

Busse Innovative Systeme GmbH¹, Leipzig

HeGo Biotec GmbH², Berlin

**Entwicklung einer effizienten Technologie
zur weitgehenden Phosphor-Elimination und Rückgewinnung
im Ablauf von Kleinkläranlagen mit Membranbioreaktoren**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt

gefördert unter dem Az: 33211/01 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von

Sina Balke², Carsten Belz¹, Desiree Laaser², Eva Schmidt¹

Dezember 2018

BUSSE Innovative Systeme GmbH

Zaucheweg 6

04316 Leipzig

info@busse-is.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33211/01	Referat	23	Fördersumme	249.017 €
Antragstitel	Entwicklung einer effizienten Technologie zur weitgehenden Phosphor-Elimination und Rückgewinnung im Ablauf von Kleinkläranlagen mit Membranbioreaktoren				
Stichworte	Abwasser, Phosphor, Recycling				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	28.09.2016	27.09.2018	1		
Zwischenberichte	27.09.2017				
Bewilligungsempfänger	BUSSE Innovative Systeme GmbH Zaucheweg 6 04316 Leipzig			Tel	0341-65984-50
				Fax	0341-65984-51
				Projektleitung	Anja Busse
				Bearbeiter	Eva Schmidt (-12)
Kooperationspartner	HeGo Biotec GmbH Goerzallee 305 b 14167 Berlin				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) zur Umweltentlastung durch Minimierung des Phosphoreintrags einerseits und andererseits zur Rückgewinnung des aus dem Abwasser entnommen Phosphors.

Dabei waren insbesondere die Einhaltung der P-Ablaufkonzentration von < 2 mg/l ohne Aufsalzung des Vorfluters sowie die Phosphorrückgewinnung von Bedeutung.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die BUSSE Innovative Systeme GmbH

- hat Eisengranulat für die Regenerationsversuch der HeGo Biotec GmbH gezielt beladen,
- ein Kartuschensystem und
- ein Beladungsanzeige entwickelt

Die HeGo Biotec GmbH

- hat eine Methode zur Regeneration des beladenen Filtermaterials und
- ein Verfahren zur selektiven Phosphorrückgewinnung entwickelt, das einen phosphorhaltigen Zuschlagstoff bzw. Sekundärrohstoff für die Industrie (z.B. Düngemittelproduzenten) zur Verfügung stellen kann.

Ergebnisse und Diskussion

In dem Forschungsvorhaben wurde ein neuartiges Verfahren zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) entwickelt. Die nachgeschaltete selektive Phosphorelimination findet unter Verwendung von gekörnten Filtermaterialien auf Basis von Eisenhydroxid in nachgeschalteten Modulen, aufgrund der unkomplizierten Möglichkeit des Austausches, hier Kartusche genannt, statt. Die Nachbehandlung verringert wirksam die Phosphatbelastung des Kläranlagenablaufes auf einen Phosphatgehalt im Ablauf unter 2 mg/l.

Die Auslegung der Kartuschen PLim 170 und PLim 240 ist so erfolgt, dass der Austausch des Granulats mit dem Wartungsintervall der jeweiligen Kleinkläranlagen erfolgen kann. Die PLim 170 (120 Liter) Kartusche ist bei einer Konzentration von 12 mg P/l im Zulauf zur Kartusche nach 998 BV vollständig beladen, der Durchbruch erfolgt rechnerisch bei 699 BV. Bei den Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) wird der Betrieb von mindestens 2 Linien mit jeweils 3 hintereinander geschalteten Sektionen empfohlen.

Eine kontinuierliche Beschickung der Kartusche hat sich als nicht optimal erwiesen, da die Beladung der einzelnen Körner der Schüttung aufgrund fehlender Ausgleichsreaktionen nicht vollständig erfolgt. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde eine Beschickung mit mehrstündiger Unterbrechung untersucht (diskontinuierliche Beschickung). Die lange Aufenthaltszeit begünstigt den Konzentrationsausgleich im Granulat und ermöglicht eine weitergehende Beladung.

Eine noch weitere Beladung unter Einhaltung des Grenzwertes wird durch eine Betriebsweise ermöglicht, bei der zwei Kartuschen hintereinander betrieben werden.

Durch die Optimierung des Bettvolumens durch Vermeidung von Toträumen und Randströmung und die Behälterform wurde der Forderung nach einer platzsparenden Bauweise nachgekommen.

Die Kartuschen wurden für eine einfache und schnelle Wartung optimiert, dabei wurde Wert auf die Berücksichtigung vom Türmaßen und ein handhabbares Gewicht sowie Rollen zum Transport gelegt.

Im Forschungsvorhaben wurde eine Beladungsanzeige entwickelt. Im Display der Anlagensteuerung wird die verbleibende Kapazität der Kartusche angezeigt.

Das Material ist durch die Behandlung von 1 mol/l NaOH prinzipiell zur Regeneration geeignet. Um eine sofortige Reaktion des adsorbierten Calciums mit Phosphor am Material, welches anschließend nicht zurückgewonnen werden kann, zu verhindern, wird eine vorherige saure Spülung des Materials empfohlen. Dadurch können bereits adsorbierte Ca-Ionen wieder in Lösung gebracht werden. Phosphor kann durch die Regeneration mit NaOH zu 50 % aus dem beladenen Material desorbiert werden. Das Material ist anschließend wieder in den Kartuschen einsetzbar. Aus der Eluatlösung können ca. 70 – 85 % der vorliegenden P-Ionen durch Ausfällung als Calciumphosphat zurückgewonnen werden. Das Eluat ist anschließend wieder als Regeneratlösung nutzbar.

Eine Wertstoffrückgewinnung ist somit grundsätzlich durch das entwickelte Verfahren gegeben.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Das Projekt wurde auf der IFAT 2018 am Stand der DBU vorgestellt. Dafür gab es einen Flyer und einen Vortrag. Die Ergebnisse des Kooperationsprojektes werden demnächst auf den Internetpräsenzen der Projektpartner vorgestellt. Die Busse IS GmbH hat ein Referenzblatt für die PLim 170 und PLim 240 erarbeitet. Des Weiteren ist eine Veröffentlichung der Forschungsergebnisse in der Fachpresse z. B. „gwf-Wasser|Abwasser“ und „wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik“ sowie auf regionalen Umweltfachmessen und -tagungen geplant.

Fazit

Eine Phosphorreduktion im Ablauf von kommunalen KKA mit MBR-Stufe auf <2mg/l ist damit sicher und ohne Aufsatzung des Vorfluters möglich.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Konzentration vom Phosphor von 12 mg/l in Filtraten von kommunalen Kläranlagen um 3 Zehnerpotenzen auf 13 g/kg im Granulat aufzukonzentrieren. Mit dieser deutlich höheren Konzentration sind weitere verfahrenstechnische Prozesse zur Phosphorwiedergewinnung wesentlich effektiver zu gestalten. Es wird damit möglich, Phosphor dem natürlichen Kreislauf wieder zur Verfügung zu stellen. Ein möglicher verfahrenstechnischer Ansatz dazu ist in diesem Vorhaben vorgestellt worden. Da dieser Ansatz aktuell jedoch nicht wirtschaftlich ist, müssen weitere Methode zur P-Rückgewinnung untersucht werden. Eine Alternative besteht in der einmaligen Nutzung des Adsorbens und einem anschließenden sauren Aufschluss des Materials. Aus dem sauren Eluat kann durch Zugabe von Ca-Ionen ebenfalls ein Calciumphosphat ausgefällt werden. Eine Untersuchung dahingehend konnte in der Laufzeit des Projektes nicht mehr umgesetzt werden.

I. Inhaltsverzeichnis

I.	INHALTSVERZEICHNIS	I
II.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	II
III.	TABELLENVERZEICHNIS	III
IV.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	IV
1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	EINLEITUNG	2
3	PROJEKTERGEBNISSE	5
3.1	ARBEITSPAKET 1	5
3.2	ARBEITSPAKETE 2 - 3	6
3.3	ARBEITSPAKETE 4 - 5	11
3.4	ARBEITSPAKETE 6 - 7	31
3.5	DISKUSSION DER PROJEKTERGEBNISSE IN HINBLICK AUF DIE ZIELSETZUNG.....	34
4	ÖKOLOGISCHE, TECHNOLOGISCHE, ÖKONOMISCHE BETRACHTUNG.....	35
5	VORTRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN	39
6	FAZIT UND AUSBLICK	40
7	LITERATURVERZEICHNIS	40

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrenskonzept zur weitgehenden Phosphor-Elimination und Rückgewinnung im Ablauf von Kleinkläranlagen mit Membranbioreaktoren.....	5
Abbildung 2: Versuchsaufbau Batchversuch	7
Abbildung 3: Versuchsaufbau Säulenversuch	7
Abbildung 4: FS Plus.....	8
Abbildung 5: FS RW.....	8
Abbildung 6: Foto der Kartusche K002 (links) mit Granulat	12
Abbildung 7: Durchsatz Q sowie PO ₄ -P Konzentration im Zu und Ablauf der Kartusche K002	12
Abbildung 8: Probenahmestellen K002	13
Abbildung 9: Kartusche.....	15
Abbildung 10: Vorlagebehälter	15
Abbildung 11: Versuchsaufbau K003-1 und K003-2	15
Abbildung 12: PO ₄ -P Konzentration im Zu- und Ablauf der Kartuschen K003-1 und K003-2	16
Abbildung 13: L/d und PO ₄ -P Konzentration im Zu- und Ablauf bis 750 BV	18
Abbildung 14: CSB und PO ₄ -P Konzentration im Zu- und Ablauf bis 1218 BV	19
Abbildung 15: Versuchsaufbau K005-1 und K005-2	21
Abbildung 16: PO ₄ -PKonzentration im Zu- und Ablauf.....	21
Abbildung 17: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten BV mit 1 mol/l NaOH, EBCT = 10 min	23
Abbildung 18: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten EBCT mit 20 BV, 1 mol/l NaOH	23
Abbildung 19: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten Molarität von NaOH mit 20 BV, EBCT = 10 min.....	23
Abbildung 20: Ergebnisse der Fällungsversuche.....	25
Abbildung 21: Chrysanthemen an Tag 29 (oben) und Tag 60 (unten).....	27
Abbildung 22: Gesäter Rasen an Tag 29 (oben) und Tag 60 (unten)	27
Abbildung 23: Versuchsaufbau K006-K007 und K008-K009	28
Abbildung 24: Steuerung der Kläranlage	32
Abbildung 25: Display mit Beladungsanzeige	32
Abbildung 26: MFG-HKA 4 mit zwei in Reihe geschalteten PLim-170	33
Abbildung 27: Aufbau der Plim 170 (Schema)	33

III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schwerpunkte des Vorhabens	4
Tabelle 2: Vergleich der Adsorption im Laborversuch von FS Plus, FS RW, Entwicklungsprodukt A und Entwicklungsprodukt B	7
Tabelle 3: Vergleich der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung von FS Plus und FS RW.....	8
Tabelle 4: Versuchsdaten K002	11
Tabelle 5: Beladung in den horizontalen Schichten A-C an je 4 Probenamstellen der Kartusche K002.....	13
Tabelle 6: Mittelwerte der PO ₄ -P Beladung in den horizontalen Schichten A-C, B-C und C.....	13
Tabelle 7: Versuchsdaten K003-1 und K003-2.....	14
Tabelle 8: Versuchsdaten K004	17
Tabelle 9: Versuchsdaten K005-1 und K005-2.....	20
Tabelle 10: Vergleich der Regenerationsparameter von FS Plus und FS RW	24
Tabelle 11: Vergleich der Ca- und P-Gehalte sowie Schwermetalle-Gehalte nach DümV von FS Plus und FS RW im beladenen und unbeladenen Ausgangsmaterial und dem Fällprodukt.....	26
Tabelle 12: Versuchsdaten K006 und K007	29
Tabelle 13: Versuchsdaten K008 und K009	30
Tabelle 14: Versuchsdaten Langzeitversuche.....	33
Die zur Bemessung relevanten Auslegungsdaten und resultierende Anlagengrößen für das Verfahren sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Tabelle 15: Annahmen zur Kalkulation	36
Tabelle 16: Zusammenstellung der Kosten für die Phosphatentfernung.....	37
Tabelle 17: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Regenerierung	38

IV. Abkürzungsverzeichnis

AP	Arbeitspaket
BV	Bettvolumen
Ca	Calcium
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
DümV	Düngemittelverordnung
EBCT	empty bed contact time
EW	Einwohner
Fe	Eisen
FS Plus	FerroSorp® Plus
FS RW	FerroSorp® RW
HCl	Salzsäure
HeGo	HeGo Biotec GmbH
KA	Kläranlage
LW	Leitungswasser
MBR	Membranbioreaktor
NaOH	Natriumhydroxid, Natronlauge
P	Phosphor
P _{rec}	Phosphor recycelt
Q	Durchsatz
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

1 Zusammenfassung

Im Rahmen eines zweijährigen Forschungsprojektes wurde ein neuartiges Verfahren zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) entwickelt. Es wurden nachgeschaltete Kartuschen zur P-Eliminierung auf Basis von Eisenhydroxid angefertigt. Dabei waren insbesondere die Einhaltung der P-Ablaufkonzentration von < 2 mg/l ohne Aufsatzung des Vorfluters sowie die Phosphorrückgewinnung von Bedeutung.

Die Rückgewinnung des Nährstoffs Phosphor stellt eine wesentliche Innovation vor allem in der dezentralen Aufbereitung von Abwässern dar. Dadurch wird ein wichtiger Beitrag in der Entwicklung zu einem nachhaltigen Ressourcenmanagement geleistet.

Zusätzlich wird so das ökologische und chemische Gleichgewicht der Gewässer durch die Regulierung des Nährstoffeintrags geschützt und die lebenswichtige Ressource Wasser für Mensch, Natur und Wirtschaft erhalten.

Mit diesem Verfahren zur Phosphoradsorption ist es möglich, die Konzentration vom Phosphor von 12 mg/l in Filtraten von Kommunalen Kläranlagen um 3 Zehnerpotenzen auf 13 g/kg im Granulat aufzukonzentrieren.

Das entwickelte Verfahren zur Regeneration ist noch nicht großtechnisch umsetzbar. Ein Optimierungspotential wird im Bereich der Investitionen und Kapitalkosten gesehen.

