

Abschlussbericht

EIPhoDia

Elektrochemischer Abbau von Phosphonaten in industriellen Prozessabwässern
mittels Diamantelektroden

AZ 33925/01

Projektlaufzeit: 21 Monate (01.05.2018 – 31.12.2019)

Konsortium:

Fraunhofer IWKS (Leitung)

DiaCCon GmbH

Clariant AG (Assoziierter Partner)

Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH (Assoziierter Partner)

Verfasser:

Dr. Lars Zeggel (Fraunhofer IWKS)

Niklas Koppe (Fraunhofer IWKS)

Martin Rüffer (DiaCCon)

Hanadi Ghanem (DiaCCon)

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



| | | | | | |
|------------------------------|---|-------------------|-----------------|----------------|--------------------|
| Az | 33925 | Referat | 01 | Fördersumme | 110.488 € |
| Antragstitel | Elektrochemischer Abbau von Phosphonaten in industriellen Prozessabwässern mittels Diamantelektroden | | | | |
| Stichworte | Phosphorrückgewinnung, Industrieabwasser, Phosphonate, Phosphinate, | | | | |
| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) | | |
| 21 Monate | 01.05.2018 | 31.12.2019 | 1 | | |
| Zwischenberichte | | | | | |
| Bewilligungsempfänger | Fraunhofer Einrichtung für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS Abteilung Biogene Systeme 63755 Alzenau | | | Tel | 06023 32039-701 |
| | | | | Fax | 06023 32039-66-701 |
| | | | | Projektleitung | Dr. Lars Zeggel |
| | | | | Bearbeiter | Niklas Koppe |
| Kooperationspartner | DiaCCon GmbH 90762 Fürth | | | | |

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Gegenstand des Projektes ist die Entfernung von komplexen Phosphorverbindungen wie Phosphonaten, Phosphinaten, Phosphiten, etc. aus industriellen Prozessabwässern bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung durch den Einsatz von bordotierten Diamantelektroden und geeigneten Fällungs- oder Adsorptionsmitteln. Diamantelektroden sind im Gegensatz zu anderen Elektroden für die Erzeugung stark oxidativer Spezies (OH-Radikale) bekannt und bereits im Bereich der Abwasserbehandlung zur Entfernung organischer Schadstoffe bzw. zur Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) großtechnisch im Einsatz. Mit diesem Verfahren sollen:

- Abwässer aus industriellen Prozessen besser rezykliert werden.
- der übermäßige Eintrag von Phosphor in die Umwelt weiter reduziert werde.
- die kritische Ressource Phosphor durch Rückgewinnung geschont werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im ersten Arbeitspaket sollten ausgewählte Prozesswässer aus der Industrie auf ihre Eignung zur Phosphorrückgewinnung bzw. zur Aufreinigung hinsichtlich einer Rezyklierung untersucht werden. Im Vorfeld wurden dazu zwei assoziierte Partner gefunden, die das Vorhaben mit Proben unterstützt haben. Dies war die Firma Mitsubishi Hitachi Powersystems GmbH (MHPS) und die Firma Clariant Deutschland GmbH. Die zur Verfügung gestellten Proben wurden daraufhin qualitativ und quantitativ untersucht. In einem zweiten Arbeitspaket war nachzuweisen, dass der

elektrochemische Abbau grundsätzlich funktioniert. Darüber hinaus sollte der elektrochemische Abbauprozess durch die Auswahl verschiedener Elektroden wie massive Platten, Streckplatten sowie einer Durchflusszelle optimiert werden. Nachdem „*proof of principle*“, dass der elektrochemische Abbau funktioniert, sollte die Vorgehensweise in Arbeitspaket 3 optimiert werden. Insbesondere die hohen Salzkonzentrationen können, aufgrund von möglichen Ausfällungen, den Betrieb der Durchflusszelle stören. Daher wurde der Einsatz einer Membranfiltration untersucht, um die Salzkonzentration während des Abbaus zu minimieren. Im Arbeitspaket 4 wurden die Möglichkeiten zur Ausfällung und Abtrennung des durch den elektrochemischen Abbau entstandenen Orthophosphats untersucht. Schließlich wurde eine Betrachtung der relevanten Stoffströme vorgenommen, um die Einspar- bzw. Rückgewinnungspotenziale zu bewerten. Auf dieser Basis sollte ein erstes Konzept für eine mögliche Pilotanlage zur Behandlung eines Teilstroms in Einsatzumgebung erstellt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn wurden die Aufspaltungsversuche im Becherglas als Labormaßstab durchgeführt, um grundsätzliche Erkenntnisse über das Abbauverhalten zu erlangen. Anhand dieser Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass die Diamantelektrode die Phosphorverbindungen komplett aufspaltet und die Phosphor-Atome anschließend als Orthophosphate vorliegen. Die Abbauleistung ist dabei konzentrationsabhängig und nimmt mit sinkender Konzentration ab. Aufgrund einer pH Verschiebung von 2 auf 11 während der Elektrolyse, konnte bei der Orthophosphat-Bestimmung zwischenzeitlich eine Senke der Konzentration festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die vorhandenen Aluminium-Ionen (787 mg/l) dafür verantwortlich sind und mit dem Phosphat im neutralen pH-Bereich Aluminiumphosphat bilden. Während der Abbauprobe kam es immer wieder zur Ausbildung von Salzkristallen, was auf die hohe Natriumsulfat-Fracht (Sättigungskonzentration) in der Probe C23 zurückzuführen ist. Bei der Probe C661, welche eine niedrigere Natriumsulfat-Konzentration aufweist, konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Durch weitere Versuchsreihen konnte die optimale Stromdichte von 100 mA/cm² Elektrodenfläche sowie die benötigte elektrische Ladung von ca. 32 Ah/l für eine 100 % Abbaurrate für die Probe C661 ermittelt werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden anschließend Versuchsreihen im nächstgrößeren Maßstab und in Form einer Durchflusszelle durchgeführt. Dadurch kann eine kontinuierliche Betriebsweise betrachtet werden, welche für eine mögliche Umsetzung im großtechnischen Maßstab besser geeignet ist. Hier konnte ebenfalls eine komplette Aufspaltung der komplexen Phosphorverbindungen erreicht werden.

Für die Rückgewinnung des produzierten Orthophosphats wurden Eisen(III)-chlorid und Calciumhydroxid als geeignete Fällmittel ermittelt. Eisen(III)-chlorid stellt ein gängiges Fällmittel im Bereich der Abwasserreinigung dar, bei dem als Fällungsprodukt Eisenphosphat entsteht, während bei der Fällung mit Calciumhydroxid als Endprodukt Calciumphosphat entsteht. Nach mehreren Fällungsversuchen von zuvor elektrochemisch behandelten Proben konnte mit beiden Fällmitteln ein Wirkungsgrad von über 90 % erreicht werden. Da Calciumphosphat, vor allem in der Düngemittelbranche, eine bessere Verwendbarkeit gegenüber Eisenphosphat aufweist, wurde im weiteren Verlauf des Projektes mit Calciumhydroxid gearbeitet.

Im Laufe des Projektes hat sich herausgestellt, dass die hohe Natriumsulfat-Fracht in den Industrieabwässern eine größere Problematik darstellt. Neben der bereits erwähnten Kristallbildung in der Probe C23, welche zu Verblockung im Durchflusszellenprinzip führen kann, liegt auch im Fällungsprodukt eine größere Verunreinigung an Natriumsulfat vor. Um diesen Problemstellungen entgegenzuwirken, wurden in weiteren Versuchsdurchführungen die Proben mittels Nanofiltrationsanlage filtriert. Hierzu wurden zwei Membranen auf ihre Funktionalität hin überprüft. Ziel war es, dass die Membran die Phosphinate möglichst ungehindert passieren lässt,

während die Natrium- und Sulfat-Ionen aufgrund ihrer Ladung beim Passieren behindert. Mittels der Nanofiltermembran NP030 (500 – 600 Dalton) konnte eine ausreichende Natriumsulfat-Abreicherung von ca. 50 % erreicht werden, mit einer lediglich 20 prozentigen Phosphor-Abreicherung.

Aus den einzelnen Teilergebnissen wurde anschließend ein Verfahrenskonzept entwickelt, welches auf ein Kaskadenprinzip beruht. Hierbei wird das Prozessabwasser zunächst mittels Nanofiltrationsanlage filtriert. Das gewonnene Permeat wird dann mittels Diamantelektrode behandelt und das dadurch erzeugte Phosphat anschließend in einem Fällungsreaktor als Calciumphosphat gefällt. Danach wird das gereinigte Permeat wieder mit dem Konzentrat vermischt und der Prozess beginnt von vorne, solange bis die gewünschte Phosphor Entfrachtung erreicht wurde.

Bei einer abschließenden Dimensionierung und Kostenschätzung wurde die Betrachtung auf zwei Zyklen festgelegt. Nach Berücksichtigung aller Kosten und Einsparungen würde bei dem Verfahren aktuell ein Kostenmehraufwand von ca. 107.000 € anfallen. Hauptkostenfaktor liegt dabei bei der Diamantelektrode.

Über eine Marktanalyse konnte ermittelt werden, dass im Jahr 2011 allein in Deutschland zwischen 1.020 – 4.000 t Phosphor für die Flammschutzmittel-, Weichmacher- und Antioxidationsproduktion verwendet wurde. Hierzu zählt z. B. die Firma Schill + Seilacher welche ebenfalls Flammschutzmittel auf Phosphorbasis herstellt.

Des Weiteren existieren noch weitere Phosphorprodukte, bei denen eine Umsetzung vorstellbar wäre. Dazu zählt die Seifen- und Detergenzien-Produktion mit ca. 10.000 – 20.000 sowie die Schädlingsbekämpfungsmittelproduktion mit 760 t Phosphor im Jahr. Ein potenzieller Markt wäre also vorhanden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Zu Beginn des Projektes wurde am 16.10.2018 eine Presseinformation auf der Internetseite des Fraunhofer IWKS veröffentlicht.

Das Projekt und die zwischenzeitlichen Ergebnisse wurden auf dem 4. Kongress Phosphor in Stuttgart vom 24. - 25. Oktober 2018 in einem Kurzvortrag vorgestellt.

Des Weiteren wurde das Projekt auf dem vom Fraunhofer IWKS organisierten Workshop „Innovative Resource Strategies in the Bioeconomy“ vom 10.09.2019 in Campinas, Brasilien vorgestellt.

Fazit

Anhand der Abbauversuche kann festgehalten werden, dass die im Projekt verwendeten Phosphinate mittels Diamantelektrode nahezu komplett abgebaut und in Orthophosphat umgewandelt werden. Für eine störungsfreie Betriebsweise ist eine vorgeschaltete Membranfiltration notwendig. Das entwickelte Verfahren im Kaskadenprinzip erzeugt nach den aktuellen Daten ein Mehrkostenaufwand, weshalb das Verfahren aus ökonomischer Sicht noch keine Alternative zum konventionellen Behandlungsverfahren darstellt. Das gesamte Konzept besitzt jedoch noch Optimierungspotenzial, vor allem im Bereich einer energetisch effektiveren Betriebsweise der Diamantelektrode z. B. durch eine konzentrationsabhängig gefahrene Stromdichte. Hierzu müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Wenn durch eine optimierte Betriebsweise die Kosten weiter gesenkt werden können, ist eine praktische Anwendung des im Projekt entwickelte Konzept möglich. Des Weiteren zeigt die Marktanalyse, dass ein gewisser Markt für das Verfahren in Deutschland vorliegt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abbildungsverzeichnis | 6 |
| Tabellenverzeichnis..... | 7 |
| Abkürzungsverzeichnis | 8 |
| Zusammenfassung..... | 9 |
| 1. Einführung/Motivation | 10 |
| 2. Projektablauf und Methodik..... | 10 |
| 3. Ergebnisse der elektrochemischen Behandlung..... | 15 |
| 3.1 Charakterisierung der Abwässer | 15 |
| 3.2 Untersuchung der elektrochemischen Abbauprozesse..... | 15 |
| 3.3 Anpassung von Stromdichte und Elektrodengeometrie in Form von BDD/Nb-Gittern | 20 |
| 3.4 Implementierung einer vor- bzw. nachgeschalteten Elektrolyse zur Abtrennung störender Salze | 21 |
| 4. Rückgewinnung von Phosphor durch geeignete Fällungs- oder Adsorptionsmittel..... | 23 |
| 4.1 Auswahl und Test und Optimierung der Fällungsmittel | 23 |
| 4.2 Untersuchung der Rückgewinnungsprodukte..... | 26 |
| 5. Machbarkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für den industriellen Maßstab | 27 |
| 5.1 Anlagentechnische Konzeption für den großtechnischen Einsatz..... | 27 |
| 5.2 Dimensionierung der Anlage..... | 29 |
| 5.3 Investkosten..... | 33 |
| 5.4 Betriebskosten..... | 36 |
| 5.5 Betrachtung von Gutschriften und des Rückgewinnungspotenzials..... | 37 |
| 5.3 Ermittlung des Marktpotenzials | 38 |
| 6. Fazit | 39 |
| Öffentlichkeitsarbeit | 40 |
| Literaturverzeichnis..... | 40 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1:Struktur des Enthärtungsmittels im Produkt NALCO 7385, wie es üblicherweise in Kühlmittelkreisläufen als Härtestabilisator eingesetzt wird. | 11 |
| Abbildung 2:Struktur von Aluminium-Diethylphosphinat (DEPAL) aus der Flammschutzmittelherstellung..... | 11 |
| Abbildung 3:Die für die ersten Laborversuche verwendete Elektrodenanordnung bestehend aus der Diamantelektrode (in der Mitte) als Anode und den äußeren Edelstahlkathoden. Die Fläche (gemäß Eintauchtiefe) betrug in den Versuchen jeweils ca. 20 cm ² . Der Elektrodenabstand betrug 4 mm. ... | 12 |
| Abbildung 4:Streckmetallelektroden, mit denen sich zur Verhinderung von Ablagerungen eine Queranströmung realisieren lässt. | 12 |
| Abbildung 5:Das Innenleben der im Vorhaben verwendeten Durchflussmesszelle der Firma DiaCCon. | 12 |
| Abbildung 6: Arbeitsplan des Projektes. | 14 |
| Abbildung 7: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des pH-Wertes der Probe C23 während der Elektrolyse..... | 16 |
| Abbildung 8: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Probe C23 während der Elektrolyse. | 17 |
| Abbildung 9: Entwicklung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit in der Probe C23. | 17 |
| Abbildung 10: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Probe C661 während der Elektrolyse..... | 18 |
| Abbildung 11: Entwicklung des Orthophosphat Anteils in der Kühlwasserprobe M1 während der Behandlung mit der Diamantelektrode. | 18 |
| Abbildung 12: Prozentualer Abbau der Phosphorverbindungen beim Durchflusszellenversuch..... | 19 |
| Abbildung 13: Prozentualer Abbau in Abhängigkeit zur elektrischen Ladung pro Liter Probe..... | 20 |
| Abbildung 14: Analyseergebnisse der Membranversuche. | 22 |
| Abbildung 15: Abbau der Phosphorverbindungen im Permeat. | 22 |
| Abbildung 16:Die Probe B2300 unbehandelt färbt sich nach Zugabe von FeCl ₃ , aber bleibt klar. | 23 |
| Abbildung 17:Die elektrolysierte Probe B2300 färbt sich nach der Zugabe von FeCl ₃ und wird trüb. | 23 |
| Abbildung 18:Die mittels ICP-OES gemessenen Phosphorgehalte der Probe C23 vor und nach der Elektrolyse sowie nach Ausfällung des Phosphats mittels FeCl ₃ | 24 |
| Abbildung 19:Die Probe C23 nach der Elektrolyse und vor der Zugabe des Ca(OH) ₂ (links) und danach (mitte, rechts)..... | 24 |
| Abbildung 20: Ergebnisse der 3 Fällungsversuche. | 26 |
| Abbildung 21: Zusammensetzung der Fällungsprodukte..... | 27 |
| Abbildung 22:Aufbau und Ergebnisse des ersten Versuchsdurchlaufs. | 28 |
| Abbildung 23:Aufbau und Ergebnisse des zweiten Versuchsdurchlaufs | 28 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Tabelle 1: Elementgehalte in den von den assoziierten Projektpartnern zur Verfügung gestellten Prozesswasserproben. Die Analyse erfolgte mittels ICP-MS/OES. Alle Angaben in [mg/L]. Im Falle der Natrium- und Schwefelgehalte lagen die Messwerte außerhalb der Kalibrierung und sind daher mit gewissen Unsicherheiten behaftet, die aber für die folgenden Betrachtungen nicht relevant sind. | 15 |
| Tabelle 2: Betriebsdaten der Versuchsreihe mit der Durchflusszelle. | 19 |
| Tabelle 3: Ergebnisse der Behandlung mittels BDD-Gitterelektrode. | 20 |
| Tabelle 4: Daten zu den verwendeten Membranen. | 21 |
| Tabelle 5: Relative An-/Abreicherung der Inhaltsstoffe im Permeat & Konzentrat. | 22 |
| Tabelle 6: Dimensionierung der ersten Membranstufe. | 29 |
| Tabelle 7: Dimensionierung der ersten Elektrolyse. | 29 |
| Tabelle 8: Dimensionierung der ersten Fällungsreaktion. | 30 |
| Tabelle 9: Dimensionierung der zweiten Membranfiltration. | 31 |
| Tabelle 10: Dimensionierung der zweiten Elektrolyse. | 32 |
| Tabelle 11: Dimensionierung der zweiten Fällungsreaktion. | 32 |
| Tabelle 12: Investkosten der ersten Behandlungsstufe. | 34 |
| Tabelle 13: Investkosten der zweiten Behandlungsstufe. | 35 |
| Tabelle 14: Betriebskosten des Gesamtprozesses. | 36 |
| Tabelle 15: Jährlich anfallende Menge Calciumphosphat. | 37 |
| Tabelle 16: Aufwand Referenzverfahren. | 38 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|---|
| ICP-OES/MS | Optische Emissionsspektrometrie/Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma |
| DEPAL | Aluminiumdiethylphosphinat |
| CSB | Chemischer Sauerstoffbedarf |

Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Elektrochemische Aufspaltung von Phosphonaten mithilfe von Diamantelektroden“ (Akronym: ElPhoDia) entwickelt ein Konsortium bestehend aus der Fraunhofer-Einrichtung IWKS, der Firma DiaCCon GmbH sowie den zwei assoziierten Partner Clariant AG und Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH ein Verfahren zur Entfernung von komplexen Phosphorverbindungen aus industriellen Abwässern mit gleichzeitiger Rückgewinnung des Phosphors. Der elektrochemische Abbau basiert dabei auf die Eigenschaft von bordotierten Diamantelektroden, welche die Fähigkeit besitzen anodenseitig Hydroxyl-Radikale zu produzieren. Diese Hydroxyl-Radikale dienen als Oxidationsmittel und sollen die komplexen Phosphorverbindungen aufspalten. Das dabei erzeugte Orthophosphat soll anschließend mit einem geeigneten Fällungs- oder Adsorptionsmittel zurückgewonnen werden.

Zu Beginn wurden die Aufspaltungsversuche im Becherglas als Labormaßstab durchgeführt, um grundsätzliche Erkenntnisse über das Abbauverhalten zu erlangen. Anhand dieser Versuchsreihen konnte nachgewiesen werden, dass die Diamantelektrode die Phosphorverbindungen komplett aufspaltet. Die Abbauleistung ist konzentrationsabhängig und nimmt mit sinkender Konzentration ab. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden anschließend Versuchsreihen im nächstgrößeren Maßstab und in Form einer Durchflusszelle durchgeführt. Dadurch kann eine kontinuierliche Betriebsweise betrachtet werden, welche für eine mögliche Umsetzung im großtechnischen Maßstab besser geeignet ist. Hier konnte ebenfalls eine komplette Aufspaltung der komplexen Phosphorverbindungen erreicht werden.

Für die Rückgewinnung des produzierten Orthophosphats wurden Eisen(III)-chlorid und Calciumhydroxid als geeignete Fällmittel ermittelt. Eisen(III)-chlorid stellt ein gängiges Fällmittel im Bereich der Abwasserreinigung dar, bei dem als Fällungsprodukt Eisenphosphat entsteht, während bei der Fällung mit Calciumhydroxid als Endprodukt Calciumphosphat entsteht. Nach mehreren Fällungsversuchen von zuvor elektrochemisch behandelten Proben konnte mit beiden Fällmittel ein Wirkungsgrad von über 90 % erreicht werden. Da Calciumphosphat, vor allem in der Düngemittelbranche, eine bessere Verwendbarkeit gegenüber Eisenphosphat aufweist, wurde im weiteren Verlauf des Projektes mit Calciumhydroxid gearbeitet. Aufgrund der hohen Natriumsulfat-Konzentrationen in den Abwässern fällt ein Teil des Natriumsulfats während der Elektrolyse aus. Diese Ausfällungen können bei einer längeren Betriebsführung das Verfahren negativ beeinflussen. Deshalb wurden Membranfiltrationsversuche durchgeführt. Bei einer ersten Versuchsdurchführung mithilfe einer Nanofiltrationsmembran konnte der Anteil an Natriumsulfat um ca. die Hälfte reduziert werden, bei gleichzeitig geringem Verlust an komplexen Phosphorverbindungen.

Anhand der Ergebnisse aus den Abbau- und Filtrationsversuchen wurde ein Verfahrenskonzept entwickelt, bei dem das Abwasser zunächst membranfiltriert und anschließend das gewonnene Permeat mit der Diamantelektrode behandelt wird. Das vorhandene Orthophosphat wird mittels Calciumhydroxid ausgefällt und in Form von Calciumphosphat zurückgewonnen. Im Anschluss wird das Permeat wieder mit dem Konzentrat zusammengeführt. Dieses Verfahren wird oft genug wiederholt, sodass ein Zyklus entsteht bei dem die Phosphorverbindungen nach und nach aus dem Abwasser ausgewaschen werden. Somit kann theoretisch eine Phosphor-Rückgewinnungsquote von 95 bis 99 % erreicht werden. Grundsätzlich kann diese Methode auch bei anderen industriellen Abwässern etabliert werden, bei denen komplexe Phosphorverbindungen vorkommen.

1. Einführung/Motivation

Gegenstand des geplanten Projektes ist die Entfernung von komplexen Phosphorverbindungen wie Phosphonaten, Phosphinaten, Phosphiten, etc. aus industriellen Prozessabwässern bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung durch den Einsatz von bordotierten Diamantelektroden und geeigneten Fällungs- oder Adsorptionsmitteln.

Dadurch sollen:

- Abwässer aus industriellen Prozessen besser recycelt werden.
- der übermäßige Eintrag von Phosphor in die Umwelt weiter reduziert werde.
- die kritische Ressource Phosphor durch Rückgewinnung geschont werden.

Nach einem Abbau der organischen Phosphorverbindungen, und der Entfernung bzw. Rückgewinnung des Phosphors aus dem Abwasser soll das Rezyklat als Grundstoff für Düngemittel dienen. In Abhängigkeit der Art (der chemischen Verbindung) des Phosphors wird alternativ eine Kreislaufführung innerhalb des Industriebetriebes betrachtet.

Im Rahmen des Projektes werden ausgewählte Industrieabwässer qualitativ und quantitativ analysiert. Im Labormaßstab werden die Abwässer in einer Durchflusszelle mit Diamantelektroden elektrochemisch behandelt, sodass sich die organischen und anorganischen Phosphate zu Orthophosphat abbauen. In Fällungs- und Adsorptionsversuchen werden die Möglichkeiten einer Rückgewinnung der Orthophosphate untersucht.

Um den industriellen Einsatz von Diamantelektroden im kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, werden verschiedene Elektroden hergestellt und getestet. Zudem wird ein Reinigungsmechanismus für die zu erwartenden Ablagerungen auf den Elektrodenoberflächen entwickelt.

Abschließend erfolgt auf Basis der gewonnenen Ergebnisse eine Bilanzierung der Stoffströme und eingesetzten Energie, um daraus eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung und das zu erwartende Marktpotenzial abzuleiten.

2. Projektablauf und Methodik

In einem ersten Arbeitspaket „Aufbau der Versuche im Labormaßstab“ sollten ausgewählte Prozesswässer aus der Industrie auf ihre Eignung zur Phosphorrückgewinnung bzw. zur Aufreinigung hinsichtlich der Rezyklierbarkeit untersucht werden. Im Vorfeld wurden dazu zwei assoziierte Partner gefunden, die das Vorhaben mit Proben unterstützt haben. Dies war die Firma Mitsubishi Hitachi Powersystems GmbH (MHPS) und die Firma Clariant Deutschland GmbH. MHPS stellte Kühlwasser aus einem Kraftwerk zur Verfügung. Diese Kühlwässer aus offenen Kühlkreisläufen reichern sich im Laufe der Zeit durch die Verdunstung mit Salzen an. Um eine Ausfällung dieser Salze bzw. Inkrustierungen oder Ablagerungen zu verhindern, werden dem Kühlwasser Phosphonate (s. Abb. 1) zugegeben. Die Firma Clariant hat drei Prozesswasserproben zur Verfügung gestellt. Diese enthalten als relevante Verbindung Phosphinate (s. Abb. 2). Diese werden teilweise durch hohe Salzkonzentrationen begleitet. Die chemische Analyse der Prozesswässer erfolgte durch ICP-OES/MS. Mit dieser Methodik wird grundsätzlich der Gesamtgehalt an Phosphor erfasst. Zur Bestimmung des Orthophosphat- bzw. des als

Phosphonat/Phosphinat gebundenen Phosphors wurden die Proben mit und ohne Hydrolyse Schritt in einem Photometer vermessen.

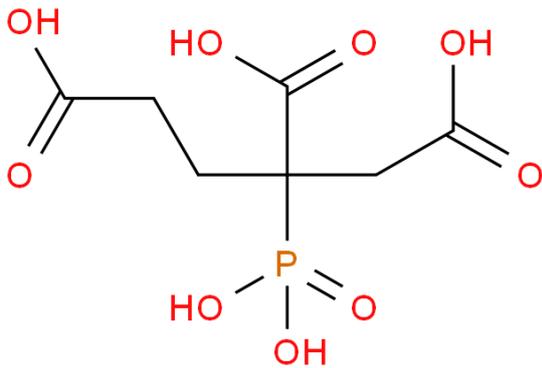


Abbildung 1: Struktur des Enthärtungsmittels im Produkt NALCO 7385, wie es üblicherweise in Kühlmittelkreisläufen als Härtestabilisator eingesetzt wird.

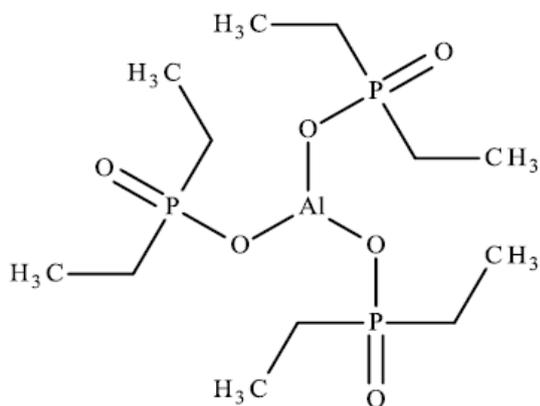


Abbildung 2: Struktur von Aluminium-Diethylphosphinat (DEPAL) aus der Flammenschutzmittelherstellung.

Um für die späteren Versuche ausreichende Mengen an Probe zur Verfügung zu haben, wurde in Anlehnung an die chemische Zusammensetzung der Probe C661 eine Modelllösung auf Basis der chemischen Analyse hergestellt.

Im zweiten Arbeitspaket „Durchführung der Versuche im Labormaßstab“ war nachzuweisen, dass der elektrochemische Abbau grundsätzlich funktioniert. Darüber hinaus sollte der elektrochemische Abbauprozess durch die Auswahl unterschiedlicher Elektroden (s. Abb. 3 – 5), wie massive Platten, Streckplatten, sowie einer Durchflusszelle optimiert werden. Ferner wurden die Abbauprozesse mit verschiedenen Elektrodenabständen und Stromdichten durchgeführt. (Viktor Schmalz, 2008)

Der Grad des Phosphonat- bzw. Phosphinat-Abbaus wurde über eine photometrische Bestimmung des Orthophosphat-Gehalts ermittelt. Dies ist möglich, da bei dieser Messung nur Orthophosphat erfasst wird. Zur photometrischen Bestimmung des gesamten Phosphorgehalts wurde die Probe vor der Messung hydrolysiert. Gemessen wurde mit dem Hach-Lange VIS-Spektralphotometer DR3900 und dem Küvetten-Test auf Basis von Phosphormolybdänblau.

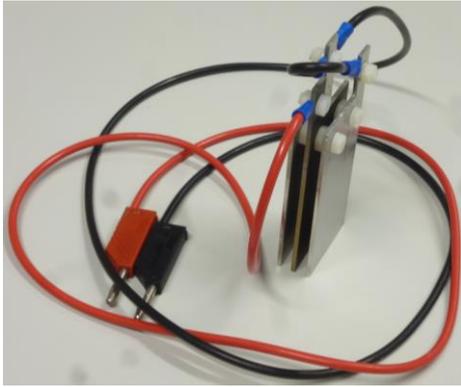


Abbildung 3: Die für die ersten Laborversuche verwendete Elektrodenanordnung bestehend aus der Diamantelektrode (in der Mitte) als Anode und den äußeren Edelstahlkathoden. Die Fläche (gemäß Eintauchtiefe) betrug in den Versuchen jeweils ca. 20 cm². Der Elektrodenabstand betrug 4 mm.



Abbildung 4: Streckmetallelektroden, mit denen sich zur Verhinderung von Ablagerungen eine Queranströmung realisieren lässt.



Abbildung 5: Das Innenleben der im Vorhaben verwendeten Durchflussmesszelle der Firma DiaCCon.

Nach dem „proof of principle“, dass der elektrochemische Abbau funktioniert, sollte die Vorgehensweise in Arbeitspaket 3 optimiert werden. Insbesondere war zu erwarten, dass die hohen Salzkonzentrationen die elektrochemische Behandlung stören könnten. Daher wurde der Einsatz einer Membranfiltration untersucht, um die Salzkonzentration während des Abbaus zu minimieren.

