerung	53
Abbildung 28:	Fällprodukt des Versuchs G vom 31.03.2004; 400-fache Vergrößerung	54
Abbildung 29:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 05.04.2004	58
Abbildung 30:	Fällprodukt des Versuchs A vom 06.04.2004; 100-fache Vergrößerung	59
Abbildung 31:	Graphik der Messergebnisse des Versuch B vom 13.04.2004	60
Abbildung 32:	Aufbau der Versuchsreihe vom 13.04.2004	63
Abbildung 33:	Fällprodukt des Versuchs B vom 20.04.2004; 400-fache Vergrößerung	65
Abbildung 34:	Fällprodukt des Versuchs C vom 23.04.2004; 400-fache Vergrößerung	66
Abbildung 35:	Aufbau der Versuchsreihe vom 26.04.2004	68
Abbildung 36:	Fällprodukt des Versuchs A vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung	70
Abbildung 37:	Fällprodukt des Versuchs B vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung	71

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 38:	Fällprodukt des Versuchs C vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung	71
Abbildung 39:	Fällprodukt des Versuchs D vom 29.04.2004; 400-fache Vergrößerung	72
Abbildung 40:	Benötigte Sulfidionenmenge zur Eisenfällung, Versuchs E vom 28.04.2004	73
Abbildung 41:	Fällprodukt des Versuchs F vom 29.04.2004; 400-fache Vergrößerung	74
Abbildung 42:	Fällprodukt des Versuchs G vom 04.05.2004; 400-fache Vergrößerung	75
Abbildung 43:	Teilversuche der Versuchsreihe vom 04.05.2004	80
Abbildung 44:	Fällprodukt des Versuchs B vom 10.05.2004; 400-fache Vergrößerung	82
Abbildung 45:	Fällprodukt des Versuchs C vom 10.05.2004; 400-fache Vergrößerung	83
Abbildung 46:	Fällprodukt des Versuchs D vom 11.05.2004; 400-fache Vergrößerung	84
Abbildung 47:	Fällprodukt des Versuchs E vom 18.05.2004; 100-fache Vergrößerung	86
Abbildung 48:	Aufbau der Versuchsreihe vom 17.05.2004	89
Abbildung 49:	Grafik der Rücklöserreihe des Versuchsteil A vom 17.05.2004	90
Abbildung 50:	Grafik 1 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004	93
Abbildung 51:	Grafik 2 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004	94
Abbildung 52:	Grafik 3 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004	95
Abbildung 53:	Grafik 1 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004	96
Abbildung 54:	Grafik 2 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004	97
Abbildung 55:	Grafik 3 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004	98
Abbildung 56:	Grafik der analysierten Fällprodukte A, G, B und D	99
Abbildung 57:	Schwermetallanalysen der Fällprodukte A, G, B und D	100

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Analysenergebnisse des Versuchs vom 27.10.2003	4
Tabelle 2:	Analysenergebnisse des Versuchs vom 28.10.2003	4
Tabelle 3:	Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 28.10.2003	4
Tabelle 4:	Analysenergebnisse des Versuchs vom 29.10.2003	5
Tabelle 5:	Analysenergebnisse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 29.10.2003	5
Tabelle 6:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 05.11.2003	6
Tabelle 7:	Analysenergebnisse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 05.11.2003	6
Tabelle 8:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 19.11.2003	7
Tabelle 9:	Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 19.11.2003	8
Tabelle 10:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 20.11.2003	8
Tabelle 11:	Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 20.11.2003	9
Tabelle 12:	Analysenergebnisse des Versuchs vom 01.12.2003	10
Tabelle 13:	Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 24.07.2003 bei pH=13	11
Tabelle 14:	Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 24.07.2003 bei pH=11	11
Tabelle 15:	Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 28.07.2003 bei pH=2	12
Tabelle 16:	Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 28.07.2003 bei pH=4	12
Tabelle 17:	Ausgangsanalyse der Versuche vom 04.09.2003	13
Tabelle 18:	Analysenergebnisse der Versuche vom 04.09.2003	13
Tabelle 19:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 16.10.2003	14
Tabelle 20:	Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 16.10.2003	14
Tabelle 21:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 20.10.2003	14
Tabelle 22:	Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 20.10.2003	15
Tabelle 23:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 17.11.2003	16
Tabelle 24:	Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 17.11.2003	16
Tabelle 25:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 17.12.2003	17
Tabelle 26:	Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 17.12.2003	17
Tabelle 27:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 19.12.2003	18
Tabelle 28:	Analysen des Fällprodukts aus dem Versuch vom 19.12.2003	18
Tabelle 29:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 04.02.2004	21
Tabelle 30:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 10.02.2004	23

Tabellenverzeichnis

Tabelle 31:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 12.02.2004	24
Tabelle 32:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 13.02.2004	27
Tabelle 33:	Anfangsanalyse der Versuchsreihe vom 02.03.2004	31
Tabelle 34:	Aufschlussgrad vom 03.03.2004	31
Tabelle 35:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 04.03.2004	32
Tabelle 36:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs D vom 04.03.2004	34
Tabelle 37:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs E vom 05.03.2004	34
Tabelle 38:	Ergebnisse der Ausgangsanalysen der Versuchsreihe vom 08.03.2004	38
Tabelle 39:	Analysenergebnisse des Versuchs A vom 08.03.2004	38
Tabelle 40:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs B vom 08.03.2004	38
Tabelle 41:	Ergebnisse der Ausgangsanalysen der Versuchsreihe vom 08.03.2004	41
Tabelle 42:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 11.03.2004	41
Tabelle 43:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs B vom 15.03.2004	42
Tabelle 44:	Ausgangswerte der Analyse der Versuchsreihe vom 15.03.2004	45
Tabelle 45:	Aufschlussgradbestimmung des Versuchs A vom 15.03.2004	46
Tabelle 46:	Analyseergebnisse des Versuchs B vom 17.03.2004	46
Tabelle 47:	Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 22.03.2004	50
Tabelle 48:	Aufschlussgrade des Versuchs A vom 23.03.2004	50
Tabelle 49:	Analysenergebnisse des Versuchs B vom 24.03.2004	50
Tabelle 50:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 24.03.2004	51
Tabelle 51:	Analyseergebnisse des Versuchs D vom 24.03.2004	52
Tabelle 52:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs E vom 25.03.2004	52
Tabelle 53:	Analysenergebnisse des Versuchs F vom 26.03.2004	53
Tabelle 54:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs G vom 31.03.2004	54
Tabelle 55:	Analysenergebnisse des Versuchs H vom 07.04.2004	55
Tabelle 56:	Ausgangsanalytik der Versuchsreihe vom 05.04.2004	59
Tabelle 57:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 06.04.2004	59
Tabelle 58:	Analysenwerte der Messreihe des Versuchs B vom 13.04.2004	60
Tabelle 59:	Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 13.04.2004	64
Tabelle 60:	Analysenergebnisse des Versuchs A vom 16.04.2004	64
Tabelle 61:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs B vom 20.04.2004	65
Tabelle 62:	Analysenergebnisse des Versuchs C vom 23.04.2004	66
Tabelle 63:	Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 26.04.2004	69
Tabelle 64:	Analysenwerte nach der Eisenfällung für die Versuche A bis D	69
Tabelle 65:	Analysenwerte nach der MAP-Fällung des Versuchs A vom 29.04.2004	69
Tabelle 66:	Ergebnisse der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004	70
Tabelle 67:	Analysenergebnisse des Versuchs B vom 29.04.2004	70
Tabelle 68:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 29.04.2004	71
Tabelle 69:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs D vom 29.04.2004	72
Tabelle 70:	Analysenergebnisse der Fällungsreihe des Versuchs E vom 28.04.2004	73
Tabelle 71:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs F vom 29.04.2004	74

Tabellenverzeichnis

Tabelle 72:	Analysenergebnisse des Versuchs G vom 04.05.2004	75
Tabelle 73:	Ergebnisse der ICP-Analyse des Fällprodukts; Versuch G vom 04.05.2004	75
Tabelle 74:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs H vom 17.05.2004	76
Tabelle 75:	Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 04.05.2004	81
Tabelle 76:	Analysenergebnisse des Versuchs A vom 04.05.2004	81
Tabelle 77:	Analysenergebnisse des Versuchs B vom 10.05.2004	82
Tabelle 78:	Ergebnisse der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004	82
Tabelle 79:	Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 10.05.2004	83
Tabelle 80:	Analysenergebnisse des Versuchs D vom 11.05.2004	84
Tabelle 81:	Ergebnisse der ICP-Analysen des Fällprodukts; Versuch D vom 11.05.2004	85
Tabelle 82:	Analysenergebnisse des Versuchs E vom 18.05.2004	85
Tabelle 83:	Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 17.05.2004	89
Tabelle 84:	Analysenergebnisse des Versuchsteil A vom 17.05.2004	90
Tabelle 85:	Errechnete Aufschlussgrade des Versuchsteil A vom 17.05.2004	90
Tabelle 86:	Analysenergebnisse und Aufschlussgrade des Versuchs B vom 26.05.2004	91
Tabelle 87:	Schwermetallgrenzwerte für Klärschlamm nach der AbfklärV	92
Tabelle 88:	ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004	93
Tabelle 89:	ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004	96
Tabelle 90:	ICP-Analyse der Fällprodukte G (04.05.2004) und D (11.05.2004)	99

1 Vorwort

Der hier vorliegende Teil 2 des Schlussberichts zum DBU-Forschungsvorhaben "Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat-Rückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)" ergänzt den Teil 1 um die detaillierte Darstellung der durchgeführten Versuche. Da die Kapitel „Grundlagen“ sowie „Material und Methoden“ schon im Teil 1 enthalten sind, werden diese hier nicht nochmals aufgeführt. Ebenso werden die „Ergebnisse ausgewählter Versuche“ (Kapitel 4 im Teil 1), die die wesentlichen Resultate des Forschungsprojektes darstellen, hier nicht nochmals dargestellt.

2 Ergebnisse und Interpretation der Versuche

2.1 Allgemeines

Während zu Beginn der Untersuchungen vor allem einzelne Versuche durchgeführt wurden, erfolgte die Versuchsdurchführung dann in Versuchsreihen, bei denen eine größere Menge ausgefaulten Schlamm zur Phosphorrücklösung sauer oder alkalisch behandelt wurde. Mit der verbleibenden, phosphorreiche flüssige Phase wurden dann jeweils mehrere Teilversuche zur Phosphorrückgewinnung durchgeführt.

Bei der Beschreibung der meisten Versuchsreihen wird zunächst ein Überblick über die einzelnen Teilversuche gegeben. Anschließend erfolgt die Darstellung der Werte des Ausgangszustands und nach der Rücklösung des Phosphors. Danach erfolgt die Beschreibung der einzelnen Teilversuche. Abschließend werden die Ergebnisse der Versuche diskutiert. Die bei manchen Versuchen aufgeführten Ergebnisse der ICP-Analysen werden unter 2.9 nochmals aufgegriffen und diskutiert.

2.2 Auswirkungen des pH-Wertes auf die Kristallform von MAP

Für die Versuche wurde eine phosphat- und ammoniumhaltige Lösung hergestellt, die ein molares Phosphor-Stickstoff-Verhältnis von 1:1 besaß ($\text{PO}_4\text{-P}$ 400mg/l, $\text{NH}_4\text{-N}$ 181mg/l). (Deionisiertes Wasser mit Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3 bzw. Dikaliumhydrogenphosphat K_2HPO_4 aufgestockt). Anschließend wurden bei verschiedenen pH-Werten durch die Zugabe von Magnesiumoxyd MAP-Fällungen durchgeführt. Dabei wurde in den einzelnen Proben, die zuvor aus Standardlösungen hergestellt wurden, der pH-Wert mittels NaOH auf 7, 8 und 9 eingestellt. Anschließend erfolgte die Magnesiumoxydzugabe, worauf der pH-Wert weiter anstieg. Bei den Fällungen kam es zur Bildung von MAP, dessen Struktur mit dem Mikroskop untersucht wurde. Abbildung 1 zeigt die Struktur der Kristalle, die sich bei der MAP-Fällung aus der Lösung mit dem Ausgangs-pH-Wert von 7,0 gebildet hatten. Die Kristalle besitzen keine glatte Struktur und sehen der (aus der Literatur) bekannten sargdeckelförmigen Struktur des MAPs nicht sehr ähnlich.



Abbildung 1: Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 7

Die Abbildung 2 zeigt die Kristalle der MAP-Fällung aus der Probe mit dem Ausgangs-pH-Wert von 8,0. Hier sind deutlich Kristalle mit einer glatten und strukturierten Oberfläche zu erkennen. In der oberen Bildmitte sind Kristalle mit einer dachförmigen Struktur zu sehen, wobei auch bei dieser Fällung Kristalle ohne eine bestimmte Struktur auftraten.



Abbildung 2: Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 8

Die Abbildung 3 gibt ein Bild der entstandenen Kristalle bei der MAP-Fällung aus der Lösung mit dem Ausgangs-pH-Wert von 9,0 wieder. Die dabei aufgetretenen Kristalle haben eine schmale, längliche Form. Sie bilden sternförmige Gebilde aus, die sehr häufig auftraten.

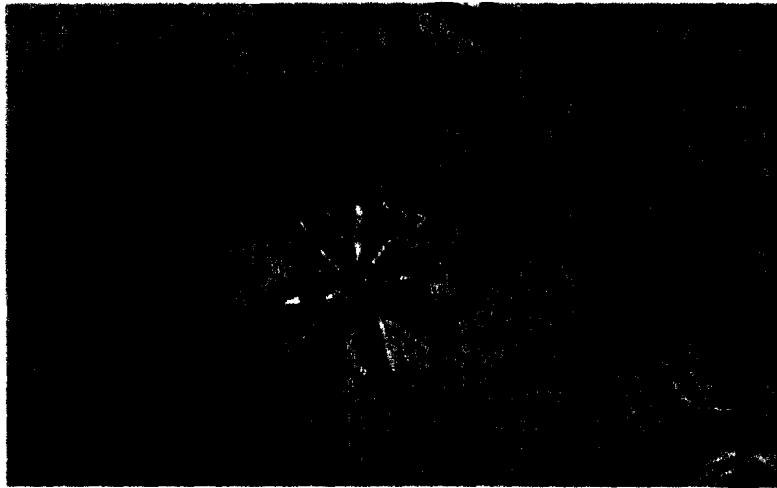


Abbildung 3: Produkt der MAP-Fällung bei einem pH-Wert von 9

Die Fällung von MAP ist bei allen pH-Werten erfolgreich. Die gebildeten Kristalle unterscheiden sich sehr voneinander. Je höher der pH-Wert ist, desto mehr Kristalle weisen eine strukturierte Form auf. Die als typisch bezeichnete Sargdeckelform trat bei den Fällungen nicht auf, wobei die sehr ähnliche dachförmige Struktur bei der Fällung aus der Lösung mit dem pH-Wert 8 auftrat. Bei einem pH-Wert über 9 bilden sich nicht mehr einzelne Kristalle, sondern sterneförmige Strukturen, die aus mehreren dünnen MAP-Kristalle bestehen.

2.3 Klärschlamm Leutkirch (Eisenfällung)

2.3.1 Versuch vom 27.10.2003 (saurer Aufschluss)

Für den Versuch vom 27.10.2003 wurde Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 33,7g/l und einem Glühverlust von 40% sauer aufgeschlossen. 2 Liter Faulschlamm wurden mit 86ml Schwefelsäure versetzt und für 24 Stunden gerührt. Nach dem Abtrennen des aufgeschlossenen Faulschlammes mit der Zentrifuge wurden 1000ml Filtrat mit 72ml Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,63 versetzt. Dabei nahm die Phosphatphosphorkonzentration von 2119mg/l auf 24,3mg/l ab. Auf Grund des geringen Phosphatgehalts in der Lösung wurde der Versuch abgebrochen. Die Ergebnisse der Analysen nach den Teilschritten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Analysenergebnisse des Versuchs vom 27.10.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
Ausgangswerte	8,31	2143	3,20	1,30	1145	3,21
nach 2h Rücklösung	2,06	-	1411	1329	1103	4810
nach 24h Rücklösung	2,09	-	2119	2067	1368	5780
bei Neutralisation	8,63	-	24,3	21,0	1240	10,0

2.3.2 Versuch vom 28.10.2003 (saurer Aufschluss)

Der Versuch vom 28.10.2003 wurde mit 1000ml Faulschlamm durchgeführt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 32,6g/l und einen Glühverlust von 42%. Durch das Einmischen von 46ml Schwefelsäure wurde er über 2 Stunden bei einem pH-Wert von 2 aufgeschlossen. Danach wurden (auf die Calcium- und Eisenionen abgestimmt) 16,2g NTA zugegeben. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 47ml Natronlauge auf 8,59 angehoben und der Faulschlamm abgetrennt. Zur MAP-Fällung wurden 253mg Magnesiumoxyd in 500ml Lösung eingemischt und das Gemisch für 4 Stunden gerührt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Analyse des Fällprodukts zeigt Tabelle 3.

Tabelle 2: Analysenergebnisse des Versuchs vom 28.10.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
Ausgangswerte	8,20	2075	3,50	2,60	1212	4,4
nach 2h Rücklösung	2,08	-	1721	1709	1261	4720
bei Neutralisation	8,59	-	259	257	1125	2730
nach Fällung	8,56	-	291	246	1061	2706

Tabelle 3: Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 28.10.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	34,7	16,0	2,17

2.3.3 Versuch vom 29.10.2003 (saurer Aufschluss)

Beim Versuch vom 29.10.2003 wurden 1000ml Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 33,1g/l und einem Glühverlust von 42% durch die Zugabe von 46ml Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Aufschluss erfolgte bei einem pH-Wert von 2,04 über 2 Stunden. Nach dem Aufschluss wurde der Faulschlamm mit der Zentrifuge abgetrennt.

Vor der Neutralisation von 700ml Zentrat wurden 11,4g NTA, abgestimmt auf den Gehalt der Eisen- und Calciumionen, eingemischt. Durch die Zugabe von 37ml Natronlauge erfolgte die Erhöhung des pH-Werts auf 8,61. Die Fällung des MAPs wurde durch die Zugabe von 865mg Magnesiumoxyd in 500ml Lösung durchgeführt. Nach einer Rührzeit von 4 Stunden wurden die Lösung und das Fällprodukt analysiert. Eine Zusammenstellung der Analyseergebnisse zeigt Tabelle 4. Die Analysen des Fällprodukts sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 4: Analyseergebnisse des Versuchs vom 29.10.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,96	2138	4,70	2,60	1233	34,3
nach 2h Rücklösung	2,04	-	1940	1801	1217	4790
bei Neutralisation	8,61	-	886	740	1092	3290
nach Fällung	8,54	-	651	560	1073	2660

Tabelle 5: Analyseergebnisse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 29.10.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	69,9	3,1	22,55

2.3.4 Versuch vom 05.11.2003 (alkalischer Aufschluss)

Für den Versuch vom 05.11.2003 wurden 2 Liter Faulschlamm mit 162ml Natronlauge versetzt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 33,7g/l und einen Glühverlust von 40%. Nach einer Aufschlusszeit von 24 Stunden erfolgte die Abtrennung des Faulschlammes mit der Zentrifuge. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von 21ml Schwefelsäure zu 500ml Zentrat auf 8,46 abgesenkt. Auf Grund des geringen Konzentration an Ammoniumionen (Ausstrippung während des alkalischen Aufschlusses!) wurde die Lösung durch Zugabe von Ammoniumhydrogencarbonat auf einen Gehalt von 538mg NH₄-N/l aufgestockt. Für die MAP-Fällung wurden 1058mg Magnesiumoxyd zugegeben und das Gemisch für 4 Stunden gerührt. Die Analyseergebnisse der Lösungen sind in Tabelle 6 und die des Fällprodukts in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 05.11.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
Ausgangswerte	8,19	2143	3,20	1,30	1145	3,2
nach 24h Rücklösung	12,83	-	1118	996	75,4	146
bei Neutralisation	8,46	-	1084	986	74,7	118
1h nach Fällung	8,49	-	-	346	158	-
4h nach Fällung	8,46	-	-	113	109	-

Tabelle 7: Analysenergebnisse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 05.11.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	82,5	39,5	2,09

2.3.5 Diskussion der Ergebnisse

Der Versuch vom 27.10.2003 zeigte deutlich, dass es bei einem pH-Wert von 2 zu einer fast vollständigen Rücklösung des Phosphors kommt. Gleichzeitig erfolgte eine Rücklösung der Eisenionen. Der gelöste Phosphor lag zu 98% als Phosphatphosphor vor. Der Aufschluss über 24 Stunden führte zu einer größeren Rücklösung an Phosphor- und Eisenionen als der Aufschluss über 2 Stunden. Bei der Neutralisation erfolgte die vollständige Ausfällung der Phosphat- und Eisenionen, vermutlich als Eisenphosphat. Dadurch stand für eine MAP-Fällung nur eine geringe Menge an Phosphationen zur Verfügung, so dass diese nicht durchgeführt wurde.

Beim Versuch vom 28.10.2003 kam es durch den sauren Aufschluss zur Rücklösung einer sehr großen Menge des Gesamtphosphorgehalts, wobei der rückgelöste Phosphor als Phosphationen vorlag. Gleichzeitig kam es zur Rücklösung einer großen Menge an Eisenionen. Durch die Komplexierung der Eisenionen mit NTA im Schlamm verblieb ein geringer Teil der Phosphationen in der Lösung. Die Komplexierung der Eisenionen erfolgte dabei aber nicht vollständig, was die große Abnahme der Konzentration an Eisenionen bei der Neutralisation zeigte. Bei der anschließenden MAP-Fällung kam es zu einer geringen Ausfällung von Phosphationen. Die Analyse des Fällprodukts ergab ein sehr gutes Verhältnis zwischen Phosphor und Stickstoff, das auf eine erfolgreiche MAP-Fällung hindeutete.

Beim Versuch vom 29.10.2003 kam es durch die Säureeinmischung wiederum zu einer sehr guten Rücklösung des Phosphors. Bei der Erhöhung des pH-Werts und der Zugabe von NTA in das Zentrat konnte nach der Neutralisation eine höhere Restkonzentration an Phosphationen im Vergleich zum vorangegangenen Versuch erzielt werden. Durch die Fällung mit Magnesiumoxyd kam es zu einer Abnahme der Phosphat- und Eisenkonzentration.

tration. Die Ausfällung der Phosphationen fand nicht vollständig statt. Die Analyse des Fällprodukts zeigte deutlich, dass es sich nicht um eine reine MAP-Fällung handelt.

Im Versuch vom 05.11.2003 wird deutlich, dass der alkalische Aufschluss im Vergleich zum sauren Aufschluss zu einer geringeren Rücklösung des Phosphors führte. Beim alkalischen Aufschluss kam es zu einer sehr geringen Rücklösung der Eisenionen, was vorteilhaft für die Neutralisation ist. Durch die starke Erhöhung des pH-Werts kam es zur Strippung von Ammoniak und dadurch zur starken Abnahme der Ammoniumkonzentration, was nach der Neutralisation der Lösung eine Aufstockung der Ammoniumionen nötig machte. Durch die Fällung mit Magnesiumoxyd wurde eine fast vollständige Ausfällung des Phosphors hervorgerufen. Die Ausfällung der Phosphat- und Ammoniumionen ist nach 60 Minuten nicht abgeschlossen und setzt sich in der weiteren Reaktionszeit fort. Die Analyse des Fällprodukts deutet auf eine gute MAP-Fällung hin.

Die Versuche zeigen, dass bei der sauren Rücklösung eine größere Menge an Phosphor als bei den alkalischen Versuchen zurück gelöst werden kann. Gleichzeitig gehen beim sauren Aufschluss viele Eisenionen in Lösung. Bei der alkalischen Behandlung des Faulschlammes ist die Konzentration der Phosphationen geringer, gleichzeitig gehen aber geringere Mengen an Eisenionen in Lösung. Nachteilig bei der alkalischen Behandlung sind die Strippung des Ammoniaks und die damit verbundene Reduktion der Ammoniumionen. Dies macht eine Aufstockung der Ammoniumionen nötig. Einen nachteiligen Effekt scheint die Komplexierung mit NTA auf die MAP-Fällung zu haben, da keine vollständige Ausfällung der Phosphationen erfolgt. Die gebildeten Fällprodukte weisen im Allgemeinen ein sehr gutes Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff auf, wobei nicht eindeutig gesagt werden kann, ob MAP-Kristalle entstanden sind, da keine mikroskopische Untersuchung durchgeführt wurde.

2.4 Klärschlamm Fridingen (Bio-P)

2.4.1 Versuch vom 19.11.2003 (saurer Aufschluss)

Der Versuch vom 19.11.2003 wurde mit 2 Liter Klärschlamm durchgeführt. Der Schlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 30,3g/l und einen Glühverlust von 68%. Nach dem Einmischen von 32ml Schwefelsäure und einer Aufschlusszeit von 2 Stunden wurde der Klärschlamm mit der Zentrifuge abgetrennt. 300ml Zentrat wurden mit 5,4ml Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,48 vermischt. Auf Grund der geringen Konzentration an Phosphatphosphor nach der Neutralisation erfolgte keine MAP-Fällung. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 19.11.2003

	pH -	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Ca mg/l
Ausgangswerte	6,54	844	63,8	62,6	49,7	511	504	1060
nach 2h Rücklösung	2,03		528	517	71,7	316	292	997
nach Neutralisation	8,84			5,2	61,3	<0,38	0,50	340

Tabelle 9: Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 19.11.2003

	pH -	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Ausgangswerte	6,54	<0,16	5,31	9,77	0,76	1,75	24,4
nach 24h Rücklösung	2,03	<0,13	1,83	0,63	0,36	0,28	19
nach Neutralisation	8,84	<0,13	<0,10	<0,10	<0,15	<0,25	0,26

Deutlich zu erkennen ist, dass neben Phosphat insbesondere Ca, Al, Fe und Zn zu großen Anteilen durch den sauren Aufschluss in Lösung gebracht werden. Bei der Neutralisation kommt es zur fast vollständigen Ausfällung der zuvor rückgelösten Phosphationen sowie der Metalle und Schwermetalle.

2.4.2 Versuch vom 20.11.2003 (alkalischer Aufschluss)

Für den Versuch vom 20.11.2003 wurden 2 Liter Klärschlamm durch die Zugabe von 110ml Natronlauge alkalisch aufgeschlossen. Der Klärschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 30,3g/l und einen Glühverlust von 68%. Nach einer Aufschlusszeit von 2 Stunden wurde der Klärschlamm mit der Zentrifuge abgetrennt. 400ml Zentrat wurden mit 6ml Salzsäure versetzt. Der pH-Wert betrug nach der Säurezugabe 8,48, wobei wegen der geringen Konzentration an Phosphatphosphor keine MAP-Fällung erfolgte. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 10 und Tabelle 11.

Tabelle 10: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 20.11.2003

	pH -	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Ca mg/l
Ausgangswerte	6,54	844	63,8	62,6	49,7	511	504	1060
nach Rücklösung	12,96		425	300	96,7	224	29,5	24,9
nach Neutralisation	8,48		231	130	79,1	16,2	4,88	21,5

Tabelle 11: Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 20.11.2003

	pH -	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Ausgangswerte	6,54	<0,16	5,31	9,77	0,76	1,75	24,4
nach Rücklösung	12,96	<0,13	0,11	7,89	0,34	0,77	4,71
nach Neutralisation	8,48	<0,13	<0,10	6,13	0,25	0,59	1,24

Durch den alkalischen Aufschluss wurde neben Phosphat im wesentlichen nur Al und Cu in hohen Konzentrationen zurückgelöst, Cr, Ni, Pb und Zn wurden ebenfalls zurückgelöst, jedoch in wesentlich geringerem Umfang. Im Vergleich zum sauren Aufschluss wurden jedoch für Phosphat wesentlich geringere Rücklöseraten erreicht. Bei der Neutralisation kommt es zur Ausfällung der zuvor rückgelösten Phosphationen sowie insbesondere der Al-Ionen. Weiter wurde eine signifikante Abnahme der Konzentration von Fe, Ca sowie der meisten untersuchten Schwermetalle festgestellt.

2.4.3 Versuch vom 01.12.2003 (saurer Aufschluss)

Im Versuch vom 01.12.2003 wurden 2 Liter Klärschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 31,8g/l und einem Glühverlust von 68% sauer aufgeschlossen. In den Klärschlamm wurden 26ml Schwefelsäure eingemischt. Nach einer Aufschlussdauer von 2 Stunden wurde der Klärschlamm mit der Zentrifuge abgetrennt. 500ml Zentrat wurden mit 3,7g NTA vermischt. Das NTA war auf die Konzentration der Calcium- und Aluminiumionen abgestimmt. Anschließend wurde der pH-Wert durch die Zugabe von 10ml Natronlauge auf 8,48 erhöht. Vor der MAP-Fällung wurde die Lösung um 230mg NH₄-N/l aufgestockt, um mehr Ammonium für die MAP-Fällung zur Verfügung zu haben. Zur Fällung des MAPs wurden 2,78g Magnesiumchlorid in 333ml Lösung gegeben. Der Lösung wurde die 2,5-fach benötigte Menge an Magnesiumchlorid zugegeben. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Fällprodukts waren keine sargdeckelförmigen Kristalle zu erkennen.

Tabelle 12: Analysenergebnisse des Versuchs vom 01.12.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	6,52	879	82,8	82,8	96,4	18,1	26,4	-
nach Rücklösung	1,94	-	580	561	170	267	339	910
bei Neutralisation	8,48	-	508	505	151	65	276	519
nach Fällung	-	-	143	135	335	-	-	-

2.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Versuch vom 19.11.2003 kam es durch den sauren Aufschluss zu keiner vollständigen Rücklösung des Phosphors. Im Vergleich zu anderen Versuchen, bei denen eine saure Rücklösung durchgeführt wurde (Rücklöserate etwa 90%), betrug die Rücklöserate der Phosphationen bei diesem Versuch nur etwa 60%. Bei der Anhebung des pH-Werts kam es zur Ausfällung der gesamten Phosphationen, so dass eine MAP-Fällung nicht mehr möglich war. Des Weiteren zeigt sich, dass das Klärschlammgemisch der Kläranlage Fridingen einen sehr geringen Gehalt an Ammoniumionen besaß. Dies wird durch die simultane Schlammstabilisierung auf der Kläranlage hervorgerufen. Somit ist in der Regel vor jeder MAP-Fällung eine Aufstockung der Ammoniumionen nötig.

Der Versuch vom 20.11.2003 zeigte, dass durch die alkalische Behandlung des Klärschlammes eine geringere Menge an Phosphor im Vergleich zur sauren Behandlung in Lösung gebracht wird. Auffällig ist, dass die Differenz zwischen Gesamtphosphor und Phosphatphosphor etwa 30% des Phosphors ausmachte. Im Vergleich zur sauren Rücklösung lag ein großer Teil des Phosphors nicht als Phosphationen vor und stand somit nicht für eine MAP-Fällung zur Verfügung. Bei der Absenkung des pH-Werts verblieb eine geringe Restkonzentration in Lösung. Eine MAP-Fällung wurde daher nicht durchgeführt.

Der Versuch vom 01.12.2003 zeigte bei der sauren Rücklösung die gleichen Resultate wie die Versuche zuvor. Auffällig war, dass nur sehr geringe Mengen an Aluminium- und Eisenionen in Lösung gingen. Die Konzentration der Calciumionen nahm bei der Rücklösung extrem zu. Bei der Erhöhung des pH-Werts kam es zu einer sehr geringen Ausfällung von Phosphationen, was für eine Komplexierung der störenden Ionen durch das NTA spricht. Durch die Zugabe des Magnesiumchlorids kam es zur Ausfällung von Phosphationen, wobei keine Aussage über das Fällprodukt getroffen werden kann. Auf Grund der geringen Abnahme der Ammoniumionen wird jedoch vermutet, dass bei der Fällung nur wenig MAP entstanden ist.

Die Versuche zeigten erneut, dass bei der sauren Rücklösung ein höherer Gehalt an Phosphationen im Vergleich zur alkalischen Behandlung in Lösung ging. Bei der pH-Verschiebung auf einen pH-Wert von 8,5 fielen die rückgelösten Phosphationen wieder aus. Dies konnte durch die Zugabe von NTA zu einem großen Teil verhindert werden. Die MAP-Fällung konnte auf Grund der fehlenden Analysen und Aufnahmen der Fällprodukte nicht bewertet werden.

2.5 Klärschlamm des LFKW Büsnau

2.5.1 Versuche vom 24.07.2003 (alkalischer Aufschluss)

Bei den Versuchen vom 24.07.2003 wurde Faulschlamm bei einem pH-Wert von 13 und 11 aufgeschlossen. Dabei wurde jeweils nach 30 Minuten, 1 Stunde, 6 und 24 Stunden eine Probe entnommen und analysiert. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 62,9g/l und einen Glühverlust von 51%. Für den Aufschluss beim pH-Wert 13 wurde 1 Liter Faulschlamm mit 120ml 32%-iger Natronlauge vermischt und gerührt. Nach dem Aufschluss über 24 Stunden erfolgte die Absenkung des pH-Werts durch Zugabe von 70ml/l Salzsäure. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13: Analysergebnisse des Rücklöseversuchs vom 24.07.2003 bei pH=13

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,32	2235	44,9	40,5
nach 0,5h Rücklösung	12,88	-	1151	971
nach 1h Rücklösung	12,86	-	1126	974
nach 6h Rücklösung	12,96	-	1206	905
nach 24h Rücklösung	13,08	-	1246	1038
bei Neutralisation	8,72	-	1042	925

Für den Aufschluss beim pH-Wert von 11 wurde 1 Liter Faulschlamm mit 75ml 32%-iger Natronlauge vermischt und für 24 Stunden gerührt. Nach der Probennahme wurde der pH-Wert des Gemischs durch die Zugabe von 40ml Salzsäure/l Schlamm auf 8,12 erniedrigt. Die Analysergebnisse zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14: Analysergebnisse des Rücklöseversuchs vom 24.07.2003 bei pH=11

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,32	2235	44,9	40,5
nach 0,5h Rücklösung	11,38	-	1038	910
nach 1h Rücklösung	11,26	-	1042	862
nach 6h Rücklösung	11,44	-	1088	920
nach 24h Rücklösung	11,52	-	1288	1089
bei Neutralisation	8,12	-	65,0	64,0

2.5.2 Versuche vom 28.07.2003 (saurer Aufschluss)

Bei den Versuchen vom 28.07.2003 wurde die Rücklösung bei den pH-Werten 2 und 4 untersucht. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 59,9g/l und einen Glühverlust von 55%. Zunächst wurde 1 Liter Faulschlamm mit 95ml Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert um 2 vermischt. Nach dem Aufschluss und der Entnahme der Proben wurde der pH-Wert des Gemischs durch die Zugabe von 60ml 32%-iger Natronlauge/l Schlamm auf 8,89 angehoben. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 28.07.2003 bei pH=2

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,33	2214	45,6	44,6
nach 0,5h Rücklösung	1,93	-	1945	1797
nach 1h Rücklösung	1,96	-	1983	1930
nach 6h Rücklösung	1,94	-	1885	1634
nach 24h Rücklösung	2,02	-	2005	1905
bei Neutralisation	8,89	-	949	943

Bei der Rücklösung um einem pH-Wert von 4 wurde 1 Liter Faulschlamm mit 65ml Schwefelsäure vermischt und für 24 Stunden gerührt. Nach der Rücklösung wurde der pH-Wert des Gemischs durch die Zugabe von 35ml/l 32%-iger Natronlauge auf 8,61 erhöht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16 Analysenergebnisse des Rücklöseversuchs vom 28.07.2003 bei pH=4

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,33	2214	45,6	44,6
nach 0,5h Rücklösung	3,88	-	695	574
nach 1h Rücklösung	3,91	-	549	472
nach 6h Rücklösung	3,90	-	367	286
nach 24h Rücklösung	4,02	-	454	422
bei Neutralisation	8,61	-	70,0	62,9

2.5.3 Versuche vom 04.09.2003 (saurer Aufschluss)

Die Versuche vom 04.09.2003 bestehen aus 5 Teilversuchen. Zunächst wurden 5 Liter Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 52,2g/l und einem Glühverlust von

55% durch die Zugabe von 180ml Schwefelsäure über 2 Stunden sauer aufgeschlossen. Die Ausgangswerte sind in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Ausgangsanalyse der Versuche vom 04.09.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,32	1861	49,5	41,8	-	33,4
nach 2h Rücklösung	1,92	-	1675	1443	1960	2315

Im Versuch 1 erfolgte die Erhöhung des pH-Werts im Schlamm. 1 Liter Faulschlamm wurde mit 29ml Natronlauge vermischt, worauf sich ein pH-Wert von 8,48 einstellte.