Um die auftretenden Regenerationseinbußen bei der mehrmaligen Adsorption und Desorption zu verhindern, sollte über eine anderweitige Regenerierungsmethode nachgedacht werden. Eine alternative Lösung wäre, dass das Material nicht wiederverwendet wird und stattdessen durch eine Säure aufgeschlossen wird. Ähnlich wie bei nasschemischen Verfahren zur Aufbereitung von Klärschlammaschen könnte der Phosphor anschließend durch eine pH-Anhebung durch Kalkmilch ausgefällt und abfiltriert werden.

Das Forschungsprojekt wurde von der BUSSE IS GmbH in Kooperation mit der HeGo Biotec GmbH bearbeitet und von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 33211/01 gefördert.

2 Einleitung

Phosphor ist essentiell wichtig, da es ein Hauptnährstoff für Menschen, Tiere und Pflanzen ist, der nicht durch andere Stoffe ersetzt werden kann. Phosphorverbindungen können in Gewässern schwerwiegende Umweltprobleme verursachen. Dies liegt vor allem an ihrer besonderen Rolle bei der Eutrophierung von langsam fließenden oder stehenden Gewässern. Rohphosphat zählt bereits seit 2014 zu den kritischen Rohstoffen. Dies besagt u. a. dass das Vorkommen auf wenige Staaten begrenzt ist, es schwer zu substituieren ist, aber der Rohstoff eine hohe wirtschaftliche Bedeutung hat. Die Frage der Endlichkeit von Phosphor ist nicht eindeutig zu beantworten. Phosphor ist nicht unbedingt endlich, aber es ist nicht substituierbar und auf der Welt dispers verteilt. Die Reichweite des abbaubaren Rohstoffs liegt bei schätzungsweise noch 300 Jahren. 90 % der Phosphorreserven sind auf fünf Länder aufgeteilt, wovon keine Lagerstätte in der EU liegt. Die dabei zum größten Teil vorliegenden sedimentären Reserven sind im Gegensatz zu den magmatischen Reserven stark durch Cadmium und Uran verunreinigt. Da sie aber über höhere Phosphat-Gehalte verfügen, werden vorwiegend die sedimentären Reserven abgebaut. (SCHUHMANN 2017, DPP 2017)

Da der Abbau von Rohphosphat ein erheblicher Eingriff in die Natur ist, ist es sinnvoll Phosphor in Kläranlagen zurückzugewinnen, anstatt es lediglich durch z. B. Salzfällung zu eliminieren. Mit der Novelle der Klärschlammverordnung von Oktober 2017 wurde dies gesetzlich geregelt. Nach einer Übergangsfrist von 12 – 15 Jahren sind Kläranlagen ab der Größenklasse 4 (ab 50.000 Einwohnergleichwerten (EW)) zur Phosphorrückgewinnung verpflichtet. Zudem sind die Grenzwerte für die bodenbezogene Verwertung des Klärschlammes verschärft worden (SCHAUM & DEMMELBAUER 2017).

Durch die Klärschlammnovelle sind nur Kläranlagen ab der GK 4 mit mindestens 50.000 EW zur Phosphorrückgewinnung verpflichtet, aber auch kleine Kläranlagen können zum Gewässerschutz beitragen, indem sie einen erhöhten Nährstoffeintrag in die Gewässer vermeiden. Die Reinigungsstufe „+P“, die 2006 vom DIBt eingeführt und eine Phosphorablaufkonzentration von < 2 mg/L festlegt, ist ein erster Schritt in diese Richtung. Durch weitere politische Maßnahmen könnte in Zukunft auch in kleineren Kläranlagen eine Einhaltung von Ablaufkonzentrationen erforderlich und eine Phosphorrückgewinnung gefordert werden.

Ziel des Forschungsvorhabens ist demzufolge die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW). Die Nachbehandlung soll die Phosphatbelastung des Kläranlagenablaufes verringern und gleichzeitig der Rückgewinnung des aus dem Abwasser entnommen Phosphors dienen.

Einen innovativen Ansatz bieten hier Kleinkläranlagen und kleine Kläranlagen auf Basis der Biomembrantechnologie mit einer zu entwickelnden nachgeschalteten selektiven Phosphorelimination und Phosphorrückgewinnung unter der Verwendung von gekörnten Filtermaterialien auf Basis von Eisenhydroxid.

Die zu leistende Entwicklungsarbeit schließt dabei auch die Entwicklung eines dafür geeigneten Moduls ein. Das entwickelte Modul soll in bestehende Membranfiltrationsanlagen problemlos einzubinden sein und folgende Kriterien erfüllen:

- Sichere Rückhalt des Phosphats (Phosphatgehalt im Ablauf < 2 mg/l)
- Signalisierung des Beladungszustandes des Moduls
- Raum und Platz sparend
- Basierend auf schnell und einfach austauschbaren Kartuschen
- Standzeiten der Kartuschen entsprechend dem Wartungsintervall der Kläranlage
- regenerierbare Kartuschen

Das neue Verfahren soll neben der reinen Schadstoffentfernung auch die Wertstoffrückgewinnung gewährleisten. Dabei soll zum einen der Stoffkreislauf des Elements geschlossen und in den Wertstoffkreislauf eingeführt und zum anderen der gewonnene Nährstoff gezielt eingesetzt werden. Dazu soll in Zusammenarbeit zwischen der BUSSE IS GmbH und der HeGo eine Technologie zur Phosphorrückgewinnung entwickelt werden, welche in der Abwasserreinigung wirtschaftlich angewendet und etabliert werden kann.

Das Vorhaben wird so angelegt, dass für alle Entwicklungsschritte sowie die Praxiserprobung die notwendigen Kompetenzen durch die Projektpartner (Laboruntersuchungen, technische Auslegung, Fertigung und Praxiseinsatz) abgedeckt werden. Es werden Teilprojekte mit folgenden Schwerpunkten definiert:

Tabelle 1: Schwerpunkte des Vorhabens

AP	Teilprojekt B (HeGo)	Teilprojekt A (BUSSE IS GmbH)
1	Einarbeitung, Recherche, Vorbereitung	
2	Laborversuche zur P-Adsorption aus realen Abwässern aus Membrankleinkläranlagen, um ein geeignetes Adsorptionsmaterial auszuwählen	Entwicklung und technische Auslegung der Testmuster der Phosphorfilter-Kartuschen und der kompletten Module
3	Ermittlung wichtiger chemisch-physikalischer Eigenschaften (z.B. Stabilität der Granulate, Rücklöseeigenschaften in Filtraten von MBR)	Fertigung von Testmustern (Module mit Kartuschen) und Untersuchungen zur Beladungsanzeige
4	Laborversuche zur Adsorberregeneration sowie zur Konkurrenzadsorption anderer Stoffe aus dem Filtrat und zur Wiederbeladungskapazität (bzw. Anzahl der möglichen Beladungszyklen)	Durchführung von Laborversuchen mit den Testmustern zur adsorptiven Entfernung des Phosphats, kontinuierliche Auswertung und Optimierung der Module, Entwicklung der Beladungsanzeige
5	Untersuchungen zur Phosphorrückgewinnung bzw. zur Fällung sowie dem Aufschluss des Phosphatkonzentrats	Laborversuche mit den Testmustern zur Regenerierung, kontinuierliche Auswertung und Optimierung
6	Entwicklung einer Regenerierungs- und Fällungsanlage (Musteranlage) im Technikumsmaßstab	Entwicklung und Fertigung von Modulen (aus den Testmustern) für die Versuche im Technikumsmaßstab
7	Fertigung und Betrieb einer Regenerierungs- und Fällungsanlage im Technikumsmaßstab; Test mit den beladenen Kartuschen aus dem Praxistest der BUSSE IS GmbH	Praxistest der Musteranlage zur Optimierung der Verfahrensparameter an realen Standorten
8	Auswertung: Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen des entwickelten Recycling-Konzepts, Qualitätsbewertung des gewonnenen Phosphorproduktes	

3 Projektergebnisse

3.1 Arbeitspaket 1

Der Arbeitsschritt 1 diente der gründlichen Einarbeitung in das Thema und der Vorbereitung der folgenden Arbeitsschritte.

Im Mittelpunkt stand die Entfernung von Phosphor aus dem gereinigten Abwasser durch den Einsatz von Modulen, die aus mehreren Kartuschen bestehen. Die Kartuschen enthalten Adsorbergranulate auf Basis von Eisenhydroxid.

Der Phosphor soll anschließend zurückgewonnen und zur Verwendung als Sekundärrohstoff z. B. für die Düngemittelindustrie bereitgestellt werden. Das Adsorbergranulat soll nach der Regeneration erneut verwendet werden.

In Abbildung 1 ist das geplante Verfahren zur weitgehenden Phosphor-Elimination und Rückgewinnung aus dem Filtrat von Kleinkläranlagen mit Biomembrantechnologie dargestellt.

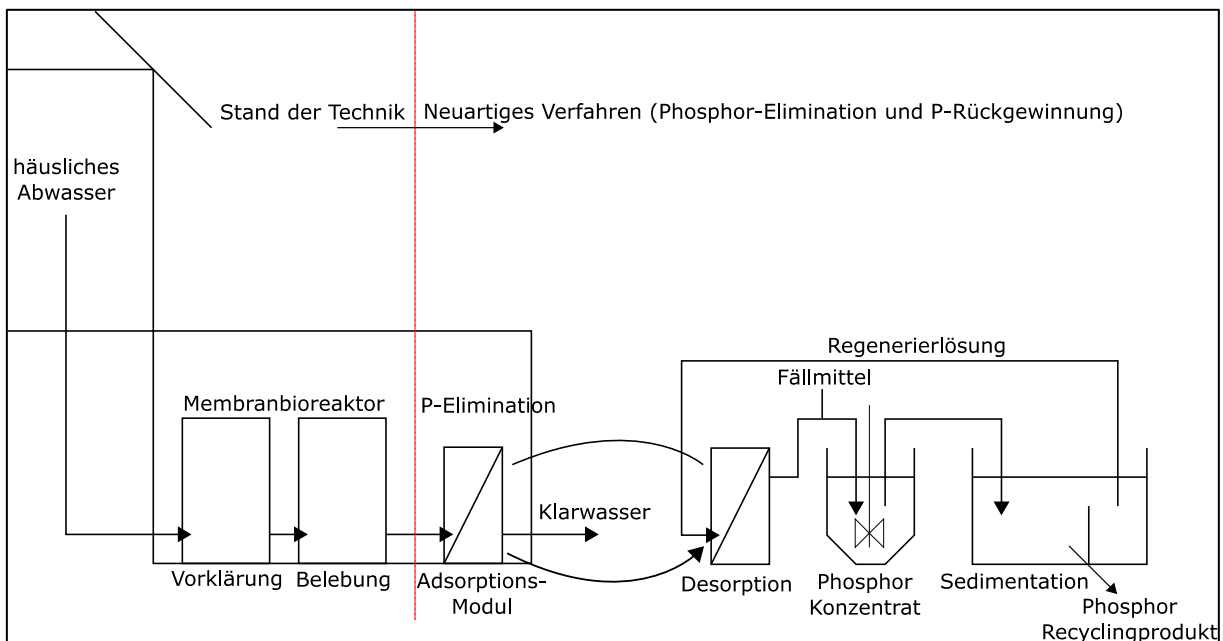
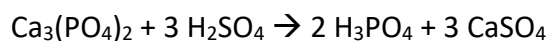


Abbildung 1: Verfahrenskonzept zur weitgehenden Phosphor-Elimination und Rückgewinnung im Ablauf von Kleinkläranlagen mit Membranbioreaktoren

Zunächst wird das häusliche Abwasser in einer Kleinkläranlage mit Membranbioreaktor (MBR) mechanisch und biologisch gereinigt. Der im vorbehandelten Abwasser (Filtrat) gelöste Phosphor wird in einem nachgeschalteten Modul adsorptiv an der Oberfläche des Filtergranulats gebunden. Die dadurch zunehmend beladenen Kartuschen werden in anlagenspezifischen Intervallen gegen unbeladene getauscht. Anschließend wird der gebundene Phosphor vom Filtergranulat mittels einer Regenerierlösung desorbiert. Die Regenerierlösung und die Kartuschen werden wieder verwendet (Kreislaufführung).

Durch eine alkalische Regeneration der Adsorbermodule ergibt sich eine aufkonzentrierte Eluatlösung. In einem sich anschließenden Aufbereitungsschritt soll aus der Lösung ein verwertbares Phosphatkonzentrat gewonnen werden. Einen denkbaren Lösungsweg stellt hier die Apatitfällung als eine einfache Methode dar, die sich durch moderate Kosten und gute Handhabbarkeit auszeichnet. Nach Zugabe von Calciumionen [CaCl₂, Ca(OH)₂] im alkalischen Milieu (pH > 8) bildet sich quantitativ schwer lösliches Calciumphosphat (Apatit), welches leicht abgetrennt werden kann. Das Fällprodukt soll zur Herstellung eines (kommerziell) verwertbaren phosphathaltigen Einsatzstoffes verwendet (z. B. Struvit, Apatit) werden. Durch Aufschluss des Phosphatkonzentrats mit Schwefelsäure nach folgender vereinfachter Gleichung:



kann eine Weiterverarbeitung zu Nassphosphorsäure erfolgen. Diese Säure ist als Sekundärrohstoff z. B. zur Herstellung phosphathaltiger Dünger aber auch zur Herstellung von feuerfesten Bauteilen, Tensiden, Kosmetika und Tierfutter denkbar.

Das Vorhaben wird so angelegt, dass für alle Entwicklungsschritte sowie die Praxiserprobung die notwendigen Kompetenzen durch die Projektpartner (Laboruntersuchungen, technische Auslegung, Fertigung und Praxiseinsatz) abgedeckt werden. Es werden Teilprojekte mit folgenden Schwerpunkten definiert:

- Teilprojekt A (BUSSE IS GmbH): Entwicklung und technische Auslegung des Moduls zur Phosphorentfernung für Membranbelebungsanlagen und Fertigung von Testmustern. Durchführung von Feldtests mit den Testmustern im Ablauf bestehender Kleinkläranlagen und Kleiner Kläranlagen; Weiterentwicklung der Testmuster zum Einsatz in einer Musteranlage
- Teilprojekt B (HeGo): Auswahl des geeigneten Adsorbermaterials auf Basis von Eisenhydroxid sowie die Entwicklung eines Regenerations- und Recyclingverfahrens und dessen technische Umsetzung, Fertigung und Betrieb einer Regenerierungs- und Fällungsanlage im Technikumsmaßstab

3.2 Arbeitspakete 2 - 3

Da im Besonderen die Erscheinungsform des Eisens einen bedeutenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Filtergranulate hat, musste zu Beginn des Projektes ein geeignetes Adsorbermaterial ausgewählt werden. Dafür standen vier eisenhydroxidbasierte Adsorbentien der Firma HeGo zur Verfügung. Die beiden Produkte FerroSorp® Plus (FS Plus) und FerroSorp® RW (FS RW) werden bereits für die Phosphoradsorption eingesetzt. Die anderen beiden Produkte wurden versuchsweise getestet, da es sich zum Projektbeginn um Entwicklungsprodukte (EP)

handelte. Mit allen Produkten fanden Batchversuche zur Ermittlung der maximalen Beladungskapazität und Säulenversuche zur Ermittlung der Filterstandzeit statt. Die Versuchsaufbauten im Labormaßstab sind in Abbildung 2 und Abbildung 3 zu sehen.