Im Arbeitspaket 4 wurden die Möglichkeiten zur Ausfällung und Abtrennung des durch den elektrochemischen Abbau entstandenen Orthophosphats untersucht. Im Laufe des Projekts stellte sich in Gesprächen mit Clariant heraus, dass ein erhebliches Potenzial in der Rückgewinnung des

Natriumsulfats liegt. Um die diesbezüglich relevanten Qualitätsanforderungen an das Sulfat (P-Gehalt im einstelligen ppm-Bereich) zu erfüllen, wurde die Prozessführung dementsprechend untersucht und angepasst.

In Arbeitspaket 5 sollte schließlich eine Betrachtung der relevanten Stoffströme vorgenommen werden, um die Einspar- bzw. Rückgewinnungspotenziale zu bewerten. Auf dieser Basis sollte ein erstes Konzept für eine mögliche Pilotanlage zur Behandlung eines Teilstroms in Einsatzumgebung erstellt werden. Schlussendlich galt es die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf andere Einsatzbereiche und Problemstellungen der Industrie zu bewerten.

Eine Übersicht über den zeitlichen Verlauf der Arbeitspakete wird in Abbildung 6 dargestellt.

| Monat | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | |
|-------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
| AP 1 | | Aufbau der Versuche im Labormaßstab | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.1. | Charakterisierung der Abwässer (IWKS) | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 1.2. | Dimensionierung des Laborversuchs (IWKS/DiaCCon) | ■ | ■ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2 | | Durchführung der Versuche im Labormaßstab | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 2.1. | Untersuchung der elektrochemischen Abbauprozesse (IWKS) | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | |
| AP 2.2. | Anpassung der Elektrodengeometrie und –anordnung, bzw. Form der Durchflusszelle (DiaCCon) | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| AP 3 | | Weitergehende Prozessoptimierung | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 3.1. | Entwicklung eines Reinigungsmechanismus für evtl. Ablagerungen an den Elektroden (DiaCCon) | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | | |
| AP 3.2. | Implementierung einer vor-bzw. nachgeschalteten Elektrolyse zur Abtrennung störender Salze (IWKS/DiaCCon) | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | |
| AP 4 | | Rückgewinnung von Phosphor durch Einsatz von geeigneten Fällungs- und Adsorptionsmitteln | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 4.1. | Auswahl und Test und Optimierung der Adsorptions- und Fällungsmittel (IWKS) | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | | | |
| AP 4.2. | Untersuchung der Rückgewinnungsprodukte (IWKS) | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | | | |
| AP 5 | | Machbarkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für den industriellen Einsatz | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AP 5.1. | Anlagentechnische Konzeption für den großstechnischen Einsatz (IWKS/DiaCCon) | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | | |
| AP 5.2. | Betrachtung des Einsparungs- und Rückgewinnungspotenzials durch Aufreinigung der Abwässer bzw. Fällung der Phosphate (IWKS) | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ | | |
| AP 5.3. | Ermittlung des Marktpotenzials (IWKS/DiaCCon) | | | | | | | | | | | | | | | | | ■ | ■ | ■ |

Abbildung

6:

Arbeitsplan

des

Projektes.

3. Ergebnisse der elektrochemischen Behandlung

3.1 Charakterisierung der Abwässer

Um das Potenzial zur Wertstoffrückgewinnung, bzw. evtl. störender Elemente im Vorfeld der Versuche zu identifizieren, wurde von den durch die assoziierten Partner zur Verfügung gestellten Proben eine chemische Analyse mittels ICP-MS/OES durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Die ersten drei Proben stammen von Clariant, wobei die Probe DS insgesamt geringe Gehalte an Elementen aufweist. Bei den Proben C23 und C661 dominieren die Natrium- und Schwefelgehalte, gefolgt von Aluminium. Die Probe C661 besitzt mit 413 mg den höchsten Gehalt an Phosphor. Die Probe M1 entstammt dem Kühlwasser eines Kraftwerks. Hierin finden sich entgegen vorheriger Annahmen keine nennenswerten (für eine Rückgewinnung relevanten) Elemente oder Verbindungen. Der Phosphorgehalt lag unter der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/L. Auch die photometrische Messung ergab lediglich ein Gesamt-Phosphatgehalt von 1,05 mg/L. Aufgrund der geringen Phosphorkonzentration in der Probe M1, wurden weitere Kühlwasserproben untersucht, bei denen ebenfalls nur geringe Mengen an Phosphor detektiert wurde.

Tabelle 1: Elementgehalte in den von den assoziierten Projektpartnern zur Verfügung gestellten Prozesswasserproben. Die Analyse erfolgte mittels ICP-MS/OES. Alle Angaben in [mg/L]. Im Falle der Natrium- und Schwefelgehalte lagen die Messwerte außerhalb der Kalibrierung und sind daher mit gewissen Unsicherheiten behaftet, die aber für die folgenden Betrachtungen nicht relevant sind.

| | Al | Ba | Ca | Cu | Fe | K | Mg | Mn | Na | P | S |
|-------------|-------|------|------|------|------|-------|------|------|---------|-------|--------|
| C23 | 787,3 | 0,2 | 36,6 | 2,1 | 33,4 | 149,8 | 6,3 | 0,3 | ~120000 | 224,9 | ~85000 |
| C661 | 219,7 | <0,1 | 8,9 | <0,5 | 1,9 | 26,6 | 1,8 | <0,1 | ~20000 | 413,2 | ~20000 |
| DS | 1,0 | <0,1 | 18,5 | <0,5 | 2,0 | 0,7 | 3,3 | <0,1 | 161,1 | 8,4 | 116,8 |
| M1 | <0,1 | 0,03 | 40,9 | 0,85 | <0,1 | 6 | 14,8 | <0,1 | 86,8 | <0,5 | 38,05 |

3.2 Untersuchung der elektrochemischen Abbauprozesse

In einem ersten Ansatz wurden 500 ml des Prozesswassers C23 im Becherglas unter Rühren behandelt. Die Stromstärke betrug 1,2 A bei 6,2 V. Die Werte ergeben sich aus der bevorzugten Stromdichte von 100 mA/cm² und der elektr. Leitfähigkeit der Probe. Im Verlauf der Behandlung wurden im Abstand von 20 Minuten Proben entnommen. Der Phosphatgehalt wurde dabei photometrisch ohne eine Hydrolyse der Phosphate gemessen. Dadurch wird lediglich das Orthophosphat erfasst, nicht hingegen das Phosphinat. Abbildung 7 zeigt eine stetige Zunahme des PO₄-Anteils in den ersten 120 Minuten, gefolgt von einer starken Abnahme des gelösten PO₄ zwischen 160 und 220 Minuten und einem darauffolgendem starkem Wiederanstieg. Nach 300 Minuten waren über 80 % des Phosphinats aus dem DEPAL in Orthophosphat umgewandelt.

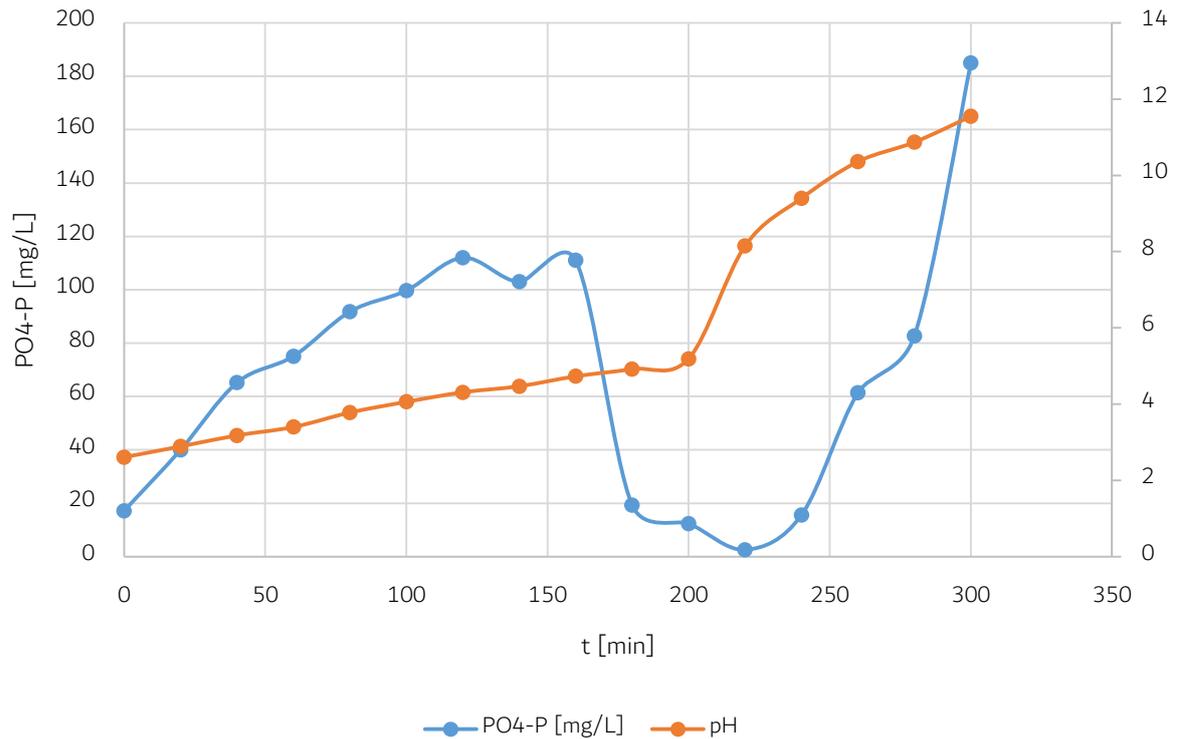


Abbildung 7: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des pH-Wertes der Probe C₂₃ während der Elektrolyse.

Die Senke im gelösten Phosphat geht mit einer Erhöhung des pH-Wertes von 5,2 auf 11,6 einher, mögliche Ursache kann deshalb die Ausfällung von Phosphorverbindungen wie u. a. Aluminiumphosphat sein (Abwasserbeseitigungsbetrieb der Stadt Pirmasens, 2011, S. 8-11). Eine Ausfällung konnte allerdings zwischendurch nicht beobachtet werden. Die weiteren Versuche zielten darauf ab, die Abbaurate der Phosphorverbindungen zu erhöhen und einen Anstieg des pH-Wertes so weit möglich zu vermeiden.

In einem weiteren Versuchsansatz wurden 250 ml der Probe B₂₃ mit einer Spannung von 6,4 V und einer Stromstärke von 1,2 A behandelt. Abbildung 8 zeigt die Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts sowie den CSB über die Zeit. Der CSB ist ein Summenparameter für den Gehalt an oxidierbaren Verbindungen im Abwasser. Bei der photometrischen Bestimmung des CSB werden auch die Phosphinate erfasst. Durch deren Abbau sinkt entsprechend auch der CSB im Laufe der elektrochemischen Behandlung. In der Versuchsanordnung wurde bereits innerhalb von 30 Minuten nahezu das gesamte Phosphinat zu Orthophosphat umgewandelt. Doch trotz des fast vollständigen Abbaus des Phosphonats verbleibt ein Rest-CSB von 57 %. Dieser resultiert unter Umständen aus organischen Fragmenten, die noch nicht vollständig oxidiert wurden.

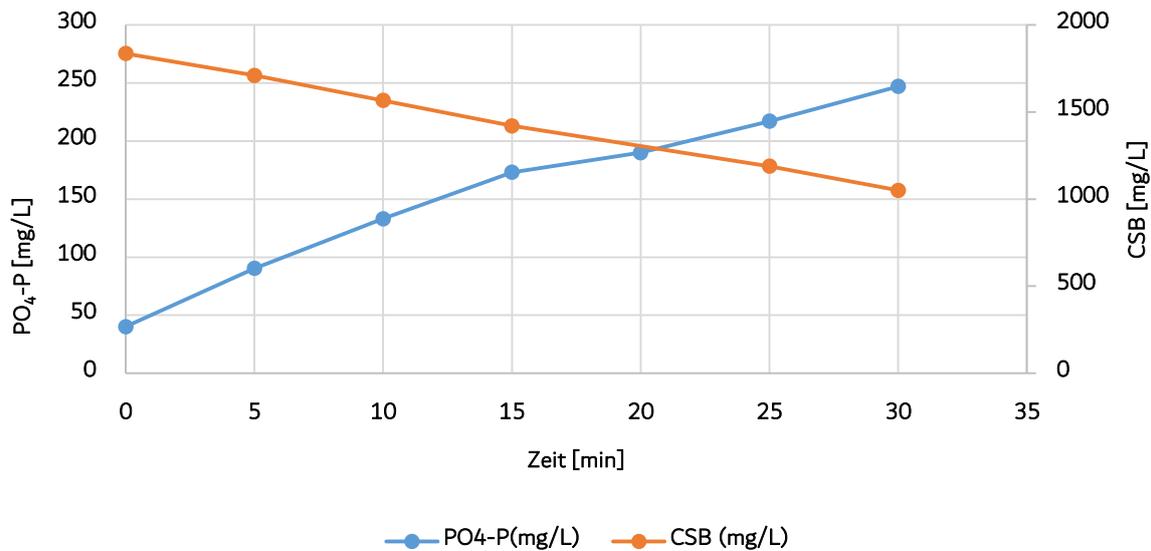


Abbildung 8: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Probe C23 während der Elektrolyse.

In gleicher Weise, wie im vorherigen Versuch wurden Untersuchungen mit der Probe C661 durchgeführt. Wie in Tabelle 1 ersichtlich, ist der Phosphorgehalt hier gegenüber der Probe C23 mit 413 mg/L deutlich höher, während der Gehalt an Na_2SO_4 , wie auch der von Aluminium sehr viel niedriger ist.

Der pH-Wert steigt, wie im vorigen Versuch in den ersten 30 Minuten, leicht von 2,6 auf 3,5 (s. Abb. 9). Im Unterschied zum ersten Versuch erfolgte diesmal jedoch ein vollständiger Abbau des Phosphinats. Die elektrische Leitfähigkeit bleibt praktisch konstant bei 108 mS/cm.

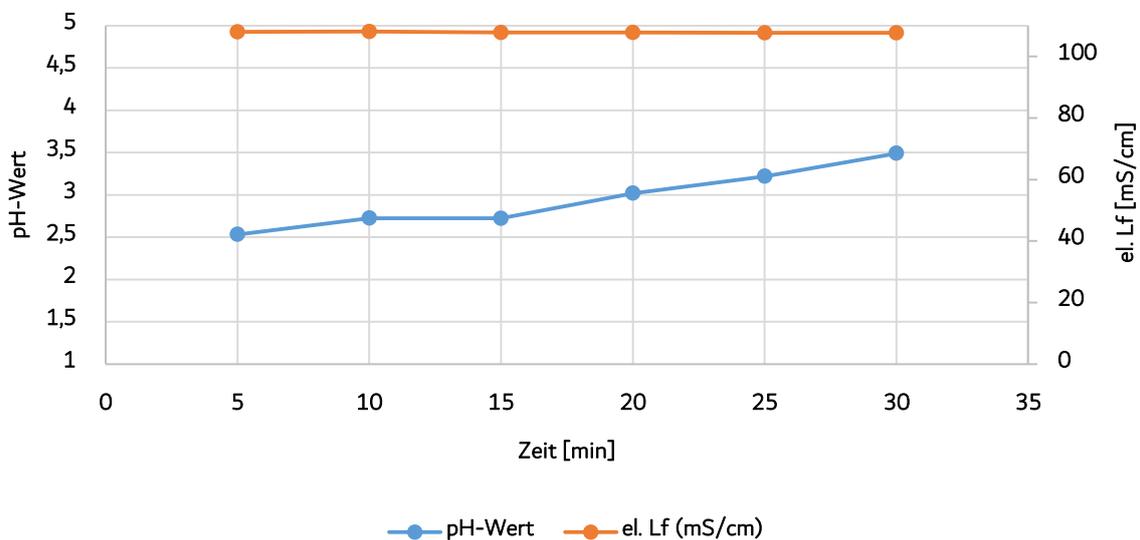


Abbildung 9: Entwicklung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit in der Probe C23.