Bei Versuch 2 wurde die Erhöhung des pH-Werts im Filtrat durchgeführt. Der Faulschlamm wurde mit einem Faltenfilter abgetrennt. Dem Zentrat wurden 6,7ml Natronlauge/l Filtrat zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 8,44 anstieg.

Beim Versuch 3 wurde die Neutralisation im Schlamm mit einer Komplexierung durch NTA kombiniert. Zunächst wurden 15g NTA in dem Schlamm eingemischt. Anschließend erfolgte durch die Zugabe von 45ml Natronlauge die Erhöhung des pH-Werts auf 8,44.

Im Versuch 4 erfolgte die NTA Zugabe und die Erhöhung des pH-Werts im Filtrat. Zunächst wurde der Faulschlamm mit einem Faltenfilter abgetrennt. In die flüssige Phase wurden 15g NTA/l Filtrat zugegeben und der pH-Wert durch die Zudosierung von 9,2ml Natronlauge/l Filtrat auf 8,46 erhöht.

Im Versuch 5 wurde eine MAP-Fällung durchgeführt. Nach dem Filtrieren wurden 3267mg Magnesiumoxyd / l Filtrat zugegeben. Danach erfolgte die Erhöhung des pH-Werts durch die Zugabe von 11,6l Natronlauge/l Filtrat auf 8,39. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsanalysen sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Analysenergebnisse der Versuche vom 04.09.2003

	pH	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
V1 bei Neutralisation	8,48	33,1	17,7	-	22,8
V2 bei Neutralisation	8,44	67,1	49,1	-	12,5
V3 bei Neutralisation	8,44	720	501,0	-	144,5
V4 bei Neutralisation	8,46	777	575,0	-	174,0
V5 bei Neutralisation	8,39	7,8	3,7	1830	2,6

2.5.4 Versuch vom 16.10.2003 (saurer Aufschluss)

Für den Versuch vom 16.10.2003 wurde Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 57,0g/l und einem Glühverlust von 58% verwendet. 1 Liter Faulschlamm wurde durch

die Zugabe von 54ml Schwefelsäure über 2 Stunden sauer aufgeschlossen. Nach der Rücklösung wurde der Klärschlamm mit der Zentrifuge abgetrennt. In 500ml Zentrat wurden 9,451g NTA, abgestimmt auf den Gehalt der Calcium- und Aluminiumionen, zugegeben. Danach wurde der pH-Wert durch die Zugabe von 17ml Natronlauge auf 8,51 erhöht. Der entstandene Fällschlamm wurde mit der Zentrifuge abgetrennt. Anschließend wurden 511mg Magnesiumoxyd in 150ml Zentrat eingemischt und das Gemisch für 4 Stunden gerührt. Die Analysenergebnisse der flüssigen Phasen zeigt Tabelle 19. Die Analyse des Fällprodukts ist in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 16.10.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,21	2102	49,0	34,7	1607	0,287	56,5
nach 2h Rücklösung	2,10	-	1744	1586	2127	2415	376
bei Neutralisation	8,51	-	1439	1242	1783	440	-
nach Fällung	8,56	-	175	112	1624	-	-

Tabelle 20: Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 16.10.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	70,0	16,6	4,22

2.5.5 Versuch vom 20.10.2003 (saurer Aufschluss)

Beim Versuch vom 20.10.2003 sollte die mit der Phosphorrücklösung beim sauren Aufschluss einhergehende Rücklösung von (Schwer-)Metallen aus ausgefaultem Schlamm untersucht werden. Dazu wurden 2 Liter Faulschlamm, der einen Trockensubstanzgehalt von 57,5g/l und einen Glühverlust von 57,2% hatte, mit 110ml Schwefelsäure auf pH 2,0 versetzt und 24 Stunden gerührt. Die feste Phase wurde anschließend mittels Laborzentrifuge abgetrennt. Die verbleibende flüssige Phase hatte einen pH-wert von 2,16. 500ml der flüssigen Phase wurden anschließend mit 9,8ml Natronlauge versetzt. Der pH-Wert stieg dabei auf 8,44 an. Die Analysen des ausgefaulten Schlammes („Ausgangswerte“), der flüssigen Phase nach 24 Rücklösung und Fest-/Flüssig-Trennung sowie nach der Neutralisation sind in nachfolgenden Tabelle 21 und Tabelle 22 gegeben.

Tabelle 21: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 20.10.2003

	pH -	P _{ges} mg/l	P _{ges. mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Ca mg/l
Ausgangswerte	7,48	2129	53,8	53,6	1574	2830	439	1730
nach 24h Rücklösung	2,16		1863	1633	2230	2340	288	481
nach Neutralisation	8,44		18,5	9,5	1964	1,0	0,42	32,8

Tabelle 22: Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 20.10.2003

	pH -	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Ausgangswerte	7,48	< 0,16	1,42	15,8	1,00	2,71	66,8
nach 24h Rücklösung	2,16	< 0,13	15,2	0,65	8,53	0,54	46,6
nach Neutralisation	8,44	< 0,18	< 0,14	0,22	0,78	< 0,36	0,23

Deutlich zu erkennen ist, dass neben Phosphat insbesondere Al, Fe und Zn zu großen Anteilen durch den sauren Aufschluss in Lösung gebracht werden. Für Ca, Cu und Pb konnte ebenfalls eine Rücklösung beobachtet werden, jedoch mit geringeren Rücklöseraten. Für die Parameter Chrom und Nickel ist davon auszugehen, dass bei der Analyse der Probe nach der Rücklösung ein nicht reproduzierbarer Fehler aufgetreten ist. Bei der Neutralisation kommt es zur fast vollständigen Ausfällung der zuvor rückgelösten Phosphationen sowie der Metalle und Schwermetalle.

2.5.6 Versuch vom 17.11.2003 (alkalischer Aufschluss)

Beim Versuch vom 17.11.2003 sollte die mit der Phosphorrücklösung beim alkalischen Aufschluss einhergehende Rücklösung von (Schwer-)Metallen aus ausgefaultem Schlamm untersucht werden. Dazu wurden 3 Liter Faulschlamm, der einen Trockensubstanzgehalt von 54,3g/l und einen Glühverlust von 60,2% hatte, mit 201ml Natronlauge auf pH 13,0 versetzt und 24 Stunden gerührt. Die feste Phase wurde anschließend mittels Laborzentrifuge abgetrennt. Die verbleibende flüssige Phase hatte einen pH-Wert von 2,96. 660ml der flüssigen Phase wurden anschließend mit 38,3ml Salzsäure versetzt. Der pH-Wert fiel dabei auf 8,5 ab. Die Analysen des ausgefaulten Schlammes („Ausgangswerte“), der flüssigen Phase nach 24 Rücklösung und Fest-/Flüssig-Trennung sowie nach der Neutralisation sind in nachfolgender Tabelle 23 und Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 23: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 17.11.2003

	pH -	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Ca mg/l
Ausgangswerte	7,61	1981	56,6	56,1	1783	2600	386	1680
nach 24h Rücklösung	12,96		1181	1109	282	1930	18,9	15,0
nach Neutralisation	8,5		179	127	341	39,0	4,1	6,1

Tabelle 24: Ergebnisse der Schwermetall-Analysen des Versuchs vom 17.11.2003

	pH -	Cd mg/l	Cr mg/l	Cu mg/l	Ni mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l
Ausgangswerte	7,61	<0,31	1,43	36,7	0,96	4,41	45,9
nach 24h Rücklösung	12,96	<0,13	0,14	4,07	0,42	0,44	3,98
nach Neutralisation	8,5	<0,13	<0,10	1,2	0,27	0,25	0,93

Durch den alkalischen Aufschluss wurde neben Phosphat im wesentlichen nur Al in hohen Konzentrationen zurückgelöst, Cu wurde ebenfalls zurückgelöst, jedoch in wesentlich geringerem Umfang. Im Vergleich zum sauren Aufschluss wurden jedoch für P_{ges} wesentlich geringere Rücklöseraten erreicht. Bei der Neutralisation kommt es zur Ausfällung der zuvor rückgelösten Phosphationen sowie insbesondere der Al-Ionen. Weiter wurde eine signifikante Abnahme der Konzentration von Fe, Ca sowie aller untersuchter Schwermetalle festgestellt.

2.5.7 Versuch vom 17.12.2003 (saurer Aufschluss)

Der Versuch vom 17.12.2003 wurde mit 4 Liter Faulschlamm, der einen Trockensubstanzgehalt von 55,3g/l und einen Glühverlust von 61% besaß, durchgeführt. Der Faulschlamm wurde mit 225ml Schwefelsäure vermischt und für 2 Stunden gerührt. Der Klärschlamm wurde mit der Zentrifuge abgetrennt. 800ml Zentrat wurden mit 12,75g NTA vermischt, das auf den Gehalt der Aluminium-, Eisen-, Calcium- und Magnesiumionen abgestimmt war. Anschließend wurden der Lösung 37,6ml Natronlauge zugesetzt, um den pH-Wert auf 8,44 anzuheben. Vor der MAP-Fällung wurde der Gehalt an Phosphationen durch die Zugabe von 3690mg PO₄-P/l Lösung aufgestockt, so dass sich ein molares Verhältnis der Phosphat- zu den Ammoniumionen von 1:1 einstellte. Danach wurden zu 400ml Lösung 26,6mg Magnesiumchlorid zugegeben und das Gemisch für 4 Stunden gerührt. Die Analysenergebnisse der flüssigen Phasen zeigt Tabelle 25. In der nach der

MAP-Fällung verbleibenden Lösung wurde nur der Gehalt an Phosphatphosphor bestimmt. Er betrug 28,0mg/l. Die Analyse des Fällprodukts ist in Tabelle 26 dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 17.12.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,52	2080	51,9	51,2	1997	46,6	15,7
nach 2h Rücklösung	1,89	-	1762	1668	2483	1645	216
bei Neutralisation	8,44	-	1396	1337	2299	-	-

Tabelle 26: Analyse des Fällprodukts aus dem Versuch vom 17.12.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	118	28,7	4,11

2.5.8 Versuch vom 19.12.2003 (alkalischer Aufschluss)

Für den Versuch vom 19.12.2003 wurden 4 Liter Faulschlamm durch die Zugabe von 248ml Natronlauge alkalisch behandelt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 55,3g/l und einen Glühverlust von 61%. Nach dem Aufschluss über 24 Stunden erfolgte die Abtrennung des Schlammes mit der Zentrifuge. Zu 1000ml Zentrat wurden 11,45g NTA zugegeben, wobei das NTA auf den Gehalt der Aluminium- und Calciumionen abgestimmt wurde. Durch Zugabe von 40ml Salzsäure wurde der pH-Wert auf 8,24 abgesenkt. Der Gehalt an Phosphatphosphor wurde durch die Zugabe von 2872mg PO₄-P/l aufgestockt. Dadurch betrug das molare Verhältnis von Ammonium- und Phosphationen 1:1. Danach erfolgte das Einrühren von 9,1g Magnesiumoxyd in 200ml Lösung. Nach einer Rührzeit von 4 Stunden wurde das Fällprodukt mit dem Mikroskop untersucht. Es hatten sich bei der MAP-Fällung sargdeckelförmige Kristalle gebildet. Tabelle 27 zeigt die Analysenergebnisse der flüssigen Phasen. In Tabelle 28 sind die Analysen des entstandenen Fällprodukts aufgeführt.

Tabelle 27: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 19.12.2003

	pH	P _{ges} mg/l	P _{ges, mf} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,52	2080	51,9	51,2	1997	46,6	15,7	132
nach 24h Rücklösung	12,89	-	1000	896	1137	1600	18,0	12,0
bei Neutralisation	8,24	-	497	409	1568	-	-	-
nach Fällung	8,14	-	132	93,7	329	-	-	-

Tabelle 28: Analysen des Fällprodukts aus dem Versuch vom 19.12.2003

	P _{ges} mg/g	N _{ges} mg/g	Verhältnis P _{ges} /N _{ges}
Fällprodukt	143	21,9	6,53

2.5.9 Diskussion der Ergebnisse

Der Versuch vom 24.07.2003 zeigte, dass bei der alkalischen Rücklösung bei einem pH-Wert von 13 und 11 kein nennenswerter Unterschied besteht. Es wurde ebenfalls deutlich, dass sich die rückgelöste Menge der Phosphationen nach 30 Minuten und nach 24 Stunden nur geringfügig unterscheiden. Des Weiteren gingen etwa nur 50% des Phosphorgehalts im Klärschlamm in Lösung. Bei der Absenkung des pH-Werts von 13 auf 8,5 kam es zu einer geringen Abnahme, bei der Verschiebung des pH-Werts von 11 auf 8,5 zum vollständigen Ausfällen der Phosphationen. Aus welchem Grund es zu keiner Ausfällung bei der Absenkung des pH-Werts von 13 auf 8,5 kam, kann nicht erklärt werden, da keine Komplexierung erfolgte und bei anderen alkalischen Versuchen eine Ausfällung der Phosphationen auftrat.

Bei den Versuchen vom 28.07.2003 zeigte sich, dass die Rücklösung bei einem pH-Wert von 4 zu keiner großen Rücklösung des Phosphors führt (etwa 25% des Phosphorgehalts des Schlamms). Auffällig war, dass die rückgelöste Phosphormenge umso größer ist, je kürzer die Aufschlussdauer ist. Dies könnte am leichten Anstieg des pH-Werts liegen und damit verbunden zu Ausfällungen des zuvor schon rückgelösten Phosphors. Die Behandlung des Schlamms bei einem pH-Wert von 2 führte dagegen zu einer nahezu vollständigen Rücklösung des Phosphors, wobei der gelöste Phosphor zum größten Teil als Phosphationen vorlag. Bei der Neutralisation kam es zum Ausfällen des Phosphors, wobei bei der Verschiebung des pH-Werts von 2 nach 8,5 eine Restkonzentration an Phosphationen in der Lösung verblieb (etwa 50% des zuvor gelösten Phosphats). Bei der Verschiebung des pH-Werts von 4 auf 8,5 fielen die gelösten Phosphationen vollständig aus.

Bei den Versuchen vom 04.09.2003 kam es zu einer sehr guten Rücklösung des Phosphors. Gleichzeitig gingen Aluminiumionen mit in Lösung. Die Versuche 1 und 2 zeigten, dass bei der Erhöhung des pH-Werts die gelösten Phosphationen vollständig ausfallen, wobei die Ausfällung nach einer Abtrennung des Klärschlammes bei einem pH-Wert von 2

etwas geringer ausfällt als bei der Erhöhung des pH-Werts im Schlamm. Bei den Versuchen 3 und 4 zeigte sich, dass durch die Komplexierung des Aluminiums mit NTA eine Restkonzentration an Phosphationen in der Lösung verblieb, die etwa 40% der rückgelösten Phosphatmenge beim pH-Wert 2 entsprach. Bei Versuch 5 kam es bei der Erhöhung des pH-Werts zum vollständigen Ausfällen der Phosphationen. Ob der Phosphor in Form von MAP ausgefällt wurde oder es zu einer Fällung als Aluminiumphosphat kam, ist unklar.

Die saure Rücklösung im Versuch vom 16.10.2003 führte zu einer großen rückgelösten Menge an Phosphationen. Durch die Komplexierung mit NTA verblieben 66% der rückgelösten Phosphationen in der Lösung. Die Konzentration der Aluminiumionen nahm bei der Erhöhung des pH-Wert stark ab. Die Zugabe von Magnesiumoxyd führte zur fast vollständigen Ausfällung der Phosphationen. Die Abnahme der Phosphat- und Ammoniumionen deutet jedoch nicht auf die Bildung von MAP hin, was durch die Analyse des Fällprodukts verdeutlicht wurde.

Im Versuch vom 17.12.2003 erfolgte erneut eine saure Rücklösung und eine Komplexierung mit NTA bei der Erhöhung des pH-Werts auf 8,5. Danach wurde der Gehalt an Phosphationen aufgestockt, um ein optimales molares Verhältnis von Phosphat- und Ammoniumionen (1:1) zu erzielen. Danach erfolgte die Fällung mit Magnesiumchlorid. Die Analyse des Gehalts an Phosphatphosphor nach der Fällung zeigte, dass eine vollständige Ausfällung stattgefunden hatte. Aus der Analyse des Fällprodukts wird jedoch deutlich, dass der ausgefällte Phosphor nicht vollständig als MAP ausgefallen war.

Beim Versuch vom 19.12.2003 erfolgte ein alkalischer Aufschluss des Faulschlamm. Dabei wurde im Vergleich zum sauren Aufschluss wiederum nur ein geringerer Teil des Phosphors zurück gelöst. Ebenfalls geringer ist die rückgelöste Menge an Aluminiumionen. Eisen- und Calciumionen gingen nicht in Lösung. Beim Absenken des pH-Werts fiel etwa die Hälfte der gelösten Phosphationen aus. Durch die Aufstockung der Phosphationen wurde ein für die MAP-Fällung optimales molares Verhältnis der Phosphat- und Ammoniumionen von 1:1 eingestellt. Die Zugabe des Magnesiumoxyds führte zu einer fast vollständigen Ausfällung der Phosphationen und zu einer starken Abnahme der Ammoniumionen. Das Verhältnis der ausgefällten Phosphat- und Ammoniumionen, sowie das Verhältnis des Phosphors und Stickstoffs im Fällprodukt sprachen nicht für die Ausfällung von MAP-Kristallen.

Die Versuche zeigen erneut, dass die saure Behandlung des Klärschlammes zu einer größeren rückgelösten Menge an Phosphor als der alkalische Aufschluss führt. Bei der sauren Rücklösung gehen große Mengen an Aluminiumionen mit in Lösung. Bei der alkalischen Rücklösung ist die rückgelöste Menge an Aluminiumionen etwas geringer. Bei der Verschiebung des pH-Werts auf 8,5 kommt es in der Regel zum Ausfällen der Phosphat- und Aluminiumionen. Aus welchem Grund dies bei den Versuchen vom 24.07.2003 (Rücklösung bei pH 13) und vom 28.07.2003 (Rücklösung bei pH 2) nicht auftrat, konnte nicht geklärt werden. Bei allen anderen Versuchen und der Wiederholung dieses Versuchs wurde diese Ausfällung bei der Verschiebung des pH-Werts beobachtet. Die Komplexierung der Metallionen mit NTA verhindert das Ausfällen von Phosphationen bei der

Einstellung des pH-Werts auf 8,5. Dadurch kann eine MAP-Fällung durchgeführt werden. Über die Qualität der Fällprodukte kann nichts ausgesagt werden, da das Verhältnis von Phosphor zu Stickstoff im Fällprodukt keine eindeutige Aussage über das Fällprodukt gibt. Die Aufstockung der Phosphat- oder Ammoniumionen (molares Verhältnis von $\text{PO}_4\text{-P}$ zu $\text{NH}_4\text{-N}$ von 1:1) führt nicht zu einer besseren MAP-Fällung. Als Magnesiumquelle wurden sowohl Magnesiumchlorid als auch Magnesiumoxyd verwendet. Eine Aussage, welche Magnesiumquelle vorteilhaft für die MAP-Fällung ist, kann nicht getroffen werden.

2.5.10 Versuchsreihe vom 04.02.2004 (alkalischer Aufschluss)

2.5.10.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Der Versuch vom 04.02.2004 diente zur Ermittlung der Gehalte an Aluminium und Phosphatphosphor im Verlauf der Neutralisation nach der alkalischen Rücklösung. Die Teilver-suche der Versuchsreihe sind in Abbildung 4 dargestellt.

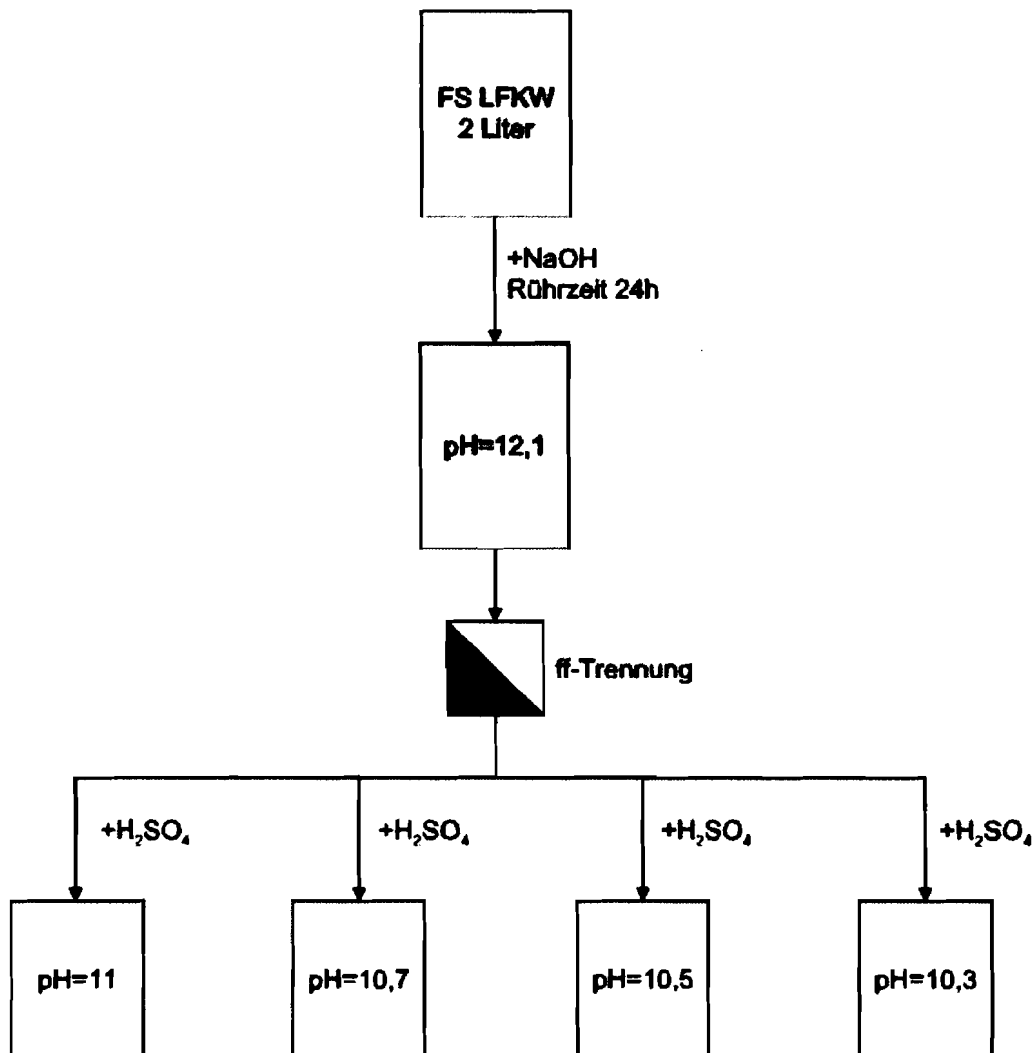


Abbildung 4: Teilver-suche der Versuchsreihe vom 04.02.2004

2 Liter Faulschlamm wurden mit Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 12,1 versetzt. Nach einer Rührzeit von 24 Stunden erfolgte die Trennung der flüssigen und festen Phase mit der Laborzentrifuge. Das Zentrat wurde in 4 Teile aufgeteilt und jede Probe bis zu einem bestimmten pH-Wert mit Schwefelsäure versetzt, wobei die Zugabe mit einer Regelstrecke gesteuert wurde. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 29.

Tabelle 29: Ergebnisse der Analysen des Versuchs vom 04.02.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
nach Desintegration	12,1	863	568	1250
bei Neutralisation	11,0	441	351	720
bei Neutralisation	10,7	312	356	246
bei Neutralisation	10,5	292	390	116
bei Neutralisation	10,3	380	588	224

Die Analytik der Proben mit den pH-Werten 11, 10,7 und 10,5 erfolgte einen Tag später als die Bestimmung der Proben mit den pH-Werten 12,1 und 10,3.

2.5.10.2 Diskussion der Versuchsreihe

Die Ergebnisse des Versuchs vom 04.02.2004 zeigten, dass es bereits bei der Verschiebung des pH-Werts von 12 nach 11 zum Ausfällen von Phosphat- und Aluminiumionen kommt. Je weiter der pH-Wert abgesenkt wurde, desto mehr Phosphationen fielen aus. Da die Konzentration der Aluminiumionen bei der Absenkung des pH-Werts ebenfalls abnahm, ist die Bildung von Aluminiumphosphat sehr wahrscheinlich. Des Weiteren kann es zur Bildung von Aluminiumhydroxyd gekommen sein. Die Veränderung der Ammoniumkonzentration der Proben mit dem pH-Wert 11, 10,7 und 10,5 lag an der längeren Standzeit, da es bei hohen pH-Werten zum Strippen von Ammoniak kam. Für die Ausfällung des MAPs ist ein pH-Wert um 8,5 vorteilhaft. Bei der Absenkung des pH-Werts von 12,1 auf 10,3 fielen etwa 55% des zurück gelösten Phosphors aus. Es ist damit zu rechnen, dass sich dies bei einer weiteren Absenkung des pH-Werts auf 8,5 fortsetzen würde. Dadurch würden für eine MAP-Fällung keine gelösten Phosphationen mehr zur Verfügung stehen.

2.5.11 Versuchsreihe vom 10.02.2004 (alkalischer Aufschluss)

2.5.11.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Bei der Versuchsreihe vom 10.02.2004 sollte eine feinere Abstufung der pH-Werte bei der Neutralisation im Vergleich zur Versuchsreihe vom 04.02.2004 angestrebt werden. Des Weiteren wurde eine Fällung des Phosphors mit Magnesiumchlorid untersucht. Einen Überblick über die Teilversuche der Versuchsreihe gibt Abbildung 5.

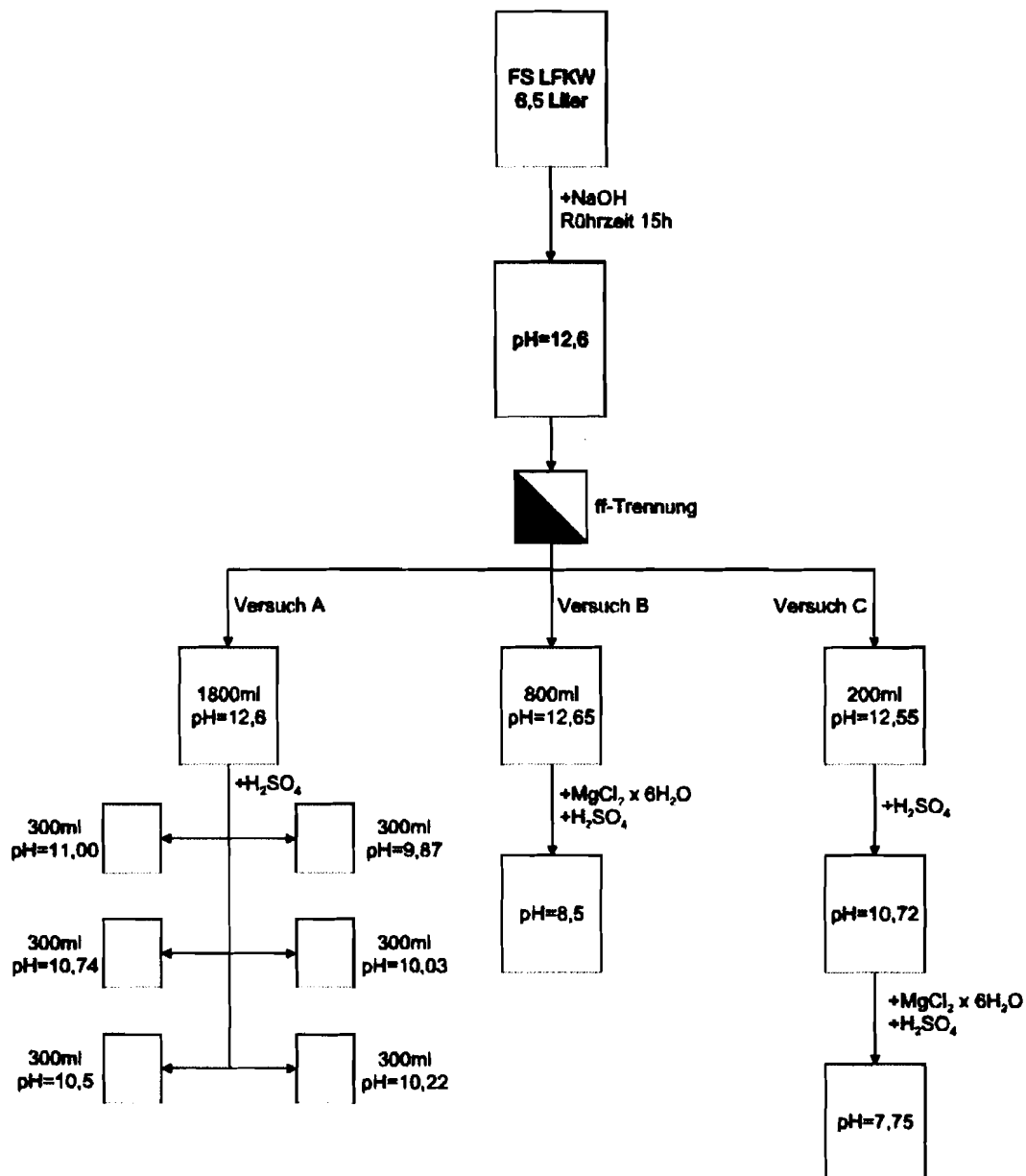


Abbildung 5: Teilversuche der Versuchsreihe vom 10.02.2004

Der Faulschlamm besaß einen Trockensubstanzgehalt von 19,6g/l und einen Glühverlust von 60,0%. 6,5 Liter wurden mit 163ml Natronlauge versetzt und für 15 Stunden gerührt. Der Aufschluss des Faulschlamms erfolgte bei einem pH-Wert von 12,6. Die Trennung der flüssigen und festen Phase wurde mit der Zentrifuge durchgeführt.

Für den **Versuch A vom 10.02.2004** wurden 6 Proben (je 300ml Zentrat) verwendet. Die Zugabe der Schwefelsäure zum Einstellen des gewünschten pH-Werts erfolgte mit einer Regelstrecke. Bei der Absenkung des pH-Werts kam es zur Bildung von farblosen Flokken, deren Anzahl mit sinkendem pH-Wert zunahm. Die Analysenergebnisse der Proben sind in Tabelle 30 wiedergegeben und in Abbildung 6 graphisch ausgewertet.

Tabelle 30: Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 10.02.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
nach Desintegration	12,6	380	415	592
bei Neutralisation	11,0	310	207	468
bei Neutralisation	10,74	272	214	380
bei Neutralisation	10,5	219	179	241
bei Neutralisation	10,22	163	180	119
bei Neutralisation	10,03	153	229	87
bei Neutralisation	9,87	128	255	43

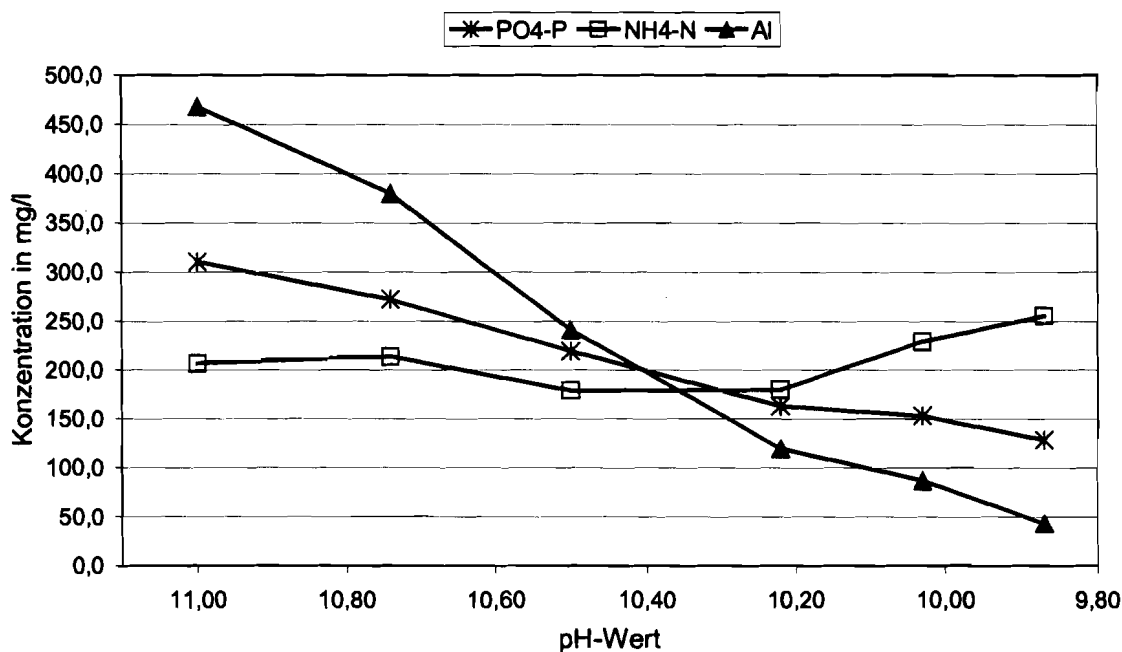


Abbildung 6: Konzentrationsverlauf bei der Neutralisation (Versuchs A vom 10.02.2004)

Im **Versuch B vom 11.02.2004** wurde 800ml Zentrat für einen Fällversuch verwendet. Der Lösung wurden 3g Magnesiumchlorid bei einem pH-Wert von 12,65 zugesetzt, worauf der pH-Wert auf 12,37 sank. Durch die Zugabe des Magnesiumchlorids sollte versucht werden, die Phosphationen bei der Absenkung des pH-Werts als MAP auszufällen, da es sonst zur Bildung von Aluminiumphosphat kommt. Der pH-Wert wurde durch die Zugabe von 5,1ml Schwefelsäure auf 8,5 abgesenkt. Nach der Zugabe von Magnesiumchlorid bildeten sich sofort Flocken, die gut absetzen. Im mikroskopischen Bild sind viele Flocken, aber keine MAP-Kristalle zu erkennen. Abbildung 7 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts. Auf Grund der fehlenden Kristalle wurde auf eine Analytik des Fällproduktes oder der verbleibenden Lösung verzichtet.

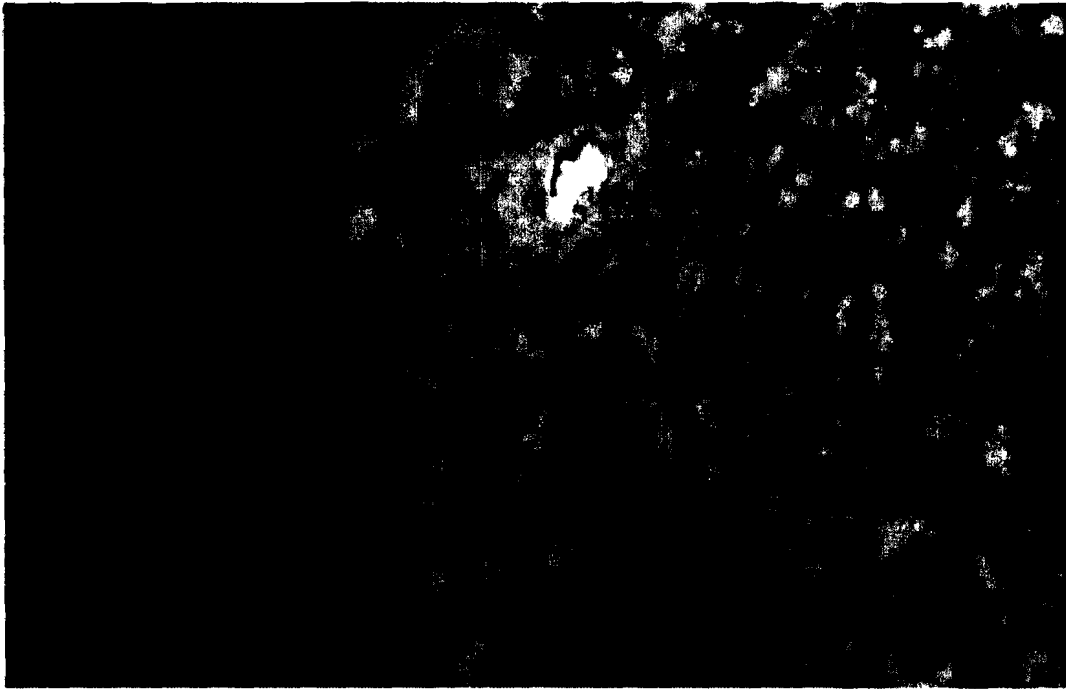


Abbildung 7: Fällprodukt des Versuchs B vom 11.02.2004; 400-fache Vergrößerung

Bei **Versuch C vom 12.02.2004** wurde die Zugabe des Magnesiumchlorids bei einem niedrigeren pH-Wert als im Versuch B durchgeführt. Zunächst wurden 200ml der Probe mit 3,2ml Schwefelsäure versetzt, um den pH-Wert auf 10,72 zu senken. Der Probe wurden 0,67g Magnesiumchlorid zugegeben und der pH-Wert durch die Zugabe von 2,9ml Schwefelsäure auf 7,75 verringert. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 31 dargestellt. Bei der pH-Absenkung bildeten sich ab einem pH-Wert von 12,3 farblose Flocken. Die Magnesiumchloridzugabe führte, wie in Abbildung 8 zu sehen, nicht zur Bildung von MAP-Kristallen. Eine Probenanalyse nach der Fällung wurde aus diesem Grund nicht durchgeführt.