Abbildung 2: Versuchsaufbau Batchversuch Abbildung 3: Versuchsaufbau Säulenversuch

Die beiden Entwicklungsprodukte konnten die Anforderungen zur P-Adsorption nicht ausreichend erfüllen. Einen sicheren Rückhalt des Phosphors boten lediglich FS Plus und FS RW. In den ersten Laboruntersuchungen zeigte FS RW die höhere Maximalbeladung. Bei der Filterstandzeit zeigten sich nur geringe Unterschiede. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Unterschiede der Adsorption aller Materialien im Labormaßstab wiedergegeben.

Tabelle 2: Vergleich der Adsorption im Laborversuch von FS Plus, FS RW, Entwicklungsprodukt A und Entwicklungsprodukt B

		FS Plus	FS RW	EP A	EP B
maximale Beladung	g/kg	11	16	3	9
Filterdurchbruch	BV	266	300	*	48
Ablauf c(P) > 2 mg/l	BV	500	525	*	96

* nicht langzeitstabil

In Abbildung 4 und Abbildung 5 sind die beiden favorisierten Produkte FS Plus und FS RW veranschaulicht.



Abbildung 4: FS Plus



Abbildung 5: FS RW

Die Produkte unterscheiden sich zum einen optisch und zum anderen in ihren physikalischen Eigenschaften sowie ihrer chemischen Zusammensetzung. Beide Materialien wurden dahingehend untersucht. Der Prallkammertest wurde von der Produktionsfirma PUS GmbH durchgeführt, die restlichen Untersuchungen von der HeGo. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargelegt.

Tabelle 3: Vergleich der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung von FS Plus und FS RW

		FS Plus 0,5 -2 mm	FS Plus 1 -2 mm	FS RW 0,5 – 2 mm	FS RW 1 – 2 mm
Spezifische Oberfläche	m ² /g	200		185	
Rohdichte	g/cm ³	3,0		2,9	
Schüttdichte (lose)	g/L	630 ± 10 %	600 ± 10 %	580 ± 10 %	550 ± 10 %
Schüttdichte (verdichtet)	g/L	700 ± 10 %	640 ± 10 %	650 ± 10 %	590 ± 10 %
Prallkammer <0,5 mm	%	0,9	n. b.	n. b.	n. b.
Prallkammer >0,5 mm	%	99,1	n. b.	n. b.	n. b.
Fe-Gehalt	%	42		37	
P-Gehalt	g/kg	4,0		0,5	
Ca-Gehalt	g/kg	70		138	

Die spezifische Oberfläche (BET) und die untersuchten Dichten sind bei FS Plus höher als bei FS RW. Durch den Prallkammertest wurde die Abriebfestigkeit der Materialien untersucht. Es

zeigte sich, dass bei FS Plus weniger als 1 % des Materials unter extremen Bedingungen abgerieben wird. Für FS RW liegen dahingehend keine Daten vor. Bei der chemischen Zusammensetzung wurden nur die für das weitere Projekt relevanten Stoffe ausgewertet. Der Eisengehalt ist bei FS Plus mit 42 % höher als bei FS RW mit 37 %. Der Phosphorgehalt im Ausgangsmaterial von FS Plus ist mit 4,0 g/kg ca. 8-mal so hoch wie bei FS RW (0,5 g/kg). Der Calciumgehalt ist bei FS RW mit 138 g/kg doppelt so hoch wie bei FS Plus (70 g/kg). Calcium begünstigt die P-Adsorption, wodurch die höhere Maximalbeladung von FS RW aus Tabelle 1 zu erklären ist.

In einem ersten Versuch unter den extremen Bedingungen einer alkalischen Regeneration wurden zum einen die allgemeine Regenerationsfähigkeit und zum anderen die Stabilität des Materials geprüft. Die Materialien wurden im Labor in einem Säulenversuch ($V=50$ ml) mit künstlichem Abwasser beladen. Berliner Leitungswasser (LW) wurde mit Phosphorsalz auf eine Zulaufkonzentration von 10 mg P/l erhöht. Sobald im Ablauf eine Konzentration von 2 mg P/l zu messen war, wurde der Versuch beendet und das Material mit einer 1 mol/l Natronlauge (NaOH), die einen pH-Wert von 14 besaß, gespült. Diese wurde in Berliner LW mit einer 45%igen NaOH hergestellt. Anschließend wurde das Material erneut mit künstlichem Abwasser mit einer Zulaufkonzentration von 10 mg P/l beladen. Dieser Durchlauf wurde insgesamt fünf Mal wiederholt. Auf eine Frachtenrechnung wurde verzichtet. Es zeigte sich, dass beide Materialien mit künstlichem Abwasser mehrmals zu beladen und mit 1 mol/l NaOH zu regenerieren sind ohne sich aufzulösen oder instabil zu werden. Die Ausgangsbedingungen für die weitergehenden Untersuchungen wurden somit von beiden Produkten erfüllt.

Für die Durchführung der Laborversuche mit Filtraten und für die technische Auslegung wurden verschiedene Kartuschen konzipiert. Es wurden zunächst kleinere Einzelkartuschen mit einem Bettvolumen von 527 ml (630/527 ml) entwickelt und ein entsprechender Versuchsaufbau für den Betrieb dieser Kartusche gefertigt. Die entwickelte 10“-Kartusche wurde nach ersten Tests aufgrund strömungstechnischer Unzulänglichkeiten verworfen.

Die Kartuschen (630/527 ml) kamen in den Laborversuchen K003 und K005 zur strömungstechnischen Auslegung und Bemessung des Bettvolumens zum Einsatz. Für die Regenerationsversuche wurden die Kartuschen K006/7 und K008/9 gefertigt.

Für die Versuche im Technikumsmaßstab wurden die Kartusche K002 (60/45 l) entworfen und gefertigt.

Die Kartusche wurde erprobt und im AP 5 umfangreich ausgewertet. Die Auswertung der Schichten ergab, dass die Beladung im Filterbett ungleichmäßig erfolgte. Insbesondere kam es aufgrund von Kurzschlussströmungen und Randströmungen zu Zonen geringerer und höherer Beladung. Eine gleichmäßige Beladung der Kartusche war mit der Bauweise nicht möglich. Das

erforderte eine Überarbeitung der Konstruktion zur Verbesserung der strömungstechnischen Verhältnisse in der Kartusche:

- Verminderung der Randströmung durch besondere Einbauten in der Anströmzone. Diese Einbauten erhöhen den Druckverlust in der horizontalen Richtung innerhalb des Adsorberbetts.
- Neukonstruktion des Diffusors. Die dadurch erzeugten definierten Druckverhältnisse tragen zu einer gleichmäßigen Durchströmung des Adsorberbetts bei.
- Eine speziell angepasste Vliesschicht sorgt für eine optimierte horizontale Verteilung des Filtrats im Anströmbereich des Adsorberbetts.
- Um den Druckverlust zu verringern wurde die Korngröße von 0,5 – 2 mm auf 1 – 2 mm erhöht.

Auf dieser Grundlage und unter Berücksichtigung der Belange einer späteren Serienproduktion wurde eine neue Kartusche (K004 60/45 I) entwickelt und gefertigt.

Diese Neukonstruktion wurde im Versuch K004 erstmals erprobt. Mit Hilfe der daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden die Kartuschen PLim 170 und PLim 240 entworfen und gefertigt.

Für die Durchführung der Versuche wurden zwei Versuchsanlagen gefertigt und eine bereits vorhandene adaptiert. Mit diesen Anlagen wurde Filtrat erzeugt, welches dem einer Kleinkläranlage mit MBR entspricht. Das war die Voraussetzung für die Erprobung des Adsorbens und seiner Regenerate unter realitätsnahen Einsatzbedingungen.

Zur Durchführung von Langzeittests der PLim 170 unter Realbedingungen wurden bei zwei Anwendern (Kunden der BUSSE IS GmbH) die vorhandenen Anlagen so umgerüstet, dass die Kartuschen angeschlossen und Versuche durchgeführt werden können.

Erste Untersuchungen für die Entwicklung einer Beladungsanzeige zeigten eine von der P-Beladung der Schüttung (FS Plus) abhängige Verschiebung bei Leitfähigkeit und Farbzahl am Ein- und Auslauf der Kartusche. Von diesen Ergebnissen ausgehend sollte eine Beladungsanzeige direkt an der Kartusche entwickelt werden.

3.3 Arbeitspakete 4 – 5

Es wurden folgende Versuche zur adsorptiven Entfernung des Phosphats durchgeführt:

Versuch K002

Die Intention des Versuches K002 war es, beladenes Material für die Regenerationsversuche zu gewinnen. Deshalb steht dieser Versuch im halbtechnischen Maßstab am Beginn der Versuchsreihe. Weiterhin sollte die Eignung des FS Plus mit der Körnung 0,5 - 2 mm untersucht werden.

In der Tabelle 4 sind die Versuchsdaten enthalten, in der Abbildung 6 ist die Kartusche 2 abgebildet.

Tabelle 4: Versuchsdaten K002

Start: 23.02.2017	Ende: 13.10.2017	Laufzeit: 232 Tage
Granulat	FS Plus	0,5 – 2 mm
Kartusche	60 Liter (d=400mm, h=600mm)	BV: 45 Liter
Durchsatz im Versuch	298 BV	13,4 m ³
Durchsatz (täglich)	Mittelwert: 99,3 l/d	Maximalwert: 462 l/d
PO₄-P im Zulauf	Mittelwert	19,8 mg/l
PO₄-P im Ablauf	Mittelwert	0,6 mg/l
CSB im Zulauf	Mittelwert	44 mg/l
CSB im Ablauf	Mittelwert	37 mg/l
Leifähigkeit im Zulauf	Mittelwert	1,72 mS
Leifähigkeit im Ablauf	Mittelwert	1,69 mS



Abbildung 6: Foto der Kartusche K002 (links) mit Granulat

Die Beladungsversuche wurden mit der linken Kartusche durchgeführt und als K002 ausgewertet. Im Vordergrund standen die Findung der Maximalbeladung und die Beladungsverteilung. Der Versuch mit der Kartusche K002 wurde nach dem Überschreiten des Grenzwertes von 2 mg/l PO₄-P an dem 232. Versuchstag beendet. Das beladene FS Plus (0,5 – 2 mm) Granulat wurde der HeGo für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Die rechte Kartusche wurde für strömungstechnische Optimierung des Beschickungs- und Verteilersystems, Optimierung des Druckverlustes der Schüttung, Technik der Befüllung, Entladung und Transport sowie für die Untersuchungen zur Reduzierung von Randströmungen verwendet. Die Versuchsdaten sind in Abbildung 7 dargestellt.

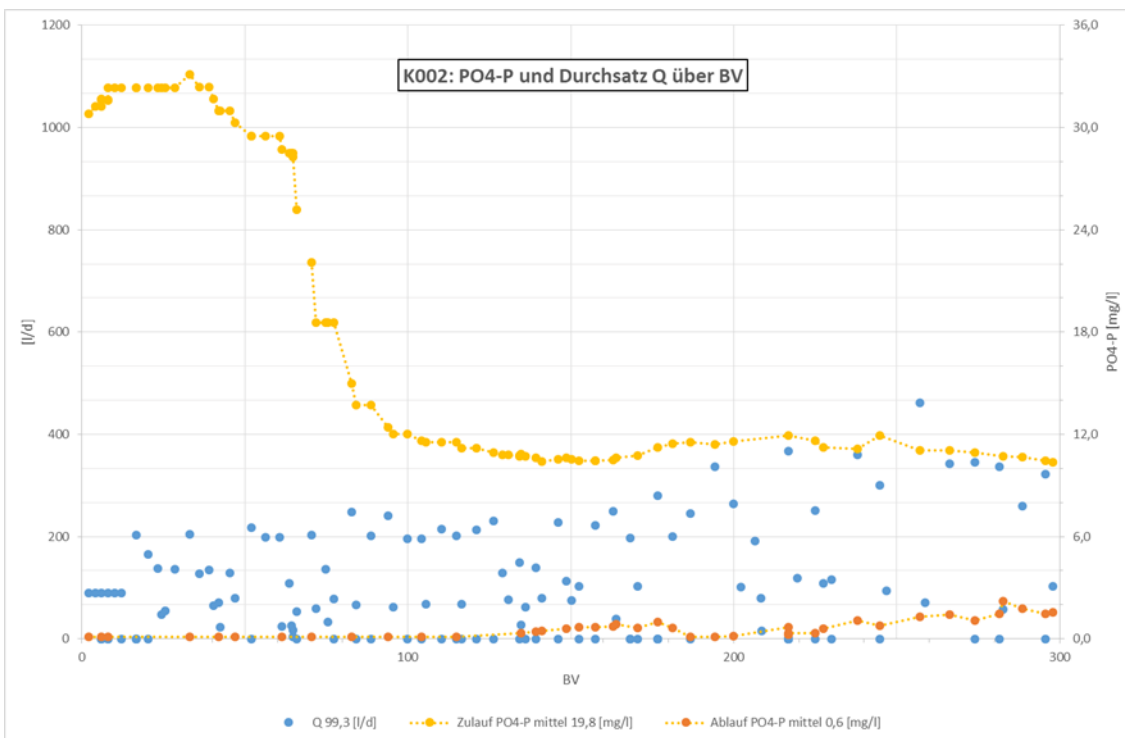


Abbildung 7: Durchsatz Q sowie PO₄-P Konzentration im Zu und Ablauf der Kartusche K002