Die Abbildung 10 zeigt wiederum die Zunahme des Orthophosphat-Gehalts aus dem Phosphinat durch die Elektrolyse sowie die damit einhergehende Abnahme des CSB. Im Vergleich mit dem vorherigen Versuch (s. Abbildung 8) ist die Abbaurrate etwas niedriger (181 mg/L PO_4 gegenüber 247 mg/L bei der Probe C23). Der CSB nimmt dafür geringfügig stärker ab. Auch in diesem Versuch konnte, innerhalb von

75 Minuten, praktisch das gesamte Phosphinat in Orthophosphat umgewandelt werden und so für eine spätere Ausfällung verfügbar gemacht werden.

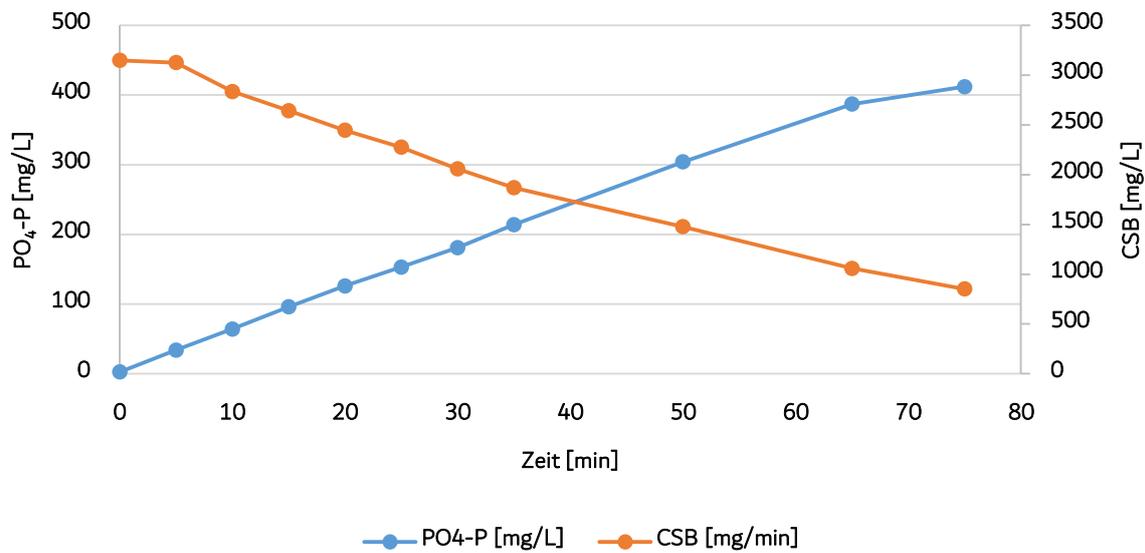


Abbildung 10: Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts und des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) in der Probe C661 während der Elektrolyse.

Wie eingangs erwähnt, wurden im Kühlwasser aus einem Kraftwerk keine nennenswerten P-Gehalte gemessen. Dennoch wurde in einem Versuch der Abbau des darin enthaltenen Phosphonats untersucht. In Abbildung 11 ist die Entwicklung des Orthophosphat-Gehalts über die Zeit während der elektrochemischen Behandlung zu sehen. Die Probe M1 besitzt bereits vor der Behandlung einen PO₄-P Gehalt von 0,3 mg/L. Im Laufe der Elektrolyse erhöht sich dieser Gehalt durch den Abbau des Phosphonats auf ca. 0,7 mg/L.

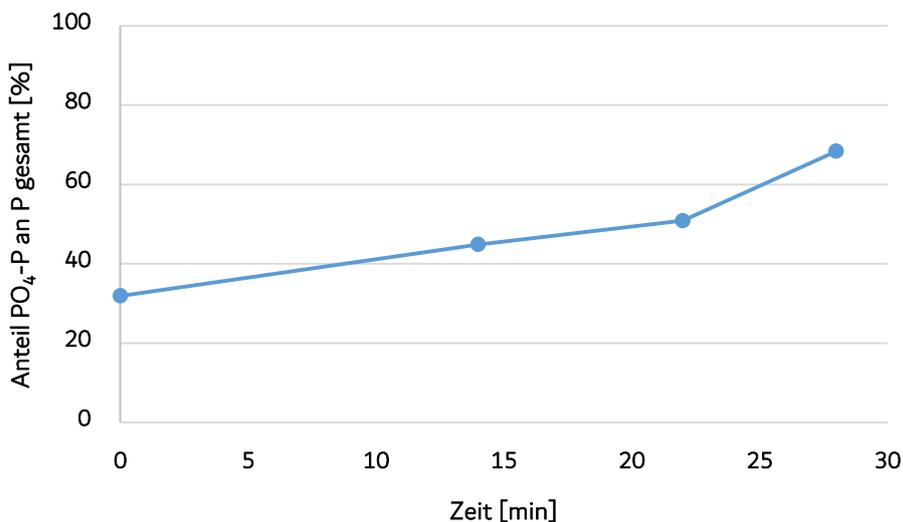


Abbildung 11: Entwicklung des Orthophosphat Anteils in der Kühlwasserprobe M1 während der Behandlung mit der Diamantelektrode.

Im nächsten Schritt wurde ein Versuch mit 2,5 l der Probe C661 im größeren Maßstab durchgeführt. Die hierbei verwendete Diamantelektrode besitzt eine effektive Elektrodenfläche von 140 cm². Zusätzlich wird diese Elektrode nun als eine Durchflusszelle betrieben, was eine möglichst anwendungsfreundliche und gut realisierbare Betriebsart im großtechnischen Maßstab darstellt. Weitere Betriebsdaten zu

diesem Versuch befinden sich in der Tabelle 2. Während des Betriebs wurden im Stundentakt Proben gezogen und mittels Küvetten-Tests auf den aktuellen Orthophosphat Wert getestet.

Tabelle 2: Betriebsdaten der Versuchsreihe mit der Durchflusszelle.

| Parameter | Wert |
|------------------|-----------------------------|
| Elektrodenfläche | 140 cm ² |
| Betriebsart | Kontinuierlicher Durchfluss |
| Volumenstrom | 2 l/min |
| Probenmenge | 2,5 l |
| Stromdichte | 100 mA/cm ² |
| Stromstärke | 14 A |
| Spannung | 7,9 – 8,5 V |
| Leistung | 110 – 124 W |

Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe bestätigen nochmal, dass sich mit der Diamantelektrode die komplexen Phosphorverbindungen nahezu komplett aufspalten lassen (siehe Abb. 12).

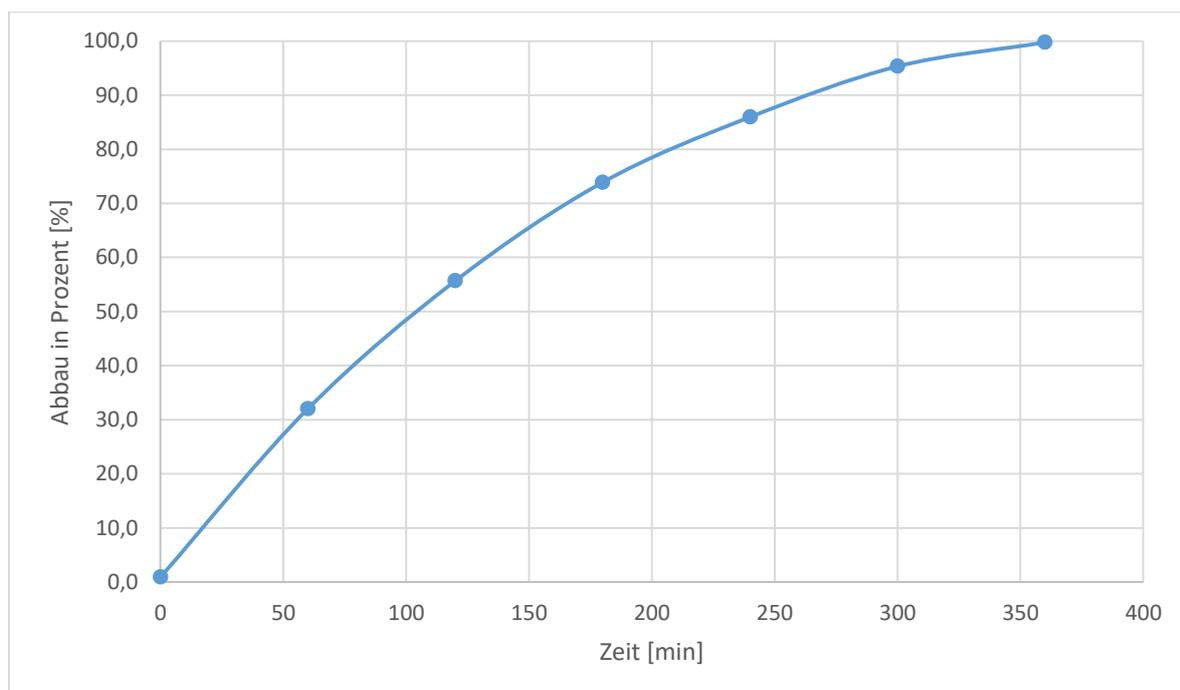


Abbildung 12: Prozentualer Abbau der Phosphorverbindungen beim Durchflusszellenversuch.

Außerdem ist deutlich erkennbar, dass der Wirkungsgrad über die Zeit abnimmt. Dieser Effekt geht mit der sinkenden Konzentration an komplexen Phosphorverbindungen über die Zeit einher. Daraus lässt sich schließen, dass mit niedrigerer Konzentration die Effektivität der Diamantelektrode abnimmt. Da sowohl Zeit, Stromstärke als auch Probenmenge den Abbau maßgeblich beeinflussen, ist in der nachfolgenden Abbildung 13 der Abbau gegenüber der elektrischen Ladung pro Liter Probe dargestellt.

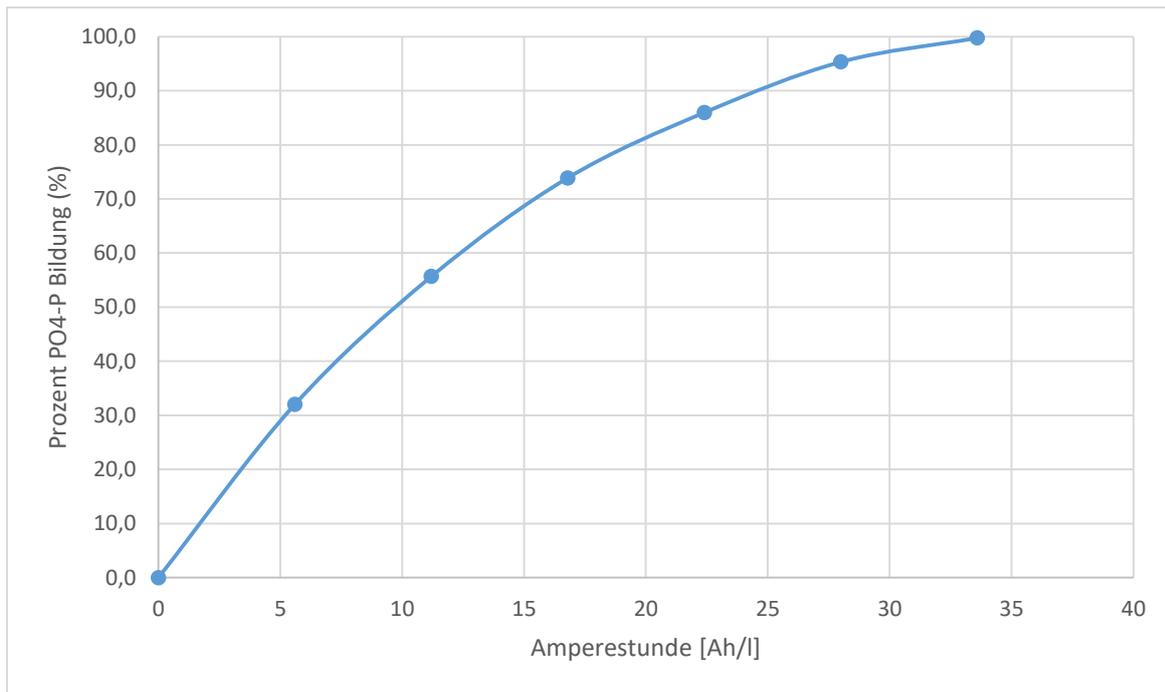


Abbildung 13: Prozentualer Abbau in Abhängigkeit zur elektrischen Ladung pro Liter Probe.

Durch den Bezug auf die elektrische Ladung kann im späteren Verlauf eine verbesserte Scale-Up und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt werden.

3.3 Anpassung von Stromdichte und Elektrodengeometrie in Form von BDD/Nb-Gittern

Es wurden unterschiedliche Versuche zur elektrochemischen Oxidation mittels einer BDD-Gitterelektrode im Batch-Betrieb durchgeführt. 250 ml des C23-Probenwassers sind jeweils mit den Stromdichten 50 mA/cm², 75 mA/cm², 100 mA/cm² und 200 mA/cm² elektrolysiert worden, um die maximale Leistungs- und Energieeffizienz zu untersuchen. (Rüdiger) zusätzlich wurde die Methode der Polaritätsumkehr (RP = reversal polarity) angewandt, um den Effekt auf die Niederschläge auf und auch zwischen den Elektroden zu beobachten und diese damit zu entfernen. Als Elektrolyt kam hochkonzentriertes Na₂SO₄ (164 – 370 g/l) zum Einsatz.

Die Oberflächengröße der BDD/Nb-Gitter Elektrode betrug 27 cm² und die Behandlungszeit der Probe in Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte umfasste 3 und 5 h. Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Ergebnisse der Behandlung mittels BDD-Gitterelektrode.

| Stromdichte [mA/cm ²] | C _o (PO ₄ -P) [mg/l] | C _{Elektrolyse} (PO ₄ -P) [mg/l] | Zeit [h] | pH | Temp. [°C] | Stromladung [Ah/l] | Abbau [%] |
|-----------------------------------|--|--|----------|----|------------|--------------------|-----------|
| 50 | 6,56 | 266 | 3 | 4 | 33 | 16,2 | 64,4 |
| 75 | 6,56 | 330 | 5 | 12 | 42 | 40,5 | 80 |
| 100 | 6,56 | 412 | 3 | 12 | 42 | 32,4 | 100 |
| 200 | 6,56 | 384 | 2 | 12 | 60 | 43,2 | 93 |

Parallel zu der Erhöhung der Stromdichte zeigte sich eine Steigerung der Elektrolyttemperatur. 33, 42 und 60 – 63 °C wurden für die Stromdichten 50, 75, 100 und 200 mA/cm² aufgezeichnet. Zusätzlich

wurde der pH-Wert bestimmt. Der pH-Wert von 12 stellt dabei zumeist den Endzustand der Probe nach vollständiger Oxidation der Phosphorverbindungen dar.