Tabelle 31: Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 12.02.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
nach Desintegration	12,55	380	415	592
bei Neutralisation	10,72	338	-	360

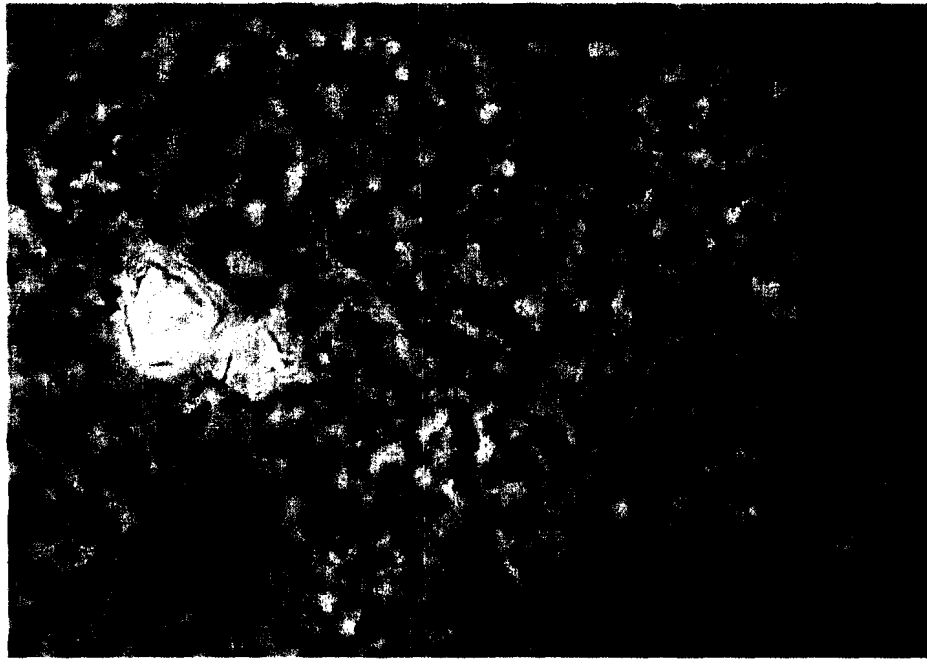


Abbildung 8: Fällprodukt des Versuchs C vom 12.02.2004; 400-fache Vergrößerung

2.5.11.2 Diskussion der Versuchsreihe

Versuch A vom 10.02.2004

Der Versuch zeigte den gleichen Sachverhalt wie die Versuchsreihe vom 04.02.2004 (siehe 2.5.10). Die Abnahme der Konzentration an Phosphationen erfolgte kontinuierlich im pH-Bereich von 12,5 bis 9,5, wobei es nicht zum plötzlichen Abfallen der Konzentration bei einem bestimmten pH-Wert kam (siehe Abbildung 6). Die Abnahme der Aluminiumionen während der Absenkung des pH-Werts spricht für die Bildung von Aluminiumphosphat-Verbindungen.

Versuch B vom 11.02.2004

Die Zugabe des Magnesiumchlorids führte zum Absinken des pH-Werts, worauf sich sofort Flocken, aber keine Kristalle bildeten. Bei der weiteren Absenkung des pH-Werts mit Schwefelsäure wurde die Bildung der Flocken verstärkt, die Bildung von Kristallen setzte nicht ein. Der hohe pH-Wert könnte die MAP-Fällung behindert haben. Daneben kann die Ausfällung der Phosphationen durch Aluminium-, Calcium- und Eisenionen erfolgt sein, was zur Bildung von Flocken führt.

Die Zugabe des Magnesiumchlorids bei einem geringeren pH-Wert im Vergleich zu Versuch B führte nicht zur Bildung von MAP. Bei der Absenkung des pH-Werts kam es erneut zur Bildung von Flocken, deren Ursache bereits unter Versuch B genannt wurden.

2.5.12 Versuchsreihe vom 13.02.2004 (saurer Aufschluss)

2.5.12.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Bei der Versuchsreihe vom 13.02.2004 sollten die Vorgänge bei der Neutralisation nach einer sauren Rücklösung beobachtet werden. Des Weiteren wurde versucht, eine Fällung von MAP-Kristallen zu erzielen. Abbildung 9 gibt einen Überblick über die Teilversuche der Versuchsreihe.

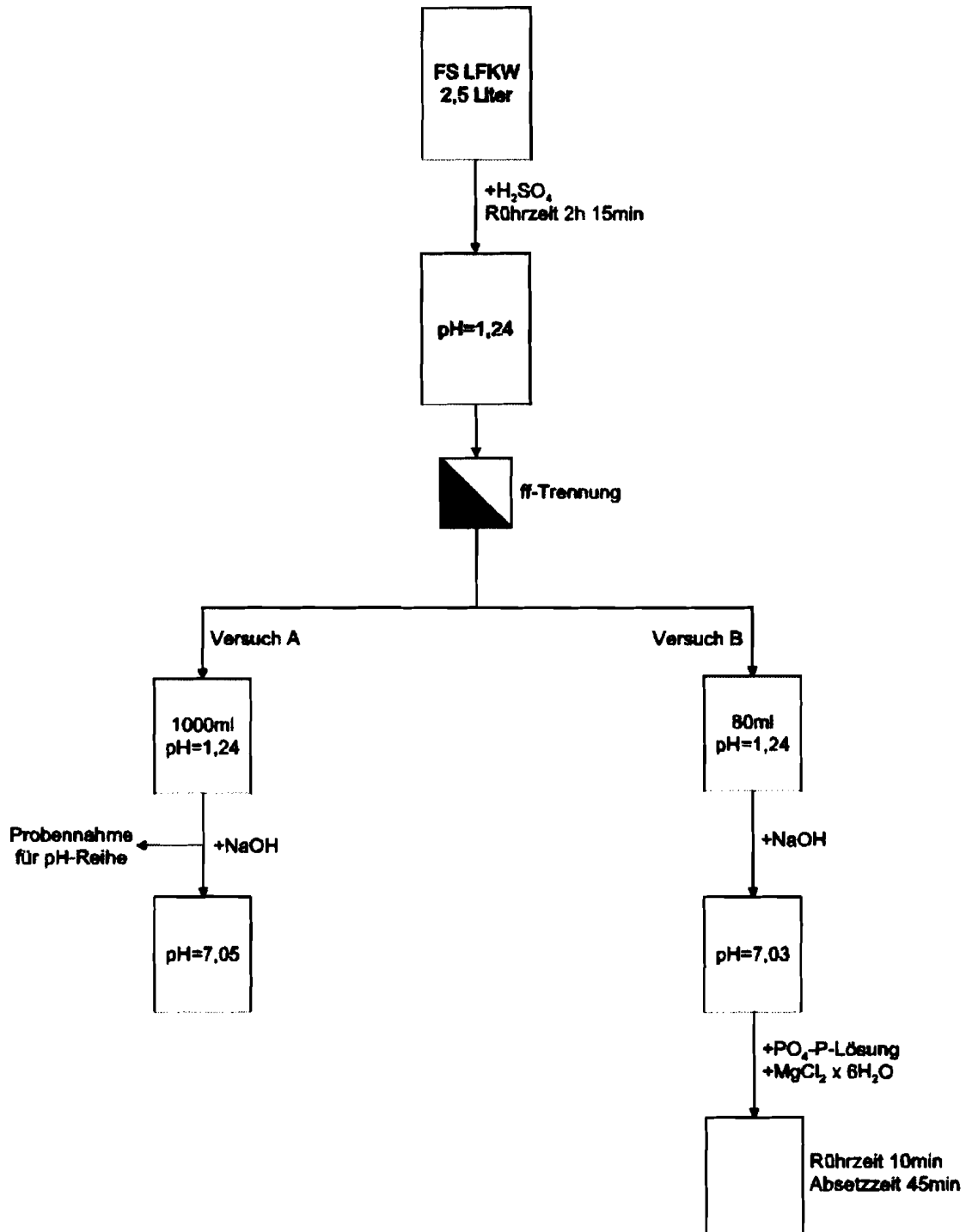


Abbildung 9: Teilversuche der Versuchsreihe vom 13.02.2004

2,5 Liter Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 43,4g/l, einem Glühverlust von 57,9% und einem pH-Wert von 7,51 wurde mit 53ml Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1,24 versetzt. Nach einer Rührzeit von 2 Stunden und 15 Minuten wurde mit der Zentrifuge eine Trennung der flüssigen von der festen Phase durchgeführt.

Im **Versuch A vom 13.02.2004** wurde eine Analysenreihe bei verschiedenen pH-Werten aufgestellt, indem 1000ml Zentrat mit Natronlauge zur Erhöhung des pH-Werts versetzt wurden. Bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3 setzte die Bildung von grauen Flocken ein. Die Analyseergebnisse der membranfiltrierten Proben bei den verschiedenen pH-Werten sind in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 13.02.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,51	1718	83,2	-
nach Desintegration	1,24	-	1438	2570
bei Neutralisation	1,72	-	1441	-
bei Neutralisation	2,40	-	1391	1575
bei Neutralisation	3,81	-	80,4	-
bei Neutralisation	4,90	-	62,9	-
bei Neutralisation	6,14	-	72,9	10,0
bei Neutralisation	7,05	-	33,1	-

Im **Versuch B vom 13.02.2004** sollte gezeigt werden, dass die Fällung von MAP nach der sauren Behandlung des Klärschlammes prinzipiell möglich ist. Dazu wurden 80ml Zentrat bis zu einem pH-Wert von 7,03 mit 2,56ml Natronlauge versetzt. Dabei kam es zur Ausfällung von grauen Flocken, die mit einem Faltenfilter abgetrennt wurden. Mit der Annahme einer fast vollständigen Ausfällung von Phosphat- und Aluminium-Ionen wie in Versuch A vom 13.02.2004 wurde eine Aufstockung der Phosphationen mit Standartlösung auf etwa 1.000mg P/l durchgeführt. Danach wurden 0,8g Magnesiumchlorid der neutralisierten Lösung zugegeben. Nach einer Rührzeit von 10 Minuten und einer Absetzzeit von 45 Minuten wurden die gebildeten Kristalle unter dem Mikroskop untersucht. Abbildung 10 zeigt eine 400-fach vergrößerte Aufnahme der Kristalle.



Abbildung 10: Fällprodukt des Versuchs B vom 13.02.2004; 400-fache Vergrößerung

2.5.12.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Der Aufschluss zeigte, dass ein hoher Anteil des im Faulschlamm enthaltenen Phosphors in Form von Phosphat in Lösung gebracht werden kann. Daneben gingen Aluminiumionen mit in Lösung.

Versuch A vom 13.02.2004

Die schrittweise Anhebung des pH-Werts zeigte deutlich, dass es im pH-Bereich zwischen 2,40 und 3,81 zu einem plötzlichen Abfall der Phosphationen kommt. Diese Abnahme trat bei den Aluminiumionen auch auf, woraus geschlossen werden kann, dass es zum Ausfällen von Aluminiumphosphat kam. Beim Erreichen des Neutralpunkts war der Gehalt an Phosphor stark gesunken, so dass eine MAP-Fällung nicht durchgeführt werden konnte. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 11 graphisch dargestellt.

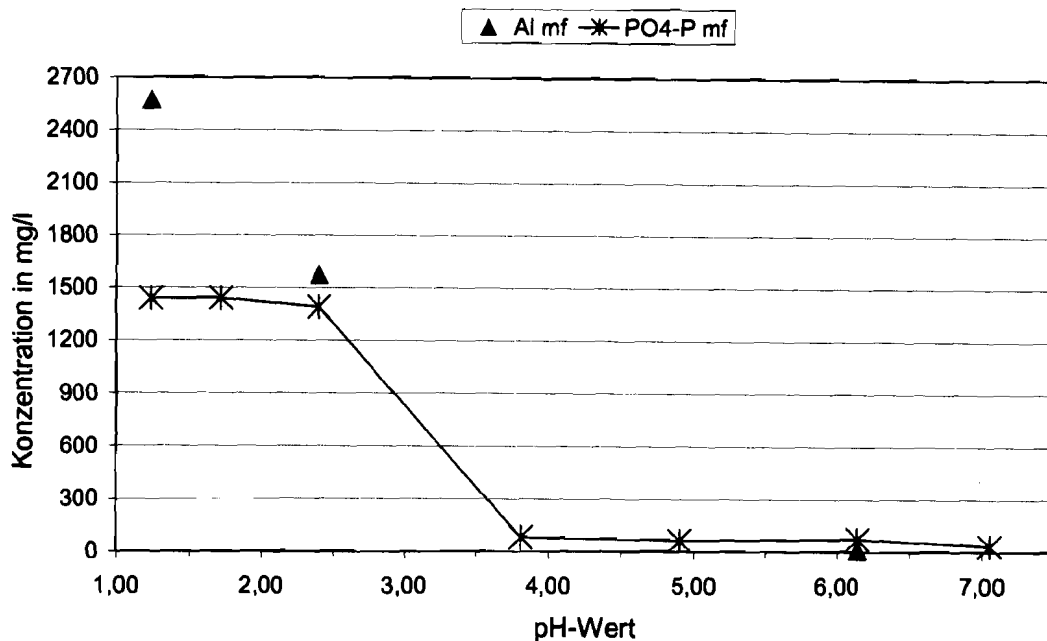


Abbildung 11: Konzentration der Phosphat- und Aluminiumionen bei der Neutralisation

Versuch B vom 13.02.2004

Das Ziel dieses Versuchs war es, eine Fällung von MAP aus dem Zentrat der Faulschlammdeintegration durchzuführen, um zu zeigen, dass die Klärschlammbehandlung nicht zur Hemmung der MAP-Fällung führt (bisher erfolgreiche MAP-Fällungen wurden nur in Reinwasserversuchen durchgeführt). Durch die pH-Verschiebung kam es, vergleichbar wie bei Versuch A, zum Ausfällen des Phosphats, wodurch eine Aufstockung der Lösung mit Phosphationen erfolgen musste. Die anschließende MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd führte wie in Abbildung 10 zu sehen zur Bildung von MAP-Kristallen, die z.T. eine dachförmige Struktur aufwiesen.

2.6 Klärschlamm Börtlingen (keine Fällmittelzugabe)

2.6.1 Versuchsreihe vom 02.03.2004 (saurer Aufschluss)

2.6.1.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

In der Versuchsreihe wurden der Aufschlussgrad und die Vorgänge bei der Neutralisation untersucht. Des Weiteren wurden Versuche zur Komplexbildung bei der Neutralisation und zum Einsatz verschiedener Magnesiumquellen durchgeführt. Die Teilversuche der Versuchsreihe zeigt Abbildung 12.

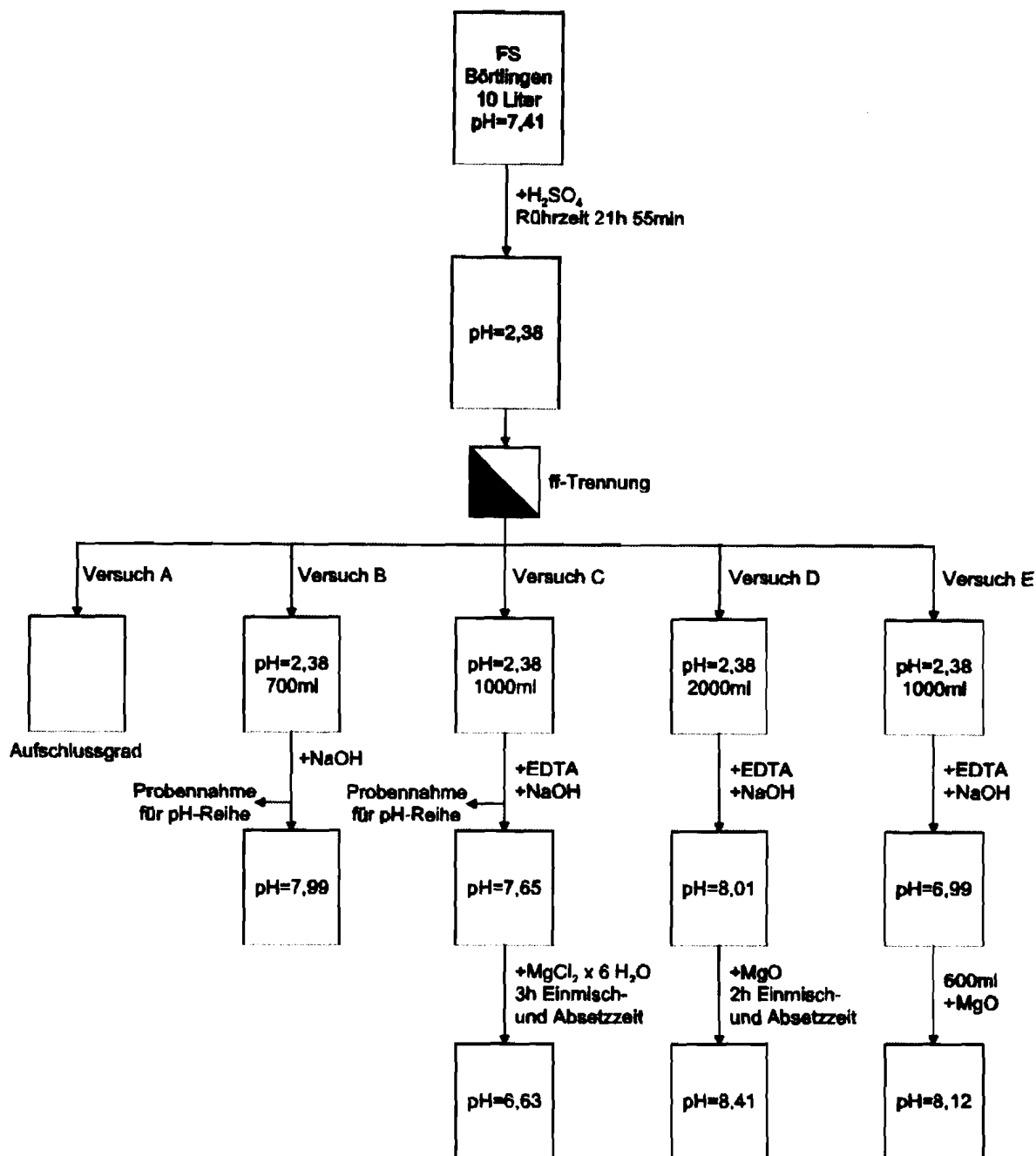


Abbildung 12: Aufbau der Versuchsreihe vom 02.03.2004

10 Liter Faulschlamm mit einem pH-Wert von 7,41 wurden durch die Zugabe von 135ml Schwefelsäure bei einem pH-Wert von 2,38 aufgeschlossen. Der Faulschlamm hatte einem Trockensubstanzgehalt von 20,7g/l und einem Glühverlust von 56%. Die Aufschlussdauer betrug 21 Stunden und 55 Minuten. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 33 wiedergegeben. Die Abtrennung der Feststoffe von der flüssigen Phase wurde mit der Zentrifuge durchgeführt.

Tabelle 33: Anfangsanalyse der Versuchsreihe vom 02.03.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,41	494	59,6	815	<5	0,47	87,8
nach Rücklösung	2,38	-	372	980	16,4	57,2	666

Im **Versuch A vom 03.03.2004** wurde der Aufschlussgrad der Biomasse über die CSB-Freisetzung bestimmt. Zur Ermittlung des maximalen CSB-Werts wurde ein Aufschluss einer 1:1-Mischung aus Faulschlamm und 1-molarer Natronlauge bei 90°C für 10 Minuten bestimmt. Im Vergleich dazu wurde ein Aufschluss mit Natronlauge über 24 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse der CSB-Analysen und die berechneten Aufschlussgrade sind in Tabelle 34 dargestellt. Zeile 3 zeigt dabei den errechneten Aufschlussgrad mit der bei 90°C behandelten 1:1-Mischung und Zeile 4 den errechneten Aufschlussgrad mit der über 24 Stunden behandelten 1:1-Mischung aus Faulschlamm und Natronlauge.

Tabelle 34: Aufschlussgrad vom 03.03.2004

Probe	pH 2,38	Original	90°C	24h
CSB [mg/l]	512	266	4474	3296
Aufschlussgrad 90°C	6%	0%	100%	-
Aufschlussgrad 24h	8%	0%	-	100%

Im **Versuch B vom 03.03.2004** wurden 700ml Lösung (pH=2,38) mit 4,1ml Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 7,99 versetzt. Bei der Neutralisation kam es zur Bildung von Flocken, die sich sehr gut absetzten. Um die Vorgänge bei der Neutralisation genauer zu dokumentieren, wurde nach der Dosierung von je 0,1ml Natronlauge der pH-Wert gemessen und aufgezeichnet. Dadurch ergab sich die in Abbildung 13 dargestellte Kurve, die den Zusammenhang von pH-Wert und zudosierter Laugenmenge wiedergibt. Da die Analyse des Phosphatphosphors nach der Neutralisation einen Wert von 11,4 mg/l ergab, wurde keine MAP-Fällung durchgeführt.

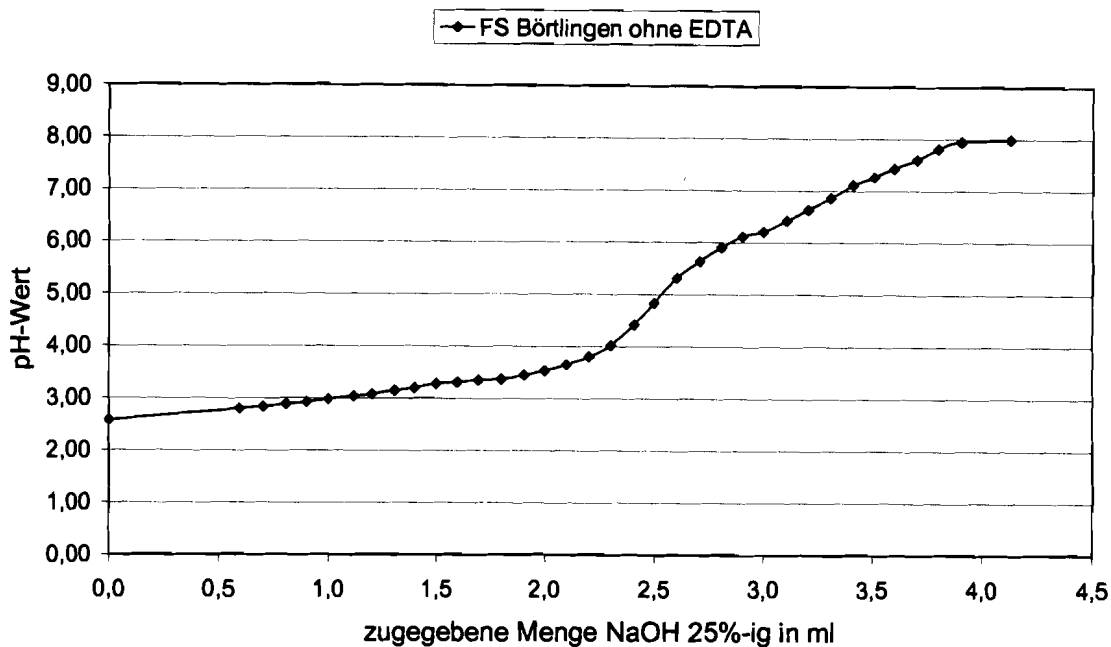


Abbildung 13: Titrationskurve bei der Neutralisation des Versuchs B vom 03.03.2004

Im **Versuch C vom 04.03.2004** wurde vor der Erhöhung des pH-Werts zur Komplexierung der „Störionen“ EDTA zugegeben. 1000ml Lösung (pH=2,4) wurden -abgestimmt auf das molare Verhältnis der Calciumanalyse (bei pH=2,4)- mit 6,2g EDTA vermischt. Danach erfolgte die Zugabe von 7,06ml Natronlauge. Bei einem pH-Wert von 6 bilden sich Flocken. Nach der Zugabe von jeweils 0,1ml Natronlauge wurde der pH-Wert gemessen. Es ergab sich die in Abbildung 14 dargestellte Kurve. Nach der Neutralisation erfolgte die Zugabe von 1,5g Magnesiumchlorid. Nach einer kurzen Einmischdauer und einer Absetzzeit von 3 Stunden war der pH-Wert auf 6,63 gesunken. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 35 dargestellt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, wie in Abbildung 15 zu sehen, keine MAP-Kristalle.

Tabelle 35: Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 04.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l
bei Neutralisation	7,65	254	930
nach Fällung	6,63	164	929

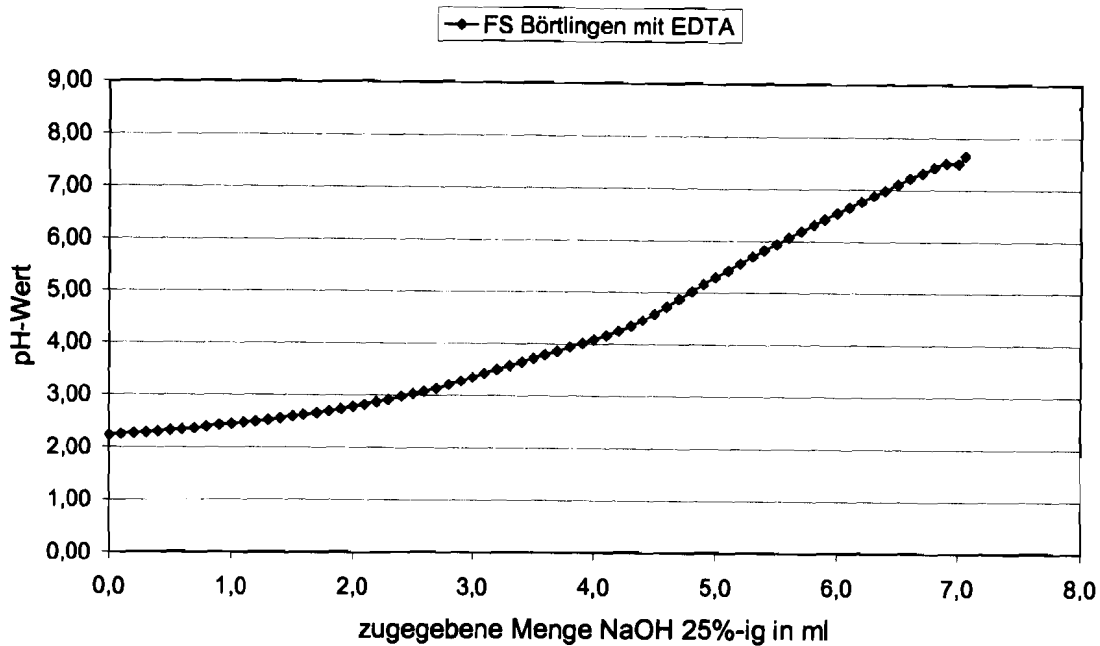


Abbildung 14: Titrationskurve bei der Neutralisation des Versuchs C vom 04.03.2004

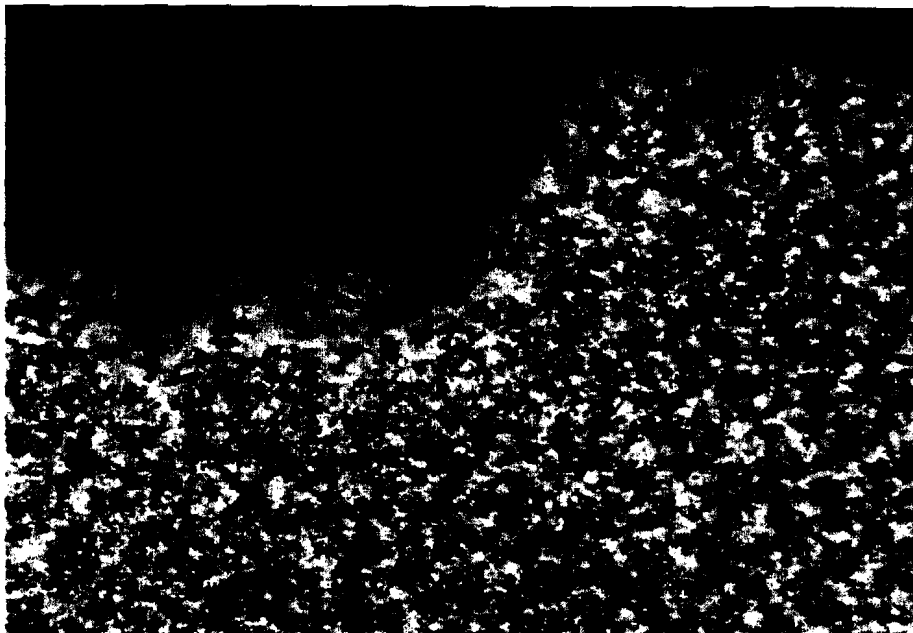


Abbildung 15: Fällprodukt des Versuchs C vom 04.03.2004; 400-fache Vergrößerung

Beim **Versuch D vom 04.03.2004** wurde der sauren Lösung EDTA und Natronlauge zugegeben. Zunächst wurden 2000ml saure Lösung (pH=2,4) mit 12,4g EDTA, das auf den Calciumwert der sauren Lösung abgestimmt war, versetzt. Nach dem Einmischen wurden 15,5ml Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,01 zudosiert. Die ausgefällten Flocken wurden über einen Faltenfilter abgetrennt. Danach wurde der Lösung 0,25g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach dem Einmischen und einer Absetzzeit von 2 Stunden

hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,41. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 36 aufgeführt und Abbildung 16 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 36: Ergebnisse der Analysen des Versuchs D vom 04.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
bei Neutralisation	8,01	151	878	2,79	24,4
nach Fällung	8,41	53,6	808	-	-



Abbildung 16: Fällprodukt des Versuchs D vom 04.03.2004; 400-fache Vergrößerung

Bei **Versuch E vom 05.03.2004** wurde die Neutralisation nach der Zugabe von EDTA bis zu einem pH-Wert von 7 durchgeführt. Der sauren Lösung (1000ml) wurden zunächst 6,2g EDTA, das auf den Calciumgehalt abgestimmt war, zugegeben. Durch das Zudosieren von 6,3ml Natronlauge wurde der pH-Wert auf 6,99 erhöht. Die bei der Neutralisation gebildeten Flocken wurden mit einem Faltenfilter abgetrennt. Danach wurde zu 600ml neutralisierter Lösung 0,46g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach der Fällung hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,12 und eine rötliche Färbung. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 37 aufgeführt und Abbildung 17 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 37: Ergebnisse der Analysen des Versuchs E vom 05.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,99	328	824	29,7	33,9
nach Fällung	8,12	10,5	660	-	-



Abbildung 17: Fällprodukt des Versuchs E vom 05.03.2004; 400-fache Vergrößerung

2.6.1.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Nach der sauren Behandlung des Faulschlammes lagen 75% der Gesamtphosphormenge des Schlammes als gelöstes Phosphat vor. Der Gehalt an Calciumionen stieg stark an, was durch einen hohen Calciumgehalt u.a. durch Fremdwasser erklärt werden kann.

Versuch A vom 03.03.2004

Der Versuch zeigte, dass durch eine saure Behandlung des Faulschlammes nur ein sehr geringer Anteil der Zellsubstanz aufgeschlossen wird (<10%). Der Vollaufschluss einer bei 90°C für 10 Minuten behandelten Probe und der Vollaufschluss einer über 24 Stunden bei Raumtemperatur behandelten Probe führten zu einem unterschiedlichen CSB-Wert. Dies verdeutlicht, dass die ermittelten Prozentwerte des Aufschlussgrads nur eine Tendenz der Menge an aufgeschlossener Biomasse wiedergeben und nicht eine absolute Menge. Es wurde deutlich, dass die rückgelöste Menge an Phosphor nur zu einem geringen Anteil aus der Biomasse stammt.

Versuch B vom 03.03.2004

Die ermittelte Titrationskurve des Versuchs zeigt im pH-Bereich zwischen 4 und 5,5 einen steileren Anstieg. In diesem pH-Bereich kommt es zum Ausfällen von Flocken. Dies bedeutet, dass der steile Anstieg der Kurve eine Fällungsreaktion (Phosphationen) anzeigt.

Versuch C vom 04.03.2004

Die Ermittlung einer Titrationskurve erfolgte nach der Zugabe des Komplexbildners EDTA. Der in Versuch B beobachtete steile Anstieg der Kurve wurde nicht beobachtet. Dies bedeutet, dass durch das EDTA die Bildung von Aluminium-, Eisen- und Calciumphosphat verhindert wird. Bei der durchgeführten Fällung mit Magnesiumchlorid kam es zur Bildung von Flocken. Dies kann am niedrigen pH-Wert bei der Fällung liegen und auf Konkurrenzreaktionen bei der Komplexbildung zurückgeführt werden, da die zugesetzten Magnesiumionen ebenfalls von EDTA komplexiert werden könnten.

Versuch D vom 04.03.2004

Beim Versuch wurden die Komplexbildung mit EDTA und die MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd durchgeführt. Zunächst fielen bei der Neutralisation Aluminium- und Eisenphosphate aus (zu geringe Menge an EDTA). Bei der MAP-Fällung kam es zur weiteren Abnahme der Phosphationen. Das Verhältnis aus bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 1,39 (optimaler Wert 2,21). Zu beachten ist, dass das Verhältnis allein nichts über die Qualität oder den Erfolg einer MAP-Fällung aussagt. In Verbindung mit dem mikroskopischen Bild kann die Kristallstruktur bewertet werden. Die Abbildung 16 zeigt neben vielen Flocken einige MAP-Kristalle.

Versuch E vom 05.03.2004

Die Erhöhung des pH-Werts bei der Neutralisation nach der Zugabe von EDTA wurde bis zum Neutralpunkt durchgeführt. Es konnte ein höherer Gehalt an Phosphatphosphor in Lösung gehalten werden, der annähernd dem Ausgangswert entsprach. Das Verhältnis von ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) bei der MAP-Fällung beträgt 1,94 und spiegelt sich in der großen Zahl der Kristalle bei der mikroskopischen Betrachtung wieder. Allerdings traten bei der MAP-Fällung v.a. Flocken auf.

2.6.2 Versuchsreihe vom 08.03.2004 (alkalischer Aufschluss)

2.6.2.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Für die Versuchsreihe vom 08.03.2004 wurde Faulschlamm alkalisch aufgeschlossen. Es wurden Versuche mit und ohne Zugabe von Komplexbildner bei der Neutralisation durchgeführt. Für die MAP-Fällung wurde Magnesiumoxyd verwendet. Die einzelnen Teilversuche der Versuchsreihe zeigt Abbildung 18.