Zur Ermittlung der Beladungsverteilung im Realbetrieb wurde die Beladung in drei verschiedenen Höhen des Filterbetts bestimmt. (Abbildung 8, Tabelle 5, Tabelle 6)

Tabelle 5: Beladung in den horizontalen Schichten A-C an je 4 Probenamstellen der Kartusche K002

Probe	Beladung [g P/kgTS]
A 1	5,7
A 2	5,4
A 3	5,3
A 4	5,3
B 1	10,7
B 2	6,4
B 3	5,1
B 4	8,0
C 1	20,7
C 2	16,2
C 3	5,6
C 4	15,9

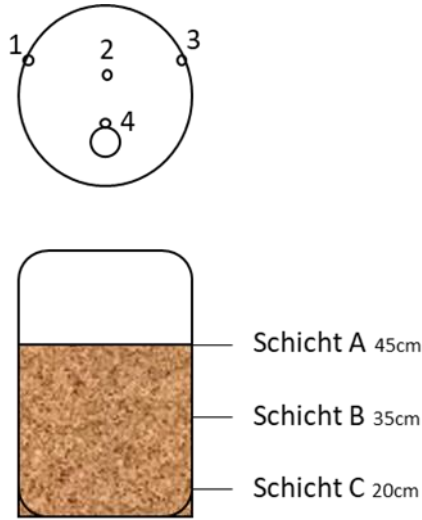


Abbildung 8: Probenahmestellen K002

Tabelle 6: Mittelwerte der PO₄-P Beladung in den horizontalen Schichten A-C, B-C und C

Mittelwertbildung	[g P/kg TS]
Schichten A-C	9,2
Schichten B-C	11,1
Schicht C	14,6

Die Kartusche wurde von unten angeströmt. Theoretisch erfolgt die Beladung damit vertikal von unten nach oben. In der Schicht C ist auch die Beladung mit durchschnittlich 14,6 g/kg am höchsten, in der Schicht A mit 5,5 g/kg am geringsten und erwartungsgemäß ordnet sich die mittlere Schicht mit 7,5 g/kg dazwischen ein. Die in Tabelle 6 dargestellten Mittelwerte der Beladung in den horizontalen Schichten A-C beinhalten auch die Grundbeladung des Korns (FS Plus) von 4 g/kg.

Aus Zu- und Ablauf im Versuchsverlauf wurde eine Beladung der Adsorberschüttung von 11,1 g P/kg errechnet (Schüttdichte 700 g/l). Addiert man die Vorbeladung des Granulats in Höhe von 4 g/kg, so erhält man einen Erwartungswert für die Kornbeladung von 15,1 g P/kg.

In den jeweils untersuchten horizontalen Schichten A, B und C war die Beladung jedoch ungleich verteilt. Insbesondere kam es aufgrund von Kurzschlussströmungen und Randströmungen zu Zonen geringerer und höherer Beladung. Deshalb wurde die Konstruktion der Kartusche (45/60 l) überarbeitet (vgl. 3.2).

Weiterhin wurde festgestellt, dass nach einer Versuchsphase ohne Zulauf (Steuerungsausfall nach Überspannungsschaden) die Konzentration an PO₄-P im Ablauf der Kartusche wieder abgenommen hat. Dieser Effekt hielt über mehrere Bettvolumina an. Zur Bestätigung dieses Zufallsfundes wurde dieser Betriebszustand anschließend mehrfach gezielt hergestellt. Der Effekt auf die Zulaufkonzentration erwies sich als zuverlässig reproduzierbar.

Mit dem Versuch konnte ausreichend beladenes FS Plus für die Regenerationsversuche gewonnen werden.

Versuch K003

In diesem Versuch sollte untersucht werden, ob der Versuchsaufbau mit den 527 ml Kartuschen reproduzierbare Ergebnisse liefert. Der Versuch diente auf diese Weise auch zur Vorbereitung der Versuche K006-K009.

Tabelle 7: Versuchsdaten K003-1 und K003-2

Start: 26.10.2017	Ende: 9.11.2017	Laufzeit: 2 x 24 h mit 12 d Pause
Granulat	FS Plus	0,5 - 2mm
	Kartusche 003-1	Kartusche 003-2
Abmessungen	12" x 2,5" 527 ml (BV)	12" x 2,5" 527 ml (BV)
Einwaage FS Plus	300 g	300 g
Durchsatz im Versuch (BV)	171	171
PO₄-P im Zulauf	12 mg/l	12 mg/l
PO₄-P im Ablauf	8,8 mg/l	8,9 mg/l
Volumenstrom	33 mL/min	33 mL/min
Fracht	3,8 g PO ₄ -P	3,8 g PO ₄ -P



Abbildung 9: Kartusche



Abbildung 10: Vorlagebehälter

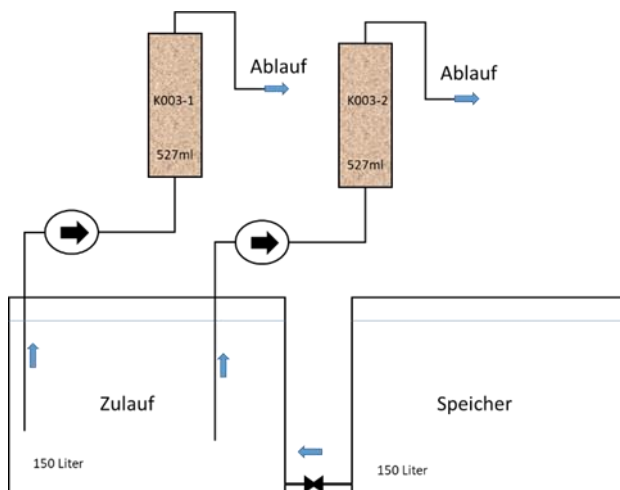


Abbildung 11: Versuchsaufbau K003-1 und K003-2

Bei Versuchsende beträgt die Abweichung des Messwertes der $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration im Ablauf zwischen K003-1 und K003-2 weniger als 1,5 % vom Endwert und liegt damit im Vertrauensbereich der photometrischen Bestimmung. Der Versuchsaufbau liefert damit hinreichend genaue Ergebnisse.

Weiterhin wurden während des Versuches Gasblasen beobachtet, die sich an dem an der Wandung befindlichen Granulatkörnern bilden. Das Auftreten der Gasblasen wurde in diesem Versuchsaufbau als vernachlässigbar eingeschätzt.

Während des Versuches K003 wurden durch die zwei Kartuschen jeweils ca. 3,8 g P aufgenommen (Tabelle 7, Abschätzung aus Zu- und Ablauf).

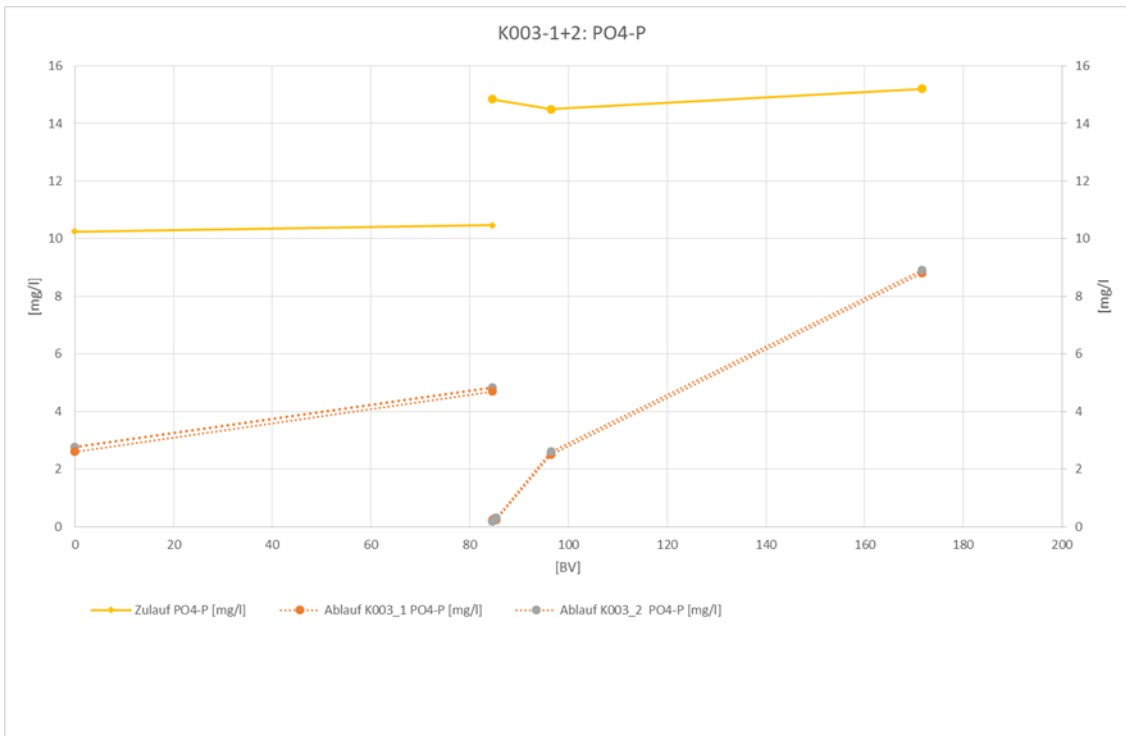


Abbildung 12: PO₄-P Konzentration im Zu- und Ablauf der Kartuschen K003-1 und K003-2

In der Abbildung 12 ist eine deutliche Abnahme der PO₄-P Konzentration im Ablauf der Kartuschen K003-1 und K003-2 nach einer Unterbrechung des Zulaufs für 12 Tage zu erkennen. Dieser Effekt wurde auch schon bei K002 beobachtet.

Versuch K004

In dem Versuch mit der Kartusche K004 wurde eine Langzeitbeladung an einer Hauskläranlage mit Membranbioreaktor (MBR) durchgeführt. In diesem Versuch wurde auch die überarbeitete Konstruktion der Kartusche 60/45 l erprobt. Die gegenüber K002 vollständige Überarbeitung wurde durch die dort festgestellte ungleichmäßige Beladung des Granulats notwendig.

Die Kartusche wurde nach dem Erreichen des Grenzwertes bei 750 BV noch bis zum Erreichen von 1218 BV weiterbetrieben. Es sollte vor allem die Performance einer Kartusche im Realbetrieb nach Erreichen des Grenzwertes (2 mg P/l im Ablauf) untersucht werden, um eine mögliche Beeinflussung einer vollbeladenen Kartusche im Reihenbetrieb auf die folgenden zu untersuchen.

Die Versuche wurden mit FS RW 1-2 mm durchgeführt, da in den Laborversuchen (Tabelle 2) für FS RW eine signifikant höhere maximale Beladung gegenüber FS Plus ermittelt wurde.

In der Tabelle 8 sind die Versuchsdaten aufgelistet.

Tabelle 8: Versuchsdaten K004

Start: 23.02.2017	Ende: 13.10.2017	Laufzeit: 232 Tage
Granulat	FS RW	1 – 2 mm
Kartusche	60 Liter (d=400mm, h=600mm)	BV: 45 Liter

Versuchsdaten bis zum Durchbruch		
Start: 10.10.2017	Ende: 21.06.2018	Laufzeit: 256 Tage
Durchsatz im Versuch	756 BV	35 m ³
Durchsatz (täglich)	Mittelwert: 197 l/d	Maximalwert: 688 l/d
PO₄-P im Zulauf	Mittelwert (gewichtet)	6,7 mg/l
PO₄-P im Ablauf	Mittelwert (gewichtet)	0,3 mg/l
Beladung Zeitpunkt des Durchbruchs:	9,1 g P/kg (rechnerisch aus Versuchsdaten)	

Versuchsdaten bis zum Abbruch		
Start: 10.10.2017	Ende: 15.08.2018	Laufzeit: 309 Tage
Durchsatz im Versuch	1218 BV	55 m ³
Durchsatz (täglich)	Mittelwert: 267 l/d	Maximalwert: 910 l/d
PO₄-P im Zulauf	Mittelwert (gewichtet)	7,5 mg/l
PO₄-P im Ablauf	Mittelwert (gewichtet)	1,7 mg/l
PO₄-P Zeitpunkt des Abbruchs:		5,72 mg/l
Beladung	13,1 g P/kg (rechnerisch aus Versuchsdaten)	

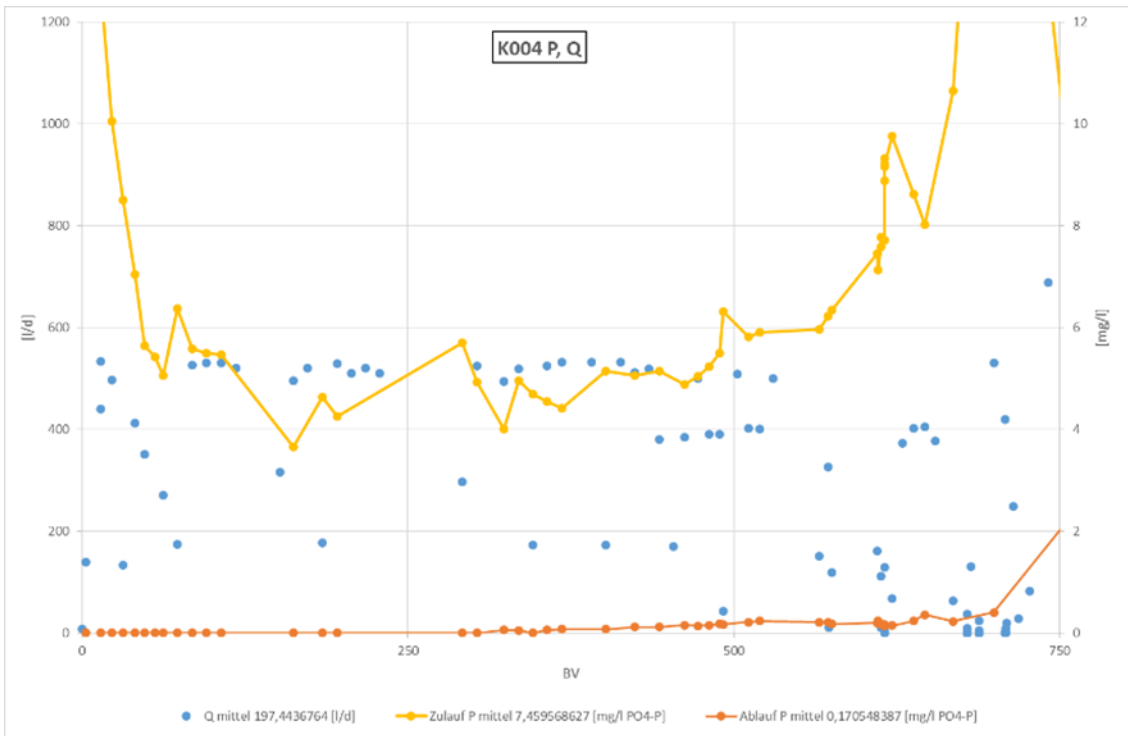


Abbildung 13: L/d und PO₄-P Konzentration im Zu- und Ablauf bis 750 BV

In Abbildung 13 ist die PO₄-P Konzentration im Zu- und Ablauf bis zum Überschreiten des PO₄-P Grenzwertes von 2 mg/l im Ablauf dargestellt. Der Grenzwert wurde nach 750 BV erreicht. In Abbildung 14 ist der gesamte Versuchsverlauf dargestellt.