In Abhängigkeit der Stromdichte wird dieser Zustand in den Einzelexperimenten unterschiedlich schnell erreicht. Je höher die Stromdichte, desto schneller läuft der Oxidationsprozess ab und dementsprechend schneller wird der pH-Wert auf 12 angehoben. Bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 wird dies nach 2 h erreicht, während bei 75 und 100 mA/cm^2 der Prozess entsprechend länger (4 h bzw. 3 h) dauert. Eine Stromdichte von 50 mA/cm^2 hingegen führte nicht zu dem gewünschten Resultat einer vollständigen Oxidation bzw. einem signifikanten pH-Wert Anstieg nach 3 h. Entsprechend den Ergebnissen dieser Versuchsreihe wird für zukünftige Tests 100 mA/cm^2 als optimale Stromdichte verwendet, um sowohl eine maximale Oxidationsfähigkeit als auch eine maximale Stromausbeute bei minimalem Energieaufwand zu erreichen.

3.4 Implementierung einer vor- bzw. nachgeschalteten Elektrolyse zur Abtrennung störender Salze

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, besitzen die Abwässer der DEPAL-Produktion erhöhte Frachten an Natriumsulfat. Um eine Ausfällung von Natriumsulfat während der elektrochemischen Aufspaltung zu verhindern, wurde das Abwasser zuvor mittels einer Membrananlage filtriert. Hierzu wurden Membranen im Bereich der Nanofiltration verwendet, da deren Trennprinzip nicht nur auf der Molekülgröße, sondern auch auf der Ladungsstärke beruht. Die verwendeten Membranen wurden mit einer ausreichenden Trenngröße gewählt, sodass die DEPAL-Moleküle ungehindert die Membran passieren können, während die Sulfat- und Natriumionen aufgrund der Ladungsstärke zurückgehalten werden. Die genaueren Membrandaten sind der Tabelle 4 zu entnehmen. (Thomas Melin, 2006, S. 285-286)

Tabelle 4: Daten zu den verwendeten Membranen.

| Name | Hersteller | Trenngrenze | Material aktive Schicht |
|-------|------------------|-------------|-------------------------|
| NPO30 | Microdyn-Nadir | 500 – 600 D | Polyethersulfon |
| NFX | Synderfiltration | 150 – 300 D | Polyamid |

Beide Versuche wurden mit jeweils 6 l der C661, welche zunächst mit einem Volumenverhältnis von 25 % destilliertem Wasser verdünnt wurden, durchgeführt. Die Verdünnung der Probe verhindert eine mögliche Ausfällung von Natriumsulfat innerhalb der Membrananlage. Die Versuche wurden mit 40 bar Betriebsdruck und einem Feed-Volumenstrom von 40 l/h betrieben. Bei beiden Versuchen wurden jeweils 3 l Probe filtriert (Permeat genannt). Anschließend wurden mittels ICP-OES die erzeugten Permeate sowie die Konzentrate auf ihre Inhaltsstoffe überprüft. Anhand der Ergebnisse (s. Abb. 14 & Tabelle 5) ist deutlich zu erkennen, dass die Membran NFX aufgrund des starken Rückhalts von Phosphor (93 %) für eine Auswaschung der Phosphinate ungeeignet ist. Im Gegensatz hierzu erweist sich die NPO30-Membran als erfolgreich. Das Natriumsulfat konnte im Permeat um 45 % und das Aluminium sogar um bis zu 75 % reduziert werden, während sich der Phosphoranteil lediglich um 20 % reduziert hat. Eine Auswaschung des Phosphors aus dem Abwasser ist somit möglich und hätte bei der anschließenden elektrochemischen Behandlung mittels BDD den Vorteil einer reduzierten Natriumsulfat-Ausfällung.

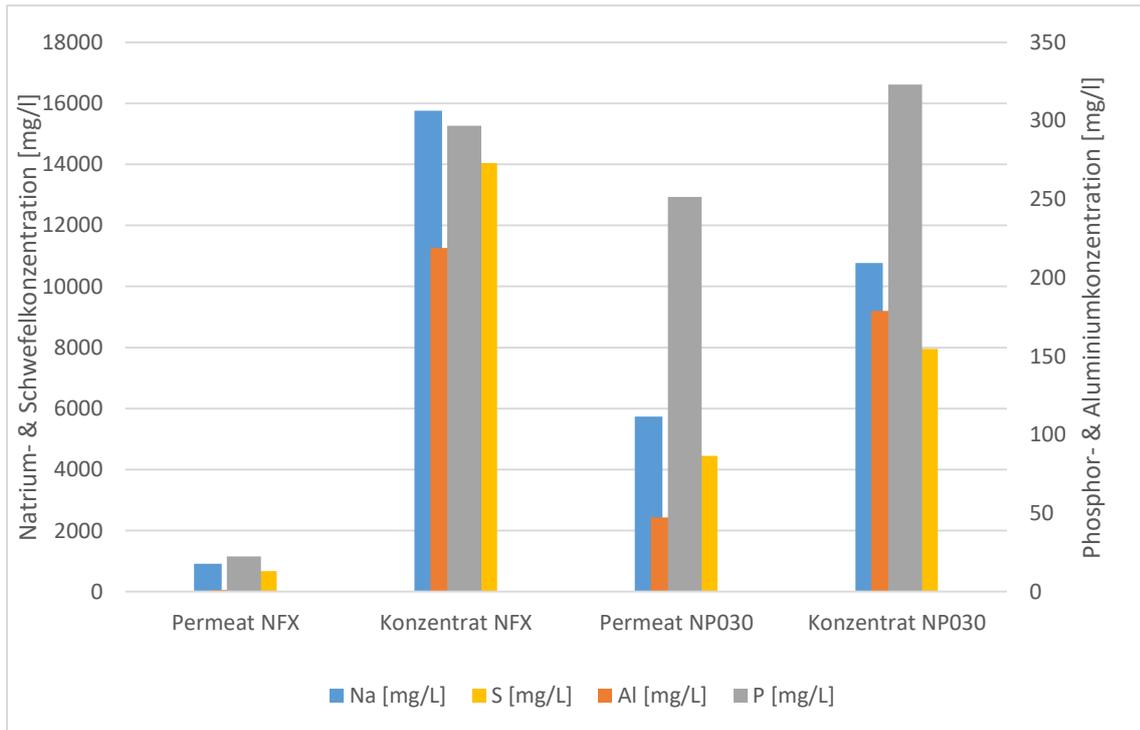


Abbildung 14: Analysenergebnisse der Membranversuche.

Tabelle 5: Relative An-/Abreicherung der Inhaltsstoffe im Permeat & Konzentrat.

| Membran | Ab-/Anreicherung rel. Feed [%] | Al | Na | P | S |
|---------|--------------------------------|----|----|----|----|
| NFX | Abreicherung Permeat | 99 | 91 | 93 | 92 |
| NP030 | Abreicherung Permeat | 73 | 46 | 20 | 45 |
| NFX | Anreicherung Konzentrat | 26 | 48 | -6 | 75 |
| NP030 | Anreicherung Konzentrat | 3 | 1 | 3 | -1 |

Im Anschluss zur Membranfiltration wurde das NP030-Permeat, mittels der Diamantdurchflusszelle behandelt. Das Abbauverhalten ist vergleichbar mit dem vorherigen Versuch bei Verwendung der Durchflusszelle (siehe Abb. 15). Die Ergebnisse sind somit reproduzierbar.

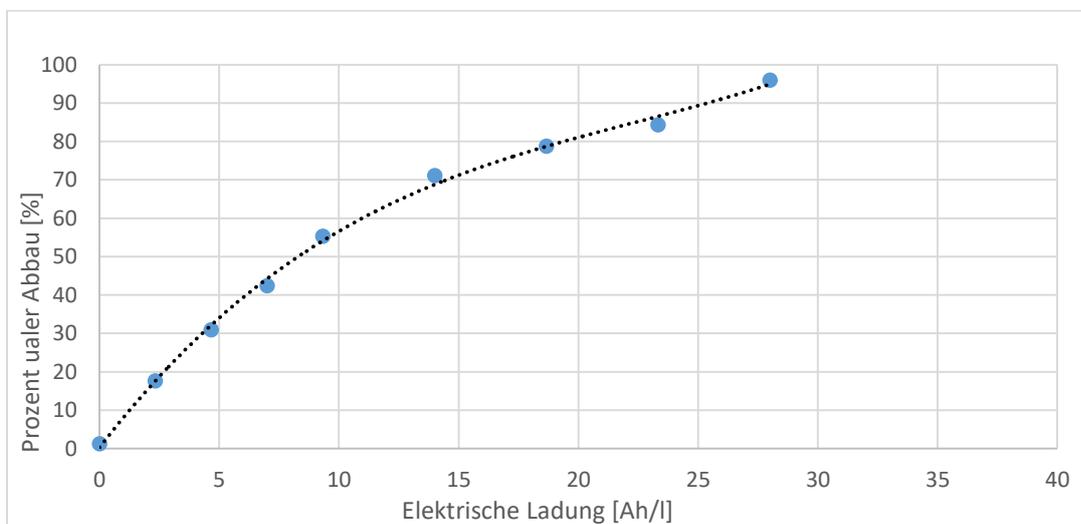


Abbildung 15: Abbau der Phosphorverbindungen im Permeat.

4. Rückgewinnung von Phosphor durch geeignete Fällungs- oder Adsorptionsmittel

4.1 Auswahl und Test und Optimierung der Fällungsmittel

Die Ausfällung der zu Orthophosphat aufoxidierten organischen Phosphate ist die Grundlage für eine Rückgewinnung. Dabei spielen die Effizienz der Fällungsreagenzien, deren Wirtschaftlichkeit und die spätere Verwertbarkeit eine entscheidende Rolle. Für die Untersuchungen wurde zunächst Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) als Fällmittel eingesetzt. (Leipniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (ISAH), 2016)

Als Probe diente eine neuere Charge der Probe C23. Diese wies im Gegensatz zu ersterer einen deutlich höheren Phosphorgehalt von 344 mg/L auf. Im Versuch wurden je 150 ml der Probe C23 (unbehandelt und behandelt) mit 100 mg FeCl_3 versetzt und die Ausfällungen beobachtet. Aus stöchiometrischer Sicht erforderte die in 150 ml enthaltene Menge Phosphor (33,75 mg) 176 mg FeCl_3 . Für den Versuch wurden jedoch nur 100 mg FeCl_3 zugegeben. Während sich die unbehandelte Probe C23 durch die Zugabe des FeCl_3 gelb verfärbt, aber insgesamt klar bleibt (s. Abb. 16), kommt es bei Zugabe zur elektrolysierten Probe zu einem flockigen Niederschlag (s. Abb. 17).



Abbildung 16: Die Probe B2300 unbehandelt färbt sich nach Zugabe von FeCl_3 , aber bleibt klar.

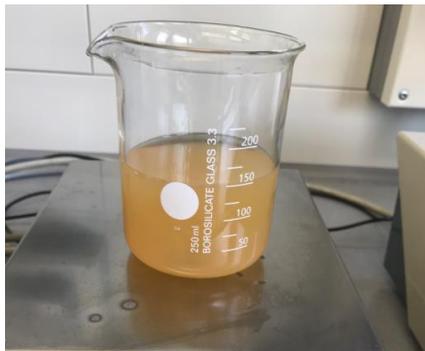


Abbildung 17: Die elektrolysierte Probe B2300 färbt sich nach der Zugabe von FeCl_3 und wird trüb.

Im Anschluss an die Fällungsreaktion wurden die Proben nach Abtrennung des Niederschlags mittels ICP-OES auf ihren Phosphorgehalt hin vermessen. Durch das FeCl_3 konnte nahezu das komplette Phosphat aus der Lösung entfernt werden (s. Abb. 18)

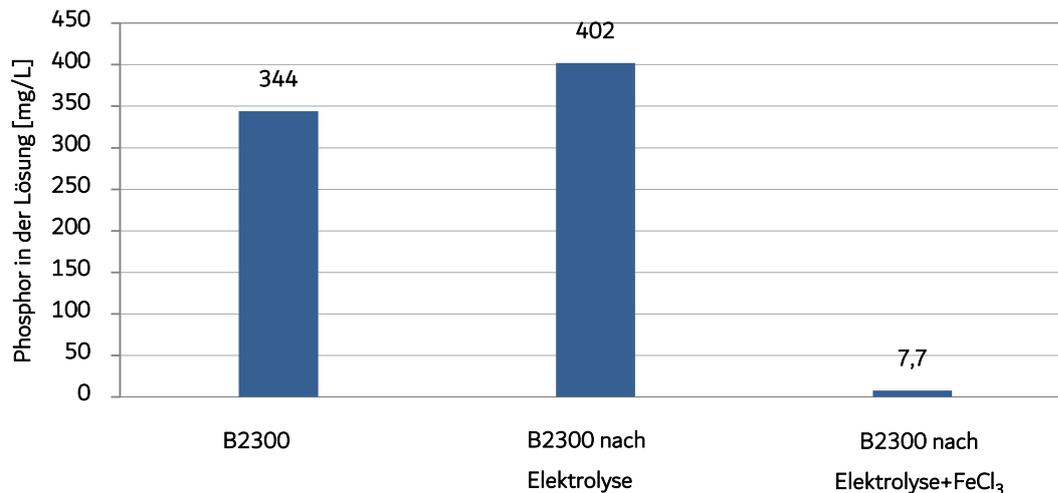


Abbildung 18: Die mittels ICP-OES gemessenen Phosphorgehalte der Probe C23 vor und nach der Elektrolyse sowie nach Ausfällung des Phosphats mittels FeCl₃.

In einem weiteren Versuch wurde die Fällung des Phosphats mit Calciumhydroxid Ca(OH)₂ untersucht (Umweltbundesamt, 2018, S. 78). Entsprechend einem Phosphorgehalt von 389 mg/l nach der Elektrolyse wären hier 1,4 g/l an Ca(OH)₂ nötig (72 mg/50 ml). Zugegeben wurden jedoch vorerst nur 30 mg/50 ml. Die Zugabe des Ca(OH)₂ führte sowohl in der unbehandelten wie in der elektrolytisch behandelten Probe zu einer Ausfällung. Die Ausfällung in der behandelten Abwasserprobe war allerdings deutlich intensiver (s. Abb. 19).