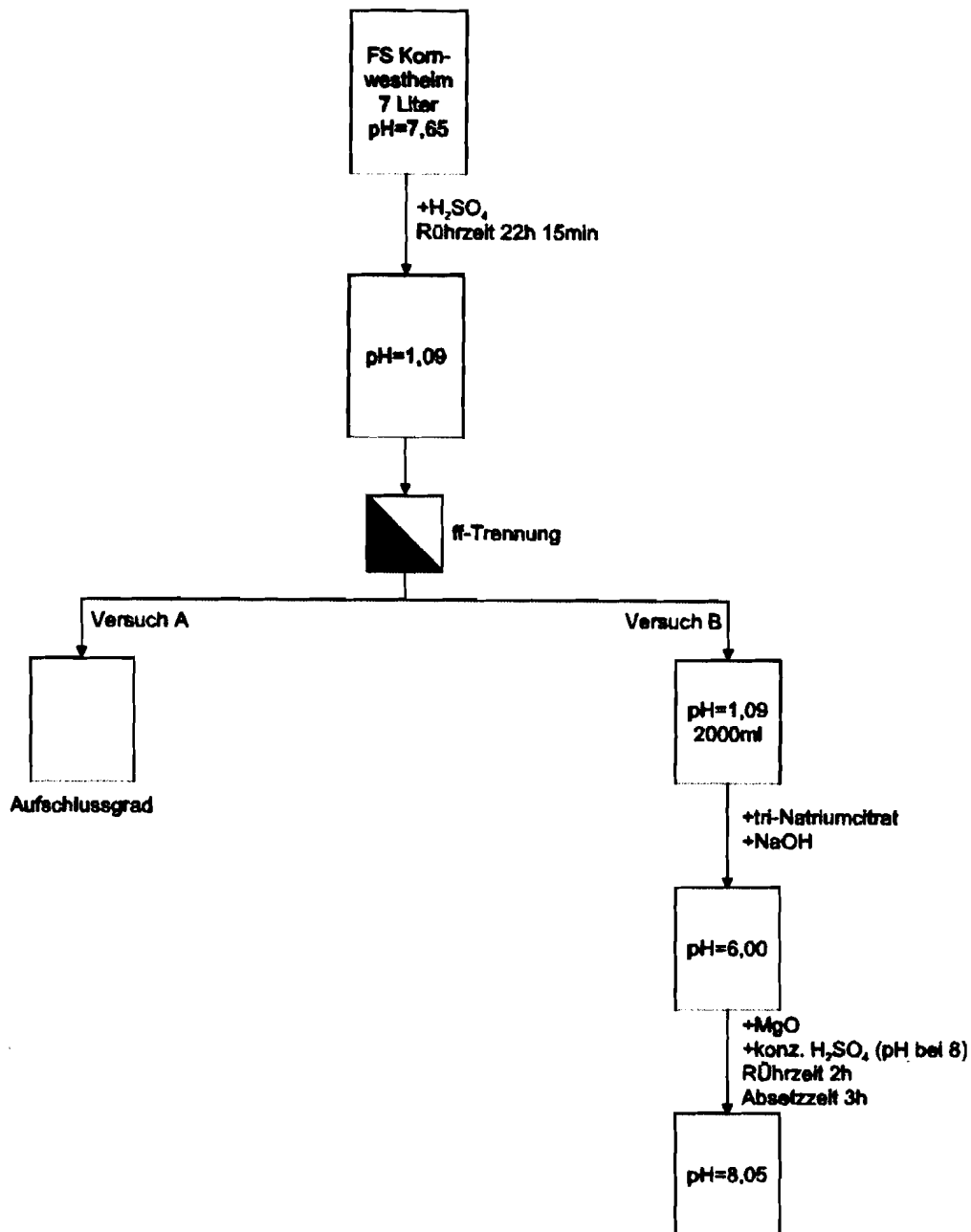


Abbildung 22: Aufbau der Versuchsreihe vom 15.03.2004

7 Liter Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 25,7g/l und einem Glühverlust von 53% wurden mit 255ml Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1,01 vermischt. Nach der Rührzeit von 22 Stunden und 15 Minuten war der pH-Wert auf 1,09 gestiegen. Die Abtrennung des Faulschlammes erfolgte mittels Zentrifuge. Die Analyseergebnisse der entnommenen Proben sind in Tabelle 44 dargestellt.

Tabelle 44: Ausgangswerte der Analyse der Versuchsreihe vom 15.03.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,65	874	<20	773	0,04	<2	128
nach Rücklösung	1,09	-	846	905	472	1043	650

Im **Versuch A vom 15.03.2004** wurde der Aufschlussgrad des Faulschlammes bestimmt. Zum Vergleich mit der Methode der Bestimmung des maximalen Zellaufschlusses unter alkalischen Bedingungen wurde ein saurer Zellaufschluss einer 1:1-Mischung aus Faulschlamm und 1-molarer Salzsäure, die bei 90°C für 10 Minuten behandelt wurde, bestimmt. Die ermittelten CSB-Werte und die errechneten Aufschlussgrade sind in Tabelle 45 dargestellt. Zeile 4 zeigt den errechneten Aufschlussgrad unter Verwendung des CSB-Werts der sauren, bei 90°C für 10 Minuten behandelten Probe für die maximale CSB-Freisetzung (maximaler Aufschluss von Zellen).

Tabelle 45: Aufschlussgradbestimmung des Versuchs A vom 15.03.2004

Probe	pH 1,09	Original	alkal. 90°C	sauer 90°C
CSB [mg/l]	1021	246	4517	5272
Aufschlussgrad alkalisch 90°C	18%	0%	100%	-
Aufschlussgrad sauer 90°C	15%	0%	-	100%

Der **Versuch B vom 17.03.2004** sollte zeigen, ob die Komplexierung mit tri-Natriumcitrat ein Ausfällen von Phosphationen bei der Neutralisation verhindern kann. 2000ml Lösung (pH=1,09) wurden mit 10,3g tri-Natriumcitrat versetzt. Zur Neutralisierung wurden 44ml Natronlauge zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 6,00 stieg. Bei einem pH-Wert von 4 färbte sich die Lösung schwarz, blieb aber klar (keine Trübung). Bei einem pH-Wert von ca. 5,5 bildeten sich einige Flocken, die mit einem Faltenfilter abgetrennt wurden. Zur MAP-Fällung wurden 1,15g Magnesiumoxyd in die neutralisierte Lösung eingerührt. Während der Zugabe des Magnesiumoxyds wurden einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, um den pH-Wert bei der MAP-Fällung um 8 zu halten. Nach einer Rührzeit von 2 Stunden und einer Absetzdauer von 3 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,05. Es hatten sich keine Kristalle gebildet. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 46 dargestellt. Abbildung 23 zeigt ein mikroskopisches Bild des Fällprodukts.

Tabelle 46: Analyseergebnisse des Versuchs B vom 17.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
bei Neutralisation	6,00	736	995	424	996	591
nach Fällung	8,05	756	975	499	964	546

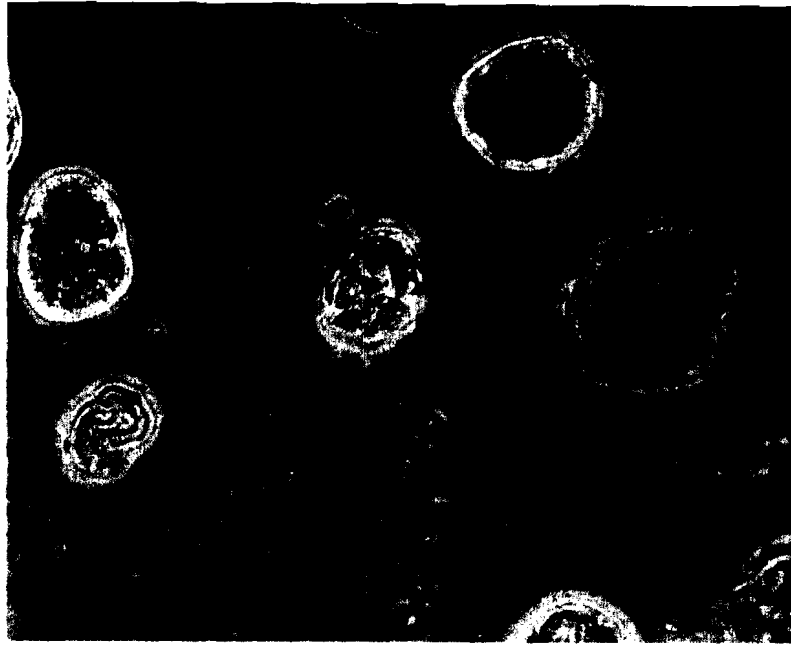


Abbildung 23: Fällprodukt des Versuchs B vom 17.03.2004; 400-fache Vergrößerung

2.7.1.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Durch den stark sauren pH-Wert bei der Rücklösung gelang es, die im Faulschlamm enthaltene Phosphormenge fast vollständig als Phosphat in Lösung zu bringen (97%). Durch die saure Behandlung stieg der Gehalt an Ammonium- und Calciumionen an. Die Menge an gelösten Aluminium- und Eisenionen (aufgrund des auf der Kläranlage eingesetzte Fällmittels) stieg stark an.

Versuch A vom 15.03.2004

Der Versuch verdeutlichte, dass die Menge an aufgeschlossener Biomasse bei der sauren Behandlung des Faulschlamm gering ist (<20%). Obwohl nur sehr wenige Schlammzellen aufgeschlossen wurden, gelang die fast vollständige Rücklösung des Phosphors als Phosphat. Dies spricht dafür, dass nur eine geringe Menge des Phosphats in der Biomasse gebunden ist. Es ist davon auszugehen, dass im ausgefaulten Schlamm ein sehr großer Anteil des Phosphats chemisch-physikalisch gebunden vorliegt. Der saure Vollaufschluss bei 90°C führte zu einem etwas größeren CSB-Wert als der alkalische Vollaufschluss bei 90°C. Dies bedeutet, dass das Ergebnis der Bestimmung des Aufschlussgrades von der verwendeten Methode (saurer oder alkalischer Aufschluss als Referenzwert) beeinflusst wird. Die sich ergebenden Unterschiede sind jedoch nicht stark ausgeprägt.

Versuch B vom 17.03.2004

Durch die Komplexierung mit tri-Natriumcitrat bei der Neutralisation kommt es beim Verschieben des pH-Werts auf 6,00 nur zu einer geringen Abnahme der Phosphatkonzentration. Die geringe Bildung von Flocken deutet auf eine gute Komplexierung der Aluminium-, Eisen- und Calciumionen hin (nur geringe Abnahme der Konzentrationen). Die durchgeführte MAP-Fällung führte nicht zur Bildung von Kristallen. Im mikroskopischen Bild sind einige Flocken und größere, runde "Zusammenballungen" zu erkennen.

2.7.2 Versuchsreihe vom 22.03.2004 (saurer Aufschluss)

2.7.2.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Bei der Versuchsreihe vom 22.03.2004 wurden Versuche zum Aufschlussgrad durchgeführt. Des Weiteren wurden Versuche zur Komplexierung bei der Neutralisation und zur Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid durchgeführt. Nach der Neutralisation erfolgte bei diversen Versuchen eine MAP-Fällung. Abbildung 24 zeigt eine Übersicht über die Teilversuche der Versuchsreihe.

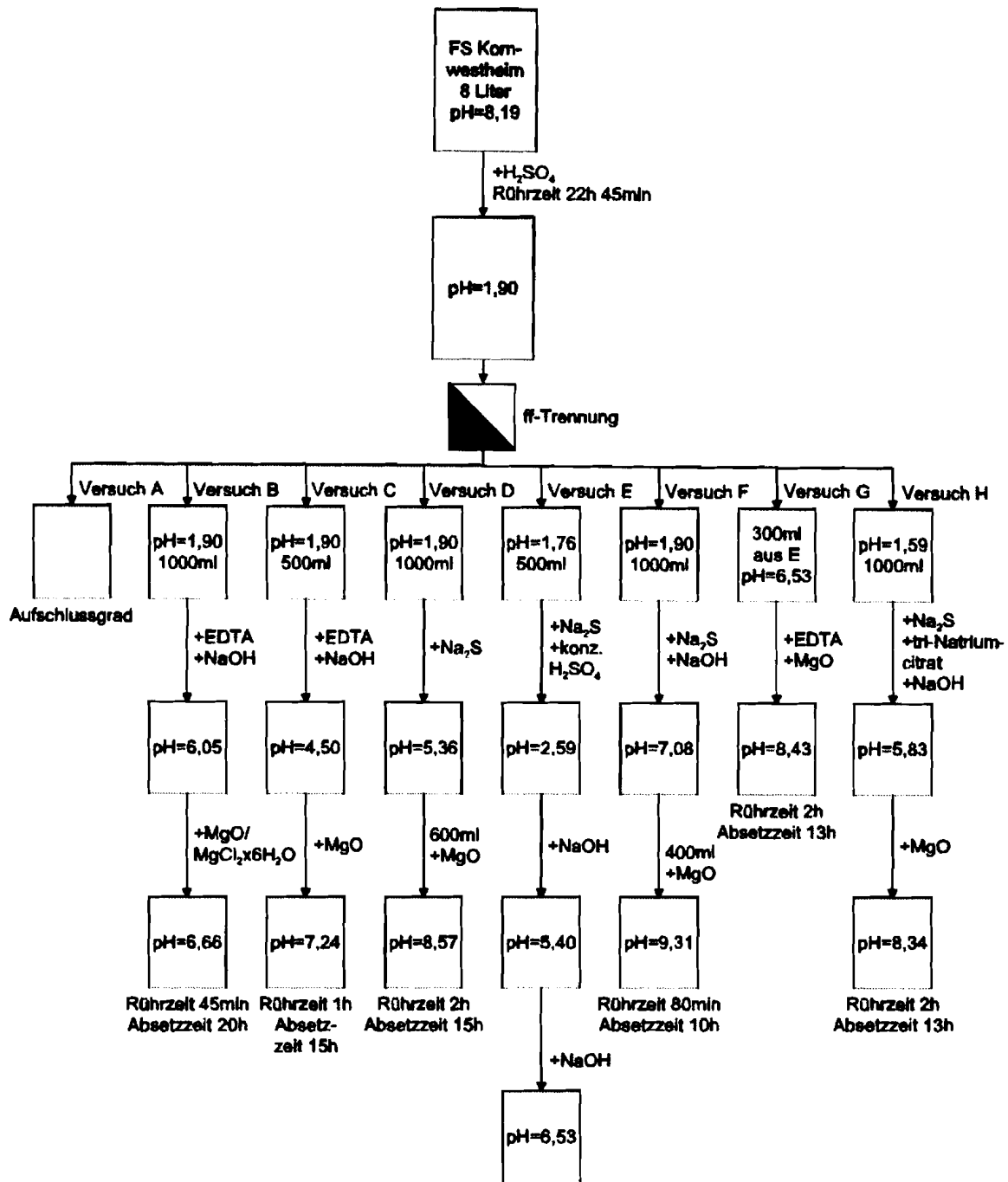


Abbildung 24: Teilversuche der Versuchsreihe vom 22.03.2004

8 Liter Faulschlamm wurden mit 185ml Schwefelsäure bis zu einem pH-Wert von 1,81 versetzt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 23,5g/l und einen Glühverlust von 53%. Nach der Rührzeit von 22 Stunden und 45 Minuten betrug der pH-Wert 1,90. Die ermittelten Analysenergebnisse sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

Tabelle 47: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 22.03.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	8,19	874	9,85	846	1,30	1,79	106
nach Rücklösung	1,90	-	876	1070	420	1012	861

In **Versuch A vom 23.03.2004** wurde der Aufschlussgrad bei verschiedenen pH-Werten ermittelt. Dazu wurde der CSB-Gehalt von Proben mit einem pH-Wert von 1,00, von 1,90 und von 13,2 bestimmt. Die Ergebnisse und der Aufschlussgrade zeigt Tabelle 48. Der Referenzwert für die Bestimmung des Aufschlussgrades (alk. Aufschluss bei 90°C) ist ebenfalls dargestellt.

Tabelle 48: Aufschlussgrade des Versuchs A vom 23.03.2004

Probe	pH 1,0	pH 1,90	pH 13,2	Original	alk. 90°C
CSB [mg/l]	1288	914	5780	210	5512
Aufschlussgrad	20%	13%	105%	0%	100%

Im **Versuch B vom 24.03.2004** wurden 1000ml Lösung (pH=1,90) mit 20,5g EDTA (abgestimmt auf die Konzentration der Eisen-, Aluminium- und Calciumionen) vermischt. Nach der Zugabe des EDTA wurde die Lösung milchig weiß. Diese Verfärbung löste sich bei der Neutralisation der Lösung bei einem pH-Wert von 3,4 auf. Insgesamt wurden der Lösung 14,9ml Natronlauge zugegeben, wodurch der pH-Wert auf 6,05 stieg. Die gebildeten Flocken wurden mit einem Faltenfilter abgetrennt. Anschließend wurde die Lösung mit 2,5g eines 1:1 Gemischs (Gewichtsverhältnis) aus Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid versetzt. Nach einer Rührzeit von 45 Minuten und einer Absetzdauer von 20 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 6,66 und eine gelb-braune Färbung. Tabelle 49 zeigt die Analysenergebnisse. Im mikroskopischen Bild waren keine Kristalle zu erkennen.

Tabelle 49: Analysenergebnisse des Versuchs B vom 24.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,05	603	1047	<30	290	451
nach Fällung	6,66	45,3	874	-	-	-

Im **Versuch C vom 24.03.2004** sollte untersucht werden, ob eine Zugabe von Magnesiumoxyd bei einem niedrigen pH-Wert (um 4,5) zur Bildung von MAP-Kristallen führt. 500ml Lösung (pH=1,90) wurden mit 20,5g EDTA zur Komplexbildung der Metallionen vermischt. Die Anhebung des pH-Werts auf 4,5 erfolgte durch die Zugabe von 7,4ml Natronlauge.

Die milchig weiße Verfärbung der Lösung nach der Zugabe des EDTA löste sich bei einem pH-Wert von 3 wieder auf, wobei die Lösung eine rötliche Färbung beibehielt. Da keine Ausfällung von Flocken auftrat, wurde die Lösung ohne Zwischenanalyse mit 1,1g Magnesiumoxyd vermischt. Das Gemisch wurde für 1 Stunde gerührt, wobei der pH-Wert auf 7,24 stieg. Während der Fällung bildeten sich Flocken und weiße Kristalle. Nach einer Absetzzeit von 15 Stunden wurde die Lösung analysiert und unter dem Mikroskop untersucht. Abbildung 25 zeigt ein Bild des Fällprodukts und Tabelle 50 stellt die Analysenwerte der Proben dar.

Tabelle 50: Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 24.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l
bei Neutralisation	4,50	-	-
nach Fällung	7,24	207	761



Abbildung 25: Fällprodukt des Versuchs C vom 24.03.2004; 400-fache Vergrößerung

In **Versuch D vom 24.03.2004** wurden die Eisenionen mit Natriumsulfid gefällt. 1000ml Lösung (pH=1,90) wurden mit 11,4g Natriumsulfid, das in 30ml deionisiertem Wasser gelöst wurde, vermischt. Sofort bildeten sich schwarze Flocken, die schlecht sedimentierten. Der pH-Wert stieg durch die Natriumsulfidzugabe auf 5,36 an. Die ausgefällten Produkte wurden mit einem Faltenfilter abgetrennt. Danach wurden 600ml der verbleibenden Lösung (pH=5,36) mit 0,2g Magnesiumoxyd versetzt, das Gemisch für 2 Stunden gerührt und nach einer Absetzzeit von 15 Stunden untersucht. Abbildung 26 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts. Die Analysenwerte sind in Tabelle 51 zusammengefasst.

Tabelle 51: Analyseergebnisse des Versuchs D vom 24.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	5,36	202	916	0,35	4,17	682
nach Fällung	8,57	3,40	878	-	-	-



Abbildung 26: Fällprodukt des Versuchs D vom 24.03.2004; 100-fache Vergrößerung

In **Versuch E vom 25.03.2004** wurden die Vorgänge bei der sulfidischen Eisenfällung untersucht. 500ml Lösung (pH=1,76) wurden mit 4,3g Natriumsulfid, das in 20ml deionisiertem Wasser gelöst wurde, versetzt. Um einen Anstieg des pH-Werts durch die Zugabe des Natriumsulfids zu verhindern, wurden einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure der Lösung zugegeben. Danach erfolgte die Anhebung des pH-Werts auf 2,59. Nach der Probenahme wurde der pH-Wert weiter auf 5,4 angehoben. Nach der erneuten Probenahme wurde der pH-Wert auf 6,53 erhöht und die Lösung untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 52 dargestellt.

Tabelle 52: Ergebnisse der Analysen des Versuchs E vom 25.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,76	680	1003	172	1012	727
nach Sulfidzugabe	2,59	593	959	336	945	773
nach Sulfidzugabe	5,40	167	897	<10	29,7	638
nach Sulfidzugabe	6,53	164	792	0,31	1,80	599

Für den **Versuch F vom 26.03.2004** wurden 1000ml Lösung (pH=1,90) mit 7,2g Natriumsulfid (in 20ml deionisiertem Wasser gelöst) vermischt. Da die MAP-Fällung bei hohen pH-Werten erfolgreicher verlaufen soll, wurde der pH-Wert durch Einmischen von 5,3ml

Natronlauge auf 7,08 angehoben. Nach dem Filtrieren der Lösung zur Abtrennung der gebildeten Fällprodukte (vor allem Eisensulfid) wurde eine MAP-Fällung in 400ml Lösung (pH=7,08) durch Zugabe von 0,13g Magnesiumoxyd durchgeführt. Zur Komplexierung der Calciumionen während der MAP-Fällung wurden 1,75g tri-Natriumcitrat zugegeben. Nach einer Rührzeit von 80 Minuten und einer Absetzzeit von 10 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 9,31. Abbildung 27 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 53.

Tabelle 53: Analysenergebnisse des Versuchs F vom 26.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	7,08	162	829	<0,3	1,70	596
nach Fällung	9,31	18,7	786	n.n.	0,45	505

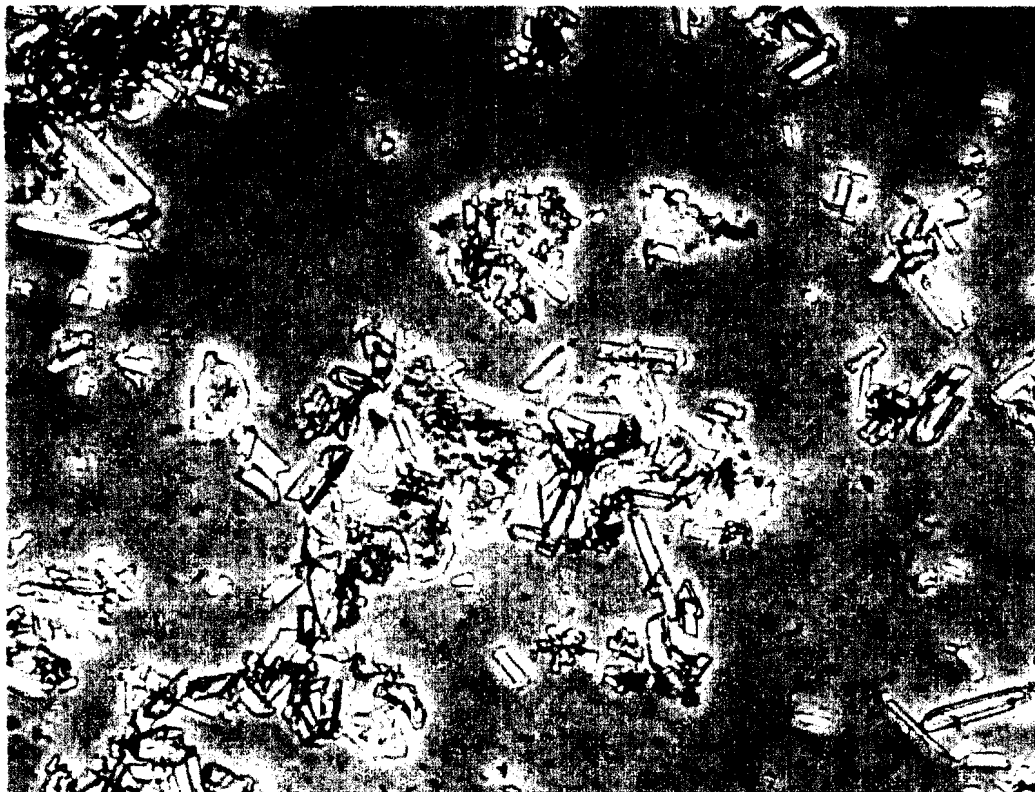


Abbildung 27: Fällprodukt des Versuchs F vom 26.03.2004; 100-fache Vergrößerung

Im **Versuch G vom 31.03.2004** wurden 300ml der neutralisierten Lösung aus Versuch E (pH=6,53) verwendet. Es wurden 1,95g EDTA zur Komplexierung der Calciumionen zugegeben. Danach wurde mit 0,1g Magnesiumoxyd eine MAP-Fällung durchgeführt. Nach einer Rührzeit von 2 Stunden und einer Absetzzeit von 13 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,43. Tabelle 54 zeigt die Ergebnisse der Analysen. Bei der Fällung war ein weiß-kristalliner Feststoff ausgefallen, dessen Struktur Abbildung 28 zeigt.

Tabelle 54: Ergebnisse der Analysen des Versuchs G vom 31.03.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,53	164	792	0,31	1,80	599
nach Fällung	8,43	7,0	686	<0,4	0,39	523

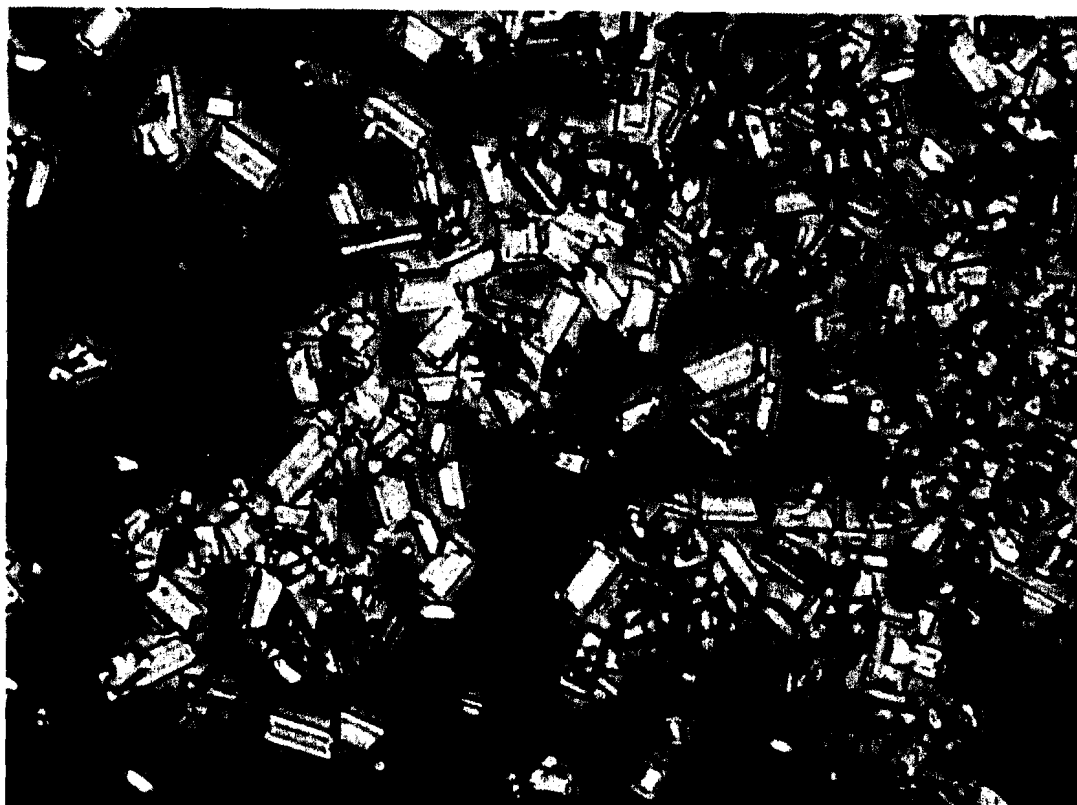


Abbildung 28: Fällprodukt des Versuchs G vom 31.03.2004; 400-fache Vergrößerung

In **Versuch H vom 07.04.2004** erfolgte zunächst die Zugabe des Natriumsulfids. Vor der Erhöhung des pH-Werts wurde tri-Natriumcitrat zur Komplexbildung der Metallionen zugegeben. Zunächst wurden 13,5g Natriumsulfid, das in 30ml deionisiertem Wasser gelöst wurde, in 1000ml Lösung (pH=1,59) gegeben. Danach erfolgte die Zugabe von 5,8g tri-Natriumcitrat und eine Erhöhung des pH-Werts durch das Einmischen von 8ml Natronlauge. Der gebildete schwarze Niederschlag wurde mit einem Faltenfilter abgetrennt. Danach wurde zur MAP-Fällung 0,9g Magnesiumoxyd zugegeben. Die Rührzeit betrug 2 Stunden und die Absetzzeit 13 Stunden. Während der MAP-Fällung bildeten sich erneut schwarze Flocken. Des Weiteren hatten sich Kristalle und Flocken gebildet. Tabelle 55 gibt die Analysenergebnisse wieder.

Tabelle 55: Analysenergebnisse des Versuchs H vom 07.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Rücklösung	1,59	785	1005	543	2100	660
bei Neutralisation	5,83	663	967	233	12,9	618
nach Fällung	8,34	361	757	311	19,9	615

2.7.2.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Bei der sauren Rücklösung (pH=1,90) ging der im Faulschlamm gebundene Phosphor vollständig in Form von Phosphationen in Lösung. Da der Aufschlussgrad (Freisetzung von biologisch gebundenem Phosphor) nach der sauren Rücklösung niedrig war, kann es somit theoretisch nicht zu einer quantitativen Rücklösung des Phosphors gekommen sein. Diese Diskrepanz liegt jedoch im Bereich der Analysengenauigkeit insbesondere bei der Phosphatbestimmung aus Schlämmen (Homogenisierung schwierig, etc.). Als „Nebenreaktion“ gehen Ammonium- und Metallionen in Lösung.

Versuch A vom 23.03.2004

Bei der sauren Behandlung zeigte sich erneut, dass nur ein mäßiger Zellaufschluss stattfindet (<20%). Der Aufschlussgrad bei einem pH-Wert von 1,0 war dabei größer als bei einem pH-Wert von 1,90. Bei der Bestimmung des Aufschlussgrades führte die alkalische Behandlung zu einem vollständigen Aufschluss der Zellsubstanz. Bei den Versuchen wurde wiederholt deutlich, dass bei der Bestimmung des Aufschlussgrades der Biomasse je nach verwendeter Methode (alkalischer oder saurer Aufschluss als Referenz) Differenzen im Bereich von einigen Prozentpunkten möglich sind. (Aufschlussgrad bei pH=13,2 ergibt 105%).

Versuch B vom 24.03.2004

Der Versuch zeigte, dass der Komplexbildner EDTA bei der Neutralisation nicht zu einer vollständigen Komplexbildung von Aluminium-, Eisen-, und Calciumionen führt (Bildung von Flocken während der Neutralisation; Analysenwerte). Die Zugabe des Gemisches aus Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd führte nicht zur Bildung von MAP-Kristallen, was durch das Komplexbildern der Magnesiumionen durch EDTA verursacht sein könnte. Des Weiteren kann die Umlagerung von Komplexen aus EDTA und Metallionen hin zu Komplexen aus EDTA und Magnesiumionen erfolgt sein. Weiter kann der geringe pH-Wert, der auf Grund der Zugabe des Magnesiumgemischs nur leicht anstieg, die Bildung von MAP verhindert haben.

Versuch C vom 24.03.2004

Der pH-Wert wurde bei der Neutralisation nur leicht angehoben. Dies verhinderte in Verbindung mit EDTA eine Ausfällung von Phosphationen, da dies erst oberhalb eines pH-

Werts von 5 einsetzt. Bei der MAP-Fällung bildeten sich sechseckige Kristalle. Daneben trat eine starke Bildung von Flocken auf. Bei der MAP-Fällung kam es zu keiner vollständigen Ausfällung der Phosphationen. Die Abnahme des Ammoniumstickstoffs kann teilweise durch die Bildung von MAP-Kristallen erklärt werden, wobei sich bei einem Verhältnis des bei der MAP-Fällung ausgefällten Phosphors (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und des ausgefällten Stickstoffs (als $\text{NH}_4\text{-N}$) von 2,17 mehr MAP-Kristalle gebildet haben müssten.

Versuch D vom 24.03.2004

Der Versuch zeigte, dass die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid nach der Erhöhung des pH-Werts erfolgreich war. Durch die Verschiebung des pH-Werts kam es zur Fällung von Phosphationen, wobei eine Restkonzentration in der neutralisierten Lösung verblieb. Bei der MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd bildeten sich Flocken und Kristalle. Die Kristalle hatten eine nadelförmige Struktur. Das Verhältnis des bei der MAP-Fällung ausgefällten Phosphors (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und des ausgefällten Stickstoffs (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 5,23 und zeigt deutlich, dass keine reine MAP-Fällung stattfand, sondern die Phosphationen mit anderen Ionen ausgefallen sind.

Versuch E vom 25.03.2004

Der Versuch zeigte, dass die Fällung von Eisensulfid bei einem pH-Wert von etwa 5,5 stattfindet. In der Literatur wird angegeben, dass eine sulfidische Fällung von Eisenionen im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich einsetzt (Hartinger, 1991), was die Versuche nicht bestätigten. Es wird davon ausgegangen, dass ein pH-Wert von 6 ausreichend ist, um eine vollständige Ausfällung der Eisenionen mit Natriumsulfid zu erzielen.

Der Versuch verdeutlichte, dass oberhalb eines pH-Werts von 2,6 die Ausfällung der Aluminiumionen einsetzt und bis zu einem pH-Wert von 5,4 vollständig abgeschlossen ist. Da keine Verbindung von Sulfid- und Aluminiumionen existiert, wird davon ausgegangen, dass die Erhöhung des pH-Werts zur Ausfällung von Aluminiumphosphat-Verbindungen führte. Dies erklärt die Abnahme der Phosphationen zwischen den pH-Werten von 2,6 und 5,4. Die Calciumionen trugen nur zu einem geringen Teil zur Ausfällung von Phosphationen bei.

Versuch F vom 26.03.2004

Die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid wurde bei einem höheren pH-Wert (7,08) als in Versuch E durchgeführt, wobei es zu keinem unterschiedlichen Ergebnis kam. Dies bedeutet, dass die weitere Anhebung des pH-Werts bei der Neutralisation bis 7 keinen Effekt auf die gelösten Ionen besitzt. Wichtig ist aber die Erhöhung auf einen pH-Wert von 6 damit es zur Ausfällung von Eisensulfid kommt.

Bei der MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd stieg der pH-Wert auf 9,31 an. Das mikroskopische Bild zeigt kleine rechteckige und einige längliche Kristalle, wie auch unter 2.2 beschrieben. Das Verhältnis des bei der MAP-Fällung ausgefällten Phosphors (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und des ausgefällten Stickstoffs (als $\text{NH}_4\text{-N}$) betrug 3,33 und spricht somit für eine Nebenreaktion, bei der Phosphationen gefällt wurden (Flockenbildung). Da sich neben den MAP-Kristallen Flocken gebildet hatten und die Konzentration an Aluminium- und Eisen-

ionen vernachlässigbar gering war, wird davon ausgegangen, dass die Calciumionen für die Flockenbildung verantwortlich waren. Dies bedeutete gleichzeitig, dass die Komplexierung der Calciumionen mit tri-Natriumcitrat nicht vollständig erfolgte.

Versuch G vom 31.03.2004

Der Versuch wurde mit neutralisierter Lösung (aus Versuch E; pH=6,53), die nach der sulfidischen Eisenfällung anfiel, durchgeführt. Die Komplexierung der Calciumionen erfolgte mit EDTA.

Bei der MAP-Fällung bildeten sich dachförmige Kristalle. Daneben bildeten sich einige Flocken, die vermutlich durch Calciumphosphat hervorgerufen wurden. Da bei der MAP-Fällung das Verhältnis von ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) 1,48 beträgt, muss ein Teil der Abnahme der Ammoniumionen-Konzentration auf einem anderen Weg erfolgt sein. Dies ist vermutlich auf das Gleichgewicht von Ammoniumionen und Ammoniak zurückzuführen (Strippung von Ammoniak).

Versuch H vom 07.04.2004

Durch die Zugabe des Komplexbildners in die saure Lösung gelang es, das Ausfällen von Phosphationen während der Neutralisation zu einem großen Teil zu verhindern. Durch die Zugabe von Natriumsulfid gelang die vollständige Ausfällung der Eisenionen, deren Konzentration in der sauren Lösung im Vergleich zur Ausgangsanalyse extrem zugenommen hatte. Mit tri-Natriumcitrat wurden die Aluminium- und Calciumionen komplexiert (geringe Abnahme bei der Neutralisation).