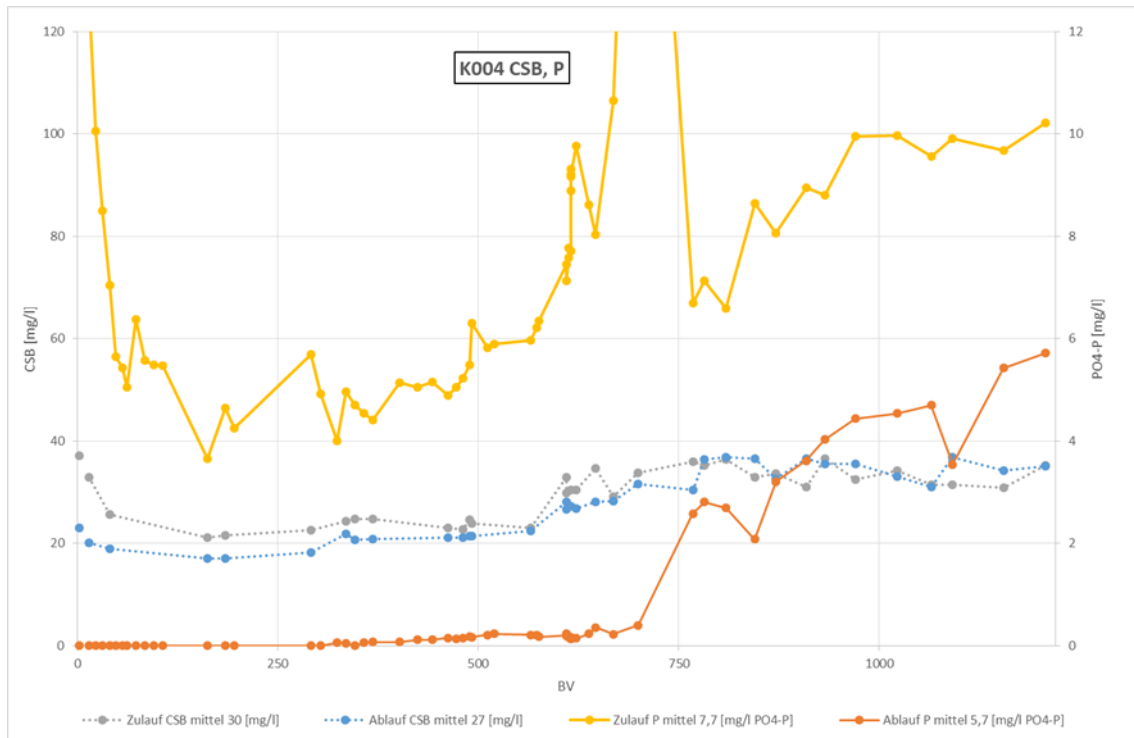


Abbildung 14: CSB und PO₄-P Konzentration im Zu- und Ablauf bis 1218 BV

Bei der Erprobung der Langzeitbeladung an einer Hauskläranlage mit Membranbioreaktor (MBR) wurde festgestellt, dass der Anstieg der P-Konzentration im Ablauf nach dem Erreichen des Grenzwertes nicht sprunghaft erfolgt, sondern gleichmäßig mit etwa 1 mg PO₄-P pro 100 BV. Dieser moderate Anstieg ist bei allen KKA mit MBR Stufe zu erwarten (mittlerer PO₄-P-Gehalt von 12 mg/l).

Aus Zu- und Ablauf nach 1218 BV wurde eine Beladung der Adsorberschüttung von 13,1 g P/kg errechnet. Am Durchbruchspunkt wurde eine Beladung von 9,1 g P/kg errechnet. Dabei wurde jeweils die Grundbelastung des Granulates von 0,5 g P/kg nicht berücksichtigt.

Nach Erreichen des Grenzwertes von 2 mg/l konnten kein messbarer Anstieg des Druckverlustes in der Schüttung und keine Rücklösung einer beladenen Kartusche festgestellt werden. Auch bei längeren Stillstandszeiten traten kein Anstieg des Druckverlustes in der Schüttung und keine Rücklösungserscheinungen auf.

Die überarbeitete Konstruktion der Kartusche 60/45 l hat sich als zweckmäßig erwiesen.

Versuch K005

Im Versuch K005 wurde der Frage nachgegangen, ob FS RW 1-2 mm und FS RW 2-4 mm ein unterschiedliches Beladungsverhalten zeigen.

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 9 aufgeführt, der Versuchsaufbau ist in Abbildung 15 dargestellt.

Tabelle 9: Versuchsdaten K005-1 und K005-2

Start: 30.11.2017	Ende: 07.12.2017	Laufzeit: 3 d mit 5 d Pause
	Kartusche 005-1	Kartusche 005-2
Granulat	FS RW 1-2 mm	FS RW 2-4 mm
Abmessungen	12" x 2,5" BV: 527 ml	12" x 2,5" BV: 527 ml
Einwaage FS Plus	300 g	300 g
Durchbruch bei (BV)	150	115
Volumenstrom	33 ml/min	33 ml/min
BV	245	245
Laufzeit	3 d	3 d
Durchsatz	143 l	143 l
Fracht	2,5 g PO ₄ -P	2,5 g PO ₄ -P

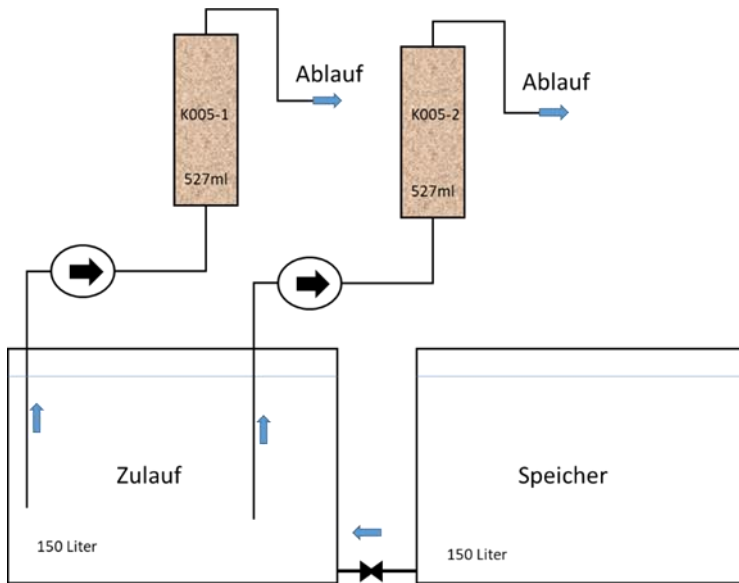


Abbildung 15: Versuchsaufbau K005-1 und K005-2

Die Abbildung 16 zeigt, dass bei identischen Zulaufbedingungen FS RW 1-2 mm eine um 30 % größere Aufnahmekapazität gegenüber FS RW 2-4mm zeigt.

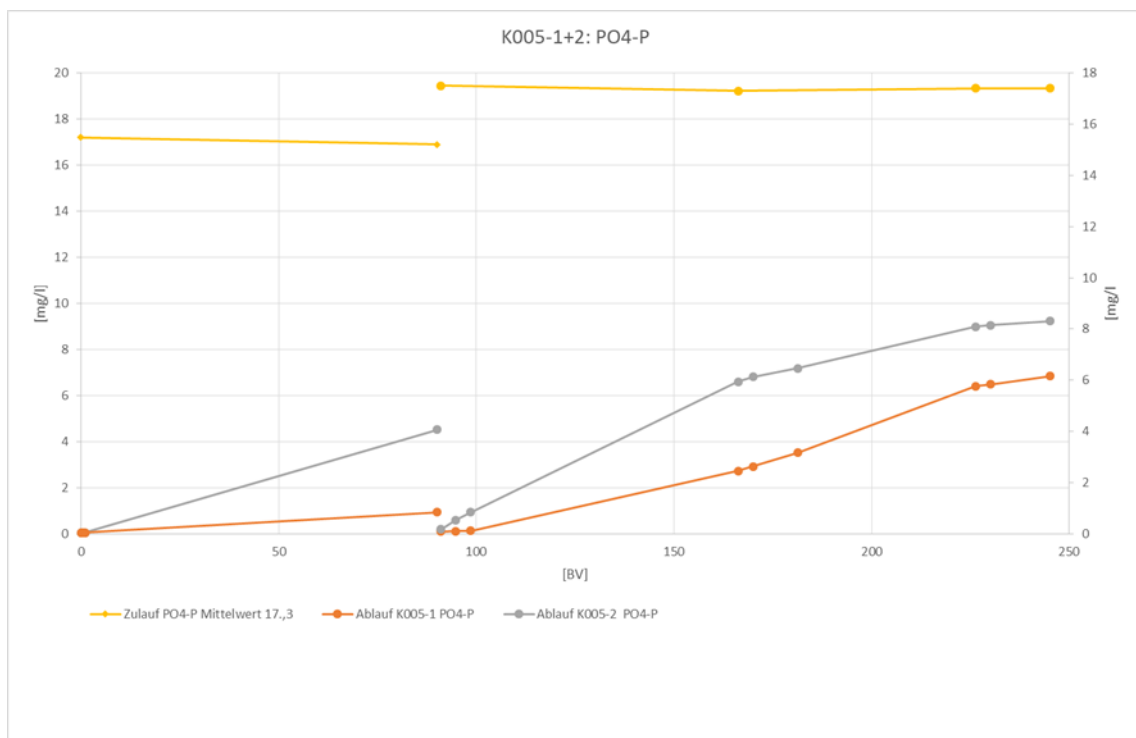


Abbildung 16: PO₄-PKonzentration im Zu- und Ablauf

Im Versuch K005 mit FS RW konnten in Hinblick auf eine intermittierende Filtration die gleichen Ergebnisse wie bei den Versuchen K003 und K004 mit FS Plus ermittelt werden. Das Abstellen des Zulaufs führt zu einer höheren Aufnahmekapazität des eingesetzten Granulats.

Der Druckverlust einer Schüttung 1 – 2 mm ist gegenüber einer Schüttung 2 – 4 mm geringfügig höher.

Da aber die Phosphoraufnahmekapazität ca. 30 % höher ist, wurde für die weiteren Arbeiten das Material FS RW 1-2 mm gewählt.

Es wurden wie im Versuch K003 Gasblasen beobachtet.

Versuche zur Konkurrenzadsorption

Durch Organik, wie gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), oder durch Schwermetalle würde sich die P-Adsorption mit der Zeit verschlechtern. Da es sich im Projekt um Filterkartuschen für Hauskläranlagen, die eine Membranfiltration beinhalten, handelt, ist das Filtratabwasser nahezu frei von derartigen Störstoffen. Es konnte während des gesamten Projektzeitraumes in den Versuchen keine Verschlechterung der Adsorptionsleistung durch Konkurrenzadsorption beobachtet werden.

Versuche zur Regeneration

Für die Versuche zur Regeneration wurde zunächst original beladenes FS Plus aus dem Versuch K002 verwendet. Durch einen sauren Aufschluss des Granulats wurde eine P-Beladung von 10 g/kg ermittelt, was mit den anfänglichen Adsorptionslaborversuchen übereinstimmt, aber etwas geringer ausfällt als die Frachtenrechnung.

Um die besten Regenerationsausbeuten zu erreichen, wurden unterschiedliche Betriebsparameter validiert. Einen Einfluss auf die Regeneration haben u. a. die Molarität der Natronlauge, die Aufenthaltszeit (EBCT) der Regeneratlösung am Material sowie dessen Volumen. Es fanden diverse Schnellversuche mit Filtersäulen mit 50 ml des Adsorbens statt. Nach jeweils 1 Bettvolumen (BV) Regeneratdurchsatz wurde eine Ablaufprobe genommen und die P-Konzentration ermittelt. Die Auswertung aller Versuche ergab, dass für die erstmalige Regeneration des Materials die wirtschaftlichsten Ergebnisse mit dem 20-fachen des Filterbettvolumens, einer EBCT von 10 min und einer 1 mol/l NaOH erreicht werden können (siehe Abbildung 17 bis Abbildung 19). Es lassen sich damit ca. 40 % des Phosphats desorbieren. Eine Steigerung der Durchlaufmenge der Regeneratlösung brachte keine weitere wirtschaftliche Steigerung der Regenerationsausbeute.

