

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger:

Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe, Fachbereich 8, Wasser- und Abwassertechnologie



Vorhabensbezeichnung:

Untersuchungen zur Effizienzsteigerung der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm Förderkennzeichen 35189/01-23

Berichtszeitraum: 01.04.2020 – 30.09.2023

**Prof. Dr. Martin Oldenburg
Dipl.-Ing. Volker Pick**

**Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe
FB Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik
FG Biologische Abwasserreinigung und -verwertung**

Kooperationspartner:

Lippeverband (LV)
Entwicklung und Management von Förderprojekten
Kronprinzenstrasse 24
45128 Essen

Lippe Wassertechnik GmbH (LW)
Abteilung Kläranlagen
Brunnenstraße 37
45128 Essen

EuPhoRe GmbH (EUP)
Raestrup 7
48291 Telgte
02632 - 9459 - 72

Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung GmbH (TIA)
Bergkoppel 3
23881 Breitenfelde

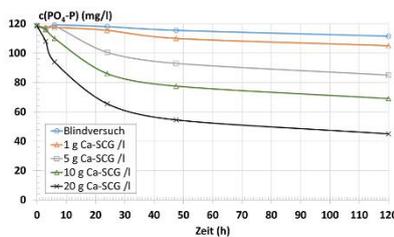
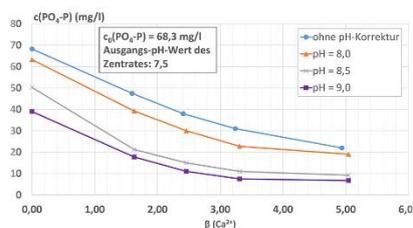
Höxter, 14. November 2024

Danksagung

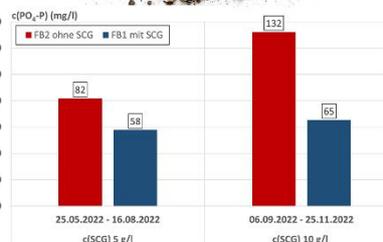
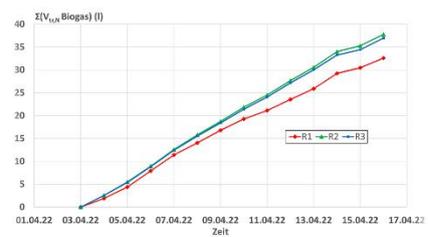
Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert. Dafür möchte sich die Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (TH OWL) ausdrücklich bedanken.

Ein weiterer Dank geht an das Team der Kläranlage Soest und hier insbesondere an Heinz Marschewski und Bernd Greune für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Probenahmen und dem Betrieb der halbtechnischen Versuchsanlage.

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts liegt bei den Autoren.



Spent Coffee Grounds



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Vorwort	1
2 Einleitung, Veranlassung	1
3 Zielsetzungen	2
3.1.1 AP 1: Fällversuche zur Ermittlung des Fällungspotentials	4
3.1.2 AP 2: Faulversuche in einer anaeroben Laborkläranlage	4
3.1.3 AP 3: Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage	4
3.1.4 AP 4: Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell	5
3.1.5 AP 5: Aufbereitung als Düngemittel	5
3.1.6 AP 6 – 8: Übertragbarkeit der Ergebnisse in den großtechnischen Kläranlagenbetrieb mit Kostenbetrachtung	5
4 Stand des Wissens	6
5 SCG – Herkunft, Eigenschaften, Potentiale, Einsatzmöglichkeiten bei der Phosphorrückgewinnung	10
5.1 Allgemeines, Herkunft, Aufkommen	10
5.2 Chemische und physikalische Eigenschaften	12
5.3 Potentiale und Einsatzmöglichkeiten	14
5.3.1 Energetische Nutzung	14
5.3.1.1 Einsatz als Brennstoff	14
5.3.1.2 Produktion von Biogas	15
5.3.2 Stoffliche Nutzung	15
5.3.2.1 Biodiesel, Bioethanol	15
5.3.2.2 Strukturverbesserung von Böden, Einsatz bei der Kompostierung, Substrat für die Pilzzucht	16
5.3.2.3 Einsatz in der Abwasserbehandlung, Schwermetalle, Farbstoffe, Phosphorrückgewinnung	17
6 Phosphorbilanzierung ausgewählter Kläranlagen	19
6.1 Kamen-Körnebach	19
6.2 Kläranlage Soest	20
6.3 Kläranlage Dinslaken	21
6.4 Kläranlage Bönen	22
6.5 Diskussion der Phosphorbilanzen	23
7 Verwendete Analysemethoden und Geräte	24