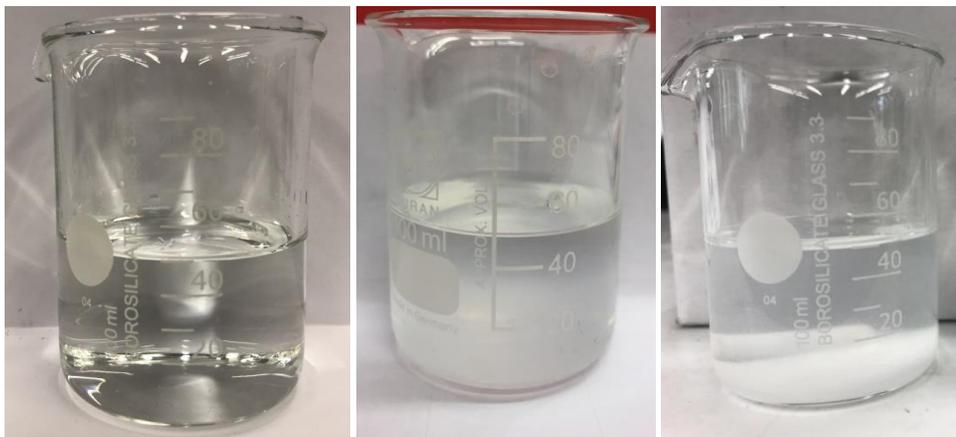


Abbildung 19: Die Probe C23 nach der Elektrolyse und vor der Zugabe des Ca(OH)₂ (links) und danach (mitte, rechts).

Anhand der Ergebnisse ist ersichtlich, dass mit beiden Fällmitteln eine Fällung des Orthophosphats möglich ist. Da neben der Effizienz und der Wirtschaftlichkeit, die Verwertbarkeit des Phosphorproduktes ein wichtiges Kriterium darstellt, wurde der Fokus im weiteren Verlauf des Projektes auf das Calciumphosphat gelegt, welches aktuell als Basis für anorganischer Phosphordünger verwendet wird und bessere Düngungseigenschaften gegenüber Eisenphosphate aufweist. (Römer, 2013)

Um einen eventuellen Einfluss durch die Elektrolyse auf die anschließende Phosphatfällung zu untersuchen, wurden weitere Versuche durchgeführt, welche nachfolgend genauer beschrieben sind:

Versuch 1:

500 ml der C661 Probe werden zusammen mit einem Magnetrührer in einen 500 ml Messbecher gegeben. Der Messbecher wird anschließend auf einen Magnetrührer (750 U/min) gestellt und die Diamantelektrode wird mit einer effektiven Elektrodenfläche von 40 cm² reingehängt. Die Elektrode wird mit einer Stromdichte von 100 mA/cm² betrieben. Nachdem die Phosphinate vollständig als Orthophosphat vorliegen, wird der Versuch beendet. Damit bereits vorhandene Feststoffe bei den späteren Fällungsrückständen nicht mit analysiert werden, wird die Probe vor der Fällung einmal filtriert. Die Orthophosphat-Fällung wird anschließend mit Calciumhydroxid durchgeführt. Die zugeführte Menge an Calciumhydroxid beträgt 699,50 mg, was der 1,5-fachen Menge des stöchiometrischen Bedarfs entspricht. Somit werden eventuelle Konkurrenz- und Gleichgewichtsreaktionen mitberücksichtigt. Die Abwasserprobe wird anschließend mittels photometrischer Bestimmung auf ihren Orthophosphat Gehalt überprüft. Um eventuelle Verunreinigungen der Fällungsrückstände durch gelöste Salze zu entfernen werden die Rückstände zentrifugiert und dabei mit VE-Wasser gespült. Anschließend werden die Rückstände mittels ICP auf ihre elementaren Bestandteile untersucht.

Versuch 2:

Versuchsaufbau und Durchführung erfolgen wie in Versuch 1 beschrieben, jedoch wird das Calciumhydroxid bereits vor der elektrochemischen Behandlung hinzugegeben.

Versuch 3:

Versuchsaufbau und Durchführung erfolgen ebenfalls wie in Versuch 1 beschrieben. Die Zugabe vom Calciumhydroxid erfolgt diesmal während die Elektrode noch aktiv ist, jedoch die Aufspaltung der Phosphinate zu Orthophosphat bereits stattgefunden hat.

Aus den Ergebnissen (s. Abb. 20) lässt sich schließen, dass die Elektrolyse die Calciumhydroxid-Fällung negativ beeinflusst. Der Grund hierzu liegt an den möglichen Konkurrenzreaktionen, welche durch die elektrochemische Spannung begünstigt werden. Daraus lässt sich schließen, dass eine Fällung erst nach der elektrochemischen Behandlung sinnvoll ist. Die Ausfällungen waren bereits nach einer Stunde vollständig abgeschlossen.

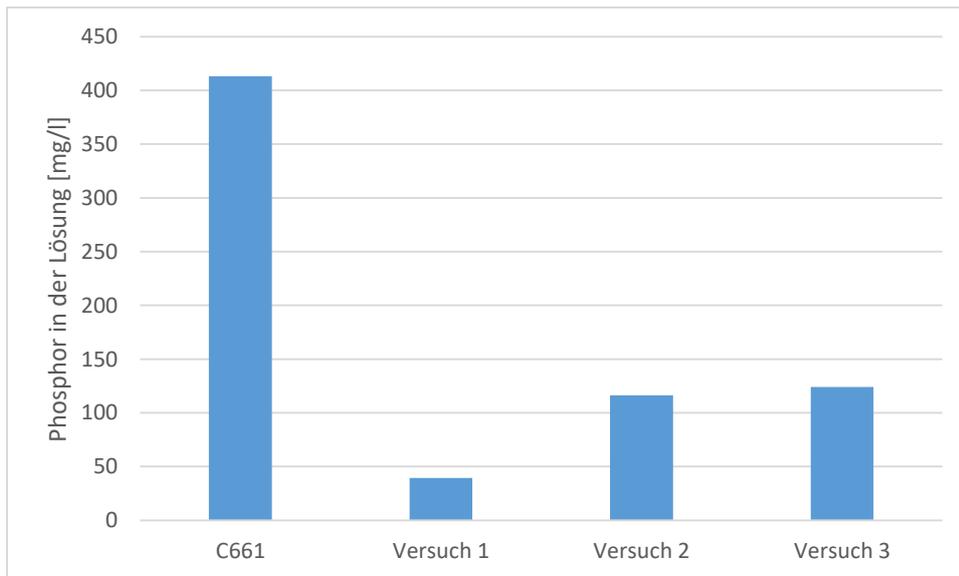


Abbildung 20: Ergebnisse der 3 Fällungsversuche.

Des Weiteren zeigt Versuch 1, dass sich mittels Calciumhydroxid bis zu 90 % des Orthophosphats ausfällen lässt.

4.2 Untersuchung der Rückgewinnungsprodukte

Ein wichtiger Faktor zur Bewertung der Verwertbarkeit ist, neben der vorliegenden Phosphorverbindung, die Reinheit des Phosphorproduktes. Hierzu wurden die Rückstände aus den jeweiligen Fällungsreaktionen von der Abwasserprobe abfiltriert und anschließend getrocknet. Die getrockneten Fällungsrückstände wurden anschließend mittels ICP-OES auf ihre elementaren Bestandteile untersucht (s. Abb. 21).

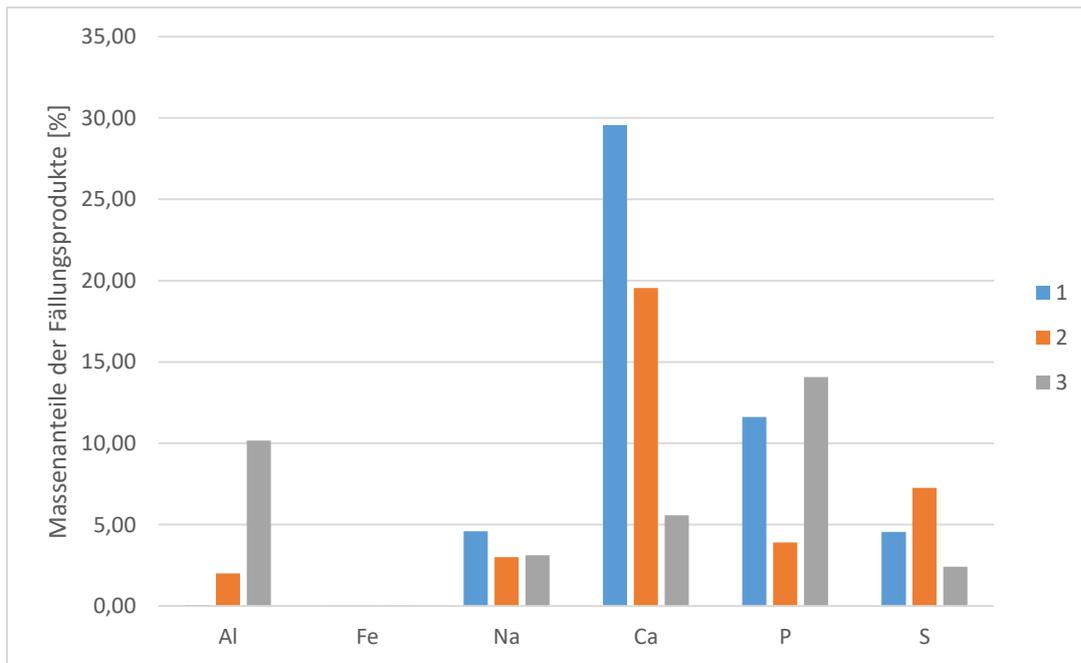


Abbildung 21: Zusammensetzung der Fällungsprodukte.

Im direkten Vergleich besitzt das Fällungsprodukt aus Versuch 1 die höchsten Anteile an Calciumphosphat und somit die beste Qualität. Des Weiteren befinden sich größere Mengen an Aluminium in der Probe von Versuch 3, welches die Qualität deutlich reduziert. Hier hat sich das Aluminium mit dem Phosphor verbunden, weshalb sich das Calcium-Phosphor-Verhältnis dadurch verschoben hat. Aufgrund der hohen Natriumsulfat-Konzentration in der Probe befinden sich in allen drei Fällungsrückständen auch Natriumsulfat-Anteile. Trotz mehrfacher Spülung mit Wasser, konnten diese Anteile nicht entfernt werden.

5. Machbarkeits- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen für den industriellen Maßstab

5.1 Anlagentechnische Konzeption für den großtechnischen Einsatz

Anhand der Ergebnisse aus den Membran- und Durchflusszellenversuche wurde ein Verfahrenskonzept entwickelt, welches sich praxisnah umsetzen lässt. Hierfür wurde ein letzter Versuch im Kaskadenprinzip durchgeführt, wodurch über die Zeit das Depal ausgewaschen wird. Es wurden zunächst 6 Liter der C661 Probe unverdünnt mittels NP030 Membran filtriert, sodass die Hälfte der Probe als Permeat vorliegt. Im Anschluss wurde das Depal im Permeat mithilfe der BDD-Durchflusszelle aufgespalten. Das vorliegende Orthophosphat wurde anschließend mittels Calciumhydroxid gefällt und aus dem Permeat abfiltriert. Danach wurde das behandelte Permeat wieder mit dem restlichen Konzentrat zusammengeführt und mittels Membrananlage wieder behandelt. Das gewonnene Permeat wurde wieder mittels BDD-Durchflusszelle behandelt. Der Verfahrensablauf sowie die Ergebnisse aus beiden Zyklen sind in den nachfolgenden Abbildungen 22 – 23 dargestellt.

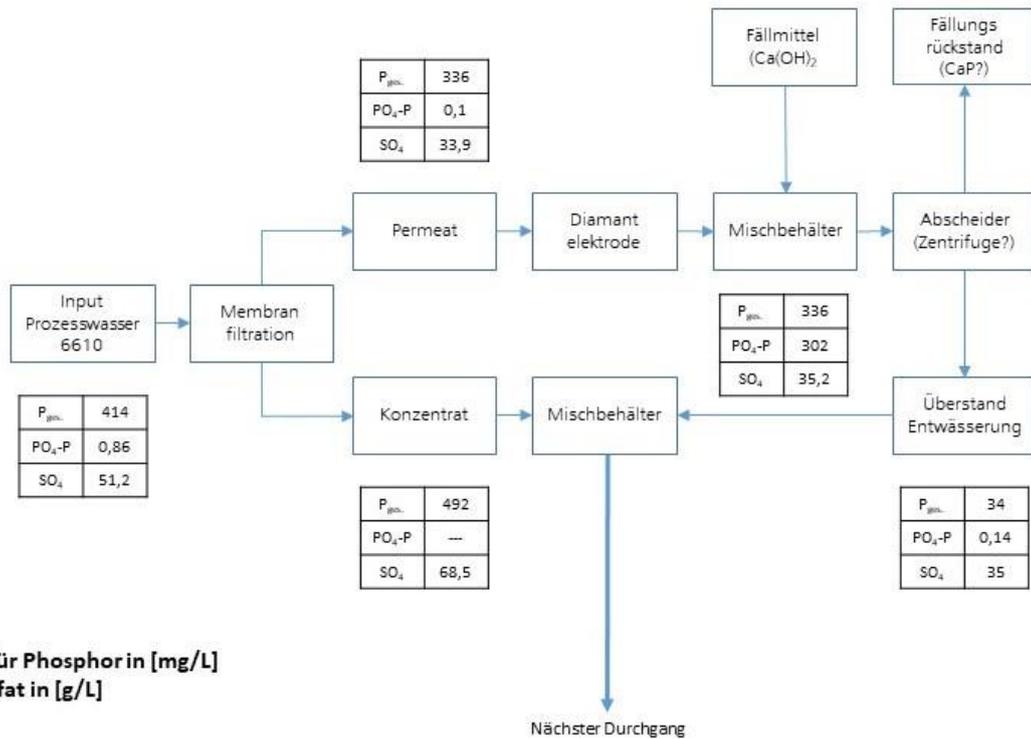


Abbildung 22: Aufbau und Ergebnisse des ersten Versuchsdurchlaufs.

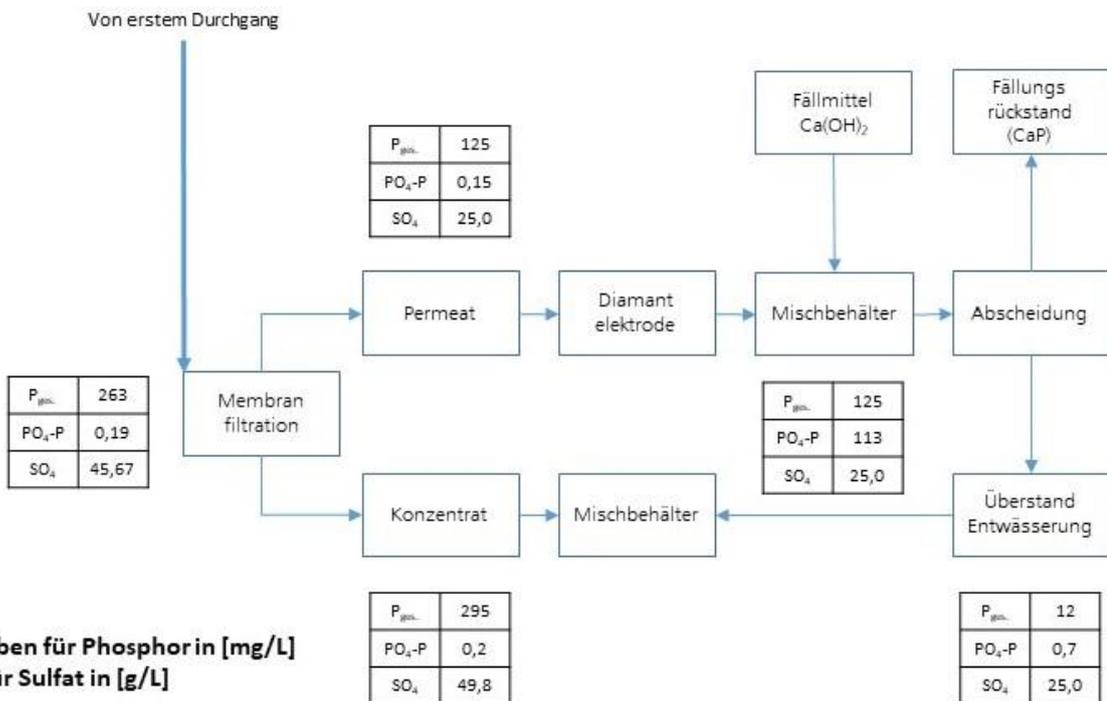


Abbildung 23: Aufbau und Ergebnisse des zweiten Versuchsdurchlaufs

Dieser Zyklus kann so lange wiederholt werden, bis der Anteil an Depal im Abwasser ausreichend reduziert wurde. Vorteil dieser Methode ist neben der Vermeidung unerwünschter Ausfällungen von Natriumsulfat innerhalb der Durchflusszelle, dass bei der anschließenden Fällung weniger Natriumsulfat vorhanden ist und somit die Verunreinigung vom Calciumphosphat reduziert werden kann.