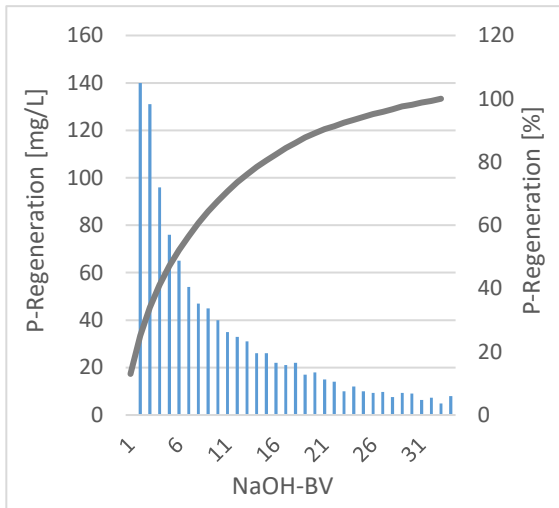


Abbildung 17: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten BV mit 1 mol/l NaOH, EBCT = 10 min

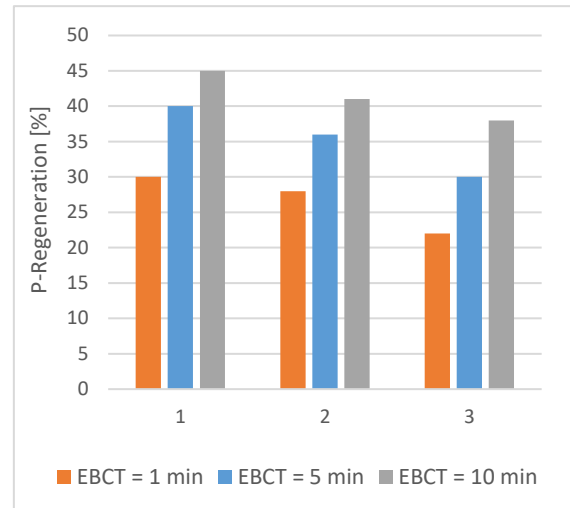


Abbildung 18: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten EBCT mit 20 BV, 1 mol/l NaOH

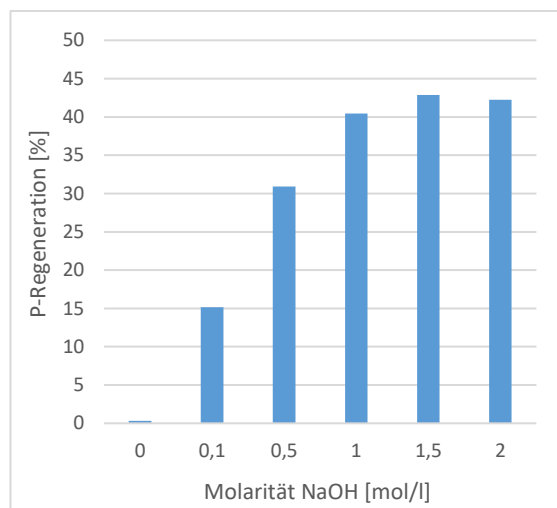


Abbildung 19: Säulenversuch zur Ermittlung der benötigten Molarität von NaOH mit 20 BV, EBCT = 10 min

Die ermittelten Betriebsparameter wurden anschließend auch an original beladenen FS RW aus Versuch K004 überprüft. Die Beladung laut Aufschluss lag bei 13 g/kg und damit unterhalb der anfänglich im Labor ermittelten Maximalbeladung. Die Regeneration von FS RW war ebenfalls mit einer 1 mol/l NaOH, einer EBCT von 10 min und dem 20-fachen des Filterbettvolumens am effektivsten. Aus FS RW ließen sich 50 % Phosphor regenerieren.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die Regeneration des Adsorbens beim mehrmaligen Beladen und Regenerieren durch Calcium-Ionen (Ca), die sich gelöst im Wasser befinden, verschlechtern kann. Die Ca-Ionen können sich an bereits adsorbierte Phosphat-Ionen binden, wobei Calciumphosphat-Komplexe (Ca₃(PO₄)₂-Komplexe) entstehen. Bei der Regeneration mit

einer 1 mol/l NaOH-Lösung stehen diese Komplexe nicht mehr zur Verfügung und verbleiben gebunden am Adsorbens oder fallen aus. (KUNASCHK et al. 2016) Bei einigen im Labor durchgeführten Säulenversuchen konnte z. T. eine weiße Ausfällung und dadurch bedingt ein Verstopfen der Säulen beobachtet werden. Durch eine saure Vorspülung kann Calcium wieder in Lösung gebracht werden. Die Protonen der Säure konkurrieren mit den adsorbierten Calcium-Ionen und verdrängen diese, wodurch gebundenes Phosphat desorbiert werden kann. (KUNASCHK et al. 2016)

Untersucht wurde der Einfluss durch Salzsäure (HCl) und Zitronensäure bei pH-Werten von 3 – 6. Dafür wurde Berliner LW durch Zugabe von 32%iger HCl bzw. 1 mol/l Citratlösung auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt. Bei beiden Säuren kam es ab einem pH-Wert ≥ 4 weiterhin zu einem weißen Niederschlag. Bei einer Vorspülung mit Zitronensäure pH=3 wird im ersten Zyklus mehr Calcium gelöst als bei HCl mit pH=3. Ab dem zweiten Regenerationszyklus nimmt die Regenerationsleistung bei der Vorspülung mit Zitronensäure ab, weswegen in den folgenden Versuchen die Vorspülung jeweils mit HCl pH=3 stattfand. Eine Vermutung ist, dass die Zitronensäure das Material inhomogenisiert. Dies wurde jedoch im Zuge des Projektes nicht weiter untersucht. Durch die saure Vorspülung kann Calcium nicht komplett aus dem Material entfernt werden. Nach 30 BV Säurespülung befindet sich bei beiden Materialien weiterhin Calcium im Ablauf. Aufgrund des geringeren Ca-Gehaltes im FS Plus (vgl. Tabelle 3) sind die Ablaufkonzentrationen jedoch bereits nach 5 BV konstant. Beim FS RW stellte sich erst nach 15 BV eine konstante Ablaufkonzentration ein. Da HCl eine reine Verbrauchsschmelze ist, die nicht wiederverwendet werden kann, werden die Bettvolumina nicht weiter erhöht. Eine Verbesserung der prozentualen Regenerationsausbeute ist durch den Spülschritt nicht zu verzeichnen. Die vergleichende Darstellung der Vorspülung und Regeneration beider Materialien ist in Tabelle 10 gegeben.

Tabelle 10: Vergleich der Regenerationsparameter von FS Plus und FS RW

		FS Plus (K002)	FS RW (K004)
max. Beladung Realfilter	g/kg	10	13
Vorspülung Säure		HCl	
pH-Wert Säure		3	
BV Säure	BV	5	15
EBCT Säure	min	10	5
Molarität NaOH		1 mol/l	
BV NaOH	BV	20	

EBCT NaOH	min	10	10
%-Regeneration	%	40	50

Da FS RW das favorisierte Adsorbens ist, wird zur Untersuchung der P-Rückgewinnung durch Fällung die entstandene P-haltige NaOH-Lösung der Regeneration aus K004 genutzt. Da die NaOH im Projekt mit LW hergestellt wurde, sind bereits in der Ausgangslösung Ca-Ionen vorhanden. Um die P-Fällungsreaktion künstlich zu beschleunigen, werden zusätzlich Ca-Ionen in Form von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Calciumhydroxid) hinzugeben. Das Calcium reagiert mit dem Phosphat zu ortho-Calciumphosphaten (FRANK 2013). In verschiedenen Versuchen zeigten sich bei stabiler 40%iger Kalkmilch die reproduzierbarsten Ergebnisse. Unabhängig von der P-Ausgangskonzentration im Eluat muss Calcium im Verhältnis P:Ca von 1:2 bis 1:2,5 zugegeben werden. Für die schnelle Reaktion wird ein starker Rührimpuls für 15 min benötigt. Es können ca. 70 – 85 % des vorliegenden Phosphats gefällt werden. In Abbildung 20 sind die Ergebnisse von vier Fällungsversuchen gezeigt. Die P-Konzentration im Eluat lag bei 200 mg/l. Calcium wurde im Verhältnis P:Ca von 1:2,4 zudosiert. Versuch 1 und 2 wurde sofort filtriert, Versuch 3 und 4 nach einer Stunde.

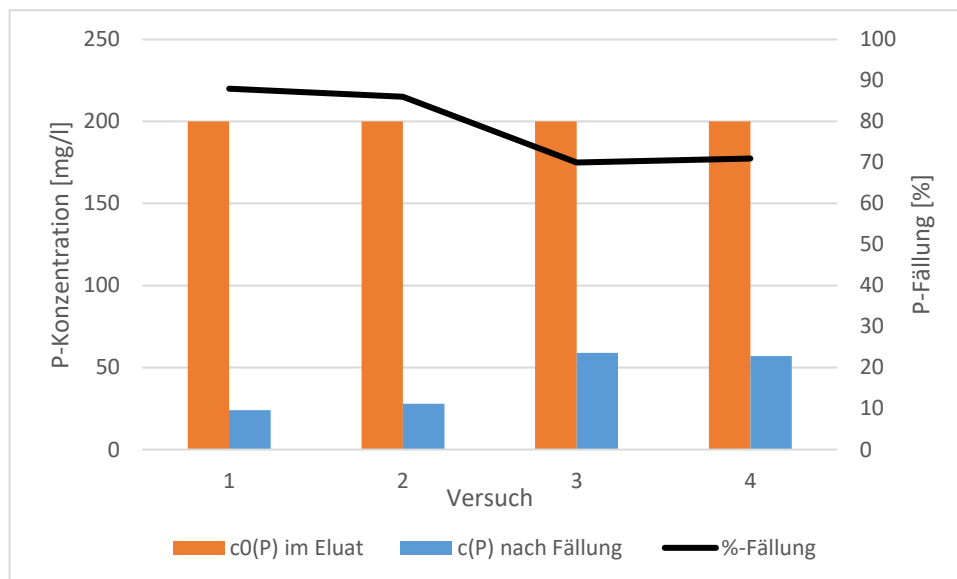


Abbildung 20: Ergebnisse der Fällungsversuche

Bei einer sofortigen Filtration des ausgefällten Calciumphosphats können 85 % Phosphat ausgefällt werden. Nach einer Stunde sind es 70 %. Aufgrund der vorliegenden hohen pH-Werte von ca. 13 handelt es sich bei dem abfiltrierten Phosphat wahrscheinlich um Hydroxylapatit (HAP) (FRANK 2013). Zusätzlich findet allerdings auch eine Konkurrenzfällung von Calciumcarbonat (CaCO_3) statt. Das abfiltrierte Material wurde für weitere Versuche getrocknet. Vergleichend wurde unter den identischen Bedingungen ebenfalls aus dem Eluat von K002 Calciumphosphat ausgefällt, um mögliche Unterschiede im Fällprodukt zu ermitteln.

Zur allgemeinen Untersuchung der Düngewirkung des Calciumphosphats wurden beide Materialien durch einen sauren Aufschluss auf den P- und Ca-Gehalt sowie auf die Schwermetalle nach DümV untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Gegenüberstellend sind die Ergebnisse aus dem unbeladenen und beladenen Rohmaterial gezeigt.

Tabelle 11: Vergleich der Ca- und P-Gehalte sowie Schwermetalle-Gehalte nach DümV von FS Plus und FS RW im beladenen und unbeladenen Ausgangsmaterial und dem Fällprodukt

		FS Plus un- beladen	FS Plus beladen	Fäll- produkt K002	FS RW un- beladen	FS RW beladen	Fäll- produkt K004
Ca- Gehalt	g/kg	70	65	342 (34%)	138	120	318 (32%)
P- Gehalt	g/kg	4	10	59,5 (6%)	0,5	13	71,3 (7%)
As- Gehalt	mg/kg	0	0	58	0	0	33
Cd- Gehalt	mg/kg	0	0	0	0	0	0
Cr- Gehalt	mg/kg	7	6	3	8	7	0
Cu- Gehalt	mg/kg	4	17	28	3	22	48
Ni- Gehalt	mg/kg	49	34	3	46	38	3
Pb- Gehalt	mg/kg	8	9	0	8	7	0
Tl- Gehalt	mg/kg	0	0	0	0	0	0
Zn- Gehalt	mg/kg	51	68	21	161	191	47

Der Ca-Gehalt ist im Fällprodukt von K004 geringer als bei K002. Der Phosphorgehalt ist hingegen höher. In beiden Fällprodukten ist eine As-Konzentration zu messen, obwohl im Rohmaterial und beladenem Material kein Arsen vorliegt. Im Produkt aus K002 übersteigt der As-Gehalt die Vorgaben der DümV. Der Grenzwert liegt bei 40 mg/kg. Als Dünger ist das Material aus K002 somit nicht zulassungsfähig. Mit dem Fällprodukt aus K004 wurde ein Pflanzenversuch mit Chrysanthemen und Grassamen gemacht, bei dem je eine Referenzpflanze regelmäßig mit dem Calciumphosphat nach Düngeempfehlung des LWG Bayerns (LWG 2011) gedüngt

wurde. Für den Rasen sind 1,5 mg P_2O_5 und für Blütenpflanzen 0,6 mg P_2O_5 empfohlen. Die Bewässerung erfolgte in den Pflanzen simultan. Es zeigten sich im Laufe des Versuches (60 Tage) keine Unterschiede bei der Düngewirkung. In Abbildung 21 und Abbildung 22 sind beide Pflanzen an Tag 29 und 60 gegenübergestellt. Pflanze A ist die gedüngte Pflanze.



Abbildung 21: Chrysanthenen an Tag 29 (oben) und Tag 60 (unten)



Abbildung 22: Gesäter Rasen an Tag 29 (oben) und Tag 60 (unten)

Weiterhin wurde die Wasser- und Zitronenlöslichkeit für das Calciumphosphat untersucht. Die Löslichkeit sagt aus, in welcher Zeitspanne der Phosphor pflanzenverfügbar ist. Das Material ist zu 77 % zitronensäurelöslich und somit langfristig für Pflanzen verfügbar. Die Wasserlöslichkeit beschreibt die unmittelbare Pflanzenverfügbarkeit, liegt jedoch im Produkt bei unter 1 %. Das entstandene P-Rezyklat könnte ab 2020 somit nicht als Dünger eingesetzt werden, da es nicht die Löslichkeitsanforderungen der DümV erfüllt. Das entstandene Fällprodukt muss zur Nutzung weiter aufbereitet werden.

Versuche K006 + K007 und K008 + K009

Die Übertragung des im Labor herausgefundenen Regenerationsansatzes auf größere Maßstäbe fand mit einem Technikumsversuch in Kooperation beider Firmen statt. Die Beladungen fanden in Kartuschen 12“ x 2,5“ (527/300 ml) bei der BUSSE IS GmbH statt. Die anschließende Regeneration fand in Filtersäulen am Standort der HeGo statt.

Mit dem Technikumsversuch sollten Erkenntnisse über die Beladungs- und Regenerationsfähigkeit des Materials gewonnen werden. Dafür fanden zwei Versuchsreihen mit je zwei Beladungen und zwei Regenerationen statt. Versuchsreihe 1 beinhaltet K006 und K007, Versuchsreihe 2 K008 und K009. In dem Versuch K006 wurde FS RW (Neumaterial) beladen und HeGo zur Regeneration zur Verfügung gestellt. Das regenerierte Material wurde im Versuch K007 erneut beladen. Im den Versuch K008 wurde FS RW (Neumaterial) beladen und HeGo zur Regeneration zur Verfügung gestellt. Das regenerierte Material wurde im Versuch K009 erneut beladen.