Bei der Zugabe von Magnesiumoxyd bildeten sich Flocken und Kristalle aus. Der pH-Wert stieg auf 8,3 an, wobei der Gehalt an Phosphationen nach der MAP-Fällung weiterhin hoch war. Dies könnte durch die Komplexierung der zugegebenen Magnesiumionen durch das tri-Natriumcitrat verursacht sein (keine Bildung von MAP). Das Verhältnis des bei der MAP-Fällung ausgefällten Phosphors (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und des ausgefällten Stickstoffs (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 1,48 und zeigt erneut, dass die Abnahme der Ammoniumionen auf einem anderen Weg erfolgt sein muss. Die gebildeten Kristalle waren sehr klein, wodurch eine Identifizierung der Struktur nicht möglich war. Die Zunahme der Aluminiumionen während des MAP-Fällvorgangs ist höchstwahrscheinlich auf nicht reproduzierbare Fehler bei der Analytik zurückzuführen.

2.8 Klärschlamm Vaihingen an der Enz (Eisenfällung)

2.8.1 Versuchsreihe vom 05.04.2004 (saurer Aufschluss)

2.8.1.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Bei der Versuchsreihe vom 05.04.2004 wurden Versuche zur Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid durchgeführt und der sulfidische Fällvorgang genauer untersucht. Abbildung 29 zeigt die einzelnen Teilversuche der Versuchsreihe.

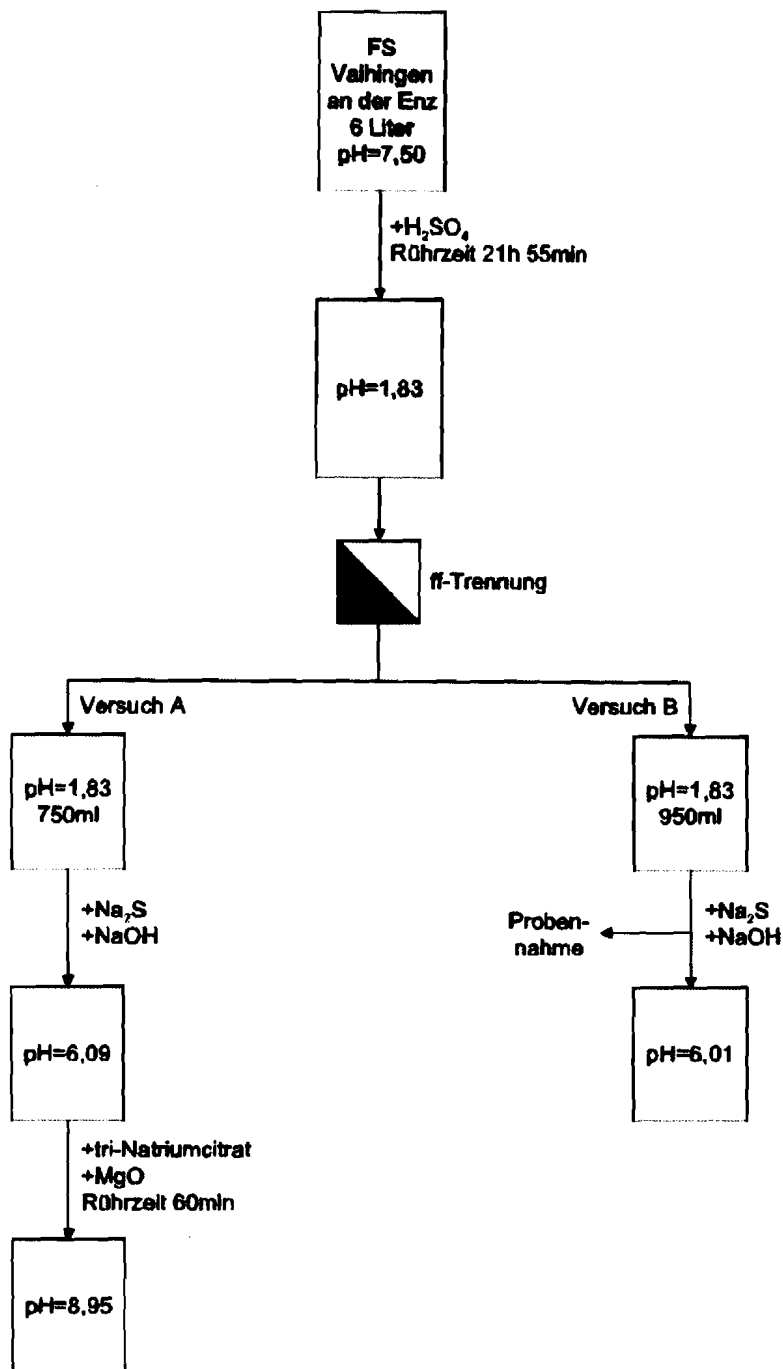


Abbildung 29: Teilversuche der Versuchsreihe vom 05.04.2004

6 Liter Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 43,1g/l und einem Glühverlust von 54% wurden mit 188ml Schwefelsäure versetzt. Nach dem Einmischen der Säure betrug der pH-Wert 1,80. Nach einer Rührzeit von 21 Stunden und 55 Minuten war der pH-Wert auf 1,83 gestiegen. Die Analysenergebnisse zeigt Tabelle 56.

Tabelle 56: Ausgangsanalytik der Versuchsreihe vom 05.04.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,50	1035	21,5	1268	<5	0,804	137
nach Rücklösung	1,83	-	955	1473	254	1280	519

Im **Versuch A vom 06.04.2004** wurde eine Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid durchgeführt und Phosphat anschließend mit Magnesiumoxyd gefällt. 6,6g Natriumsulfid (in 30ml deionisiertem Wasser gelöst) wurden in 750ml Lösung (pH=1,83) eingemischt. Durch Zugabe von 10,5ml Natronlauge wurde der pH-Wert auf 6,09 angehoben. Nach dem Abtrennen des Fällprodukts mit einem Faltenfilter wurden die Calciumionen mit 1,4g tri-Natriumcitrat komplexiert. Zur MAP-Fällung wurden 0,32g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach einer Rührzeit von 60 Minuten hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,95. Abbildung 30 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts. In Tabelle 57 sind die Analyseergebnisse dargestellt.

Tabelle 57: Ergebnisse der Analysen des Versuchs A vom 06.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,09	374	1314	0,68	4,27	377
nach Fällung	8,95	13,6	1192	0,05	2,02	358

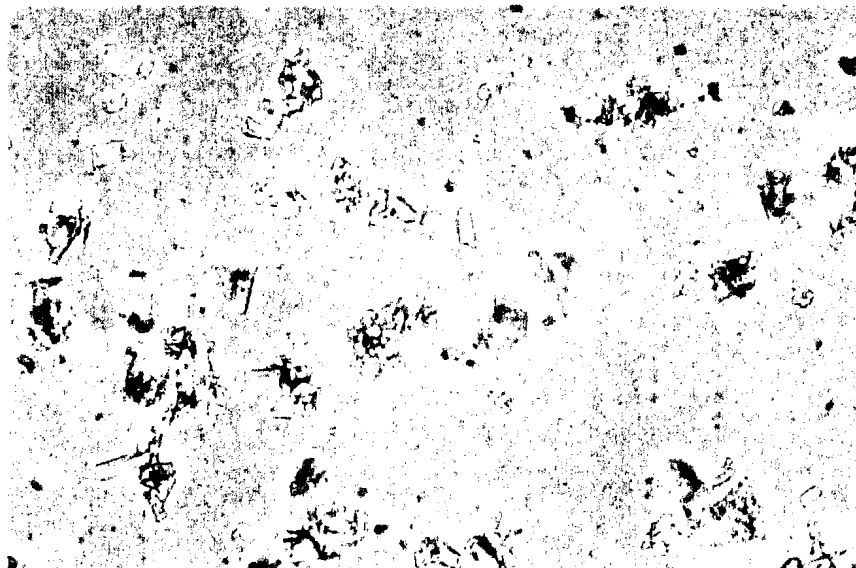


Abbildung 30: Fällprodukt des Versuchs A vom 06.04.2004; 100-fache Vergrößerung

Im **Versuch B vom 13.04.2004** wurde die Fällung des Eisensulfids in mehreren Teilschritten untersucht. 950ml Lösung (pH=1,78) wurden mit 7g Natriumsulfid (in 30ml deionisiertem Wasser gelöst) vermischt. Anschließend wurde der pH-Wert in mehreren Teil-

schritten durch Zugabe von Natronlauge erhöht, wobei alle 0,5 pH-Werteinheiten eine Probe zur Analyse entnommen wurde. Die ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 58 zusammengefasst und in Abbildung 31 graphisch ausgewertet.

Tabelle 58: Analysenwerte der Messreihe des Versuchs B vom 13.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	1,90	1081	1482	390	1260	500
nach Sulfidzugabe	3,05	895,00	1358	199	1102	450
nach Sulfidzugabe	3,53	690,00	1402	34	1132	469
nach Sulfidzugabe	4,02	561,00	1401	<20	1062	458
nach Sulfidzugabe	4,5	556,00	1398	<20	966	461
nach Sulfidzugabe	5,02	511,00	1388	<20	421	444
nach Sulfidzugabe	5,51	605,00	1381	<20	203	419
nach Sulfidzugabe	6,01	456,00	1325	<2	158	396

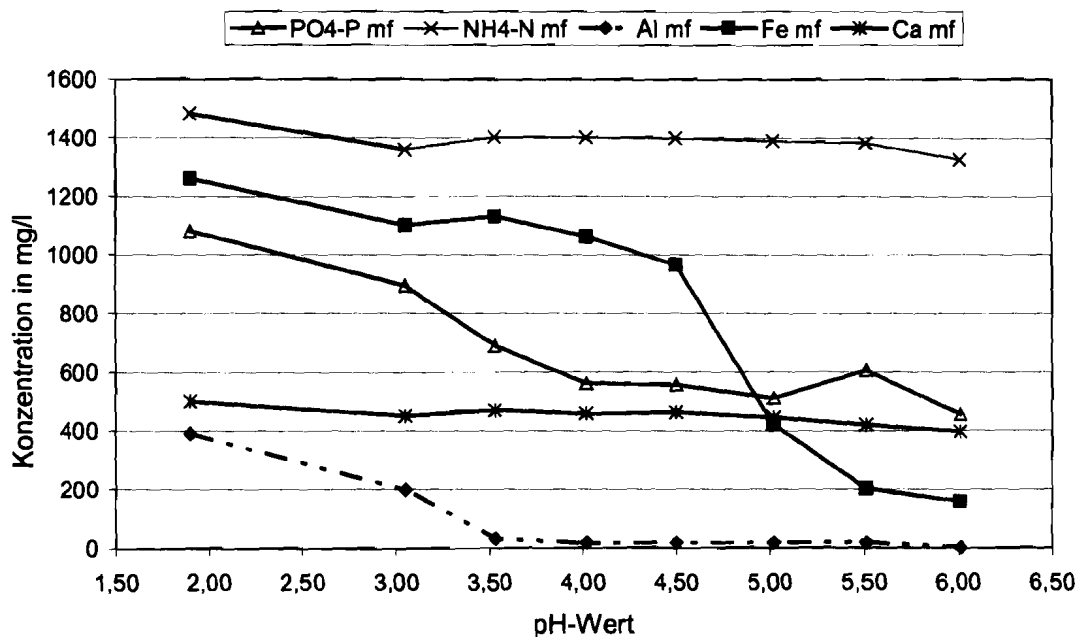


Abbildung 31: Graphik der Messergebnisse des Versuch B vom 13.04.2004

2.8.1.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Der saure Aufschluss erzielte eine fast vollständige Rücklösung des Phosphors in Form von Phosphationen. Nach der sauren Rücklösung bei einem pH-Wert von 1,83 waren 92% des Gesamtphosphors des Faulschlammes (bei pH=7,50) als Phosphat zurück gelöst.

Neben der erwarteten Rücklösung von Ammonium-, Calcium- und Eisenionen (aus Fällmittel) stieg überraschend die Menge an gelösten Aluminiumionen an, wobei in der Kläranlage Eisensalz als Fällmittel eingesetzt wird. Es wird vermutet, dass die Aluminiumionen durch Industriebetriebe oder Bestandteile aus Reinigungsmitteln (zum Beispiel Zeolithe) in die Kläranlage eingetragen werden. Der Eintrag über Reinigungsmittel bedeutet gleichzeitig, dass es bei allen kommunalen Kläranlagen zu einem Eintrag an Aluminiumionen kommt. Dies wurde bereits bei den Versuchen mit dem Faulschlamm der Kläranlage Börtlingen (siehe 2.6) beobachtet.

Versuch A vom 06.04.2004

Die Fällung der Eisenionen erfolgte durch das Einmischen von Natriumsulfid, was zu einer vollständigen Ausfällung der Eisenionen führte. Bei der pH-Verschiebung kam es zu einer Fällung von Calcium- und Aluminiumionen. Da die Konzentration der Phosphationen bei der Neutralisation abnahm, wird davon ausgegangen, dass es zur Bildung von Calcium- und Aluminiumphosphat-Verbindungen kam. Nach der Neutralisation waren noch 39% der (bei pH=1,83) zurück gelösten Phosphationen in Lösung.

Zur Komplexierung der Calciumionen während der MAP-Fällung wurde tri-Natriumcitrat zugegeben. Bei der MAP-Fällung bildeten sich Kristalle und Flocken. Die Kristalle hatten eine sargdeckel- und dachförmige Struktur. Das Verhältnis von bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) berechnet sich zu 2,95. Dies bedeutet, dass Phosphationen neben der MAP-Fällung in einem weiteren Prozess gefällt wurden (der zur Bildung von Flocken führte).

Versuch B vom 23.04.2004

Der Versuch B vom 23.04.2004 dokumentiert die Vorgänge bei der sulfidischen Eisenfällung während der Neutralisation. Nach der Zugabe des Natriumsulfid und der Erhöhung des pH-Werts auf 4,5 erfolgte bereits eine geringe Abnahme der Konzentration an Eisenionen. Bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6 führte die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid zu einer starken Abnahme der Eisenkonzentration. Die geringe Abnahme der Eisenionen zu Beginn der Neutralisation könnte auf eine Fällung von Eisenphosphat hindeuten, bis dann ab dem pH-Wert von 5 die Fällung von Eisensulfid einsetzte (steiler Abfall der Kurve für den Gehalt der Eisenionen in Abbildung 31). Durch die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid verblieben 48% der (bei pH=1,83) zurück gelösten Phosphationen in der neutralisierten Lösung.

Bei den Aluminiumionen kam es bereits bei Beginn der Neutralisation zu einer starken Abnahme der Konzentration. Bei einem pH-Wert von 4 waren die Aluminiumionen vollständig ausgefallen. Die Abnahme der Calciumkonzentration erfolgte über den gesamten pH-Bereich bei der Neutralisation, fällt aber im Ganzen gering aus. Bei der Konzentration der Ammoniumionen tritt eine leichte Abnahme bei der Erhöhung des pH-Werts auf.

Zu Beginn der Neutralisation kam es zum Ausfällen von Phosphationen. Ab einem pH-Wert von 4 sank die Konzentration der Phosphationen nur noch leicht. Es ist zu vermuten, dass die Ausfällung der Phosphationen zu Beginn der Neutralisation hauptsächlich als Aluminiumphosphat-Verbindungen erfolgte (gleichzeitige Abnahme der Phosphationen)

und die weitere Abnahme ab einem pH-Wert von 4 durch Calciumionen hervorgerufen wurde. Für die leichte Zunahme der Phosphationen bei pH 5,5 konnte keine Erklärung gefunden werden. Vermutlich lag hier ein nicht reproduzierbarer Fehler bei der Analytik vor.

2.8.2 Versuchsreihe vom 13.04.2004 (saurer Aufschluss)

2.8.2.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Bei der Versuchsreihe vom 13.04.2004 wurden die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid im sauer behandelten Faulschlamm und die Eisenfällung im Zentrat der sauren Rücklösung untersucht. Des Weiteren wurde ein Versuch mit einem Ionenaustauscher durchgeführt. Die Teilversuche der Versuchsreihe zeigt Abbildung 32.

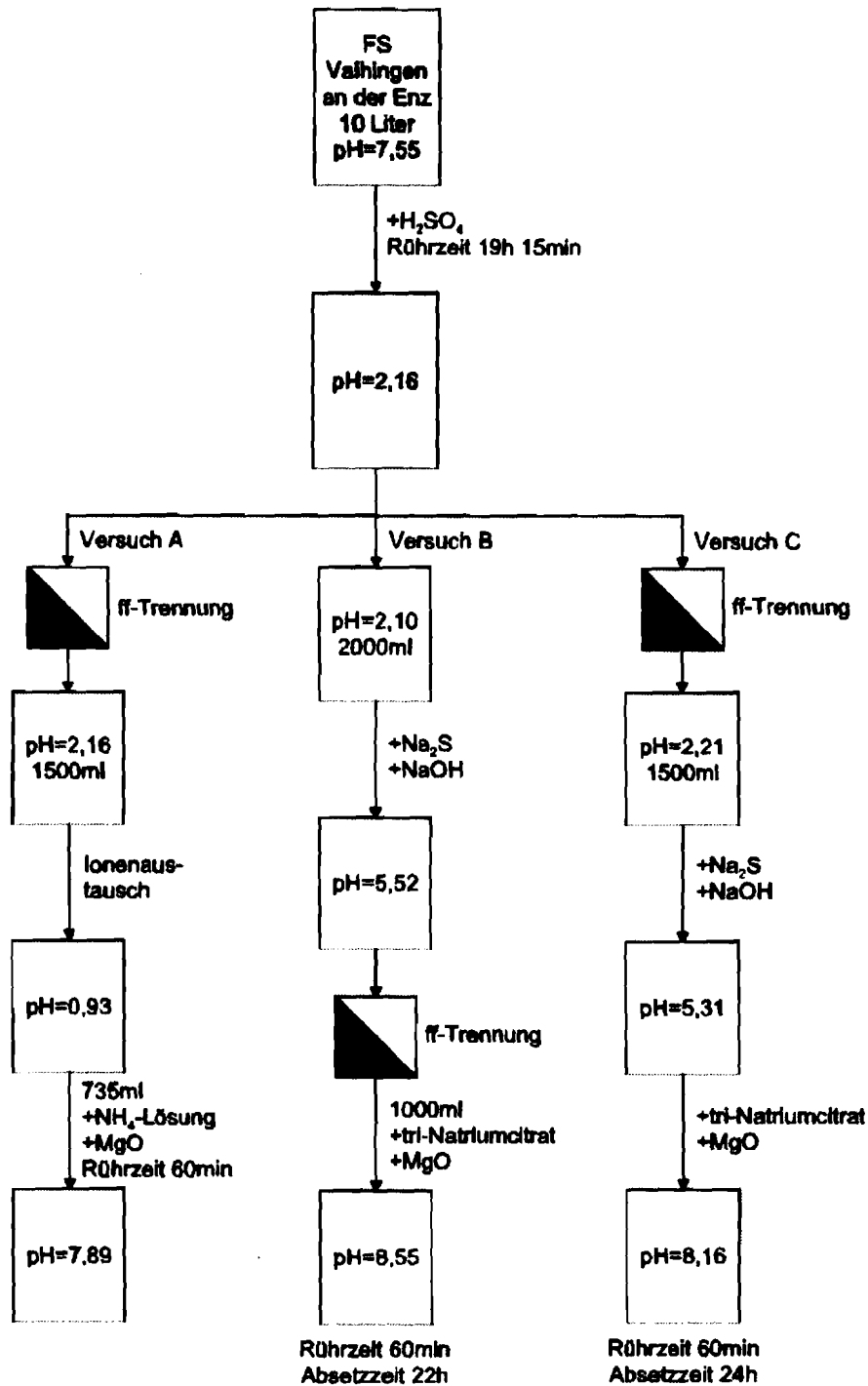


Abbildung 32: Aufbau der Versuchsreihe vom 13.04.2004

10 Liter Faulschlamm wurden durch die Zugabe von 320ml Schwefelsäure über einen Zeitraum von 19 Stunden und 15 Minuten sauer behandelt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 43,9g/l und einen Glühverlust von 56%. Am Ende der Rührzeit betrug der pH-Wert 2,16. Ein Teil des Faulschlamms wurde zur Feststoffabtrennung zentrifugiert. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 59 dargestellt.

Tabelle 59: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 13.04.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,55	1246	16	1189	<20	0,618	179
nach Rücklösung	2,16	-	1251	1412	340	1190	510

Bei **Versuch A vom 16.04.2004** wurden die Kationen mit einem Ionenaustauscherharz abgetrennt. Eingesetzt wurde das stark saure Ionenaustauscherharz der Firma GOEMA Typ K 18 G. 1500ml Lösung (pH=2,16) wurden über das in eine 80cm hohe Säule gefüllte unbeladene Harz gegeben. Durch den Austausch der Kationen gegen H⁺-Ionen sank der pH-Wert der Lösung weiter auf 0,93. Nach der Analytik (Probe bei pH=0,93), die in Tabelle 60 aufgeführt ist, wurden 735ml Lösung (pH=0,93) mit 26,6ml einer Standardlösung mit einer Konzentration an Ammoniumionen von 10.000mg NH₄-N/l aufgestockt. Die Aufstockung der Ammoniumionen war nötig, da diese vom Kationenaustauscher mit ausgetauscht wurden. Zur MAP-Fällung war zu der gemessenen Phosphatphosphorkonzentration von 800mg/l eine Konzentration von 361mg/l Ammoniumstickstoff nötig. Nach dem Erhöhen des pH-Werts auf 5,79 wurde die Lösung mit 1,15g Magnesiumoxyd versetzt und für 60 Minuten gerührt. Bei der Fällung waren grau-braune Flocken ausgefallen. Da die Analyse des Ammoniumstickstoffs (wie in Tabelle 60 zu sehen) keine Veränderung zeigte, wurde auf die Analyse der restlichen Ionen verzichtet (keine Ausfällung von MAP).

Tabelle 60: Analysenergebnisse des Versuchs A vom 16.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Ionentausch	0,93	800	n.n.	34,5	2,62	51,6
nach Fällung	7,89	-	360	-	-	-

In **Versuch B vom 20.04.2004** wurde Natriumsulfid in den sauer behandelten Faulschlamm gegeben. 2000ml Faulschlamm (pH=2,16) wurden mit 16,9g Natriumsulfid (in 30ml deionisiertem Wasser gelöst) vermischt, worauf der pH-Wert auf 4,07 stieg. Durch die Dosierung von 11ml Natronlauge wurde der pH-Wert auf 5,52 angehoben. Nach der Abtrennung des Gemischs aus Faul- und Fällschlamm mit einem Faltenfilter erfolgte die Zugabe von 2,7g tri-Natriumcitrat zur Komplexierung der Calciumionen in 1000ml Filtrat (pH=5,52). Danach wurden 0,57g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach einer Rührzeit von 60 Minuten und einer Absetzzeit von 22 Stunden betrug der pH-Wert 8,55. Tabelle 61 zeigt die Werte der Analysen und Abbildung 33 gibt ein mikroskopisches Bild des Fällproduktes wieder.

Tabelle 61: Ergebnisse der Analysen des Versuchs B vom 20.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	2,10	1229	1382	316	1245	476
bei Neutralisation	5,52	446	1279	<2	14,95	431
bei Neutralisation	8,55	12,8	1109	<0,4	9,7	379

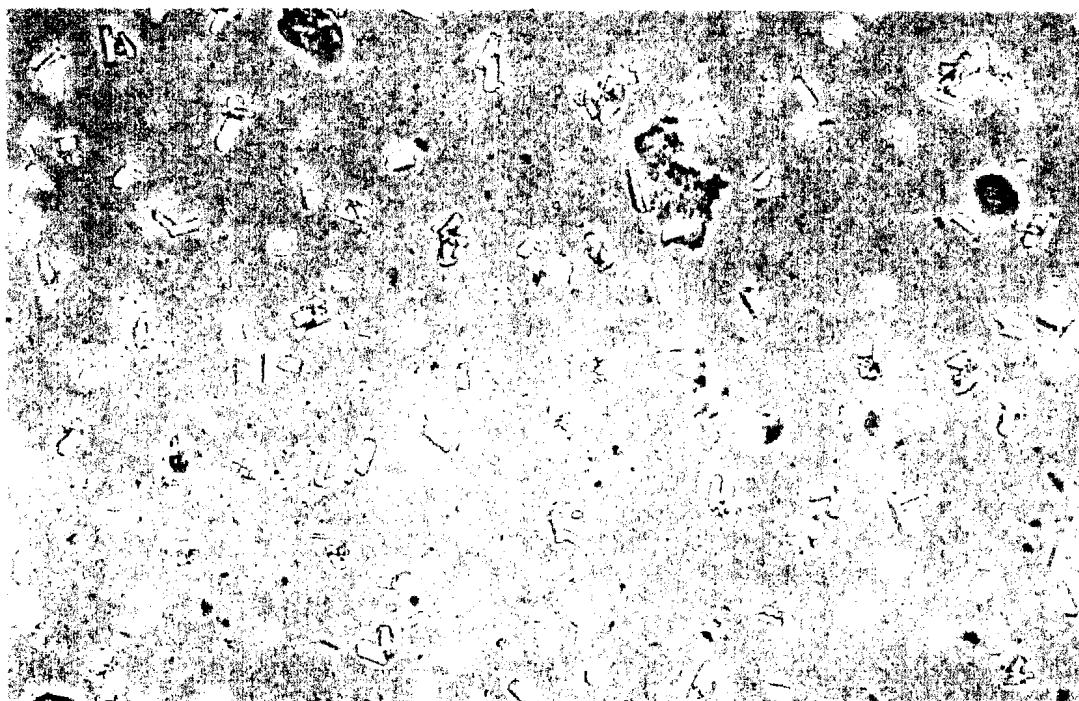


Abbildung 33: Fällprodukt des Versuchs B vom 20.04.2004; 400-fache Vergrößerung

Im **Versuch C vom 23.04.2004** wurde Natriumsulfid (nach der Feststoffabtrennung) in das phosphatreiche Zentrat der sauren Klärschlammbehandlung gegeben. 1500ml Zentrat (pH=2,21) wurden mit 8,5g Natriumsulfid versetzt, wodurch der pH-Wert auf 4,2 anstieg. Nach der Zugabe von 6ml Natronlauge betrug der pH-Wert 5,31. Das gebildete Fällprodukt wurde mit einem Faltenfilter abgetrennt. Das Filtrat (pH=5,31) wurde zunächst zur Komplexbildung der Calciumionen mit 2,4g tri-Natriumcitrat versetzt und anschließend die Phosphationen mit 0,46g Magnesiumoxyd ausgefällt. Nach der Rührzeit von 60 Minuten und einer Absetzdauer von 24 Stunden hatte sich ein pH-Wert von 8,16 eingestellt. Tabelle 62 zeigt die Ergebnisse der Analysen und Abbildung 34 eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 62: Analysenergebnisse des Versuchs C vom 23.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	2,21	1049	1386	370	1173	531
bei Neutralisation	5,31	412	1280	<2	11,7	419
bei Neutralisation	8,16	17,6	1357	<0,2	1,91	428



Abbildung 34: Fällprodukt des Versuchs C vom 23.04.2004; 400-fache Vergrößerung

2.8.2.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Die saure Behandlung des Faulschlammes (pH = 2,16) führte zu einer fast vollständigen Rücklösung des Phosphors. Nach der Rücklösung waren 100% des Phosphors als Phosphationen zurück gelöst. Da aber der Aufschlussgrad (Freisetzung von biologisch gebundenem Phosphor) nach der sauren Rücklösung niedrig war, kann es somit theoretisch nicht zu einer quantitativen Rücklösung des Phosphors gekommen sein. Diese Diskrepanz liegt jedoch im Bereich der Analysengenauigkeit insbesondere bei der Phosphatbestimmung aus Schlämmen (Homogenisierung schwierig, etc.).

Als Nebenreaktion wurden Aluminium- und Eisenionen durch die saure Behandlung zurück gelöst. Des Weiteren führt die Lösung von Ammonium- und Calciumsalzen zu einem mehr oder weniger starken Anstieg der betreffenden Konzentrationen.

Versuch A vom 16.04.2004

Der Austausch der Kationen erfolgte unselektiv und ergab zwar bei den Eisen- und Ammoniumionen ein optimales Ergebnis (vollständiger Austausch), doch fand ein Austausch der Aluminium- und Calciumionen nicht vollständig statt. Unklar ist die Abnahme der Phosphatkonzentration. Da es sich um ein negativ geladenes Molekül handelt (Anion) und somit kein Ionenaustausch stattfindet, wird vermutet, dass es zu Absorptionsvorgängen beim Ionenaustausch kam. Eine Verdünnung der Lösung kann ausgeschlossen werden.

Nach dem Einmischen der Ammoniumionen (Standardlösung) und der Zugabe von Magnesiumoxyd erfolgte keine Bildung von MAP-Kristallen. Die Ursachen für die fehlgeschlagene MAP-Fällung konnte nicht geklärt werden. Der Einfluss von Aluminium-, Eisen- und Calciumionen war sehr gering, da diese Ionen zu großen Teilen zuvor ausgetauscht wurden. Vermuten lässt sich, dass weitere Ionen in der Lösung vorhanden waren oder dass sich Bestandteile aus dem Harz lösten, die der MAP-Fällung entgegenwirken.

Versuch B vom 20.04.2004

Die Fällung des Eisensulfids im Faulschlamm ersparte einen Trennungsschritt. Gleichzeitig war das Gemisch aus Faulschlamm und entstandenem Fällprodukt (pH um 6) subjektiv besser zu filtrieren als Faulschlamm (pH um 2) alleine.

Die Natriumsulfidzugabe und die Erhöhung des pH-Werts führten zu einer vollständigen Fällung der Eisenionen. Daneben sind die Aluminiumionen bei der Neutralisation vollständig ausgefallen (vermutlich als Aluminiumphosphat-Verbindungen). Die Phosphatkonzentration betrug nach der sulfidischen Eisenfällung 36% der Ausgangskonzentration (pH=2,10).

Bei der MAP-Fällung bildeten sich kleine, rechteckige Kristalle. Das Verhältnis aus bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) errechnet sich zu 2,55. Die gebildeten Kristalle und das errechnete Verhältnis von 2,55 deuten auf eine sehr gute MAP-Fällung hin.

Versuch C vom 23.04.2004

Die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid im Zentrat führte zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen. Wiederum kam es bei der Erhöhung des pH-Werts zum Ausfallen von Aluminiumionen. Der Gehalt an Phosphationen war nach der Neutralisation auf 39% der Ausgangskonzentration des zurück gelösten Phosphats (bei pH=2,10) gesunken.

Bei der MAP-Fällung fielen rechteckige Kristalle aus, die eine dachförmige Struktur besaßen. Auffällig ist der Anstieg der Konzentration des Ammoniumstickstoffs bei der Fällung, wobei die Ursache unklar ist. Die Komplexierung der Calciumionen mit tri-Natriumcitrat während der MAP-Fällung erfolgt sehr gut, da keine Abnahme der Calciumkonzentration beobachtet wurde.

Aus den Ergebnissen der Versuche B und C wird deutlich, dass bei der Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid im Faulschlamm oder im Zentrat keine Unterschiede auftraten.

Durch die Eisensulfid-Fällung im Schlamm kann jedoch ein Trennungsschritt gespart werden.

2.8.3 Versuchsreihe vom 26.04.2004 (saurer Aufschluss)

2.8.3.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

In der Versuchsreihe vom 26.04.2004 wurden einige Einflussfaktoren auf die MAP-Fällung untersucht. Des Weiteren erfolgten Versuche zur Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid und zur Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat bei der Neutralisation. Die Teilversuche der Versuchsreihe sind in Abbildung 35 dargestellt.

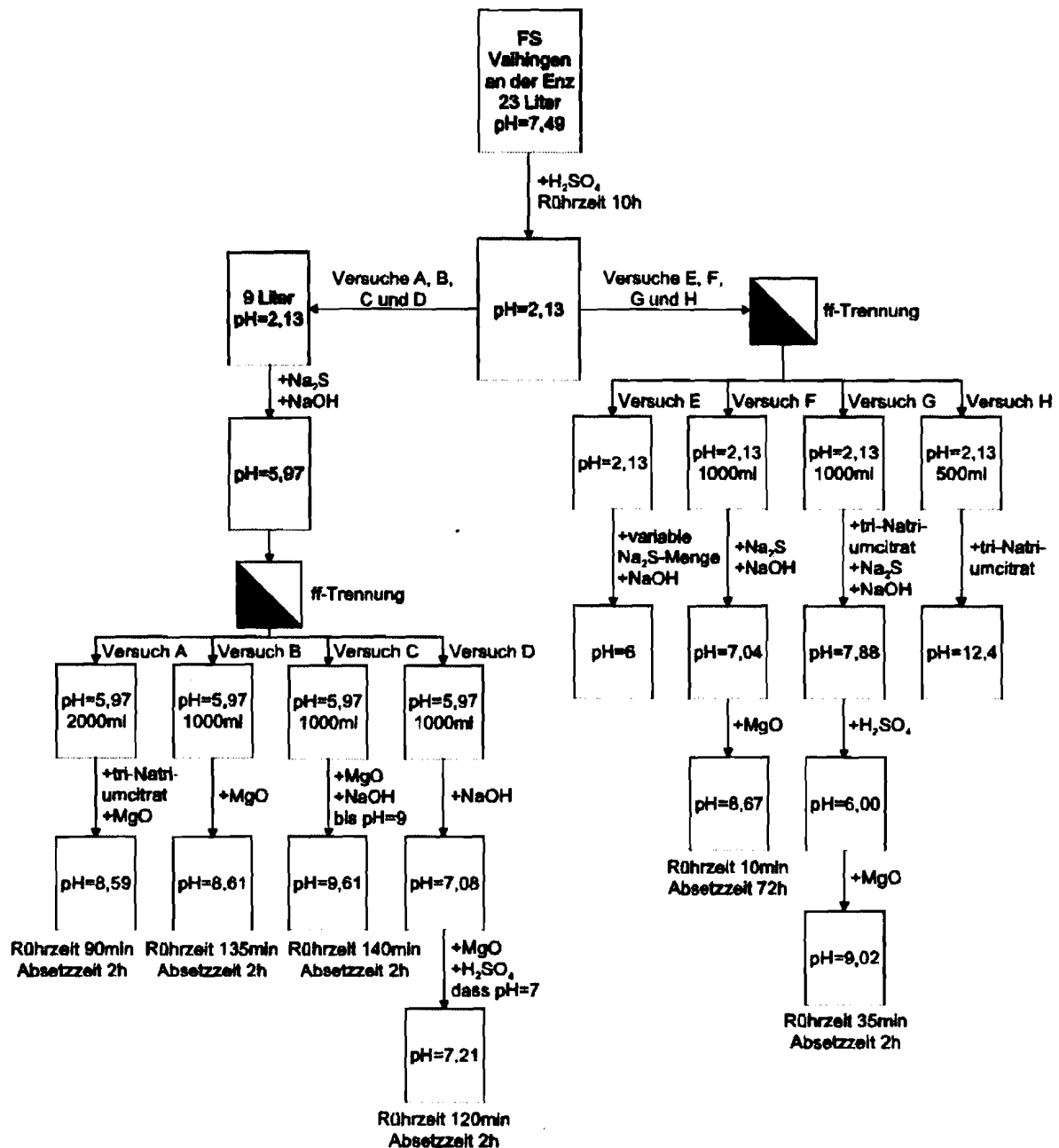


Abbildung 35: Aufbau der Versuchsreihe vom 26.04.2004

Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 44,9g/l und einen Glühverlust von 56%. 23 Liter Faulschlamm wurden durch Zugabe von 680ml Schwefelsäure sauer behandelt. Der pH-Wert wurde auf 1,87 abgesenkt, wobei er nach einer Rührzeit von 10 Stunden auf 2,13 angestiegen war. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 63.