Bei nachfolgender Betrachtung wird mit einer anfallenden Abwassermenge von 72 m³ am Tag gerechnet.

5.2 Dimensionierung der Anlage

Für eine Betrachtung der anfallenden Invest- und Betriebskosten, müssen zunächst die jeweiligen Prozessschritte des Gesamtverfahrens ausreichend dimensioniert werden. Hierfür werden die Betriebsparameter und Ergebnisse aus den Laborversuchen verwendet. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Dimensionierung der jeweiligen Prozessschritte.

Tabelle 6: Dimensionierung der ersten Membranstufe.

| Erste Membranfiltrationsstufe | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|--------------------------------------|--|---|
| Input | | |
| Prozessabwasser | 6 l | 72 m ³ |
| Reinigungslösung | <i>Nicht notwendig</i> | 2,2 m ³ |
| Spülwasser | <i>Nicht notwendig</i> | 2,2 m ³ |
| Elektrische Leistung | 1,1 kW | 8 kW |
| Prozessparameter | | |
| Transmembraner Druck | 40 bar | 40 bar |
| Filtratleistung | 17,65 l / h*m ² | 17,65 l / h*m ² |
| Output | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ |
| Konzentrat | 3 l | 36 m ³ |

Anhand der aufgelisteten Daten kann die benötigte Membranfläche und der

notwendige Energieverbrauch pro Tag wie folgt ermittelt werden:

$$A_{\text{Membran}} = \frac{\dot{V}_d}{2 * \text{Filtratleistung}} = \frac{72.000 \left[\frac{l}{d}\right]}{2 * 423,6 \left[\frac{l}{d * m^2}\right]} = 85 [m^2] \text{benötigte Membranfläche}$$

Tabelle 7: Dimensionierung der ersten Elektrolyse.

| Erste Elektrolysestufe | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|-------------------------------|--|---|
| Input | | |

| | | |
|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| Permeat | 3 l | 36 m ³ /d |
| P-Fracht (336 mg/l) | 1 g | 12,1 kg/d |
| PO ₄ -P Fracht (0,15 mg/l) | 0,45 mg | 5,4 g/d |
| Elektrische Ladung | 75 Ah | 900 kWh/d |
| Prozessparameter | | |
| Stromdichte | 100 mA/cm ² | 100 mA/cm ² |
| Output | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ /d |
| P-Fracht (336 mg/l) | 1 g | 12,1 kg/d |
| PO ₄ -P Fracht (302 mg/l) | 906 mg | 10,87 kg/d |

Anhand der aufgelisteten Daten kann die benötigte Elektrodenfläche und der notwendige Energieverbrauch pro Tag wie folgt ermittelt werden:

$$A_{\text{Elektrode}} = \frac{Q_V * V_{\text{Permeat}}}{d * \text{Stromdichte}} = \frac{25 \left[\frac{\text{kAh}}{\text{m}^3} \right] * 36 [\text{m}^3]}{24 [\text{h}] * 1 \left[\frac{\text{kA}}{\text{m}^2} \right]} = 37,5 \text{ m}^2 \text{ benötigte Elektrodenfläche}$$

$$P_{\text{Großanlage}} = Q_V * V_{\text{Permeat}} * U = 25 \left[\frac{\text{kAh}}{\text{m}^3} \right] * 36 [\text{m}^3] * 5,6 [\text{V}] = 5.040 \text{ kWh}$$

Die Dimensionierung des Fällungsreaktors und der Zentrifuge kann lediglich über die Volumenstrombilanzierung durchgeführt werden, da hierzu die notwendigen Labor-/Technikumsanlagen nicht vorhanden sind. Anhand der Fällungsversuche im Labor kann davon ausgegangen werden, dass die Fällungsreaktion bereits nach einer Stunde abgelaufen ist. Für die Fällungen werden Rührwerke benötigt welche sich besonders gut zum Suspendieren eignen. Hierzu werden Schrägblattrührer empfohlen.

Daraus resultiert folgende Dimensionierung für den Fällungsreaktor:

Tabelle 8: Dimensionierung der ersten Fällungsreaktion.

| Erste Fällung | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|--|--|---|
| Input | | |
| Behandeltes Permeat | 3 l | 36 m ³ /d |
| PO ₄ -P Fracht (302 mg / l) | 906 mg | 10,87 kg/d |
| Kalkmilch (15%ig) | Nicht notwendig | 335,7 kg/d |

| | | |
|---|----------------------|-------------------|
| Elektrische Leistung | Nicht vorhanden | kW |
| Prozessparameter | | |
| Reaktionszeit | 1 h | 1 h |
| Rührgeschwindigkeit | 800 RPM Magnetrührer | |
| Output | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ |
| PO ₄ -P Fracht (30,2 mg / l) | 90,6 mg | 1,1 kg / d |
| Fällungsprodukt | 7 g | 84 kg / d |

Das Volumen des ersten Rührreaktors kann wie folgt berechnet werden:

$$V_{\text{Rührreaktor}} = \dot{V}_{\text{Permeat}} * \text{Reaktionszeit} = 36 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right] * 1[\text{h}] = 36 [\text{m}^3] \text{ mindest benötigtes Volumen}$$

Tabelle 9: Dimensionierung der zweiten Membranfiltration.

| Zweite Membranfiltrationsstufe | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|---------------------------------------|--|---|
| Input | | |
| Prozessabwasser | 6 l | 72 m ³ |
| Reinigungslösung | <i>Nicht notwendig</i> | 2,2 m ³ |
| Spülwasser | <i>Nicht notwendig</i> | 2,2 m ³ |
| Elektrische Leistung | 1,1 kW | 8 kW |
| Prozessparameter | | |
| Transmembraner Druck | 40 bar | 40 bar |
| Filtratleistung | 17,65 l / h*m ² | 17,65 l / h*m ² |
| Output | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ |
| Konzentrat | 3 l | 36 m ³ |

Anhand der aufgelisteten Daten kann wieder die benötigte Membranfläche und der notwendige Energieverbrauch pro Tag für die zweite Membranfiltration wie folgt ermittelt werden:

$$A_{\text{Membran}} = \frac{\dot{V}_d}{2 * \text{Filtratleistung}} = \frac{72.000 \left[\frac{l}{d}\right]}{2 * 423,6 \left[\frac{l}{d * m^2}\right]} = 37,5 [m^2] \text{benötigte Membranfläche}$$

Tabelle 10: Dimensionierung der zweiten Elektrolyse.

| Zweite Elektrolysestufe | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Input | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ / d |
| P-Fracht (125 mg/l) | 0,375 g | 4,5 kg / d |
| PO ₄ -P Fracht (0,15 mg/l) | 0,45 mg | 5,4 g / d |
| Elektrische Ladung | 28,1 Ah | 335 kWh / d |
| Prozessparameter | | |
| Stromdichte | 100 mA/cm ² | 100 mA/cm ² |
| Output | | |
| Permeat | 3 l | 36 m ³ / d |
| P-Fracht (125 mg/l) | 0,375 g | 4,5 kg / d |
| PO ₄ -P Fracht (113 mg/l) | 0,339 g | 4,1 kg / d |

$$A_{\text{Elektrode}} = \frac{Q_V * V_{\text{Permeat}}}{d * \text{Stromdichte}} = \frac{9,31 \left[\frac{kAh}{m^3}\right] * 36 [m^3]}{24 [h] * 1 \left[\frac{kA}{m^2}\right]} = 14 m^2 \text{benötigte Elektrodenfläche}$$

$$P_{\text{Großanlage}} = Q_V * V_{\text{Permeat}} * U = 25 \left[\frac{kAh}{m^3}\right] * 36 [m^3] * 5,6 [V] = 1.876 kWh$$

Tabelle 11: Dimensionierung der zweiten Fällungsreaktion.

| Zweite Fällung | Versuchsparameter im Labormaßstab | Dimensionierung im großtechnischen Maßstab |
|--|-----------------------------------|--|
| Input | | |
| Behandeltes Permeat | 3 l | 36 m ³ /d |
| PO ₄ -P Fracht (113 mg / l) | 339 mg | 4,1 kg/d |
| Kalkmilch (15%ig) | Nicht notwendig | 126,6 kg/d |
| Elektrische Leistung | Nicht vorhanden | Nicht vorhanden |

Rührwerk

Prozessparameter

Reaktionszeit 1 h 1 h

Rührgeschwindigkeit 800 RPM Magnetrührer

Output

Permeat 3 l 36 m³

PO₄-P Fracht (11,3 mg / l) 34 mg 407 g / d

Fällungsprodukt 7 g 35,3 kg / d

Das benötigte Volumen des zweiten Rührreaktors liegt ebenfalls bei 36 m³.

Anstelle von mehreren Stufen können auch die jeweiligen Dimensionierungsgrößen miteinander addiert werden, sodass von jeder Verfahrensstufe nur eine Anlage existiert.

5.3 Investkosten

Nach dem internationalen Kostenschätzungssystem AACE werden Investitionsschätzmethoden entsprechend ihrer Genauigkeit in fünf Klassen eingeteilt. Für Schätzungen der Klasse 4 werden 1 % bis 15 % des Projektes ausgearbeitet, des Weiteren liegen Prozessflussdiagramme sowie vorläufige Anlagenlisten vor. Zweck dieser Schätzungsklasse ist die Durchführung von Machbarkeitsstudien und vorläufigen Budgetierungen. Daher wird die folgende Investkostenabschätzung nach Methoden der Klasse 4 durchgeführt (AACE International, 2005).

Die Gesamtinvestition für den Prozess umfasst sowohl direkte Kosten wie z.B. Anlagenteile, Installation, Rohrleitungen, Mess- und Regelsysteme als auch indirekte Kosten wie Ingenieursplanung, Bauüberwachung, Inbetriebnahme, Schulung sowie Rechtskosten. Zur Schätzung der endgültigen Investition werden vier Schritte durchgeführt:

- **Schätzung der direkten Kosten:**

Die Kosten für die verschiedenen Anlagengegenstände wurden aus Lieferanteninformationen, Literaturdaten sowie dem Kostenschätzungs-Tool für technische Anlagen der Internetseite <http://mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html> nach (Peters, Timmerhaus, & West, 2004).

- Schätzung der indirekten Kosten:

Die indirekten Kosten werden aus durchschnittlichen Zuschlagsfaktoren abgeleitet, die auf (Baerns, 2013), (Lemmens, 2016), (Peters, Timmerhaus, & West, 2004), (ProcessNet, 2016) basieren.

- Anwendung von Korrekturfaktoren auf der Grundlage von (Brown, 2007)

Da die Faktoren für Standard-Stahlgussteile berechnet werden, müssen gegebenenfalls Korrekturfaktoren angewendet werden. Darüber hinaus stellt ein Instrumentierungsfaktor die Regelausrüstung für typische chemische Prozessanlagen dar. Ein Standortfaktor wird unter Berücksichtigung länderspezifischer Merkmale angewendet.

Die Ausrüstungsliste sowie alle Schätz- und Korrekturfaktoren der beiden Stufen sind in Tabelle 12 und 13 zusammengefasst.

Tabelle 12: Investkosten der ersten Behandlungsstufe.

| Kategorie | Preis [€] | Quelle |
|--------------------------------------|------------------|--|
| Direkte Kosten | | |
| Filter | 9.563 | Pinnekamp |
| Kreiselpumpe | 6.836 | http://mhhe.com |
| Konzentrat-Behälter | 76.966 | http://mhhe.com |
| Reinigungsmittel-Behälter | 570 | Anbieter |
| Diamantelektrode | 675.000 | DiaCCon |
| Fällungsreaktor mit Rührwerk | 92.244 | http://mhhe.com |
| Zentrifuge | 17.053 | Anbieter |
| Mischbehälter | 184.488 | http://mhhe.com |
| | 1.062.720 | |
| Indirekte Kosten | | |
| Projektmanagement, Ingenieursplanung | 212.544 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| Baukosten | 98.833 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| Rechtskosten | 21.254 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| | 1.395.351 | |
| Korrekturfaktoren | | |
| Instrumentierungsfaktor | 488.373 | (Brown, 2007) |
| Standortfaktor | 69.768 | (Brown, 2007) |

| | |
|---|-----------------------|
| Baulicher faktor | 153.489 (Brown, 2007) |
| Gesamte Investkosten der ersten Behandlungsstufe | 2.106.981 |

Tabelle 13: Investkosten der zweiten Behandlungsstufe.

| Kategorie | Preis [€] | Quelle |
|--|------------------|--|
| Direkte Kosten | | |
| Filter | 9.563 | Pinnekamp |
| Kreiselpumpe | 6.836 | http://mhhe.com |
| Konzentrat-Behälter | 76.966 | http://mhhe.com |
| Reinigungsmittel-Behälter | 570 | Anbieter |
| Diamantelektrode | 252.000 | DiaCCon |
| Fällungsreaktor mit Rührwerk | 92.244 | http://mhhe.com |
| Zentrifuge | 17.053 | Anbieter |
| Mischbehälter | 184.488 | http://mhhe.com |
| | 639.720 | |
| Indirekte Kosten | | |
| Projektmanagement, Ingenieursplanung | 127.944 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| Baukosten | 59.494 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| Rechtskosten | 12.794 | (Baerns, 2013) (Peters, Timmerhaus, & West, 2004) (Lemmens, 2016) (ProcessNet, 2016) |
| | 839.952 | |
| Korrekturfaktoren | | |
| Instrumentierungsfaktor | 293.983 | (Brown, 2007) |
| Standortfaktor | 41.998 | (Brown, 2007) |
| Baulicher faktor | 92.395 | (Brown, 2007) |
| Gesamte Investkosten der zweiten Behandlungsstufe | 1.268.328 | |

In Summe entstehen somit Investkosten von 3.376.309 € für beide Behandlungsstufen, dabei wirken die Diamantelektroden am stärksten auf die Investkosten ein.