In Abbildung 23 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Bei den Versuchen wurden jeweils vor dem Versuchsstart der Speicher- und Zulaufbehälter mit dem Ablauf (Filtrat) einer Kleinkläranlage mit MBR-Stufe gefüllt. Es befanden sich insgesamt 300 l in den Behältern. Das Filtrat wurde im Versuch kontinuierlich durch die Kartusche geleitet und die adsorbierte P-Fracht durch die Konzentrationsabnahme in den Behälter ermittelt. In Tabelle 12 sind die Versuchsdaten der ersten Versuchsreihe zusammengestellt.

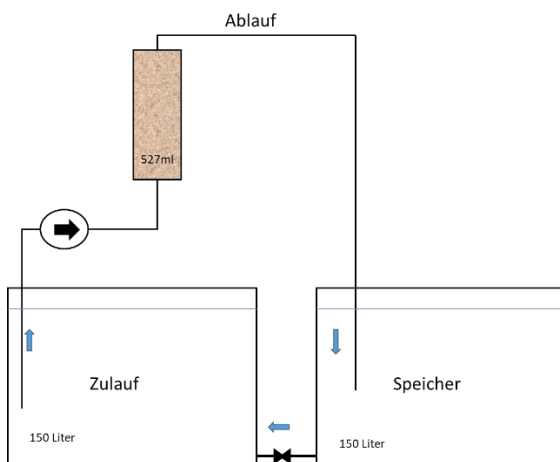


Abbildung 23: Versuchsaufbau K006-K007 und K008-K009

Tabelle 12: Versuchsdaten K006 und K007

Kartusche	K006	K007
Versuchszeit:	28.02.2018 -15.03.2018	18.04.2018 – 25.04.2018
Laufzeit:	15 d	7 d
Granulat:	FS RW	1 – 2 mm
Abmessungen	12“ x 2,5“ 527 ml (BV)	12“ x 2,5“ 527 ml(BV)
Einwaage FS RW	300 g	300 g – 10 g
Durchsatz im Versuch (BV)	1356	631
PO₄-P Verlauf	15,0 - 8,3 mg/l	15,9 – 1,6 mg/l
Vorbelastung Phosphor / im Korn verblieben	0,5 g/kg	5,7 g/kg
Beladung im Versuch mit Phosphor	7,2 g/kg	15,4 g/kg
Volumenstrom	33 ml/min	33 ml/min
Beladung (aufgeschlossen)	12,6 g P/kg	9,5 g P/kg
Regenerierbar	55 %	5 %

Die Standzeit des Filters der ersten Beladung (K006) lag bei 1356 BV. Aus der Bilanzierung des Versuches ergibt sich eine Beladung des Materials von 7,2 g/kg. Durch einen Aufschluss des Materials bestätigte sich dieser Wert (12,6 g/kg) nicht.

Durch die saure Vorspülung und alkalische Regeneration konnten 55 % des Phosphors desorbiert werden. Durch den erneuten Aufschluss des regenerierten Materials wurde eine Beladung von 5,7 g/kg ermittelt. Das Material wurde nach dem Regenerationsschritt nicht gespült und neutralisiert.

Das Material wurde erneut beladen (K007). Der pH-Wert im Ablauf der Kartusche verringerte sich nur von 12,9 auf 9,1. Bei Versuchsende hat sich in Speicher und Zulauf ein pH-Wert von 9,2 eingestellt. Durch den Aufschluss des Materials wurde eine Beladung von 9,5 g/kg ermittelt. Diese fällt somit geringer aus als die erste Beladung. Beim folgenden Regenerationsschritt konnten 5 % P desorbiert werden. Die Beladung des Materials lag danach bei 9,1 g/kg. Der Versuch wurde aus diesem Grund abgebrochen. Im folgenden Versuch muss zwischen der Regeneration und der Beladung ein weiterer Spülschritt eingeführt werden.

In Tabelle 13 sind die Versuchsdaten der zweiten Versuchsreihe zusammengestellt. Der Versuchsaufbau entspricht Abbildung 23.

Tabelle 13: Versuchsdaten K008 und K009

Kartusche	K008	K009
Versuchszeit:	26.06.2018 -05.07.2018	18.07.2018 – 15.08.2018
Laufzeit:	9 d	28 d
Granulat:	FS RW	1 – 2 mm
Abmessungen	12“ x 2,5“ 527 ml (BV)	12“ x 2,5“ 527 ml(BV)
Einwaage FS RW	300 g	300 g – 10 g
Durchsatz im Versuch (BV)	793	2498
PO₄-P Verlauf	28,6 - 11,3 mg/l	15,7 – 3,4 mg/l
Vorbelastung Phosphor / im Korn verblieben	0,5 g/kg	6,4 g/kg
Beladung im Versuch mit Phosphor	16,5 g/kg	8,2 g/kg
Volumenstrom	33 ml/min	33 ml/min
Beladung (aufgeschlossen)	12,8 g P/kg	16,7 g P/kg
Regenerierbar	50 %	20 %

Durch einen chemischen Aufschluss wurde im Material von Versuch K008 eine Beladung von 12,8 g/kg ermittelt. Durch die alkalische Regeneration konnten 50 % des Phosphors zurück gewonnen werden und die Beladung lag anschließend bei 6,4 g/kg.

Das Phosphat in der NaOH wurde durch die Zugabe von 40 %iger Kalkmilch ausgefällt. Aus ca. 9 l Eluat konnten 5 g Fällprodukt gewonnen werden. Nach der P-Fällung kann die NaOH wiederverwendet werden.

Im Anschluss an die Regeneration fand eine Leitungswasserspülung zur Neutralisation der Materialoberfläche statt. Um den pH-Wert im Ablauf auf 11 zu reduzieren, sind 40 BV LW mit einem pH-Wert von 7,5 notwendig. Der pH-Wert im Ablauf der Kartusche K009 lag beim erneuten Beladungsversuch zwischen 10,1 und 8,6. Nach ca. 300 BV war das Granulat in der Kartusche soweit neutralisiert, dass eine Ableitung des Filtrats zulässig ist (pH-Wert zwischen 6,5 und 9; WHG).

Die erneute Beladung (K009) lief aufgrund der Neutralisation besser, als bei K007. Im Aufschluss konnte eine Beladung von 16,7 g/kg ermittelt werden und liegt über der ersten Beladung. Die folgende Regeneration fand mit der regenerierten NaOH von K008 statt. Die Ausgangskonzentration der Natronlauge lag bei 60 mg P/l. Nach der Regeneration lag die Beladung des Materials bei 13 g/kg. Es konnten demzufolge nur ca. 20 % regeneriert werden. Die Regeneration mit der regenerierten NaOH ist somit nicht wirtschaftlich. Laut der anfänglich erstellten Eluatkurve (vgl. Abbildung 17) sollten bereits nach 5 BV 20 % Phosphat desorbiert sein. Bevor der Versuch beendet wurde, wurde das Material anschließend mit Berliner LW, welches mit 32 %iger Salzsäure auf pH 5,5 reduziert wurde, gespült. Mit einer erneuten sauren Nachspülung wurden nur 12 BV benötigt, um den pH-Wert des Ablaufes auf 11 zu reduzieren. Entgegen den Laborversuchen mit künstlichem Abwasser konnte das mehrmalige Beladen und Regenerieren mit originalem Filtrat aus einer MBR nicht gewährleistet werden. Damit überhaupt eine zweite Beladung möglich ist, ist nach der Regeneration eine Spülung zur Neutralisation des Materials unabdingbar. Wird dafür mit Salzsäure leicht angesäuertes Leitungswasser verwendet, werden geringere Wassermengen benötigt. Im Laufe des Projektes wurde nicht untersucht, welche Auswirkung die saure Nachspülung auf die erneute Beladung hat. Die maximale Beladung steigt ab der 2. Adsorption zunächst an, aber die Regenerationsausbeute nimmt ab. Eine saure Vorspülung zur Ca-Entfernung ist somit nicht ausreichend für eine mehrmalige Beladung geeignet.

3.4 Arbeitspakete 6 – 7

Die im AP 3 begonnenen Arbeiten zur beladungsabhängigen Anzeige wurden im AP 6 wieder aufgenommen. Erste Untersuchungen zeigten eine von der P-Beladung der Schüttung abhängige Verschiebung bei Leitfähigkeit und Farbzahl am Ein- und Auslauf der Kartusche. Von diesen Ergebnissen ausgehend sollte eine Beladungsanzeige direkt an der Kartusche entwickelt werden.

Im Verlauf des Forschungsvorhabens wurde jedoch das Granulat des Adsorbers von FS Plus zu FS RW gewechselt. Da wir bei FS RW keine derartige signifikante beladungsabhängige Verschiebung in den Online-Parametern Leitfähigkeit, pH-Wert, Farbzahl oder Trübung messen konnten, wurde auf eine andere Form der Anzeige der verbliebenen Kapazität der Kartusche entwickelt:

Ein Einwohner gibt 1,8 g P pro Tag in das Abwasser ab. Damit ergibt sich eine durchschnittliche Konzentration von 12 mg P/l. Mit dieser Konzentration als Startwert und der Durchflussmenge kann die verbleibende Kapazität der angeschlossenen Kartusche in der Anlagensteuerung errechnet werden.

Bei der regelmäßigen Wartung wird die Zulaufkonzentration von P gemessen und der Startwert für die Berechnung der verbleibenden Kapazität gegebenenfalls angepasst. Im Zuge des fortlaufenden Betriebes wird dadurch die Anzeige auf die Spezifika der entsprechenden Anlage immer besser angepasst.

Dieser Wert wird im Display der Steuerung angezeigt. Es werden folgende Meldungen angezeigt‘:

„Kapazität > 50%“

„Kapazität > 25%“

„Kapazität < 10%“

„Kapazität erschöpft“



Abbildung 24: Steuerung der Kläranlage



Abbildung 25: Display mit Beladungsanzeige

Bei unter 10% ist die Wartung zu planen. Da das Setup immer aus zwei hintereinander geschalteten Kartuschen besteht (vgl. 3.6) und die Anzeige sich nur auf die erste Kartusche bezieht, ist das Überschreiten des P-Grenzwertes sicher ausgeschlossen.

Der Praxistest der im Forschungsvorhaben entwickelten Kartusche Typ PLim-170 erfolgt bei zwei privaten Endkunden, die Kleinkläranlagen mit MBR der Firma BUSSE Innovative Systeme GmbH besitzen. Die Kleinkläranlagen haben jeweils einen Anschlusswert von 4 EW. Das aus den Kleinkläranlagen abfließende Filtrat (weitestgehend biologisch gereinigt, schwebstoff- und keimfrei) ist direkt an jeweils zwei in Reihe geschaltete PLim-170 angeschlossen.

In der Tabelle 14 sind die Versuchsdaten enthalten, in Abbildung 26 und Abbildung 27 ist der Versuchsaufbau abgebildet.

Tabelle 14: Versuchsdaten Langzeitversuche

Start 1: 28.06.2018	Ende:	Laufzeit:
Start 2: 21.09.2018	Ende:	Laufzeit:
Granulat	FS RW	1 - 2mm
Kartusche	Plim 170	BV: 120 Liter



Abbildung 26: MFG-HKA 4 mit zwei in Reihe geschalteten PLim-170

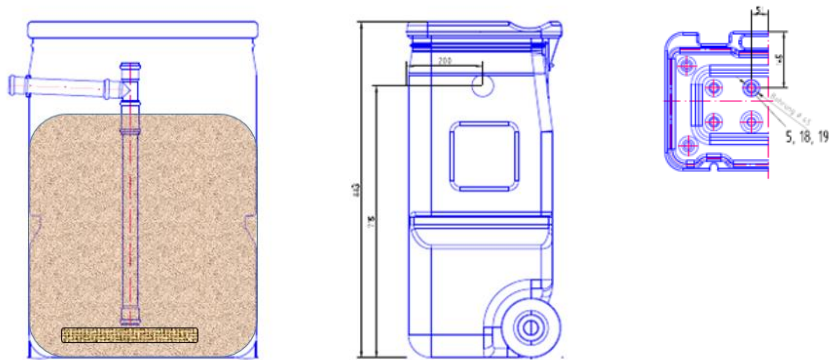


Abbildung 27: Aufbau der Plim 170 (Schema)

Die installierten PLim-170 wurden für eine theoretische Standzeit von 8,5 Monaten bei einem täglichen Zufluss einer Phosphor-Fracht von 7,2 g (1,8 g P/ EW) ausgelegt. Eine Überprüfung unserer Auslegung kann deshalb nicht vor März 2019 erfolgen.

Betrieb einer Regenerierungs- und Fällungsanlage

Insgesamt ist in allen Fällungsversuchen im Labormaßstab wenig Fällprodukt entstanden, so dass die Aufbereitung zur Phosphorsäure nicht untersucht werden konnte. Eine großtechnische Fällungsanlage scheint unter den aktuell gegebenen Bedingungen nicht rentabel zu sein.

3.5 Diskussion der Projektergebnisse in Hinblick auf die Zielsetzung

In dem Forschungsvorhaben wurde ein neuartiges Verfahren zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) entwickelt. Die nachgeschaltete selektive Phosphorelimination findet unter Verwendung von gekörnten Filtermaterialien auf Basis von Eisenhydroxid in nachgeschalteten Modulen, aufgrund der unkomplizierten Möglichkeit des Austausches hier Kartusche genannt, statt. Für die sichere Entfernung des Phosphats aus dem Kläranlagenablauf ist von den untersuchten Produkten das FS RW der Firma HeGo am besten geeignet. Da eine kleine Körnung eine längere Filterstandzeit bringt, wurde entgegen der favorisierten Körnung des Antrags von 2 – 4 mm die Körnung 1 – 2 mm gewählt. Eine noch geringere Korngröße führt langfristig gesehen zum Druckverlust in den nachgeschalteten Kartuschen. Diese ist daher nicht zu empfehlen. Die Nachbehandlung verringert wirksam die Phosphatbelastung des Kläranlagenablaufes auf einen Phosphatgehalt im Ablauf unter 2 mg/l.