Tabelle 63: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 26.04.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,49	1156	20,8	1280	<2	0,68	150
nach Rücklösung	2,13	-	962	1490	364	1253	500

Für die Versuche A, B, C und D wurden 9 Liter sauer behandelter Faulschlamm (pH=2,13) mit 80g Natriumsulfid versetzt, worauf der pH-Wert auf 4,03 stieg. Um eine vollständige Fällung der Eisenionen mit dem Natriumsulfid zu erreichen wurde der pH-Wert durch Zugabe von 65ml Natronlauge auf 5,97 angehoben. Danach wurde das Gemisch aus Faul- und Fällschlamm mit einem Filtertuch von der flüssigen Phase abgetrennt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 64 aufgeführt.

Tabelle 64: Analysenwerte nach der Eisenfällung für die Versuche A bis D

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Sulfidfällung und Neutralisation	5,97	382	380	1173	<0,2	5,46	432

Der **Versuch A vom 29.04.2004** diente zur Erzeugung einer größeren Menge an MAP, bei dem unter anderem Schwermetalluntersuchungen (siehe 2.9) durchgeführt wurden. 2000ml Lösung (pH=5,97) wurden mit 7g tri-Natriumcitrat zur Komplexbildung der Calciumionen versetzt. Danach erfolgte die Zugabe von 1,3g Magnesiumoxyd und das Gemisch wurde für 90 Minuten gerührt. Nach einer Absetzzeit von 2 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 8,59 und es war ein fein kristalliner Stoff ausgefallen. Tabelle 65 zeigt die Analysenergebnisse und Abbildung 36 eine Aufnahme des Fällprodukts. In Tabelle 66 sind die Ergebnisse der ICP-Analysen nach den Teilschritten der Neutralisation und MAP-Fällung aufgeführt. Des Weiteren wurde das Fällprodukt untersucht.

Tabelle 65: Analysenwerte nach der MAP-Fällung des Versuchs A vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Fällung	8,59	5,6	1151	<0,2	4,72	413

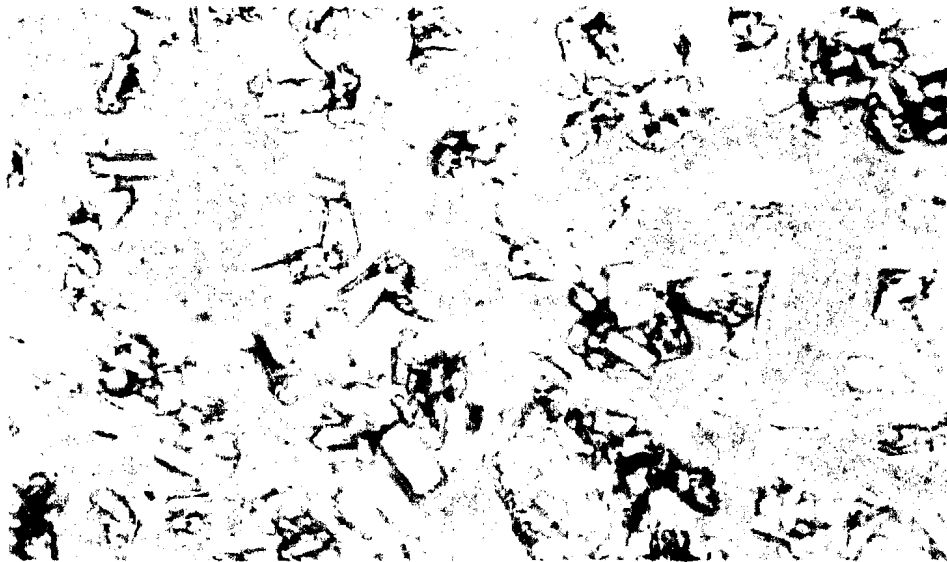


Abbildung 36: Fällprodukt des Versuchs A vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung

Tabelle 66: Ergebnisse der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004

	nach Neutralisation	nach MAP- Fällung	Fällprodukt A
Einheit	mg/l	mg/l	mg/kg TS
Phosphor	380	5,6	199000
Magnesium	230	270	170000
Blei	0,002	0,002	0,3
Cadmium	<0,0005	<0,0005	<0,2
Chrom	0,029	0,019	5,5
Kupfer	0,017	0,009	1,0
Nickel	0,067	0,064	0,3
Quecksilber	0,0035	0,0006	0,074
Zink	0,019	0,061	1,5
Aluminium	0,56	0,5	31
Calcium	410	410	9800
Eisen	0,85	1,1	150

In **Versuch B vom 29.04.2004** wurde untersucht, ob die Komplexierung der Calciumionen bei der MAP-Fällung entfallen kann. 1000ml Lösung (pH=5,97) wurden mit 0,65g Magnesiumoxyd versetzt und für 135 Minuten gerührt. Die Lösung hatte nach der Absetzzeit von 2 Stunden einen pH-Wert von 8,61. Ein weißer, kristalliner Stoff, dessen mikroskopische Aufnahme Abbildung 37 zeigt, war ausgefallen. Die Analysenergebnisse zeigt Tabelle 67.

Tabelle 67: Analysenergebnisse des Versuchs B vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
nach Fällung	8,61	3,5	1164	<0,2	2,15	409

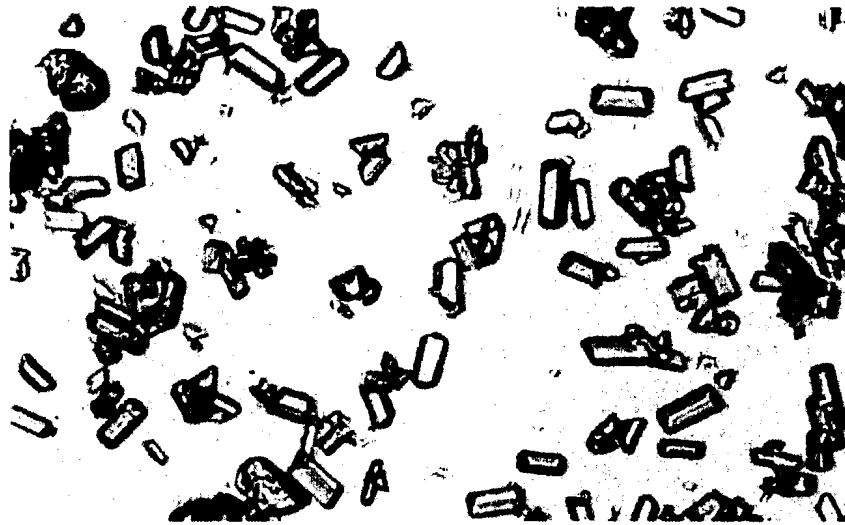


Abbildung 37: Fällprodukt des Versuchs B vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung

Bei **Versuch C vom 29.04.2004** wurde ein höherer pH-Wert bei der MAP-Fällung eingestellt und der Einfluss auf die Kristallbildung untersucht. Zunächst erfolgte eine Zugabe von 0,65g Magnesiumoxyd zu 1000ml Lösung (pH=5,97). Dann wurde der pH-Wert durch Zugabe von 4,2ml Natronlauge schnell auf 9,0 angehoben. Das Gemisch wurde für 140 Minuten gerührt. Bis zum Ende der Absetzzeit von 2 Stunden war der pH-Wert auf 9,61 gestiegen und ein weißer, kristalliner Stoff ausgefallen. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 68 dargestellt und Abbildung 38 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 68: Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
nach Fällung	9,61	0,95	1118	<0,2	1,59	317

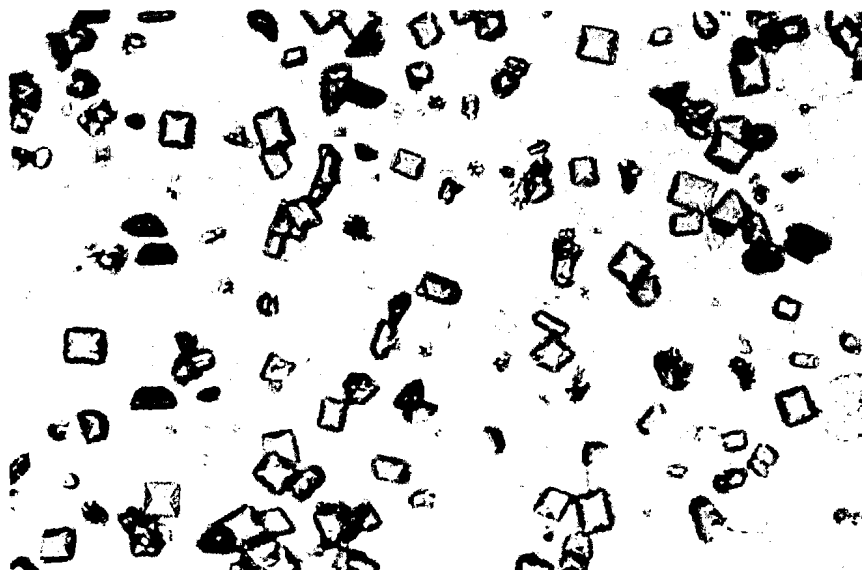


Abbildung 38: Fällprodukt des Versuchs C vom 29.04.2004; 100-fache Vergrößerung

Bei **Versuch D vom 29.04.2004** wurde der pH-Wert bei der MAP-Fällung durch die Zugabe von Schwefelsäure auf einem niedrigen Niveau gehalten.

Der pH-Wert der Lösung (pH=5,97) wurde durch Zugabe einiger Tropfen Natronlauge weiter auf 7,08 angehoben, da für die Fällung von MAP ein höherer pH-Werten vorteilhaft ist. Danach wurden 0,65g Magnesiumoxyd zu 1000ml Lösung zugegeben. Während der Rührzeit von 120 Minuten wurden insgesamt 3,7ml Schwefelsäure der Lösung zudosiert, wodurch der pH-Wert bei etwa 7,2 gehalten wurde. Nach der Absetzzeit von 2 Stunden hatte die Lösung, aus der ein kristalliner Stoff ausgefallen war, einen pH-Wert von 7,21. Tabelle 69 zeigt die Ergebnisse der Analysen und Abbildung 39 eine mikroskopische Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 69: Ergebnisse der Analysen des Versuchs D vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
nach Fällung	7,21	159	1279	<0,2	2,66	173

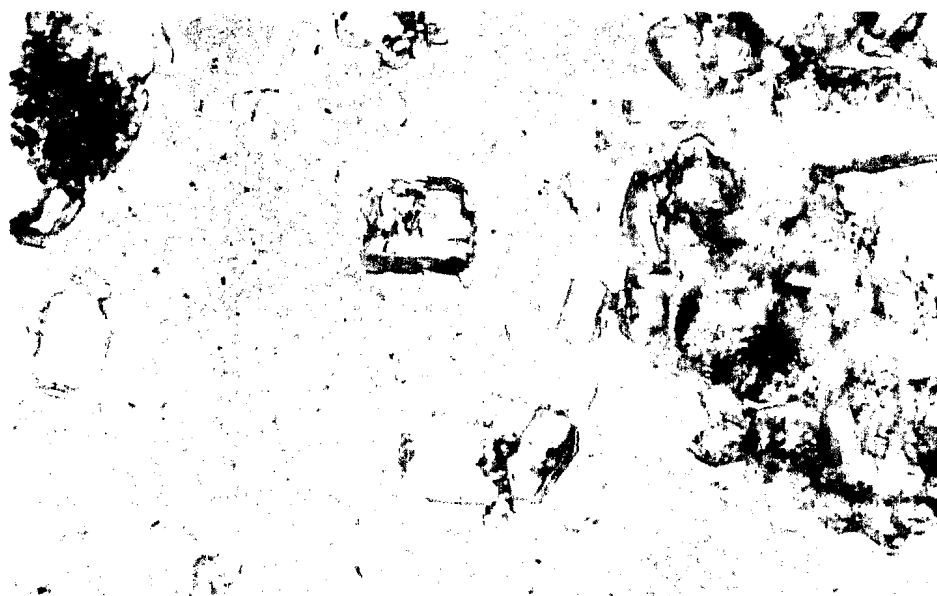


Abbildung 39: Fällprodukt des Versuchs D vom 29.04.2004; 400-fache Vergrößerung

Für die weiteren Versuche wurde als Ausgangsmaterial der sauer behandelte Faulschlamm (pH=2,21) verwendet. Eine Fällung der Eisenionen oder Neutralisation war noch nicht erfolgt. Die flüssige Phase wurde durch Filtration vom Faulschlamm getrennt.

Versuch E vom 28.04.2004 sollte zeigen, welchen Einfluss die Menge an zugegeben Natriumsulfid auf die Fällung der Eisenionen hat. Auf Grund der Fällungsreaktionen ist rechnerisch die 1,5-fache Menge an Sulfidionen nötig, um eine vollständige Ausfällung

der Eisenionen zu erreichen ($2 \text{ Fe}^{3+} + 3 \text{ S}^{2-} \rightarrow 2 \text{ FeS} + \text{ S}$). Für die Versuche wurde die Menge der zugegebenen Sulfidionen zwischen der 1-fachen bis hin zur 2-fachen benötigten Sulfidmenge variiert. Zur Probe 1 wurde die 1-fache, zur Probe 2 die 1,25-fache, zur Probe 3 die 1,5-fache, zur Probe 4 die 1,75-fache und zur Probe 5 die 2-fache benötigte Menge an Sulfidionen zugegeben. Danach wurde der pH-Wert jeder Probe durch Zugabe von Natronlauge bis auf 6 erhöht. In Tabelle 70 sind die zugegebenen Mengen an Natriumsulfid und die Ergebnisse der Analysen dargestellt. Abbildung 40 stellt den Sachverhalt graphisch dar.

Tabelle 70: Analysergebnisse der Fällungsreihe des Versuchs E vom 28.04.2004

	Probe Nr.	Na ₂ S g	Fe _{mf} mg/l
nach Sulfidfällung	1	5,4	59,8
nach Sulfidfällung	2	6,7	11,5
nach Sulfidfällung	3	8,1	5,33
nach Sulfidfällung	4	9,4	6,12
nach Sulfidfällung	5	10,8	6,66

■ Eisenkonzentration

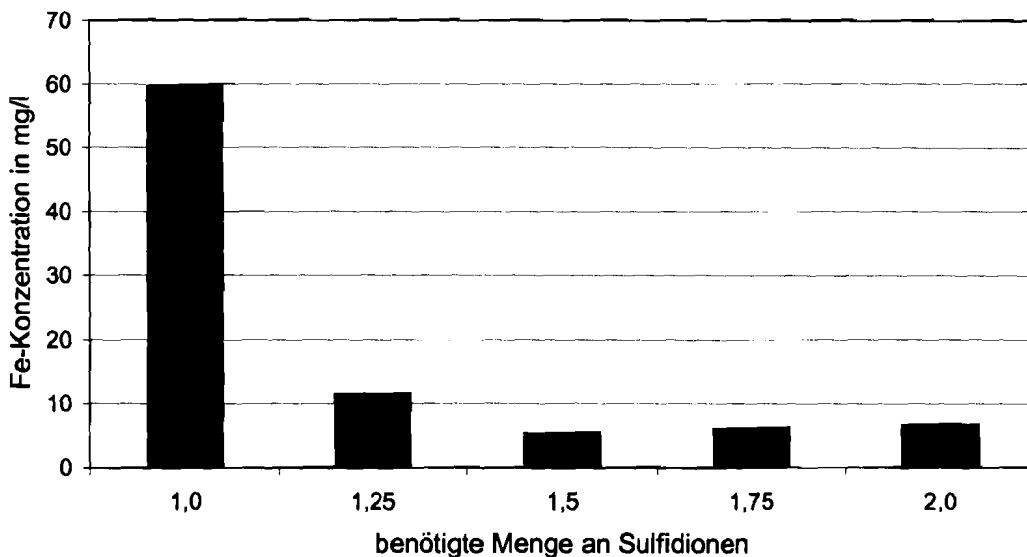


Abbildung 40: Benötigte Sulfidionenmenge zur Eisenfällung, Versuchs E vom 28.04.2004

In **Versuch F vom 29.04.2004** wurde untersucht, ob eine kurze Rührzeit nach der Zugabe des Magnesiumoxyds die MAP-Fällung beziehungsweise die MAP-Struktur im Vergleich zu den bisher durchgeführten Versuchen (Rührzeit >90min) beeinflusst. 1000ml Lösung (pH=2,12) wurden mit 8,1g Natriumsulfid versetzt und anschließend der pH-Wert durch Zugabe von 7ml Natronlauge auf 7,04 erhöht. Nach der Abtrennung des gebildeten Niederschlags wurden 0,32g Magnesiumoxyd zugegeben. Das Gemisch wurde für

10 Minuten gerührt und nach einer Absetzzeit von 72 Stunden untersucht. Der pH-Wert war auf 8,67 gestiegen. Die Analysewerte sind in Tabelle 71 zusammengestellt und Abbildung 41 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 71: Ergebnisse der Analysen des Versuchs F vom 29.04.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	7,04	325	1363	<0,2	2,93	358
nach Fällung	8,67	7,9	1216	0,4	7,8	361

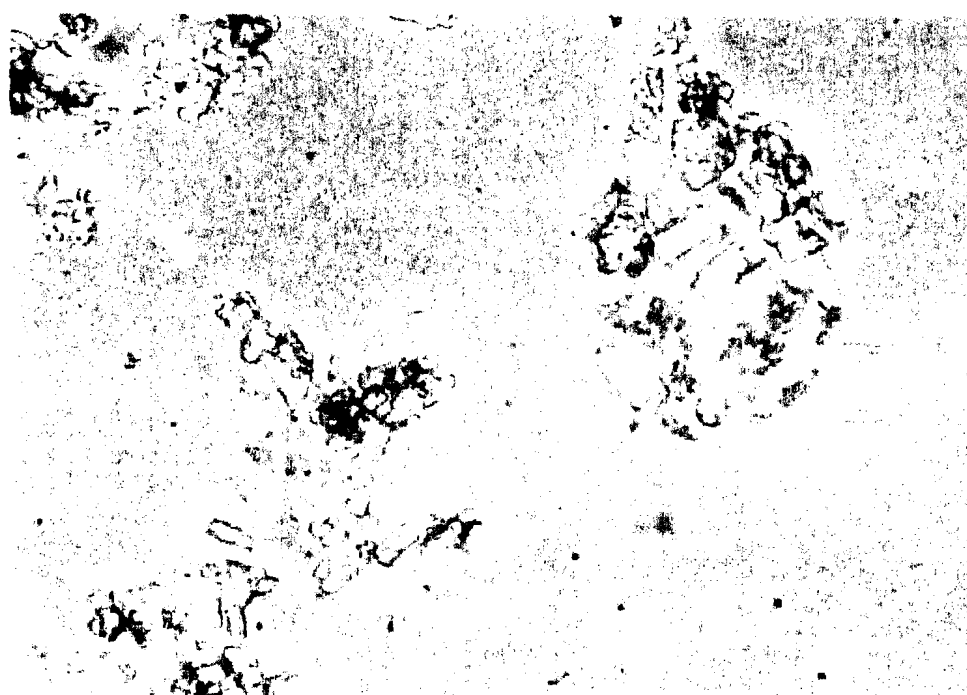


Abbildung 41: Fällprodukt des Versuchs F vom 29.04.2004; 400-fache Vergrößerung

Im **Versuch G vom 04.05.2004** wurde die Komplexbildung vor der Eisenfällung durchgeführt. 1000ml Lösung (pH=2,13) wurden mit 4,8g tri-Natriumcitrat vermischt, wodurch der pH-Wert auf 2,54 stieg. Nach der Zugabe von 8,9g Natriumsulfid betrug der pH-Wert 4,66 und wurde durch die Zugabe von 4ml Natronlauge auf 7,88 erhöht. Nach der Abtrennung des Fällschlammes mittels Faltenfilter wurde der pH-Wert durch Zugabe von 0,8ml Schwefelsäure auf 6,00 gesenkt, um bei der nachfolgenden MAP-Fällung keine zu hohen pH-Werte zu erhalten (Magnesiumoxydzugabe). Es wurden 0,56g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach einer Rührzeit von 35 Minuten und einer Absetzzeit von 2 Stunden wurde die Lösung, die einen pH-Wert von 9,02 hatte, und das Fällprodukt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 72 zusammengestellt. Die Struktur des Fällprodukts zeigt Abbildung 42. Tabelle 73 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analyse des Fällprodukts.

Tabelle 72: Analysenergebnisse des Versuchs G vom 04.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	7,88	627	1283	274	5,45	445
nach Fällung	9,02	176	1036	283	3,25	458

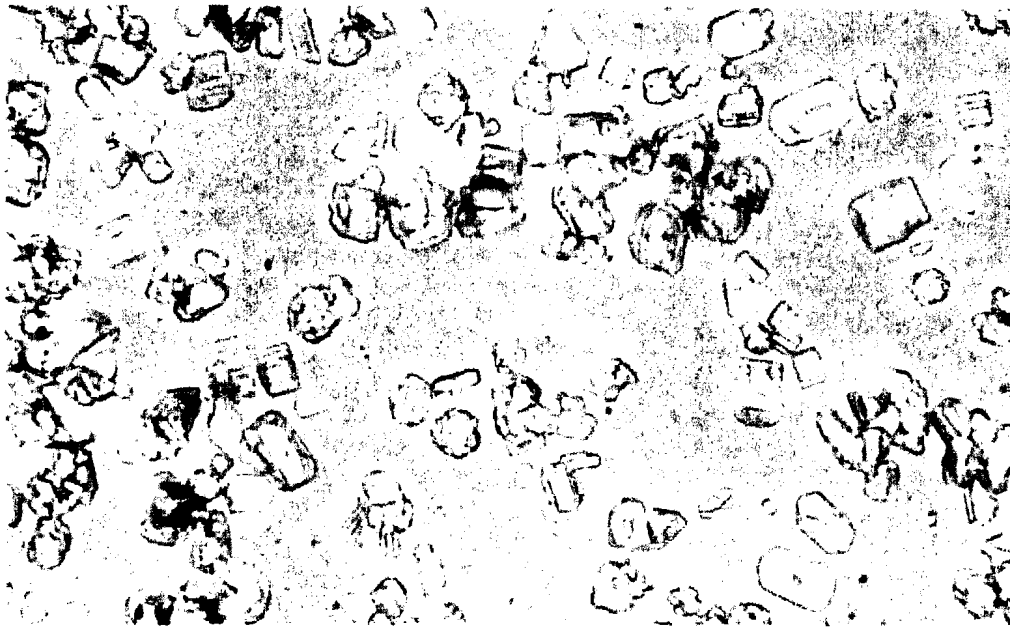


Abbildung 42: Fällprodukt des Versuchs G vom 04.05.2004; 400-fache Vergrößerung

Tabelle 73: Ergebnisse der ICP-Analyse des Fällprodukts; Versuch G vom 04.05.2004

	Fällprodukt G
Einheit	mg/kg TS
Phosphor	209000
Magnesium	170000
Blei	0,5
Cadmium	<0,2
Chrom	20
Kupfer	2,7
Nickel	2,4
Quecksilber	0,14
Zink	2,8
Aluminium	1700
Calcium	6300
Eisen	51

Um den Einfluss des tri-Natriumcitrats auf die Metallionen (Aluminium, Eisen, Calcium) zu verdeutlichen wurde in **Versuch H vom 17.05.2004** der sauren Lösung tri-Natriumcitrat zugegeben und der pH-Wert bis 12 erhöht. 500ml Lösung (pH=1,84) wurden mit 7,3g tri-Natriumcitrat (abgestimmt auf den Aluminium-, Eisen- und Calciumgehalt) versetzt, worauf der pH-Wert auf 2,04 stieg. Durch Zugabe von 7ml Natronlauge wurde der pH-Wert auf 12,36 erhöht. Im pH-Bereich von 5 bis 6 änderte sich Färbung der Lösung von gelb zu grün-schwarz und es setzte eine leichte Flockenbildung ein. Nach dem Filtrieren der Lösung (pH=12,36) hatte das Filtrat eine gelbe Färbung. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 74 zusammengefasst, wobei Probleme bei der Calciumanalyse auftraten.

Tabelle 74: Ergebnisse der Analysen des Versuchs H vom 17.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
bei pH-Erhöhung	12,36	627	1318	109	271	95/ 74

2.8.3.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Die saure Behandlung (pH=2,13) des Faulschlammes führte zur Rücklösung großer Phosphatmengen. Nach der Rücklösung waren 83% des Phosphors als Phosphationen gelöst.

Neben den Phosphationen gingen Aluminium- und Eisenionen in Lösung. Des Weiteren wurden Ammonium- und Calciumsalze zurück gelöst.

Fällung der Eisenionen im Faulschlamm (Versuche A bis D)

Durch die Zugabe des Natriumsulfids erfolgte bei der Neutralisation die vollständige Ausfällung der Eisenionen. Nach der Fällung des Eisensulfids und der Neutralisation war der Phosphatgehalt auf 40% der Ausgangskonzentration (bei pH=2,13) gesunken.

Daneben kam es bei der Neutralisation zu einer vollständigen Ausfällung der Aluminiumionen. Des Weiteren nahmen der Gehalt an Ammoniumionen um 21% und die Konzentration an Calciumionen um 14% ab. Die Aluminium- und Calciumionen fielen sehr wahrscheinlich als Phosphate aus. Die Abnahme der Ammoniumkonzentration konnte nicht geklärt werden.

Versuch A vom 29.04.2004

Durch die MAP-Fällung kam es zu einer vollständigen Abnahme des Gehalts an Phosphationen. Des Weiteren erfolgte eine geringe Abnahme des Gehalts an Ammoniumstickstoff, die auf Grund der MAP-Fällung und der Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniumionen und Ammoniak bei hohen pH-Werten hätte höher ausfallen müssen. Da Abbildung 36 eine deutliche Bildung von MAP-Kristallen (die Struktur wurde bei den Vorversuchen ebenfalls beobachtet) zeigt, wird davon ausgegangen, dass ein Messfehler bei der Bestimmung des Ammoniumstickstoffs vorlag. Durch die Komplexbildung der Calcium-

ionen mit tri-Natriumcitrat, kam es bei der MAP-Fällung nur zu einer geringen Abnahme der Calciumkonzentration. Bei der MAP-Fällung kam es zu einer geringen Flockenbildung.

Versuch B vom 29.04.2004

Der Versuch zeigt die Ergebnisse der MAP-Fällung ohne den Einsatz von Komplexbildner. Bei der MAP-Fällung kam es zur vollständigen Ausfällung des Phosphatphosphors. Da keine Abnahme der Ammoniumionen auftrat, wird davon ausgegangen, dass die Ausgangsanalytik fehlerhaft ist (vergleiche Versuch A), da das mikroskopische Bild sargdeckel- und dachförmige MAP-Kristalle zeigt.

Trotz des hohen pH-Werts bei der MAP-Fällung trat eine sehr geringe Abnahme des Gehalts an Calciumionen auf. Die Konzentration der Calciumionen sank um 5% (bezogen auf den Calciumwert bei pH=5,97). Bei Versuch A (Komplexierung mit tri-Natriumcitrat) betrug die Abnahme der Calciumkonzentration 4%. Dies bedeutet, dass der Einsatz von Komplexbildnern für Calcium bei der MAP-Fällung nicht notwendig ist, da diese die MAP-Fällung kaum zu stören scheinen.

Versuch C vom 29.04.2004

Die MAP-Fällung bei einem pH-Wert um 9 führte zur vollständigen Ausfällung der Phosphationen. Die ausgefällten Kristalle besaßen zu überwiegenden Teilen eine dachförmige Struktur. Es wird vermutet, dass die Struktur der Kristalle durch den pH-Wert beeinflusst wird. Neben den Kristallen sind kleine Flocken (vermutlich Calciumphosphat) zu erkennen.

Durch den hohen pH-Wert bei der MAP-Fällung müsste die Ausfällung von Calciumphosphat begünstigt sein, da keine Komplexierung erfolgte. Die Calciumkonzentration sank bei der MAP-Fällung um 27%. Dies spricht für einen moderaten Einfluss des Calciums auf die MAP-Fällung bei hohen pH-Werten, da es sowohl zur Bildung von Calciumphosphat als auch zur Bildung von Calciumhydroxyd gekommen sein kann. Gleichzeitig zeigte Versuch B, dass ohne Komplexierung bei einem geringeren pH-Wert (um 8,6) ebenfalls eine vollständige Ausfällung der Phosphationen erreicht wird und es zur Bildung von MAP-Kristallen kommt.

Versuch D vom 29.04.2004

Der Versuch zeigte, dass die Bildung von MAP bereits bei einem pH-Wert von 7 erfolgt. Nach der MAP-Fällung war aber eine Restkonzentration von 159 mg $\text{PO}_4\text{-P/l}$ in der Lösung verblieben. Die gebildeten Kristalle zeigen keine MAP-Form. Da dies bei den Vorversuchen bei der MAP-Fällung aus der Lösung mit dem pH-Wert von 7 bereits beobachtet wurde, wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Kristallen dennoch um MAP handelte.

Durch die Ausfällung von MAP müsste der Gehalt an Ammoniumionen im Vergleich zur Ausgangsanalytik (bei pH=5,97) abgenommen haben (Messfehler, vergleiche Versuche A und B). Auffällig ist die starke Abnahme der Calciumkonzentration, obwohl der pH-Wert bei der MAP-Fällung um den Neutralbereich lag. Die in Abbildung 39 zu erkennenden Flocken sprechen nicht für eine große Menge an ausgefallenem Calciumphosphat. Auf

Grund der Restkonzentration an Phosphationen wird vermutet, dass es zu einem Messfehler bei der Calciumbestimmung kam (störende Wirkung von Phosphationen auf die Calciumanalytik). Der Versuch verdeutlicht, dass der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Struktur der Kristalle besitzt. Eine Fällung von MAP ist bei niedrigeren pH-Werten als 8,5 ebenso möglich, wobei dabei keine vollständige Ausfällung der Phosphationen erfolgt.

Versuch E vom 28.04.2004

Der Versuch zeigte, dass weniger Sulfidionen (als theoretisch berechnet) nötig sind, um eine vollständige Fällung der Eisenionen zu erreichen. Beim Einsatz der 1,25-fachen Menge an Sulfidionen wurde eine Ausfällung der Eisenionen bis auf 11,5mg/l erzielt. In weiteren Versuchen hatte sich herausgestellt, dass die gelösten Eisenionen zum größten Teil als Eisen(II)-Ionen vorliegen. Dies erklärt die geringer benötigte Sulfidmenge zur vollständigen Fällung der Eisenionen, da eine Reduktion der Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen nicht mehr erfolgen muss.

Versuch F vom 29.04.2004

Durch die Zugabe von Natriumsulfid und die Erhöhung des pH-Werts kam es zur vollständigen Ausfällung der Eisen- und Aluminiumionen. Des Weiteren trat eine leichte Abnahme der Calciumkonzentration auf. Nach der Neutralisation waren noch 34% der Ausgangsphosphatmenge (bei pH=2,13) gelöst.

Bei der MAP-Fällung kam es zur Bildung von Kristallen und Flocken. Die Kristalle wiesen keine typische MAP-Form auf. Auf Grund der sehr kurzen Rührzeit nach der Zugabe des Magnesiumoxyds (10min) wird vermutet, dass das Wachstum der MAP-Kristalle nicht optimal erfolgte und sich somit keine MAP-förmige Struktur ergab. Das Verhältnis von bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 2,16. Dies spricht für eine erfolgreiche MAP-Fällung.

Da keine Abnahme der Konzentration an Calciumionen bei der MAP-Fällung erfolgte, wird vermutet, dass die gebildeten Flocken aus Magnesiumhydroxyd oder anderen Phosphatverbindungen bestehen.

Versuch G vom 04.05.2004

Die Zugabe des Komplexbildners tri-Natriumcitrat vor der Zugabe des Natriumsulfids führte zu einer geringen Abnahme der Phosphatkonzentration bei der Fällung der Eisenionen und der Neutralisation der Lösung im Vergleich zur Natriumsulfidzugabe und Neutralisation ohne Komplexierung (siehe Versuch F vom 29.04.2004). Nach der Neutralisation waren noch 65% der Ausgangskonzentration (pH=2,13) an Phosphationen gelöst.

Die Zugabe des Natriumsulfids führte bei der Anhebung des pH-Werts zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen. Bei den Aluminium- und Calciumionen kam es zu einer geringen Abnahme der Konzentration während der Neutralisation.

Bei der MAP-Fällung wurden nicht alle Phosphationen ausgefällt. Das Verhältnis von bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 1,83. Zu berücksichtigen ist, dass der hohe pH-Wert zu einer stärkeren

Abnahme von Ammoniumionen über die Strippung von Ammoniak (Gleichgewicht von Ammoniumionen und Ammoniak) beiträgt. Die ausgefällten Kristalle wiesen keine für MAP typische sargdeckelförmige Struktur auf, wobei keine Flocken oder Fremdstoffe mit ausgefallen waren.

Die Komplexe der Aluminium- und Calciumionen mit dem tri-Natriumcitrats waren über den gesamten, durchschrittenen pH-Bereich stabil.

Versuch H vom 17.05.2004

Der Versuch zeigte den Einfluss des tri-Natriumcitrats als Komplexbildner. Trotz der Erhöhung des pH-Werts auf über 12 waren 65% der Ausgangskonzentration (bei pH=2,13) an Phosphationen in der Lösung verblieben. Dies bedeutet, dass die Komplexe des tri-Natriumcitrats mit den Metallionen sehr stabil über den gesamten pH-Bereich sind. Allerdings kam es bei einem pH-Werts von 5 zu einer geringen Flockenbildung. Auffällig sind die geringen Konzentrationen der Aluminium-, Eisen- und Calciumionen bei den Analysen (pH=12,36). Das tri-Natriumcitrat muss somit einem hohen Einfluss auf die Genauigkeit der Analysen haben (vergleiche Calciumanalyse).

2.8.4 Versuchsreihe vom 04.05.2004 (saurer Aufschluss)

2.8.4.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

In der Versuchsreihe vom 04.05.2004 wurden Versuche zur Komplexierung und Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid durchgeführt. Des Weiteren wurden Versuche mit einem selektiven Ionenaustauscher und zur Komplexierung mit tri-Natriumcitrat bei der Neutralisation durchgeführt. Abbildung 43 zeigt die einzelnen Versuche der Versuchsreihe.

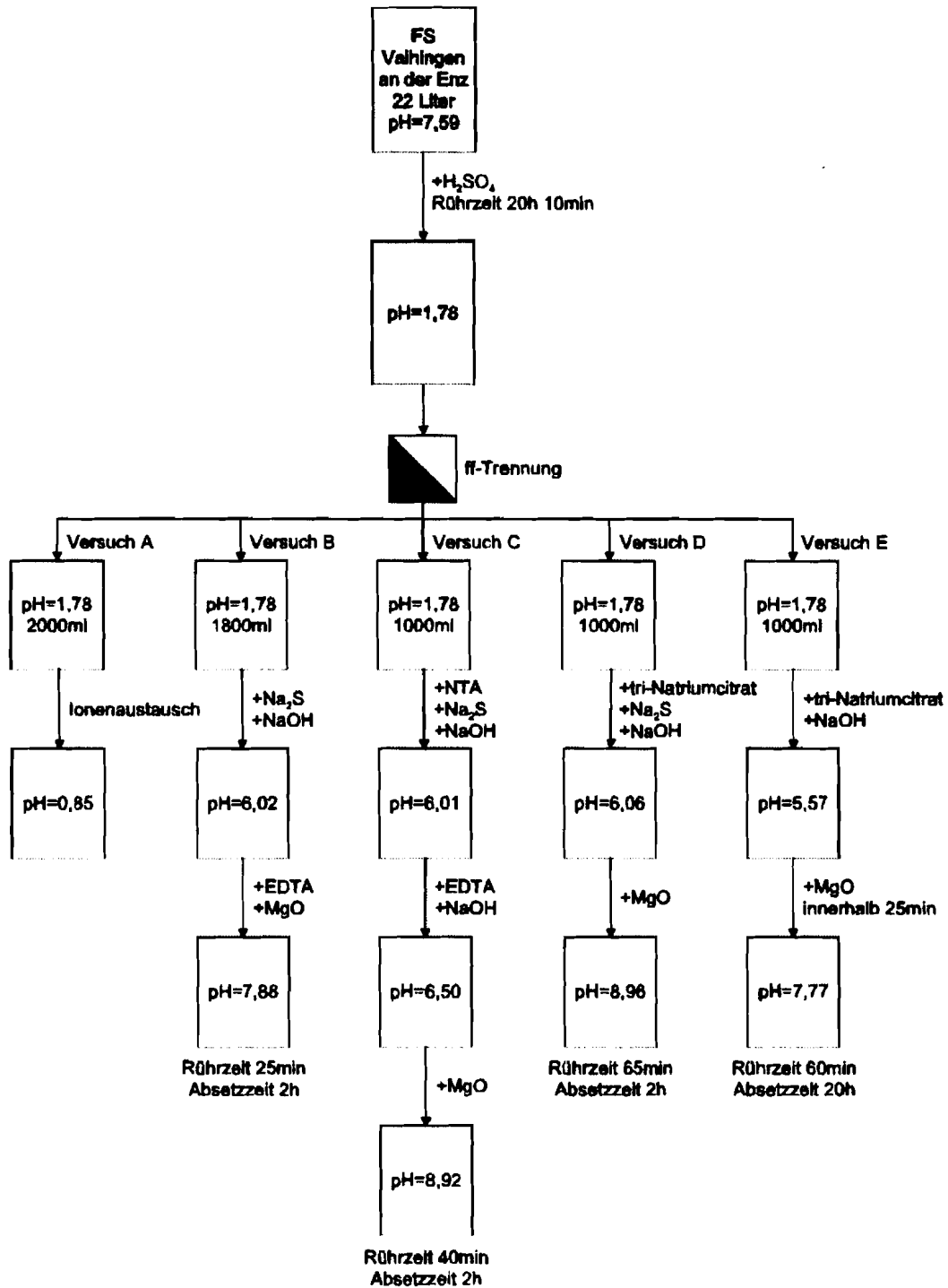


Abbildung 43: Teilversuche der Versuchsreihe vom 04.05.2004

22 Liter Faulschlamm wurden mit 780ml Schwefelsäure versetzt und für 20 Stunden und 10 Minuten gerührt. Der Faulschlamm hatte einen Trockensubstanzgehalt von 43,3g/l und einen Glühverlust von 56%. Der pH-Wert nach der Säureeinmischung betrug 1,67 und am Ende der Rührzeit 1,78. Die flüssige, phosphatreiche Phase wurde mit einem Filtertuch vom Faulschlamm getrennt. Die Ausgangsanalysen sind in Tabelle 75 zusammengestellt.