5.4 Betriebskosten

Für die Berechnung der Betriebskosten werden die Betriebsparameter wie folgt festgelegt:

Betriebsstunden: 8760 h/a

Betriebstage: 365 d/a

Durchsatz: 76 m³/d

Die Betriebskosten werden in variable und fixe Kosten, welche nicht direkt vom Umsatzvolumen abhängig sind, unterteilt.

- Variable Kosten

Variable Kosten, d.h. Material-, Strom und Abfallströme werden aus dem Laborbestand abgeleitet und auf den technischen Maßstab hochgerechnet.

- Fixkosten

Folgende Punkte zählen zu den Fixkosten:

Personalkosten: Der Personenbedarf wird aufgrund von Laborerfahrungen geschätzt. Hinsichtlich des Automatisierungsgrades des Prozessschrittes gehen wir davon aus, dass kein Bedarf an Betriebspersonal besteht. Personal wird lediglich für die Analytik und der Betriebsüberwachung benötigt. Als Stundenlohn werden Durchschnittswerte für Labormitarbeiter verwendet. Die folgenden Werte werden angenommen: Probenahme (30 min), Analytik Aufwand (1 h), logistische Abwicklung (30 min). Daraus ergibt sich ein effektiver Arbeitsaufwand von 2 h/d.

Wartung und Reparatur: Für die kontinuierliche Wartung ist eine tägliche Reinigung der Membran erforderlich. Aufgrund der Robustheit der Diamantelektroden wird hier eine Lebensdauer von 15 Jahren angenommen. Weitere Instandhaltungskosten wie z.B. ungeplante Reparaturen werden mit 5 % der Investkosten veranschlagt (Rieckmann, 2019).

In der nachfolgenden Tabelle 14 sind die Betriebskosten für den Gesamtprozess aufgelistet.

Tabelle 14: Betriebskosten des Gesamtprozesses.

| Kategorie | Menge | Kosten / Einheit | Kosten / Jahr |
|------------------------|---------------|------------------|---------------|
| Variable Kosten | | | |
| Calciumhydroxid | 25,3 t | 5 € / kg | 125.000 |
| Energie Membrananlagen | 140.160 kWh | 0,1855 € / kWh | 25.999,7 |
| Energie Elektrolysen | 1.841.476 kWh | 0,1855 € / kWh | 341.593,8 |
| Energie Zentrifugen | 52.560 kWh | 0,1855 € / kWh | 9.749,9 |

| | | | |
|-------------------------------|---------|----------|------------------|
| | | | 502.341,4 |
| Fixkosten | | | |
| Personal | 2 h / d | 25 € / h | 18.250 |
| Wartung & Reparatur | | | 168.815,5 |
| | | | 187.075,5 |
| Gesamte Betriebskosten | | | 689.406,9 |

Anhand der Tabelle 14 ist deutlich zu erkennen, dass der größte Anteil der Betriebskosten durch die Elektrolyse mittels Diamantelektroden entsteht. Durch weitere Untersuchungen kann die Betriebsweise der Elektrode noch optimiert werden, sodass sich die Betriebskosten noch weiter senken lassen.

5.5 Betrachtung von Gutschriften und des Rückgewinnungspotenzials

Das Rückgewinnungspotenzial für Phosphor ist maßgeblich von der Anzahl der Zyklen, der Aufspaltungsrate der Diamantelektrode und der Fällungsreaktion abhängig. Anhand der Versuchsreihen kann eine Limitierung durch die elektrochemische Aufspaltung ausgeschlossen werden. Bei ausreichend hoher Zyklen Anzahl stellt diese ebenfalls keine signifikante Limitierung dar. Aus den Fällungsergebnissen lässt sich ein Fällungsgleichgewicht von ca. 90 % ermitteln. Da das nicht ausgefällte Phosphor im Permeat wieder mit dem Konzentrat vermischt wird, findet erst beim Abbruch der Zirkulation ein Verlust bei der Fällungsreaktion statt. Anhand der zwei Durchläufe sind die anfallende Menge an zurückgewonnenen Phosphor bzw. dem gewonnenen Calciumphosphat in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Jährlich anfallende Menge Calciumphosphat.

| Parameter | Wert |
|---|-------------------------|
| Jährlich anfallende Abwassermenge | 26280 m ³ /a |
| Zurückgewonnene Phosphorfracht | 5,1 t/a |
| Calciumphosphatprodukt | 43,6 t/a |
| Reinheit (Ca ₃ PO ₄) | Ca. 65 % |
| Natriumanteil | Ca. 5 % |
| Sulfatanteil | Ca. 15 % |

Aufgrund der hohen Verunreinigung des gewonnenen Calciumphosphat-Produktes ist das Produkt für eine Anwendung in der chemischen Industrie nicht geeignet. Clariant selber hat ebenfalls keine Verwendung des Produktes, weshalb eine prozessinterne Rückführung nicht infrage kommt. Die bestmögliche Verwertung liegt hier in der Verwendung als Düngemittel. Grundvoraussetzung hierfür ist, dass die Grenzwerte nach Düngemittelverordnung eingehalten werden. Unter dieser Voraussetzung können zwei Betrachtungen durchgeführt werden.

1. Szenario: Verkaufspreis

Die Kosten des Verkaufsszenarios unterscheiden sich von der kostenneutralen Entsorgung unter Berücksichtigung der allgemeinen Kosten für den Verkauf des Endprodukts. Die Verkaufskosten wurden mit 5 % der Produktionskosten auf der Grundlage eines Kostenfaktors für Basischemikalien geschätzt (Rieckmann, 2019). Daraus würde sich ein Verkaufspreis von 16.603 € / t Fällungsprodukt bzw. 135.178 € / t Phosphor ergeben. Im Vergleich zu einem aktuellen Marktwert von 75,14 € / t Phosphor würde das Produkt nicht einmal Ansatzweise konkurrenzfähig sein.

2. Szenario: Kostenneutrale Entsorgung

Unter der Kostenneutralen Entsorgung wird die wegfallende Entsorgung des Prozesswassers mitberücksichtigt und mit einem Referenzverfahren verglichen. Als Referenzverfahren dient hierbei das Vakuumverdampfen des anfallenden Prozesswassers. Durch diese Betrachtung können mögliche Gutschriften ermittelt werden. In nachfolgender Tabelle sind die anfallenden variablen Betriebskosten des Referenzverfahrens aufgelistet.

Tabelle 16: Aufwand Referenzverfahren.

| Kategorie | Menge | Kosten / Einheit | Quelle | Kosten / Jahr |
|---|---------------------------|-------------------------|--|----------------------|
| Energie | 55,4 kWh / m ³ | 0,1855 € / kWh | (H2o Gesellschaft mit beschränkter Haftung, 20120) | 270.071,7 |
| Entsorgungskosten Verdampfungsrückstände | 2.239 t / a | 55,77 € / t | (Abfallbetrieb Kreis Viersen) | 124.882,9 |
| Kosten | | | | 394.954,6 |

Nicht berücksichtigt sind hierbei die anfallenden Personal- und Transportkosten der Verdampfungsrückstände welche ja nach Standort unterschiedlich ausfallen können. Die Gutschrift für das Fällungsprodukt fällt verhältnismäßig gering aus (383 €), wodurch letztendlich immer noch ein Mehrkostenaufwand von 107.004 € bei dem entwickelten Verfahren entsteht.

5.3 Ermittlung des Marktpotenzials

In Europa fallen ca. 10 % des jährlichen Phosphorverbrauchs unter nicht landwirtschaftliche Zwecke an. Grundsätzlich kann für diese Branchen eine Umsetzung der Behandlungsmethode zur Entfernung und Rückgewinnung von Phosphor aus Abwässern in Betracht gezogen werden. Weltweit liegt die Flammschutzmittelproduktion bei ca. 2,15 Mio. t, dabei werden für die Organophosphate überdurchschnittliche Zuwachsraten prognostiziert. (The European Flameretardants Association Hrsg., 2004, S. 36) Allein in Deutschland wurden im Jahr 2011 zwischen 1.020 – 4.000 t Phosphor für die Flammschutzmittel-, Weichmacher- und Antioxidationsproduktion verwendet. Hierzu zählt z.B. die Firma Schill + Seilacher welche ebenfalls Flammschutzmittel auf Phosphorbasis herstellt.

Des Weiteren existieren noch weitere Phosphorprodukte, bei denen eine Umsetzung vorstellbar wäre. Dazu zählt die Seifen- und Detergenzien-Produktion mit ca. 10.000 – 20.000 sowie die

Schädlingsbekämpfungsmittelproduktion mit 760 t Phosphor im Jahr. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2014, S. 45-46)

Die Abwässer solcher Produktionen sollte in naher Zukunft genauer untersucht werden, um auftretende Frachten von komplexen Phosphorverbindungen genauer zu ermitteln. Basierend auf diesen Ergebnissen kann eine Umsetzung der Methode in der jeweiligen Produktion in Betracht gezogen werden.

Die Betriebskosten fallen aufgrund des hohen Energieaufwands der Diamantelektrode sehr hoch aus. Gleichzeitig ist aktuell die einzige alternative Variante das Abwasser mittels Vakuum Verdampfer zu verdampfen. Diese Methode ist ebenfalls Energieaufwändig gleichzeitig werden die Schadstoffe nicht beseitigt, sondern nur aus dem Wassermedium entfernt. Anschließend müssen die Rückstände noch kostenintensiv entsorgt werden.

Unter optimierten Betriebsbedingung von Diamantelektrode und Membranfiltration können die Betriebskosten gegebenenfalls weiter reduziert werden, sodass das Gesamtverfahren gegenüber dem Vakuumverdampfen konkurrenzfähig wird. Das Mengenverhältnis von Permeat zu Konzentrat kann zugunsten des Permeats optimiert und die Stromdichte der Elektrode an die jeweilige Phosphorkonzentration angepasst werden.

Speziell für die Firma Clariant ist vor allem die gleichzeitige Aufreinigung der Natriumsulfat-Fracht interessant, da diese anders als das Fällungsprodukt prozessintern zurückgeführt werden kann.

6. Fazit

Anhand der Abbauversuche kann festgehalten werden, dass die im Projekt verwendeten Phosphinate mittels Diamantelektrode nahezu komplett abgebaut und in Orthophosphat umgewandelt werden. Die elektrochemische Oxidation mittels BDD kann somit als eine wirkungsvolle Methode zur Elimination von organisch persistenten Verbindungen angesehen werden. Gesättigte Salzkonzentrationen in den Abwasserproben stellen eine größere Problematik dar. Die dadurch möglichen kristallinen Ausfällungen können die Durchflusszelle verblocken, weshalb die Salzkonzentration vor der Elektrolyse reduziert werden muss. Für eine störungsfreie Betriebsweise ist deshalb eine vorgeschaltete Membranfiltration notwendig. Das entwickelte Verfahren im Kaskadenprinzip wäre grundsätzlich möglich. Ob die theoretischen Werte in der Praxis auch wirklich erreicht werden, müsste zuvor noch anhand weiterer Versuche untersucht werden. Nach aktuellen Daten würde das Zweistufige Kaskadenverfahren bereits zu einem Mehrkostenaufwand gegenüber dem Referenzverfahren führen, weshalb das Verfahren aus ökonomischer Sicht noch keine Alternative zu der konventionellen Behandlungsmethode darstellt. Vor allem die Diamantelektrode erweist sich als kostenintensives Verfahren sowohl in den Invest- als auch in den Betriebskosten. Durch weitere Optimierungen, vor allem im Bereich einer energetisch effektiveren Betriebsweise der Diamantelektrode z. B. durch eine konzentrationsabhängig gefahrene Stromdichte, können die Kosten noch weiter gesenkt werden. Hierzu müssten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Wenn dadurch die Kosten weiter gesenkt werden können, ist eine praktische Anwendung des im Projekt entwickelte Konzept möglich. Des Weiteren zeigt die Marktanalyse, dass ein gewisser Markt für das Verfahren in Deutschland vorliegt.

Öffentlichkeitsarbeit

- Zu Beginn des Projektes wurde am 16.10.2018 eine Presseinformation auf der Internetseite des Fraunhofer IWKS veröffentlicht.
- Das Projekt und die zwischenzeitlichen Ergebnisse wurden auf dem 4. Kongress Phosphor in Stuttgart vom 24. - 25. Oktober 2018 in einem Kurzvortrag vorgestellt.
- Des Weiteren wurde das Projekt auf dem vom Fraunhofer IWKS organisierten Workshop „Innovative Resource Strategies in the Bioeconomy“ vom 10.09.2019 in Campinas, Brasilien vorgestellt.

Literaturverzeichnis

AACE International. (2005). 18R-97: Cost Estimate Classification System - As Applied in Engineering, Procurement, and Construction for the Process Industries. TCM Framework: 7.3 - Cost Estimating and Budgeting.

Abfallbetrieb Kreis Viersen. (kein Datum). Kosten der Abfallentsorgung.

Abwasserbeseitigungsbetrieb der Stadt Pirmasens. (2011). Abschlussbericht zum Forschungsprojekt: Einsatz der alkalischen Thermodruckhydrolyse (TDH) zur Gewinnung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) aus Faulschlamm.

Baerns, M. (2013). *Technische Chemie. 2nd ed. Hoboken. Wiley.*

Bayerisches Landesamt für Umwelt, Hrsg. (2015). Rückholbarkeit von Phosphor aus kommunalen Klärschlämmen. Abschlussbericht, S112.

Brown, T. (2007). *Engineering economics and economic desing for process engineers. . CRC Press.*

H2o Gesellschaft mit beschränkter Haftung. (20120). www.h2o-de.com.

Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen. (2014). *Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz. Aachen.*

Leipniz Universität Hannover, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (ISAH). (2016). Potential und Grenzen der Phosphorrückgewinnung für Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination in Niedersachsen.

Lemmens, S. (2016). *Cost Engineering Techniques and Their Applicability for Cost Estimation of Organic Rankine Cycle Systems.*

Lipp, P., Baldauf, G., & Kühn, W. (2005). Membranfiltrationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung - Leistung und Grenzen.

Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. E. (2004). *Plant design and economics for chemical engineers.*

Pinnekamp, J., & Friedrich, H. (2003). *Membrantechnik für die Abwasserreinigung. In: Siedlungswasser und Siedlungsabfallwirtschaft Nordrhein-Westfalen Band 1.*

- ProcessNet. (2016). ProcessNet Chemieanlagenindex Deutschland PCD.
- Rieckmann, T. (2019). Cost Engineering: Kostenschätzung in der Prozessindustrie.
- Römer, W. (2013). Phosphor-Düngewirkung von P-Recyclingprodukten.
- Rüdiger, D.-I. A. (kein Datum). Elektrochemische Oxidation zur Behandlung von Wasser und Abwasser durch die Elektrolyse mit Diamantelektroden.
- The European Flameretardants Association Hrsg. (2004). Flammenschutzmittel - Häufig gestellte Fragen 36 S.
- Thomas Melin, R. R. (2006). *Membranverfahren Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer.
- Umweltbundesamt. (2018). Ökobilanzieller Vergleich der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserstrom mit der Düngemittel-produktion aus Rohphosphaten unter Einbeziehung von Umweltfolgeschäden und deren Vermeidung, Abschlussbericht.
- Viktor Schmalz, T. D. (2008). Diamantelektroden in der dezentralen Abwasserbehandlung - elektrochemischer Abbau des chemischen Sauerstoffbedarfs organisch hochbelasteter Härtereiabwässer.