Die Auslegung der Kartuschen PLim 170 und PLim 240 ist so erfolgt, dass der Austausch des Granulats mit dem Wartungsintervall der jeweiligen Kleinkläranlagen erfolgen kann. Die PLim 170 (120 Liter) Kartusche ist bei einer Konzentration von 12 mg P/l im Zulauf zur Kartusche nach 998 BV vollständig beladen, der Durchbruch erfolgt rechnerisch bei 699 BV.

Bei den Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) wird der Betrieb von mindestens 2 Linien mit jeweils 3 hintereinander geschalteten Sektionen empfohlen.

Eine kontinuierliche Beschickung der Kartusche hat sich als nicht optimal erwiesen, da die Beladung der einzelnen Körner der Schüttung aufgrund fehlender Ausgleichsreaktionen nicht vollständig erfolgt. Aus dieser Erkenntnis heraus wurde eine Beschickung mit mehrstündiger Unterbrechung untersucht (diskontinuierliche Beschickung). Die lange Aufenthaltszeit begünstigt den Konzentrationsausgleich im Granulat und ermöglicht eine weitergehende Beladung.

Eine noch weitere Beladung unter Einhaltung des Grenzwertes wird durch eine Betriebsweise ermöglicht, bei der zwei Kartuschen hintereinander betrieben werden. Bei einer Wartung sollte dann nur die erste vollständig durchgeladene Kartusche ausgetauscht werden. Die zweite, nur teilweise beladene Kartusche wird daraufhin direkt an die Kläranlage angeschlossen und eine neue Kartusche mit unbeladener Schüttung bildet nunmehr das Ende der Reihe.

Durch die Optimierung des Bettvolumens durch Vermeidung von Toträumen und Randströmung und die Behälterform wurde der Forderung nach einer platzsparenden Bauweise nachgekommen. Die Kartuschen wurden für eine einfache und schnelle Wartung optimiert, dabei wurde Wert auf die Berücksichtigung vom Türmaßen und ein handhabbares Gewicht sowie Rollen zum Transport gelegt.

Die diskontinuierliche Beschickung der Kartuschen erfordert durch die gegebene Betriebsweise der MBR keinen erhöhten Aufwand.

Im Forschungsvorhaben wurde eine Beladungsanzeige entwickelt. Im Display der Anlagensteuerung wird die verbleibende Kapazität der Kartusche angezeigt.

Das Material ist durch die Behandlung von 1 mol/l NaOH prinzipiell zur Regeneration geeignet. Um eine sofortige Reaktion des adsorbierten Calciums mit Phosphor am Material, welches anschließend nicht zurückgewonnen werden kann, zu verhindern, wird eine vorherige saure Spülung des Materials empfohlen. Dadurch können bereits adsorbierte Ca-Ionen wieder in Lösung gebracht werden. Phosphor kann durch die Regeneration mit NaOH zu 50 % aus dem beladenen Material desorbiert werden. Das Material ist anschließend wieder in den Kartuschen einsetzbar. Aus der Eluatlösung können ca. 70 – 85 % der vorliegenden P-Ionen durch Ausfällung als Calciumphosphat zurückgewonnen werden. Das Eluat ist anschließend wieder als Regeneratslösung nutzbar.

Eine Wertstoffrückgewinnung ist somit grundsätzlich durch das entwickelte Verfahren gegeben. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird im nächsten Schritt geprüft.

4 Ökologische, technologische, ökonomische Betrachtung

Die Akzeptanz des Verfahrens bei Kleinkläranlagenbetreibern wird im Wesentlichen von der Investition und den Betriebskosten abhängen. Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des entwickelten Verfahrens zur Phosphorrückgewinnung mittels Adsorptionsverfahren wurden Grunddaten festgelegt. Die für die Wirtschaftlichkeitsberechnung zugrunde gelegten Daten beruhen auf den erlangten Ergebnissen des Kooperationsprojektes und Angaben aus der Literatur bzw. Dritter.

Folgende Rahmenbedingungen werden als Grundlage festgelegt:

- die P-Stufe ist die letzte Behandlungsphase in der Abwasseraufbereitung, d. h. das Zulaufwasser der Stufe entspricht den Anforderungen der geltenden Gesetze und die Regeneration der Adsorbereinheiten und die Aufbereitung der Regeneratslösung erfolgt extern an einem zentralen Ort. Exemplarisch wird eine Berechnung für eine 4 EW-Kleinkläranlagen durchgeführt. Folgender Anwendungsfall wird dabei betrachtet:

- Adsorbereinheiten für eine zusätzliche Phosphateliminiierung werden in einem festgelegten Wartungsintervall (2 x pro Jahr) ausgetauscht
- Im Ablauf der KKA wird stets der Wert von 2 mg P/l unterschritten
- Es werden mehrere Filtereinheiten in Reihe geschaltet und im Kaskaden-Betrieb durchflossen. Durch Rotation der Filtereinheiten wird die Kapazität des Adsorbens besser genutzt und damit eine Verringerung der Betriebskosten erzielt.

Als Kriterium werden Jahreskosten (Summe von Kapital- und Betriebskosten) produktspezifisch als Euro je Kilogramm recyceltem Phosphat sowie auf die Abwassermenge (Euro je m³) herangezogen. Die Kapitalkosten ergeben sich aus Abschreibung und Verzinsung (kalkulatorischer Zinssatz 5 %) der Investitionen. In den Betriebskosten werden Energieverbrauch, Transport, Betriebsstoffe und Instandhaltungen (2 % der Investition) einbezogen. Die Investitionen und Betriebskosten beinhalten alle direkten Prozesse des Verfahrens. Kosten für etwaige Arbeitsleistungen werden nicht mit betrachtet.

Die zur Bemessung relevanten Auslegungsdaten und resultierende Anlagengrößen für das Verfahren sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Tabelle 15: Annahmen zur Kalkulation

Anschlussgröße Kläranlage	4 EW
Ablauf P (einwohnerspezifisch)	1,8 g/EW*d
Abwassermenge (einwohnerspezifisch)	120 l/EW*d
Bettvolumen der Adsorbereinheit	120 l
Schüttdichte des Adsorbens	600 kg/m ³
Anzahl der Adsorbereinheiten	2
Rückgewinnungspotential	50%
Erlöse für Endprodukt Phosphat Rock (25% P ₂ O ₅)	1,16 €/kg (10,67 €/kg P)
Zinssatz	5%

Zur gezielten Eliminierung von Phosphat aus mechanisch und biologisch vorbehandeltem Abwasser müssen Investitionen im Bereich der Filtertechnik, etwaiger baulicher Änderungen an den bestehenden Anlagen und in das Adsorbens FS RW getätigt werden. Unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Daten ergeben sich die in Tabelle 16 dargestellten Jahreskosten.

Tabelle 16: Zusammenstellung der Kosten für die Phosphatentfernung

	4 EW
Σ Kapitalkosten [€/a]	43,00
Bautechnik [€/a]	8,00
Kartusche [€/a]	35,00
Σ Betriebskosten [€/a]	256,10
Adsorbens [€/a]	222,60
Transport (pauschal) [€/a]	17,50
Instandhaltung [€/a]	16,00
Jahreskosten [€/a]	299,10
Abwasserspezifische Kosten [€/m³]	1,71
produktspezifische Kosten [€/kg P_{entfernt}]	113,81

Unter Berücksichtigung des festgelegten Grenzwertes für Phosphor im Ablauf von 2 mg/L und der an die Anlage angeschlossene Einwohnerwerte von 4 EW können die spezifischen Abwasserkosten für eine weitergehende Phosphorelimination mit 1,71 €/m³ angenommen werden. Für die Realisierung der Regenerierung müssen Anschaffungen im Bereich der Bautechnik, der Maschinenteknik und den Regenerier- und Fällmittel getätigt werden. Unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Daten ergeben sich die in Tabelle 17 dargestellten Jahreskosten.

Tabelle 17: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Regenerierung

		4 EW
Σ Kapitalkosten [€/a]		82,20
Bautechnik [€/a]	Montage	14,04
Maschinenteknik [€/a]	Rührwerk, Behälter, Pumpen	68,21
Σ Betriebskosten [€/a]		117,68
Strom (pauschal) [€/a]		50,00
Regenerierlösung [€/a]	1N Natronlauge	45,82
Fällmittel [€/a]	20% Ca(OH) ₂ -Suspension	1,36
Instandhaltung [€/a]	2% der Investition	20,50
Jahreskosten [€/a]		199,93
Abwasserspezifische Kosten [€/m³]		1,14
produktspezifische Kosten [€/kg P_{rec}]		152,15

Unter Berücksichtigung einer rückgewinnbaren Phosphatfracht von 50 % bzw. der an die Anlage angeschlossene Einwohnerwerte von 4 EW ergeben sich die produktspezifischen Kosten von 152,15 €/kg P_{rec}.

Für die die Phosphatentfernung und –regenerierung entstehen bei einer PLim 170 (4EW) Kosten in Höhe von 2,85 €/m³.

Da dieses Verfahren großtechnisch noch nicht serienmäßig umgesetzt ist, werden zusätzlich Optimierungspotentiale im Bereich der Investitionen und Kapitalkosten gesehen. Die Optimierung der erforderlichen großtechnischen Reaktoren kann Einsparungen in einer Höhe von 30 – 40 % der Kosten betragen. Aufgrund fehlender Praxisbeispiele ist eine allgemein gültige Aussage zur Kosten-Nutzen-Relation noch nicht endgültig möglich.

Unter den derzeitigen Rahmenbedingungen übersteigen die Kosten für das aus Abwasser gewonnene Phosphat mit dem vorgestellten Verfahrensansatz des Kooperationsprojektes noch die derzeitigen Rohstoffkosten. Über die rein ökonomischen Betrachtungen zur Phosphatgewinnung bei der Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung hinaus sind aber auch ökologische Faktoren zu bewerten, die eine umweltverträgliche Entsorgung schadstoffbelasteter Fraktionen sowie die Nutzung der nicht regenerierbaren Ressource Phosphor umfassen.

Um auch die auftretenden Regenerationseinbußen bei der mehrmaligen Adsorption und Desorption zu verhindern, sollte über eine anderweitige Methode nachgedacht werden. Eine alternative Lösung wäre, dass das Material, entgegen dem Antrag, nicht wiederverwendet wird und stattdessen durch eine Säure aufgeschlossen wird. Ähnlich wie bei nasschemischen Verfahren zur Aufbereitung von Klärschlammaschen könnte der Phosphor anschließend durch eine pH-Anhebung durch Kalkmilch ausgefällt und abfiltriert werden. Ein Vorteil gegenüber der Klärschlammasche ist, dass aufgrund des Filtrats keine Schwermetalle vorhanden sind. Diese Variante konnte jedoch im Zuge des Projektes nicht mehr untersucht werden. Wenn die Ausbeuten in dem Fällungsschritt erhöht werden können, kann auch über eine Aufbereitung des Fällproduktes nachgedacht werden.

5 Vorträge und Veröffentlichungen

Das Projekt wurde auf der IFAT 2018 am Stand der DBU vorgestellt. Dafür gab es einen Flyer und einen Vortrag. Der Stand hat großes Interesse bei den Fachbesuchern erweckt und brachte darüber hinaus für beide Projektpartner neue Kundenkontakte.

Die Ergebnisse des Kooperationsprojektes werden demnächst auf den Internetpräsenzen der Projektpartner vorgestellt. Die Busse IS GmbH hat ein Referenzblatt für die PLim 170 und PLim 240 erarbeitet.

Des Weiteren ist eine Veröffentlichung der Forschungsergebnisse in der Fachpresse z. B. „gwf-Wasser|Abwasser“ und „wwt – Wasserwirtschaft Wassertechnik“ sowie auf regionalen Umweltfachmessen und -tagungen geplant. Diese Veröffentlichungen sollen die Vermarktung auch zukünftig unterstützen.

6 Fazit und Ausblick

Im Forschungsvorhaben wurde ein neuartiges Verfahren zur Nachbehandlung geklärter Abwässer aus Kleinkläranlagen und Kleinen Kläranlagen (bis 500 EW) entwickelt.

Eine Phosphorreduktion im Ablauf von kommunalen KKA mit MBR-Stufe auf $<2\text{mg/l}$ ist damit sicher und ohne Aufsatzung des Vorfluters möglich.

Mit diesem Verfahren ist es möglich, die Konzentration vom Phosphor von 12 mg/l in Filtraten von Kommunalen Kläranlagen um 3 Zehnerpotenzen auf 13 g/kg im Granulat aufzukonzentrieren. Mit dieser deutlich höheren Konzentration sind weitere verfahrenstechnische Prozesse zur Phosphorwiedergewinnung wesentlich effektiver zu gestalten. Es wird damit möglich, Phosphor dem natürlichen Kreislauf wieder zur Verfügung zu stellen. Ein möglicher verfahrenstechnischer Ansatz dazu ist in diesem Vorhaben vorgestellt worden. Da dieser Ansatz aktuell jedoch nicht wirtschaftlich ist, müssen weitere Methode zur P-Rückgewinnung untersucht werden. Eine Alternative besteht in der einmaligen Nutzung des Adsorbens und einem anschließenden sauren Aufschluss des Materials. Aus dem sauren Eluat kann durch Zugabe von Ca-Ionen ebenfalls ein Calciumphosphat ausgefällt werden. Eine Untersuchung dahingehend konnte in der Laufzeit des Projektes nicht mehr umgesetzt werden.

7 Literaturverzeichnis

DPP-FORUM (2017): Phosphorrecycling: Strategien zur Marktreife. Tagung Berlin, 12.09.2017.

FRANK, D. (2013): Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Fällung von Kalium-Magnesium-Phosphat [Doktorarbeit]. Stuttgart: Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart.

KUNASCHK, M., SCHMALZ, V., DITTMAR, T., RUSSETCKAIA, E., LIU, N., ARLT, M., BAHR, C. & WORCH, E. (2016): Adsorptive Phosphatentfernung in Kleinkläranlagen – von der Adsorbensauswahl bis zum Düngemittel. In: Vom Wasser 114 (2016) 3, S. 108 – 111.

LWG – BAYRISCHE LANDESANSTALT FÜR WEINBAU UND GARTENBAU (2011): Bericht der Bayrischen Gartenakademie – Leitfaden für die Düngung im Garten – In fünf Schritten zur erfolgreichen Düngung. Freising.

SCHUHMANN, R. (Hrsg.) (2017): Innovative Feuchtemessung in Forschung und Praxis 9 – Berichtsband zur 9. CMM-Tagung.