Tabelle 75: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 04.05.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
Ausgangswerte	7,59	1163	24,4	1222	<0,2	1,2	131
nach Rücklösung	1,78	-	940	1402	402	1170	516

Versuch A vom 04.05.2004 sollte zeigen, ob eine Entnahme der Eisenionen mit einem selektiven Ionenaustauscherharz möglich ist. 2000ml Lösung (pH=1,78) wurden über das Ionenaustauscherharz Amberlite IRC748 gegeben. Bei niedrigen pH-Werten erfolgt beim Amberliteharz ein selektiver Austausch von Eisen- (Fe³⁺), Kupfer- (Cu²⁺) und Quecksilberionen (Hg²⁺). Durch den Austausch der Kationen gegen Wasserstoffionen (H⁺) sank der pH-Wert auf 0,85. Die Ergebnisse der Analysen nach dem Ionenaustausch sind in Tabelle 76 zusammengefasst.

Tabelle 76: Analysenergebnisse des Versuchs A vom 04.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
nach Ionenaustausch	0,85	471	1219	112	884	426

Im **Versuch B vom 10.05.2004** wurden eine Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid, eine Komplexierung mit EDTA und eine MAP-Fällung durchgeführt, da nach diesem Verfahren ein sehr reines Fällprodukt erzeugt werden kann. 1800ml Lösung (pH=1,78) wurden mit 14,9g Natriumsulfid versetzt, worauf der pH-Wert auf 4,09 stieg. Zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen wurde der pH-Wert durch Zugabe von 11,8ml Natronlauge weiter auf 6,02 erhöht. Der Fällschlamm wurde mit einem Faltenfilter abgetrennt. Zur Komplexierung der Calciumionen wurden 2,6g EDTA zugegeben. Für die MAP-Fällung wurden 0,4g Magnesiumoxyd eingemischt und die Lösung für 35 Minuten gerührt. Nach einer Absetzzeit von 2 Stunden hatte die Lösung einen pH-Wert von 7,88. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 77 dargestellt. Eine Aufnahme des Fällprodukts zeigt Abbildung 44. Tabelle 78 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analysen nach den einzelnen Teilschritten und des Fällprodukts des Versuchs.

Tabelle 77: Analysenergebnisse des Versuchs B vom 10.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,02	355	1372	<0,2	3,85	355
nach Fällung	7,88	9,6	1221	<0,2	6,86	92,5



Abbildung 44: Fällprodukt des Versuchs B vom 10.05.2004; 400-fache Vergrößerung

Tabelle 78: Ergebnisse der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004

Einheit	Faulschlamm mg/l	nach Rücklösung mg/l	nach Neutralisation mg/l	nach MAP- Fällung mg/l	Fällprodukt B mg/kg TS
Phosphor	24,4	874	355	9,6	215000
Magnesium	30,0	250	230	250	180000
Blei	0,003	0,33	0,001	0,001	<0,3
Cadmium	<0,0005	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,2
Chrom	0,002	1,0	0,016	0,014	2,7
Kupfer	0,061	0,44	0,01	0,008	3,6
Nickel	0,014	0,47	0,041	0,043	1,4
Quecksilber	0,0007	0,0005	0,0022	0,0023	0,1
Zink	0,047	30	0,021	0,044	3,9
Aluminium	0,16	220	0,41	0,41	22
Calcium	20,0	480	340	330	2600
Eisen	0,35	970	1,0	1,2	26

Im **Versuch C vom 10.05.2004** wurde untersucht, ob eine Komplexierung der Metallionen bei der Neutralisation durch die Zugabe von NTA möglich ist. 4,2g NTA wurden in 1000ml Lösung (pH=1,78) eingemischt. Danach wurden 7,7g Natriumsulfid zugegeben. Der pH-Wert ist dabei auf 4,04 angestiegen und wurde mit 6,2ml Natronlauge weiter auf 6,01 erhöht. Nach der Abtrennung des Fällschlammes mit einem Faltenfilter wurden der Lösung (pH=6,01) 2,6g EDTA zur Komplexierung der Eisen- (Restgehalt) und Calciumionen zugegeben. Da der pH-Wert durch das EDTA gesunken war, wurde er durch die Zugabe von 1,7ml Natronlauge wieder auf 6,50 erhöht, um nach der Magnesiumoxydzugabe (pH-Anstieg) einen für die MAP-Fällung günstigeren pH-Wert zu erreichen. Danach wurden 1,1g Magnesiumoxyd zugegeben und das Gemisch für 40 Minuten gerührt. Beim Einmischen des Magnesiumoxyds kam es zur Bildung von grauen Flocken. Nach 2 Stunden Absetzzeit wurde die Lösung, die einen pH-Wert von 8,92 hatte, untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 79 zusammengefasst und Abbildung 45 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 79: Ergebnisse der Analysen des Versuchs C vom 10.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l
bei Neutralisation	6,01	915	1401	152	198	429
nach Fällung	8,92	3,3	1097	<0,2	54,9	363

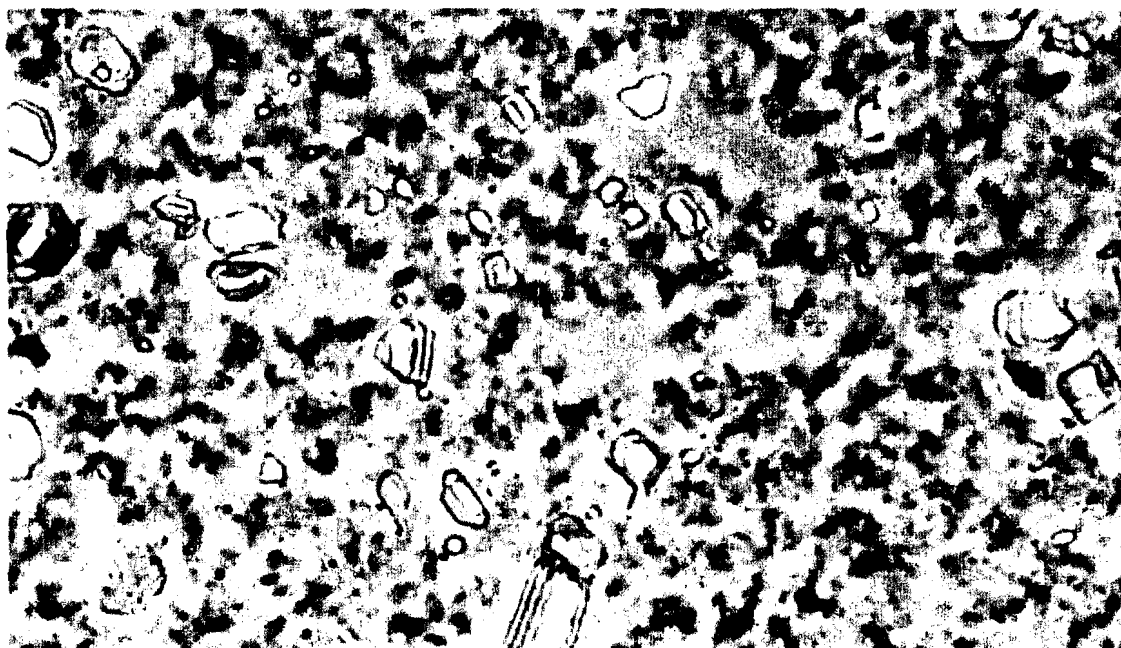


Abbildung 45: Fällprodukt des Versuchs C vom 10.05.2004; 400-fache Vergrößerung

In **Versuch D vom 11.05.2004** wurde zunächst eine Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat durchgeführt und dann die Eisenionen mit Natriumsulfid gefällt. 16,0g tri-Natriumcitrat (abgestimmt auf den Gehalt der Aluminium-, Eisen- und Calciumionen bei pH=1,78) wurden in 1000ml Lösung (pH=1,78) eingerührt, worauf der pH-Wert auf 3,61 stieg. Durch die Zugabe von 7,7g Natriumsulfid stieg der pH-Wert auf 4,68. Mit 4,7ml Natronlauge wurde er auf 6,06 angehoben. Nach dem Abtrennen des Fällschlammes mit einem Faltenfilter wurden der Lösung (pH=6,06) 1,1g Magnesiumoxyd zugegeben. Nach einer Rührzeit von 65 Minuten und einer Absetzzeit von 2 Stunden betrug der pH-Wert 8,96. Die Ergebnisse der Analysen zeigt Tabelle 80. Abbildung 46 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts. Tabelle 81 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analyse des Fällprodukts.

Tabelle 80: Analysenergebnisse des Versuchs D vom 11.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
bei Neutralisation	6,06	879	1423	179	244	476
nach Fällung	8,96	51,8	986	338	174	479

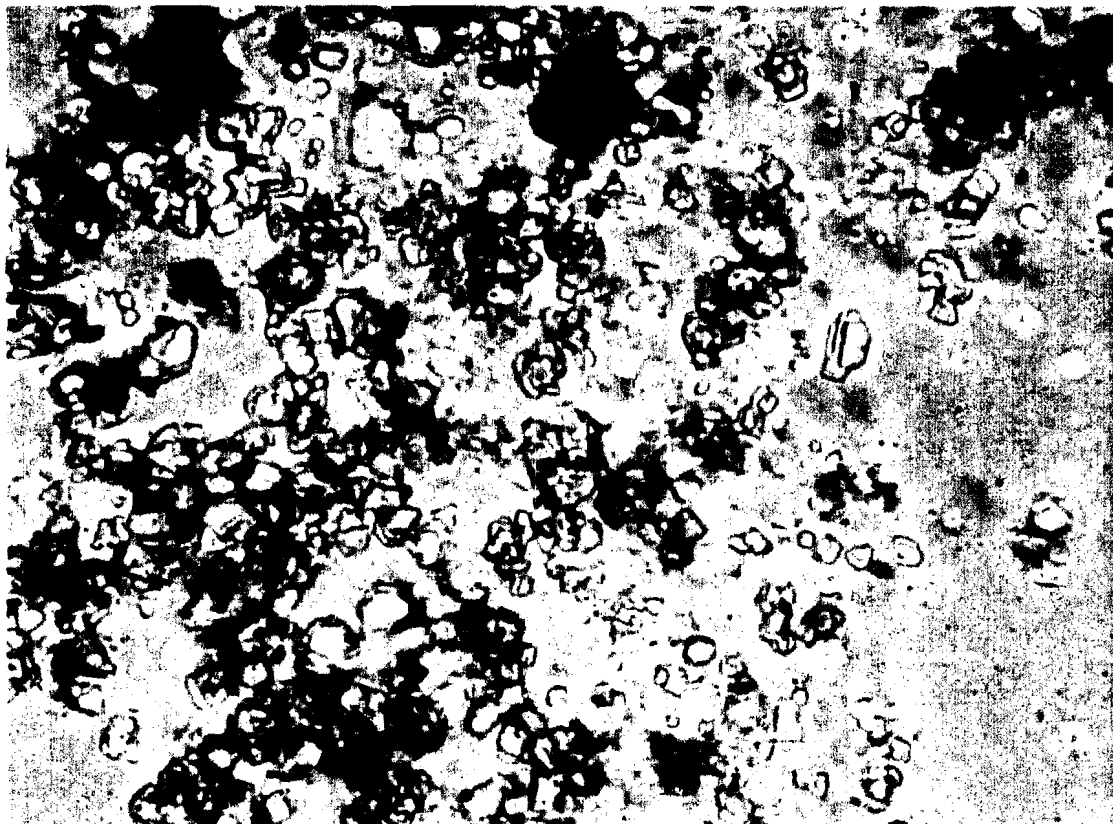


Abbildung 46: Fällprodukt des Versuchs D vom 11.05.2004; 400-fache Vergrößerung

Tabelle 81: Ergebnisse der ICP-Analysen des Fällprodukts; Versuch D vom 11.05.2004

Fällprodukt D	
Einheit	mg/kg
Ammoniumstickstoff	49600
Phosphor	114135
Magnesium	95000
Blei	<0,5
Cadmium	<0,5
Chrom	8,6
Kupfer	1,8
Nickel	1,1
Quecksilber	0,05
Zink	5,2
Aluminium	6600
Calcium	3300
Eisen	3100

Bei **Versuch E vom 18.05.2004** wurde untersucht, ob die Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat bei der Neutralisation ausreichend ist, um das Ausfällen von Metallphosphaten zu verhindern und somit eine Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid nicht nötig ist. 7,7g tri-Natriumcitrat wurden in 1000ml Lösung (pH=1,78) eingemischt, worauf der pH-Wert auf 2,68 stieg und durch Zugabe von 6ml Natronlauge weiter auf einen pH-Wert von 5,57 erhöht wurde. Da es nicht zur Ausfällung von Flocken kam, wurde auf die Analyse der Lösung (pH=5,57) verzichtet. Die Lösung zeigte ab einem pH-Wert von 5 eine schwarze Färbung. Zur MAP-Fällung wurden 1,7g Magnesiumoxyd über einen Zeitraum von 25 Minuten eingemischt, wobei die Lösung für insgesamt 60 Minuten gerührt wurde. Nach der Absetzzeit von 20 Stunden hatte sich ein pH-Wert von 7,77 eingestellt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 82 zusammengestellt und Abbildung 47 zeigt eine Aufnahme des Fällprodukts.

Tabelle 82: Analyseergebnisse des Versuchs E vom 18.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf}	NH ₄ -N _{mf}	Al _{mf}	Fe _{mf}	Ca _{mf}
	-	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
nach Fällung	7,77	327	1173	340	1042	464

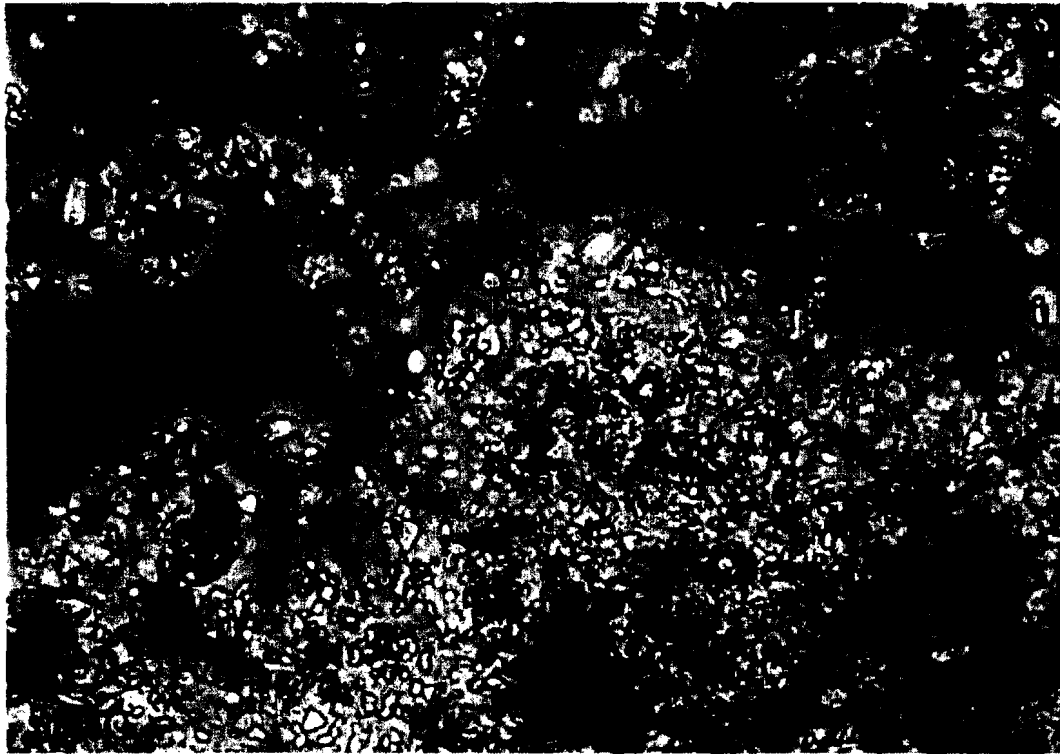


Abbildung 47: Fällprodukt des Versuchs E vom 18.05.2004; 100-fache Vergrößerung

2.8.4.2 Diskussion der Versuchsreihe

Rücklösung des Phosphors

Der saure Aufschluss des Faulschlammes ($\text{pH}=1,78$) führte zu einer sehr guten Rücklösung des Phosphors. Nach der sauren Klärschlammbehandlung waren 81% des Phosphors aus dem Faulschlamm als Phosphat gelöst.

Daneben gingen Aluminium- (Eintrag mit Abwasser) und Eisenionen (aus Fällmittel) mit in Lösung. Des Weiteren wurden Ammonium- und Calciumionen zurück gelöst.

Versuch A vom 04.05.2004

Bei Versuch A vom 04.05.2004 sollte ein Austausch der Eisenionen durch den selektiven Ionenaustauscher erfolgen. Die Ergebnisse des Versuchs zeigten aber, dass ein Austausch der Eisenionen nur zu einem geringen Teil erfolgte. Dagegen nahm die Konzentration der Aluminium- und Phosphationen stark ab. Die allgemein beobachtete leichte Abnahme aller Ionenarten ging auf einen Verdünnungseffekt zurück. Die gelösten Eisenionen lagen zum größten Teil als Eisen(II)-Ionen vor, was parallel durchgeführte Tests zeigten, und wurden daher nicht ausgetauscht.

Die starke Abnahme der Aluminium- und Phosphationen deutet darauf hin, dass es während des Austauschprozesses zu einer Ausfällung oder Absorption von Aluminiumphosphaten kam. Der Einsatz dieses Harzes ist für die Vorbehandlung der sauren Lösung

nicht möglich, da der Austausch der Eisenionen nicht erfolgreich war und eine starke Abnahme der Phosphatkonzentration auftrat.

Versuch B vom 10.05.2004

Der Versuch wurde nach dem bereits mehrfach angewandten Vorgehensweise der Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid, der Komplexierung der Calciumionen und der anschließenden MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd durchgeführt, da sich dadurch ein sehr reines MAP-Fällprodukt ergibt. Des Weiteren sollte gezeigt werden, dass das angewandte Verfahren reproduzierbar ist. Die sulfidische Fällung der Eisenionen führte zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen. In der neutralisierten Lösung (pH=6,02) verblieben 38% der Ausgangskonzentration an Phosphationen (bei pH=1,78).

Bei der Neutralisation kam es zur vollständigen Ausfällung der Aluminiumionen (vermutlich als Aluminiumphosphat). Des Weiteren nahmen die Konzentrationen der Calcium- und Ammoniumionen bei der Neutralisation leicht ab.

Die Fällung mit Magnesiumoxyd führte zur Bildung von MAP-Kristallen. Die Kristalle haben eine dachförmige Struktur und es sind keine Flocken im mikroskopischen Bild zu erkennen. Das Verhältnis von bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 2,29 und deutet auf eine sehr gute MAP-Bildung hin. Da die mikroskopische Untersuchung des gebildeten Fällprodukt sehr reines MAP zeigte, konnte für die Abnahme der Konzentration bei den Calciumionen bisher keine Erklärung gefunden werden (keine Calcium-Phosphatverbindungen ausgefallen). Der Versuch zeigt, dass die Vorgehensweise zu einer erfolgreichen MAP-Fällung führt, wobei der Wirkungsgrad des durch die MAP-Fällung zurückgewonnenen Phosphors 37% beträgt (Verhältnis rückgelöster zu ausgefälltem Phosphor).

Versuch C vom 10.05.2004

Der Einsatz des Komplexbildners NTA führte bei der Neutralisation zu einer erfolgreichen Komplexierung der Metallionen (sehr geringe Abnahme der Phosphatkonzentration). Nach der Neutralisation waren noch 97% der (bei pH=1,78) zurück gelösten Phosphationen gelöst.

Die Zugabe des Natriumsulfids führte nicht zur vollständigen Ausfällung der Eisenionen, was bedeutet, dass sich stabile Komplexe aus Eisenionen und NTA gebildet hatten. Die Konzentration der Aluminiumionen sank ab, wobei die Ausfällung aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse nur teilweise als Aluminiumphosphat-Verbindung erfolgt sein kann. Für die Abnahme der Aluminiumionen konnte bisher noch keine Erklärung gefunden werden.

Nach der Zugabe von Magnesiumoxid hatten sich sehr viele Flocken und einige Kristalle gebildet. Es fand eine vollständige Ausfällung der Phosphationen statt. Die gebildeten Kristalle hatten jedoch keine MAP-Struktur. Bei der Fällung kam es zum Ausfallen von Aluminium-, Eisen- und Calciumionen (als Phosphate), was die Bildung der Flocken erklärt.

Versuch D vom 11.05.2004

Die Zugabe des tri-Natriumcitrats vor der Eisenfällung mit Natriumsulfid führt dazu, dass es nicht zum Ausfällen von Metallphosphaten bei der Neutralisation kam. Nach der Neutralisation waren noch 94% der (bei pH=1,78) zurück gelösten Phosphationen in Lösung. Bei der Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid blieb eine Restkonzentration (244mg/l) an Eisenionen in der Lösung zurück.

Die Magnesiumoxidzugabe führte zu einer nahezu vollständigen Ausfällung der Phosphationen. Das Fällprodukt setzte sich aus Kristallen und Flocken zusammen. Die Kristalle besaßen keine strukturierte Form und konnten somit nicht eindeutig als MAP identifiziert werden. Während der Fällung blieb der Gehalt an Calciumionen unverändert und die Menge an gelösten Eisenionen fiel nur leicht ab, was für eine gute Komplexierung der beiden Ionen durch tri-Natriumcitrat spricht. Die Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat vor der Neutralisation führte im Vergleich zum Einsatz von NTA (siehe Versuch C) zur Bildung von vielen Kristallen bei der MAP-Fällung. Das Fällprodukt wies allerdings diverse Verunreinigungen auf.

Versuch E vom 18.05.2004

Der Versuch macht deutlich, dass eine Komplexierung der Metallionen mit tri-Natriumcitrat bei der Neutralisation ausreichend ist, um das Ausfällen von Phosphaten zu verhindern. Die Verfärbung der Lösung (bei pH=5) deutet aber auf eine Veränderung der Komplexstruktur hin. Für die Fällung des MAPs standen 100% der zurück gelösten Phosphationen zur Verfügung.

Bei der MAP-Fällung kam es nicht zu einer vollständigen Ausfällung der Phosphationen. Des Weiteren zeigen die Analysen, dass ein kleiner Teil der Aluminium-, Eisen- und Calciumionen bei der MAP-Fällung ausgefallen war. Im mikroskopischen Bild sind sehr viele kleine, unstrukturierte Kristalle und Flocken zu erkennen. Das Verhältnis von bei der MAP-Fällung ausgefälltem Phosphor (als $\text{PO}_4\text{-P}$) und ausgefälltem Stickstoff (als $\text{NH}_4\text{-N}$) beträgt 2,68.

2.8.5 Versuchsreihe vom 17.05.2004 (saurer Aufschluss)

2.8.5.1 Beschreibung und Ergebnisse der Versuche

Durch die Versuchsreihe vom 17.05.2004 sollte gezeigt werden, welche Rücklöseraten bei unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen Aufschlusszeiten erzielt werden können. Des Weiteren wurde der Aufschlussgrad bei den verschiedenen pH-Werten bestimmt. Abbildung 48 zeigt die Teilversuche der Versuchsreihe.

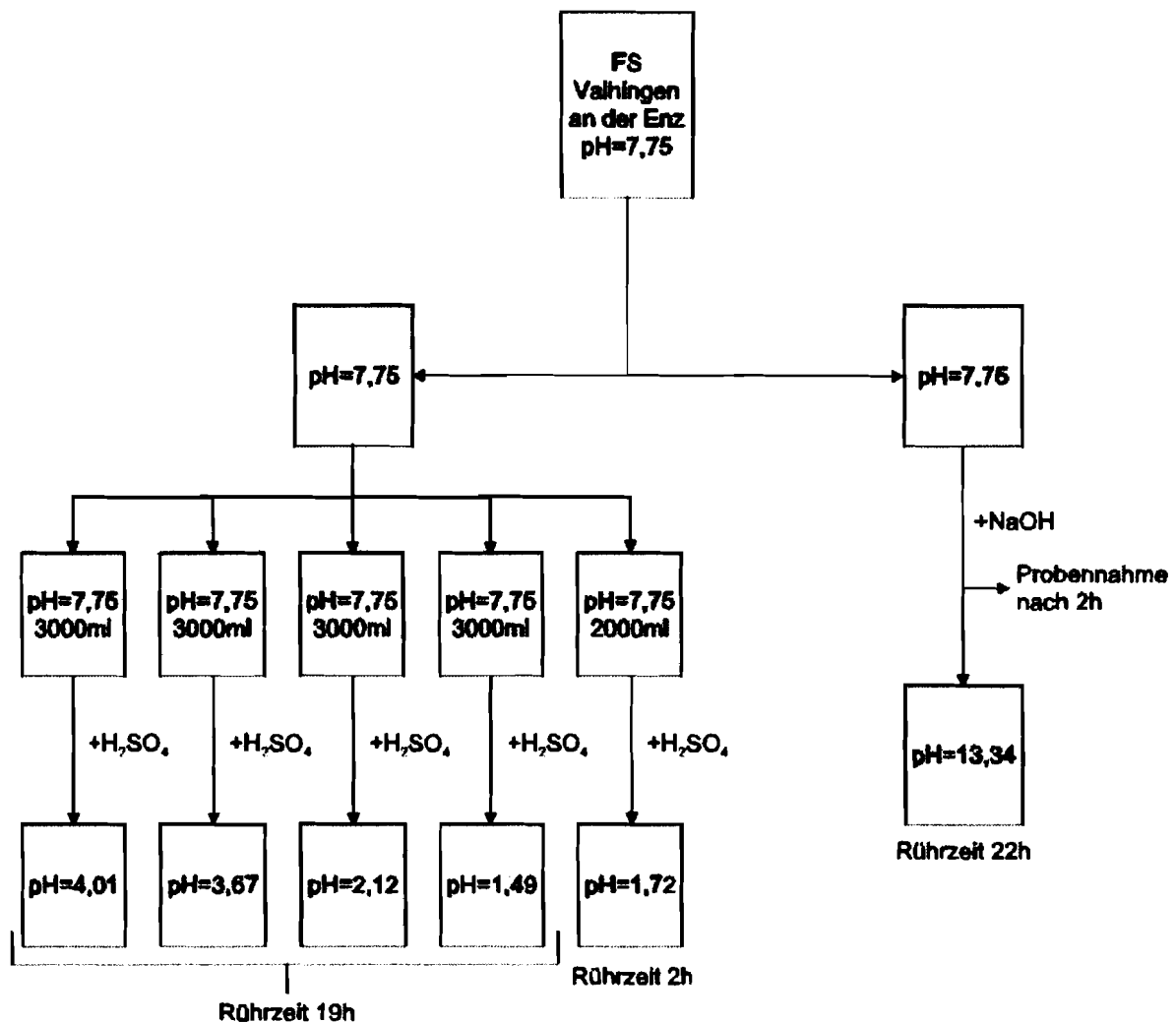


Abbildung 48: Aufbau der Versuchsreihe vom 17.05.2004

Für die Versuche wurde Faulschlamm mit einem Trockensubstanzgehalt von 37,6g/l und einem Glühverlust von 55% sauer oder alkalisch behandelt. Die Analysenwerte des Faulschlammes vor Versuchsbeginn sind in Tabelle 83 dargestellt.

Tabelle 83: Ausgangsanalyse der Versuchsreihe vom 17.05.2004

	pH	P _{ges} mg/l	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l	CSB mg/l
Ausgangswerte	7,75	1062	17,9	1152	<0,2	2,03	95,6	321

Im **Versuchsteil A vom 17.05.2004** wurden 4 Proben von je 3 Liter Faulschlamm mit Schwefelsäure versetzt. Es wurden die pH-Werte 4,01 und 3,67, sowie 2,12 und 1,49 eingestellt. (Die angegebenen pH-Werte wurden am Ende der Versuchsdauer gemessen.) Der Aufschluss erfolgte über 19 Stunden. Daneben wurden 2 Liter Faulschlamm bei einem pH-Wert von 1,72 über einen Zeitraum von 2 Stunden behandelt. Die ermittelten Analysenwerte sind in Tabelle 84 zusammengefasst und in Abbildung 49 graphisch ausgewertet. Tabelle 85 zeigt die errechneten Aufschlussgrade.

Tabelle 84: Analysenergebnisse des Versuchsteil A vom 17.05.2004

	pH	PO ₄ -P _{mf} mg/l	NH ₄ -N _{mf} mg/l	Al _{mf} mg/l	Fe _{mf} mg/l	Ca _{mf} mg/l	CSB mg/l
Aufschluss 19h	4,01	199	1310	<0,2	342	509	1144
Aufschluss 19h	3,67	300	1324	<2	721	499	1182
Aufschluss 19h	2,12	828	1540	340	1254	504	1355
Aufschluss 19h	1,49	878	1398	389	1089	524	1558
Aufschluss 2h	1,72	848	1367	368	1122	518	1278
Aufschluss 90°C	-	-	-	-	-	-	8011

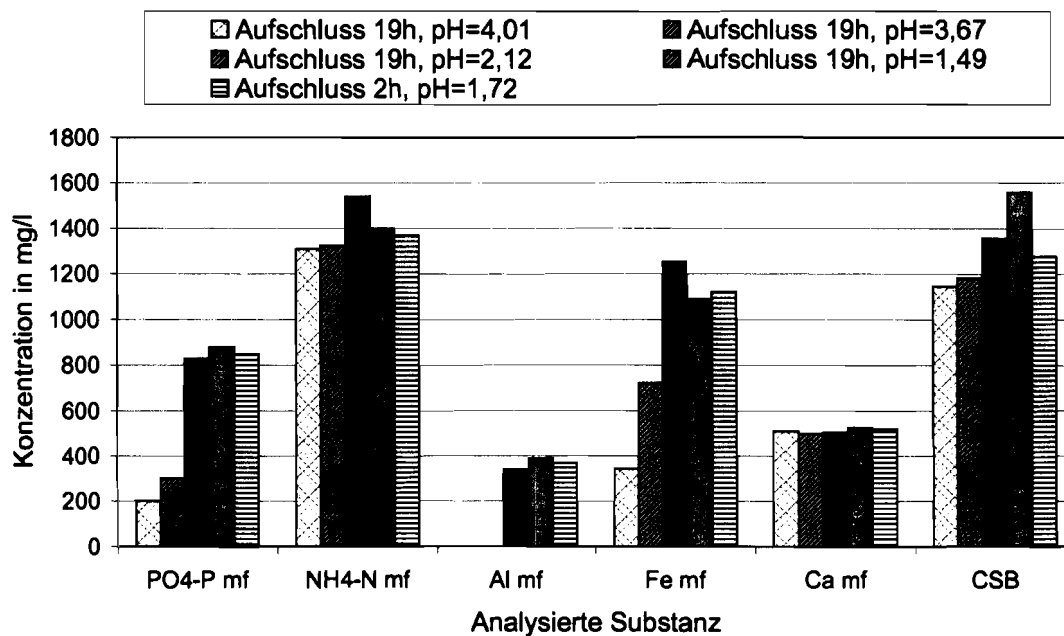


Abbildung 49: Grafik der Rücklöserreihe des Versuchsteil A vom 17.05.2004

Tabelle 85: Errechnete Aufschlussgrade des Versuchsteil A vom 17.05.2004

Probe	pH 4,01	pH 3,67	pH 2,12	pH 1,49	pH 1,72
Aufschlussgrad	11%	11%	13%	16%	12%

Im **Versuch B vom 26.05.2004** wurden 2 Liter Faulschlamm mit Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 13,34 versetzt. Nach einer Aufschlussdauer von 2 Stunden und von 22 Stunden wurde jeweils eine Probe entnommen und der CSB-Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse der Analysen und der errechnete Aufschlussgrad sind in Tabelle 86 zusammengestellt.

Tabelle 86: Analysenergebnisse und Aufschlussgrade des Versuchs B vom 26.05.2004

Probe	pH 13,34 2h	pH 13,34 22h
CSB [mg/l]	4529	5025
Aufschlussgrad	55%	61%

2.8.5.2 Diskussion der Versuchsreihe

Versuchsteil A vom 17.05.2004

Die Versuche zeigten, dass es erst bei einem niedrigen pH-Wert ($\text{pH} < 2,5$) zur Rücklösung von großen Mengen an Phosphationen kommt. Weiter zeigte sich, dass die rückgewonnene Menge an Phosphor bei einem pH-Wert von 3,6 sehr gering ist. Bei einem pH-Wert von 2,1 war der Phosphor fast vollständig in Form von Phosphationen in Lösung.

Die Calciumionen waren bereits bei einem pH-Wert von 4 in großer Zahl gelöst und nahmen bei einer Absenkung des pH-Werts nicht weiter zu, was Abbildung 49 sehr gut verdeutlicht. Die Rücklösung der Eisenionen fand verstärkt im pH-Bereich zwischen 2,12 und 4,01 statt. Es wurde deutlich, dass die Aluminiumionen erst unterhalb des pH-Werts von 3,6 in Lösung gehen. Der CSB der Lösungen nahm zwischen den pH-Werten 3,6 und 1,5 leicht zu (Zellaufschluss).

Die saure Behandlung des Faulschlammes über 2 Stunden bei einem pH-Wert von 1,7 zeigte vergleichbare Ergebnisse wie die saure Behandlung über 19 Stunden bei einem pH-Wert von 1,5 (siehe Abbildung 49). Ein etwas größerer Unterschied bestand beim CSB-Wert, was auf die kürzere Behandlungsdauer zurückgeführt werden kann.

Die Analysen verdeutlichten, dass ein pH-Wert um 2 angestrebt werden muss, um eine große Menge an Phosphationen sauer zurück zu lösen (hohe Rücklöserate). Bei der sauren Behandlung gehen große Mengen an Aluminium-, Eisen- und Calciumionen mit in Lösung. Da der Rücklöseversuch über 2 Stunden vergleichbare Ergebnisse wie die Versuche mit einer Aufschlusszeit von 19 Stunden lieferte, ist davon auszugehen, dass die Rücklösezeit sehr kurz gehalten werden kann.

Der ermittelte Aufschlussgrad verdeutlicht, dass der saure Aufschluss nur einen sehr kleinen Teil der Biomasse aufschloss. Dabei ergaben längere Aufschlusszeiten geringfügig bessere Ergebnisse (Steigerung um 4%).

Versuch B vom 26.05.2004

Der Versuch zeigte bei der Ermittlung des Aufschlussgrads nach der alkalischen Behandlung des Faulschlammes wesentlich bessere Ergebnisse (61%) als die Versuche nach der sauren Behandlung (16%) zuvor. Dabei bestand zwischen der Aufschlussdauer von 2 Stunden und von 22 Stunden nur ein geringer Unterschied (6%).

Bei vorangegangenen Versuchsreihen (siehe zum Beispiel 2.6.2) hatte sich bereits gezeigt, dass bei der alkalischen Behandlung des Faulschlammes nur geringere Mengen an Phos-

phosphor in Lösung gehen als beim sauren Aufschluss. Berücksichtigt man diese Erkenntnisse und die Ergebnisse des Versuchsteil A, so kann davon ausgegangen werden, dass bei der alkalischen Rücklösung vor allem in Biomasse gebundene Phosphationen zurück gelöst werden und chemisch gebundene Phosphationen weitgehend ungelöst bleiben (hoher Aufschlussgrad der Biomasse, geringe zurück gelöste Phosphatmenge). Bei einer sauren Behandlung des Faulschlammes kommt es zu keinem nennenswerten Zellaufschluss, so dass die gelösten Phosphationen aus der Rücklösung des chemisch gebundenen Anteils stammen müssen, der nach der anaeroben Schlammstabilisierung wesentlich größer ist als der in Biomasse gebundene Anteil.

2.9 ICP/ Schwermetall-Analysen der Lösungen und der Fällprodukte

Das Aufbringen von Klärschlamm auf landwirtschaftlichen Flächen wird durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV) geregelt. Sie enthält unter anderem Grenzwerte für einige Schwermetalle, wodurch die Verwendung des Klärschlammes als Sekundärdünger eingeschränkt wird. In Tabelle 87 sind die Schwermetallgrenzwerte nach AbfKlärV dargestellt.

Tabelle 87: Schwermetallgrenzwerte für Klärschlamm nach der AbfKlärV

	Blei	Cadmium	Chrom	Kupfer	Nickel	Quecksilber	Zink
Konzentration in mg/kg TS	900	10/ 5*	900	800	200	8	2500/ 2000*

* bei leichten Böden, Tongehalt <5% oder pH zwischen 5 und 6

Tabelle 88 zeigt die Ergebnisse der ICP-Analyse des Versuchs A der Versuchsreihe vom 26.04.2004 (siehe 2.8.3). Neben den Schwermetallen, die in der AbfKlärV genannt sind, wurde der Gehalt an Phosphor, Magnesium, Aluminium, Calcium und Eisen bestimmt. Beim Fällprodukt A wurde vom beauftragten Labor eine Trocknung bei 105°C durchgeführt, wodurch es zum Strippen der Ammoniumionen (als Ammoniak) kam. Aus diesem Grund erfolgte keine Bestimmung der Ammoniumionen im Fällprodukt. Bei Versuch A wurden nach einer sauren Rücklösung die Eisenionen mit Natriumsulfid gefällt. Nach der Neutralisation mit Natronlauge wurden die Calciumionen mit tri-Natriumcitrat komplexiert und eine MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd durchgeführt.

Tabelle 88: ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004

Probenbezeichnung	Neutralisation	nach MAP-Fällung	Fällprodukt A
Versuchstag	29.04.2004	29.04.2004	29.04.2004
Einheit	mg/l	mg/l	mg/kg TS
Phosphor	380	5,6	199000
Magnesium	230	270	170000
Blei	0,002	0,002	0,3
Cadmium	<0,0005	<0,0005	<0,2
Chrom	0,029	0,019	5,5
Kupfer	0,017	0,009	1,0
Nickel	0,067	0,064	0,3
Quecksilber	0,0035	0,0006	0,074
Zink	0,019	0,061	1,5
Aluminium	0,56	0,5	31
Calcium	410	410	9800
Eisen	0,85	1,1	150

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den Gehalt der Substanzen vor und nach der MAP-Fällung. In Abbildung 50 ist der Gehalt an Phosphor, Magnesium und Calcium graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass der gesamte Phosphor bei der MAP-Fällung gefällt wurde. Trotz der Zugabe von Magnesiumionen (zur Fällung des MAPs) stieg der Gehalt an gelösten Magnesiumionen nur leicht an (MAP-Bildung). Der Calciumgehalt zeigte keine Veränderung, was auf die gute Komplexierung durch das tri-Natriumcitrat hindeutet.

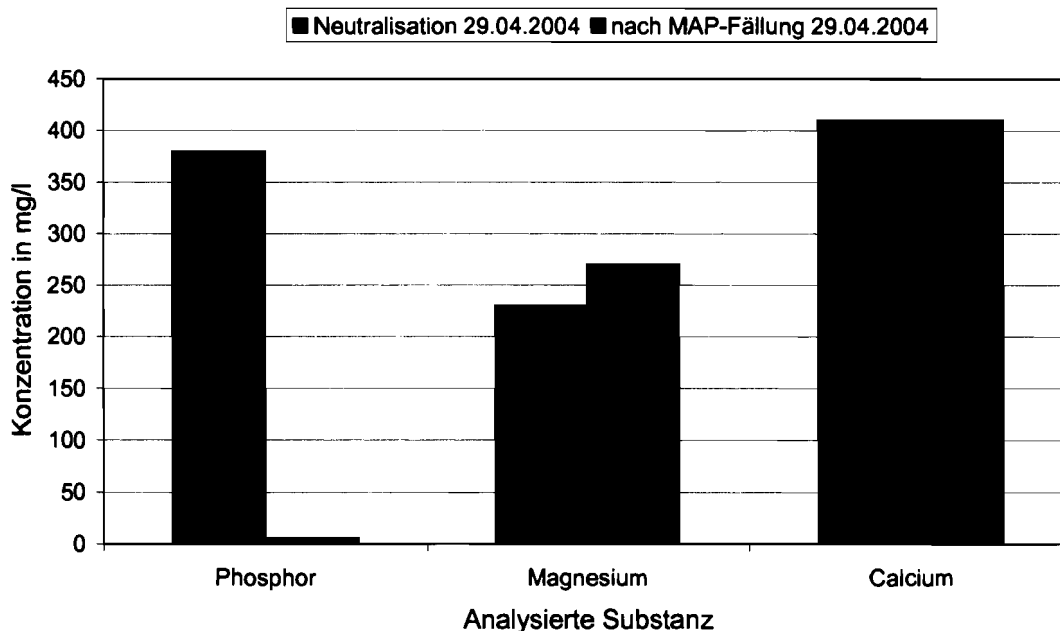


Abbildung 50: Grafik 1 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004

Auf Grund der stark unterschiedlichen Konzentrationen erfolgt die Darstellung in mehreren Grafiken. Abbildung 51 stellt einen Teil der Schwermetalle graphisch dar.

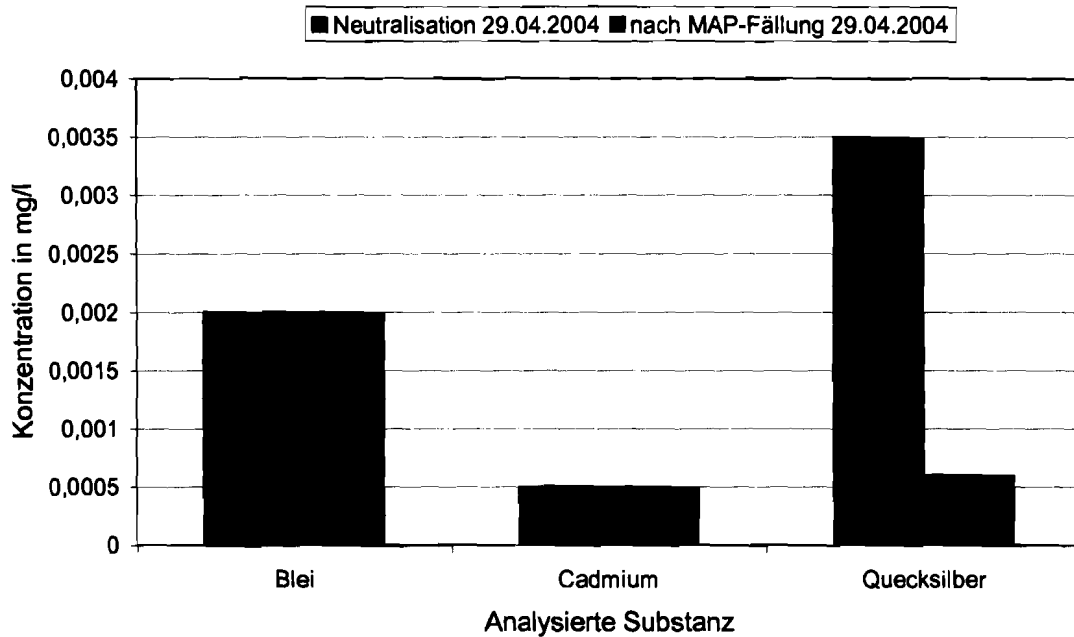


Abbildung 51: Grafik 2 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004

Bei den Blei- und Cadmiumionen erfolgte keine Veränderung der Ionenkonzentration bei der MAP-Fällung. Auf Grund der Bilanzierung der Messergebnisse vor und nach der MAP-Fällung ist davon auszugehen, dass nur sehr geringe Spuren von Blei und Cadmium im Fällprodukt A zu finden sind. Bei den Quecksilberionen trat eine Abnahme bei der MAP-Fällung auf, was zu einer Verunreinigung des MAP-Fällprodukts mit Quecksilberionen führt.

Abbildung 52 zeigt den Gehalt der Schwermetalle Chrom, Kupfer, Nickel und Zink vor und nach der MAP-Fällung des Versuchs A.

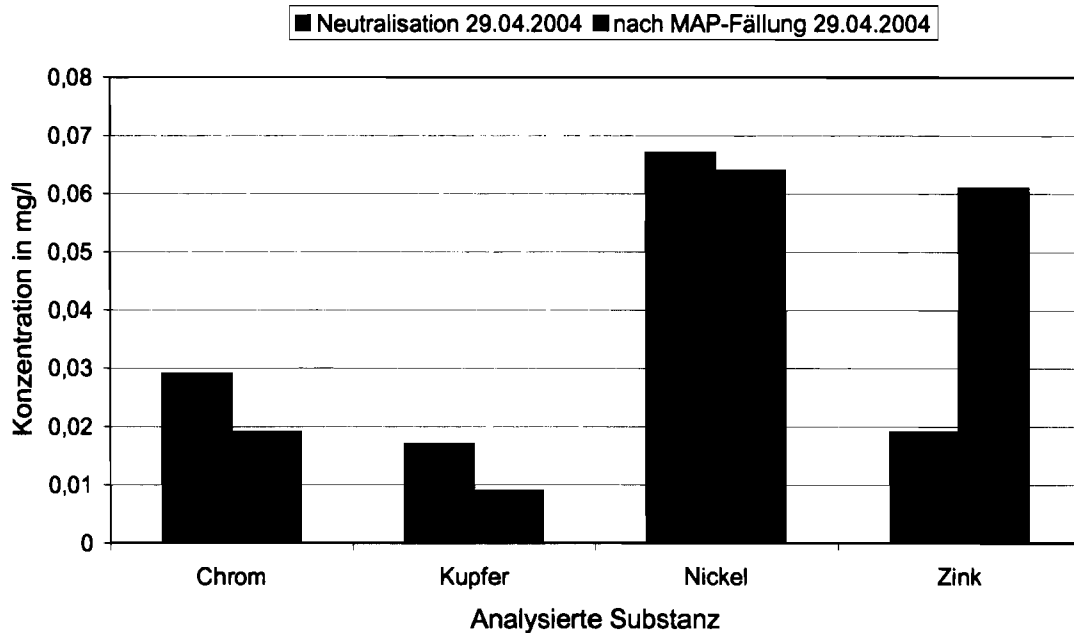


Abbildung 52: Grafik 3 der ICP-Analyse des Versuchs A vom 29.04.2004

Bei den Ionen Chrom und Kupfer trat eine geringe Abnahme der Konzentration auf. Der Gehalt an Nickelionen nahm in sehr geringem Maß ab. Die geringe Abnahme der Konzentrationen führt nur zu einem geringen Eintrag der Schwermetalle Chrom, Kupfer und Nickel in das Fällprodukt A. Der Zinkgehalt stieg bei der MAP-Fällung stark an. Die Ursache für den Anstieg der Zinkkonzentration konnte nicht geklärt werden. Neben einem Messfehler kann auch ein Eintrag mit den zugegebenen Substanzen tri-Natriumcitrat oder Magnesiumoxyd möglich sein.

Tabelle 89 zeigt die Werte der ICP-Analyse des Versuchs B der Versuchsreihe vom 04.05.2004 (siehe 2.8.4). Bei Versuch B wurden nach einer sauren Rücklösung die Eisenionen mit Natriumsulfid gefällt und die Lösung mit Natronlauge neutralisiert. Nach der Zugabe von EDTA zur Komplexbildung der Calciumionen wurde eine MAP-Fällung mit Magnesiumoxyd durchgeführt. Beim Fällprodukt B wurde vom beauftragten Labor eine Trocknung bei 105°C durchgeführt, was zur Strippung der Ammoniumionen (als Ammoniak) führte und dadurch keine Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgen konnte.

Tabelle 89: ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004

Probenbezeichnung	Original	Rücklösung	Neutralisation	nach MAP-Fällung	Fällprodukt B
Versuchstag	04.05.2004	08.05.2004	10.05.2004	10.05.2004	10.05.2004
Einheit	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/kg TS
Phosphor	24,4	874	355	9,6	215000
Magnesium	30,0	250	230	250	180000
Blei	0,003	0,33	0,001	0,001	<0,3
Cadmium	<0,0005	0,01	<0,0005	<0,0005	<0,2
Chrom	0,002	1,0	0,016	0,014	2,7
Kupfer	0,061	0,44	0,01	0,008	3,6
Nickel	0,014	0,47	0,041	0,043	1,4
Quecksilber	0,0007	0,0005	0,0022	0,0023	0,1
Zink	0,047	30	0,021	0,044	3,9
Aluminium	0,16	220	0,41	0,41	22
Calcium	20,0	480	340	330	2600
Eisen	0,35	970	1,0	1,2	26

Abbildung 53 zeigt die Konzentrationsänderungen der Phosphor-, Magnesium- und Calciumionen. Die Ionenkonzentrationen bei der Rücklösung (weiße Raute) beziehen sich in den nachfolgenden Diagrammen immer auf die rechte Y-Achse.

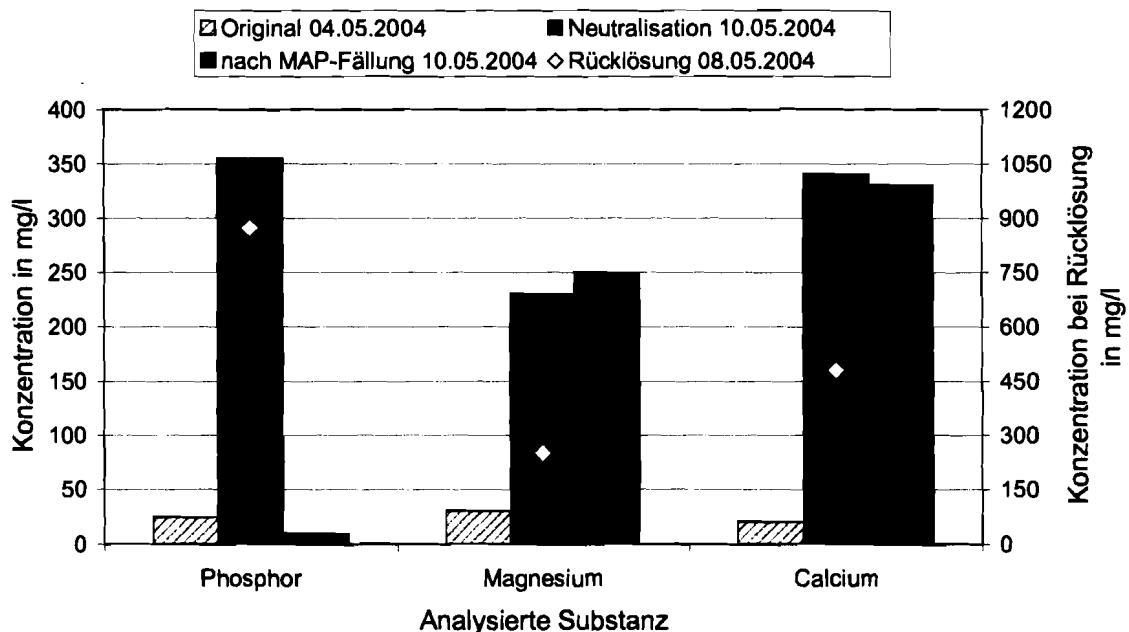


Abbildung 53: Grafik 1 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004

Der Ausgangsgehalt der Ionen in der Lösung war sehr gering und stieg bei der sauren Rücklösung stark an. Bei der Eisenfällung und der Neutralisation kam es zu einer starken Abnahme der Phosphationen (Ausfällung mit Aluminiumionen). Bei den Magnesium- und Calciumionen trat eine leichte Abnahme des Gehalts auf. Bei der MAP-Fällung wurden die Phosphationen vollständig ausgefällt. Trotz der Zugabe von Magnesiumionen kam es nur

zu einer leichten Zunahme der Konzentration, was für eine nahezu vollständige Ausfällung der zugegebenen Magnesiumionen spricht. Durch die Komplexierung mit EDTA nahm die Calciumkonzentration nur leicht ab. Dies bedeutet, dass es nur zu einer sehr geringen Ausfällung von Calciumphosphat kam und ein nahezu fremdstofffreies MAP-Fällprodukt entstanden war (Aluminium- und Eisenionen waren bereits bei der Neutralisation vollständig abgetrennt).

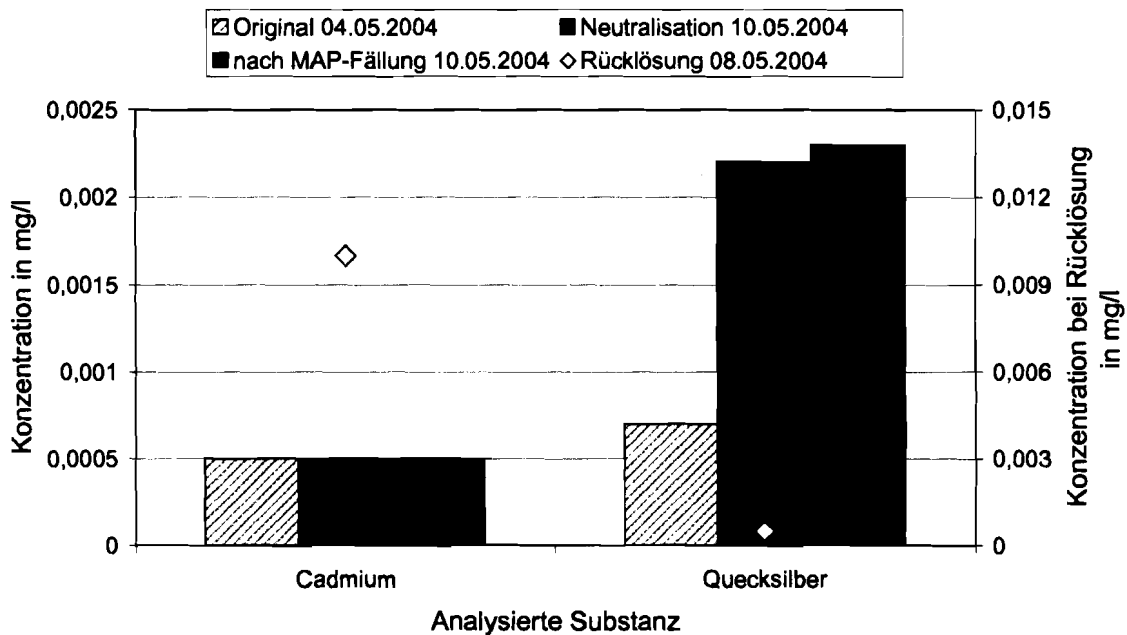


Abbildung 54: Grafik 2 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004

In Abbildung 54 sind die Konzentrationen der Schwermetalle Cadmium und Quecksilber graphisch dargestellt. Der Gehalt der Cadmiumionen stieg bei der sauren Rücklösung stark an und nahm bei der Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid und der Neutralisation wieder ab. Da die Werte der Cadmiumkonzentration in der Originalprobe, bei der Neutralisation und nach der MAP-Fällung unterhalb der Nachweisgrenze von 0,0005mg/l lagen, konnte keine weitere Veränderung beobachtet werden.

Bei den Quecksilberionen stieg die Konzentration bei der Rücklösung nicht an. Da aber der Gehalt nach der Neutralisation größer war als bei der Rücklösung, wird vermutet, dass ein Messfehler bei der Rücklösung vorlag. Bei der MAP-Fällung kam es zu keiner nennenswerten Veränderung der Quecksilberkonzentration.

Abbildung 55 zeigt graphisch den Verlauf der Konzentration der restlichen Schwermetalle (nach AbfklärV) bei den einzelnen Teilschritten.

Bei der Rücklösung kam es bei allen dargestellten Schwermetallen zu einer starkem Erhöhung der Konzentration. Durch die Natriumsulfidzugabe und die Neutralisation kam es zur Abnahme der entsprechenden Ionenkonzentrationen.

Bei der MAP-Fällung änderte sich der Gehalt an Bleiionen nicht, was auf Grund der Bilanzierung für ein MAP-Fällprodukt ohne Bleiverunreinigung spricht.

Bei den Chromionen war der Gehalt nach der Neutralisation größer als in der Originalprobe. Bei der MAP-Fällung sank die Konzentration leicht ab. Auf Grund der Bilanzierung der Messergebnisse vor und nach der MAP-Fällung ist mit einem geringen Eintrag von Chrom ins MAP-Fällprodukt zu rechnen.

Bei den Kupferionen sank durch die Natriumsulfidzugabe und die Neutralisation der Gehalt der Ionen im Vergleich zur Originalprobe stark ab. Bei der MAP-Fällung sank der Gehalt der Kupferionen leicht ab, was für einen geringen Kupfereintrag ins MAP-Fällprodukt spricht.

Die Nickelkonzentration nach der Neutralisation war größer als in der Originalprobe und nahm bei der MAP-Fällung leicht zu. Nach der Bilanz der Messwerte vor und nach der MAP-Fällung müsste somit ein nickelfreies MAP-Fällprodukt entstanden sein.

Die Zinkkonzentration sank bei der Neutralisation stark ab (Rücklösung in Abbildung 55 nicht dargestellt, Wert: 30mg/l). Bei der MAP-Fällung nahm der Gehalt der Zinkionen zu, was für einen Eintrag mit den zugegebenen Substanzen EDTA oder Magnesiumoxyd spricht. Da dieses Phänomen bereits in Abbildung 52 (Zugabe von tri-Natriumcitrat und Magnesiumoxyd) beobachtet wurde, kann dies auf die Verunreinigung des Magnesiumoxyds zurückgeführt werden.

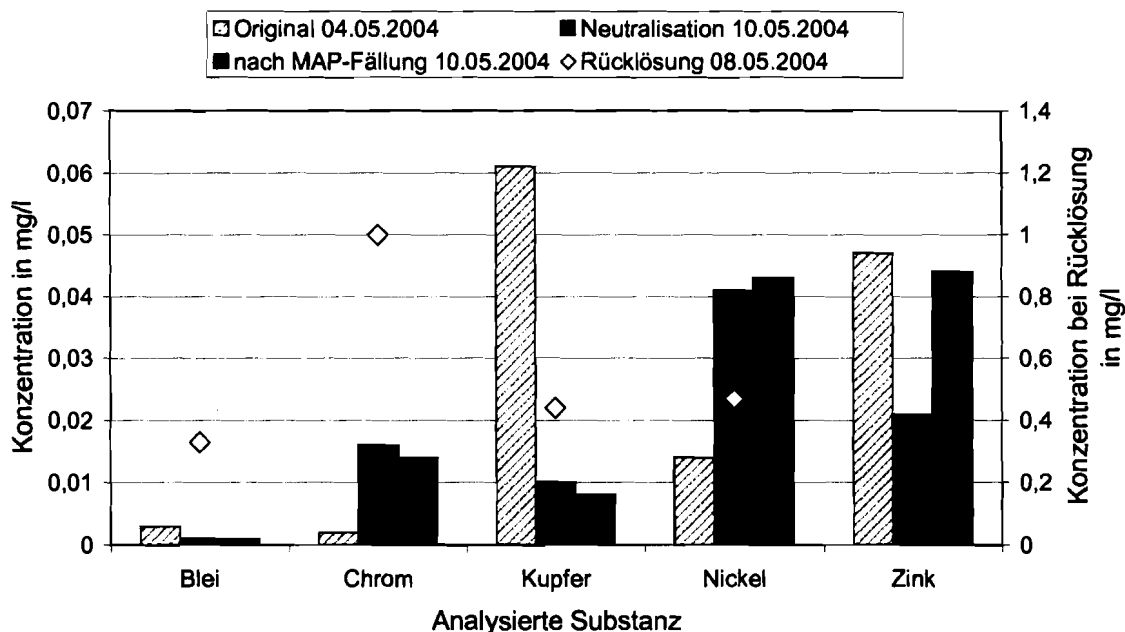


Abbildung 55: Grafik 3 der ICP-Analyse des Versuchs B vom 10.05.2004

In Tabelle 90 sind die Analysen weiterer Fällprodukte dargestellt. Bei beiden Versuchen wurde nach einer sauren Rücklösung zunächst tri-Natriumcitrat zugegeben. Danach erfolgte die Fällung der Eisenionen mit Natriumsulfid. Nach der Neutralisation wurde für

die MAP-Fällung Magnesiumoxyd zugegeben. Das Fällprodukt G stammt vom Versuch G der Versuchsreihe vom 26.04.2004 (siehe 2.8.3). Das Fällprodukt D wurde beim Versuch D der Versuchsreihe vom 04.05.2004 (siehe 2.8.4) gewonnen. Die beiden Fällprodukte und die in Tabelle 88 und Tabelle 89 genannten wurden in Abbildung 56 und Abbildung 57 graphisch ausgewertet. Alle Analysenwerte der MAP-Fällprodukte außer Fällprodukt D (keine Trocknung) sind in mg/kg TS dargestellt (Trocknung bei 105°C).

Tabelle 90: ICP-Analyse der Fällprodukte G (04.05.2004) und D (11.05.2004)

Probenbezeichnung	Fällprodukt G	Fällprodukt D
Versuchstag	04.05.2004	11.05.2004
Einheit	mg/kg TS	mg/kg
Ammoniumstickstoff	-	49600
Phosphor	209000	114135
Magnesium	170000	95000
Blei	0,5	<0,5
Cadmium	<0,2	<0,5
Chrom	20	8,6
Kupfer	2,7	1,8
Nickel	2,4	1,1
Quecksilber	0,14	0,05
Zink	2,8	5,2
Aluminium	1700	6600
Calcium	6300	3300
Eisen	51	3100

Abbildung 56 zeigt die Konzentration des Phosphors und Magnesiums im Fällprodukt. Das berechnete Verhältnis von Phosphor zu Magnesium (schwarze Raute) bezieht sich auf die rechte Y-Achse.

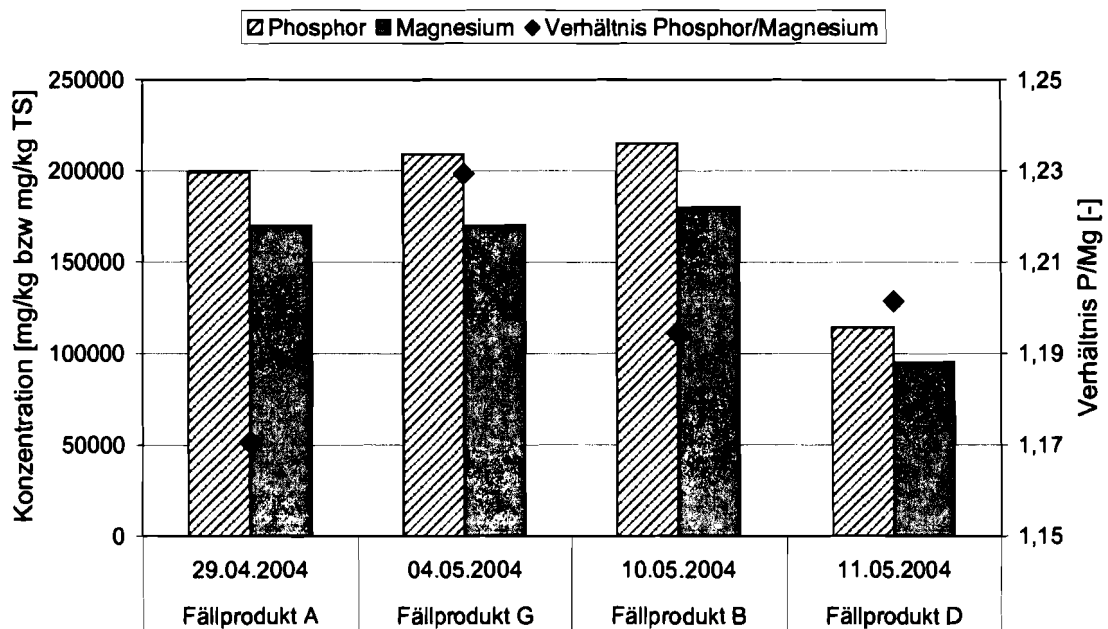


Abbildung 56: Grafik der analysierten Fällprodukte A, G, B und D

Die MAP-Fällprodukte A, G und D besaßen annähernd den gleichen Phosphor- und Magnesiumgehalt, was für ein vergleichbares Fällprodukt spricht. Bei Fällprodukt D ist der Gehalt geringer, da dieses nicht bei 105°C getrocknet wurde (Ammoniumionen und Kristallwasser noch enthalten).

In einem reinen MAP-Produkt beträgt das Verhältnis von Phosphor zu Magnesium 1,27 (P: 30,974u, Mg: 24,305u). Die berechneten Verhältnisse liegen alle unterhalb dieses theoretischen Werts, was bedeutet, dass mehr Magnesiumionen ausgefallen sein müssen. Zum einen kann dies durch nicht gelöstes Magnesiumoxyd erfolgt sein und zum anderen kann sich Magnesiumhydroxyd gebildet haben. Die berechneten Verhältnisse sprechen aber für ein sehr gutes MAP-Fällprodukt.

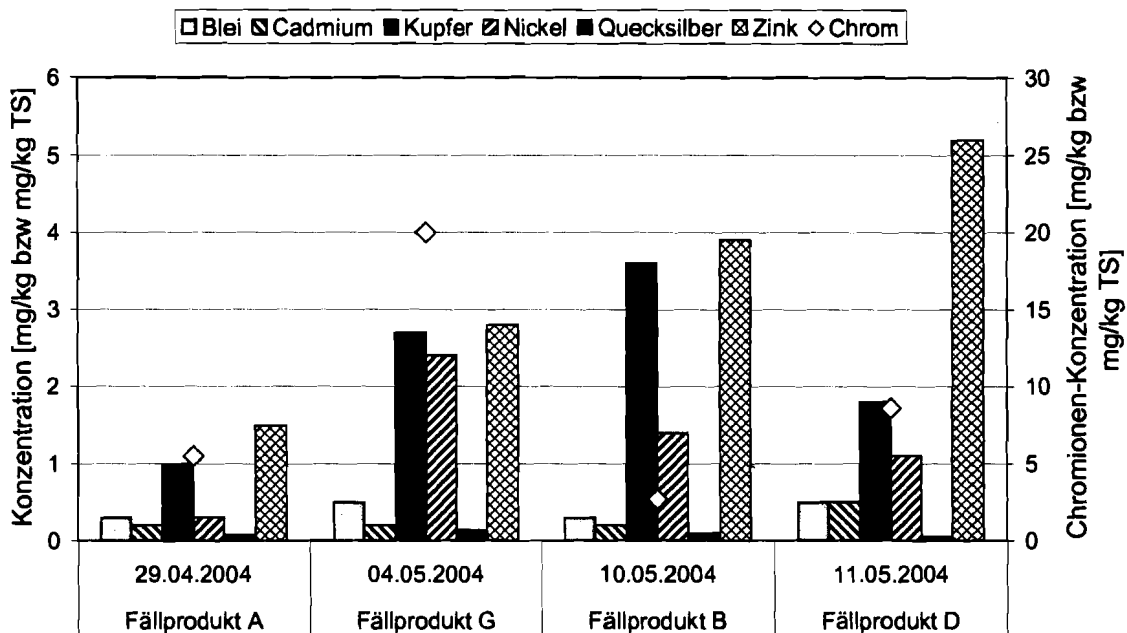


Abbildung 57: Schwermetallanalysen der Fällprodukte A, G, B und D

Abbildung 57 zeigt die Schwermetallgehalte der Fällprodukte. Die Werte für Chrom beziehen sich dabei auf die rechte Y-Achse.

Die Grafik macht deutlich, dass die Blei-, Cadmium- und Quecksilberkonzentration bei allen Fällprodukten äußerst gering waren. Sie lagen unter 0,5mg/kg (TS) und somit weit unterhalb der für Klärschlamm geltenden Grenzwerte nach AbfKlärV.

Die Kupferkonzentration schwankt im Bereich zwischen 1mg/kg und 4mg/kg, wobei die Verfahrenswahl nur einen geringen Einfluss auf den Kupfergehalt besaß. Die gemessenen Werte lagen aber weit unter den für Klärschlamm zulässigen Grenzwert von 800mg/kg TS.

Der Nickelgehalt betrug unter 3mg/kg und lag somit ebenfalls weit unter dem Grenzwert für Klärschlamm nach AbfKlärV, wobei der Nickelgehalt von der Verfahrensvariante unabhängig zu sein scheint.

Beim Chromgehalt traten zwischen den Fällprodukten deutliche Unterschiede auf. Meist lagen die Werte aber unter 10mg/kg (Spitzenwert 20mg/kg) und somit weit unterhalb des Grenzwerts von 900mg/kg für Klärschlamm (nach AbfKlärV).

Auffällig war der stark unterschiedliche Gehalt an Zink in den Fällprodukten. Die ICP-Untersuchungsreihen zuvor zeigten aber, dass die Zinkionen durch die Zugabe von Magnesiumoxyd zugeführt werden. Beim Versuch D wurde die größte Menge Magnesiumoxyd zugegeben und somit auf die höchste Zinkkonzentration im Fällprodukt festgestellt, wobei die Werte weit unter dem für Klärschlamm zulässigen Grenzwert lagen.

Die Analysen zeigen, dass die MAP-Fällprodukte nur mit geringen Schwermetallkonzentrationen verunreinigt sind. Die Werte, die nach AbfKlärV für Klärschlamm gelten, werden um ein vielfaches unterschritten. Begünstigt wird der geringe Schwermetallgehalt teilweise durch die Verfahrensführung (Neutralisation; Fällung mit Natriumsulfid; Komplexierung).

Bei der sauren Rücklösung gehen große Mengen an Schwermetallen in Lösung. Nach der Trennung der flüssigen und festen Phase sind somit große Mengen der Schwermetalle gelöst. Dies führt gleichzeitig zu einer Verringerung der Schwermetallkonzentration des Klärschlammes, wodurch die (bei der sauren Rücklösung) nur zu geringen Teilen aufgeschlossene Biomasse weiter verwendet werden könnte (beispielsweise Düngung, Kompostherstellung). Bei der Natriumsulfidzugabe und/ oder Neutralisation fallen große Mengen an Schwermetalle wieder aus (Löslichkeit abhängig vom pH-Wert; Fällung als Sulfide). Somit werden große Mengen der Schwermetalle mit dem Fällschlamm, der bei der Neutralisation entstand, abgetrennt und können somit separat entsorgt werden.

Zu berücksichtigen bleibt, dass als Magnesiumquelle Magnesiumoxyd in Laborqualität eingesetzt wurde. Bei der Verwendung von Magnesiumoxyd, das als Nebenprodukt bei technischen Anwendungen anfällt, ist davon auszugehen, dass höhere Schwermetallkonzentrationen auftreten. Diese sind aber durch den Gehalt im Magnesiumoxydprodukt und nicht durch die MAP-Fällung bedingt und können somit begrenzt werden.