7.1	Messungen an der TH OWL.....	24
7.2	Externe Analytik	25
8	Versuche zur Ermittlung des Fällungspotentials.....	27
8.1	Allgemeines	27
8.2	Methodik	27
8.2.1	Eingesetzte Fällmittel	27
8.2.2	Untersuchte Abwasserteilströme / Herkunftsbereiche	28
8.2.3	Calciumbeladung von SCG	29
8.2.3.1	Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium	30
8.2.3.1.1	Beschreibung der Versuchsdurchführung	30
8.2.3.1.2	Untersuchungen zum Einsatz technischer Kalkqualitäten.....	31
8.2.3.1.3	Sonderuntersuchungen mit entfettetem SCG.....	31
8.2.3.1.4	Begleitende Analytik zur Ermittlung der erzielten Calciumbeladung des SCG	31
8.2.3.2	Beladung des SCG für einen Einsatz in den Laborreaktoren und im halbtechnischen Maßstab.....	33
8.2.4	Durchführung der Fällungsversuche	34
8.2.4.1	Fällungsversuche mit Fe^{3+} , Ca^{2+} und Mg^{2+}	34
8.2.4.2	Fällungsversuche mit Calciumsilikathydrat (CSH)	38
8.2.4.3	Fällungsversuche mit calciumbeladenem SCG	39
8.3	Ergebnisse	40
8.3.1	Charakterisierung der Abwasserteilströme (Eingangsanalysen)	40
8.3.2	Fällungsversuche mit Fe^{3+} , Ca^{2+} und Mg^{2+}	41
8.3.2.1	Fällung mit Eisen-III-chlorid.....	41
8.3.2.2	Fällung mit Calcium- und Magnesiumchlorid.....	43
8.3.3	Fällungsversuche mit Calciumsilikathydrat (CSH)	47
8.3.4	Calciumbeladung von SCG	58
8.3.4.1	Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium	58
8.3.4.2	Beladung des SCG für einen Einsatz in den Laborreaktoren und im halbtechnischen Maßstab.....	65
8.3.5	Fällungsversuche mit calciumbeladenem SCG	66
8.3.5.1	Fällungsversuch mit einer Modelllösung	66
8.3.5.2	Fällungsversuche mit Zentratproben der Kläranlage Soest	69
8.4	Zwischenfazit, weiteres Vorgehen.....	76
9	Anaerobversuche in einer Laboranlage.....	78
9.1	Allgemeines	78
9.1.1	Beschreibung der Versuchsanlage	78
9.1.2	Datenerfassung und Auswertung.....	80
9.1.3	Vorbehandlung von Überschussschlamm und Primärschlamm KA Soest	82
9.1.4	Calciumbeladung von SCG	83
9.1.5	Calcium-/Phosphorbeladung von SCG	84
9.1.6	Konzept des Anlagenbetriebs (der Versuchsdurchführung)	84
9.1.6.1	Vorgehen bei der Beschickung.....	85
9.1.6.2	Durchführung der versuchsbegleitenden Analytik, Sammelproben	86
9.1.7	Feststellung des synchronen Reaktorbetriebes.....	86

9.2	Ergebnisse	88
9.2.1	Allgemeines	88
9.2.1.1	Betriebszeitraum	88
9.2.1.2	Betriebsstabilität, besondere Vorkommnisse	88
9.2.1.3	Auswertungen, Auswertezeiträume	89
9.2.2	oTR-Raum- und Schlammbelastungen	89
9.2.3	oTR-Konzentrationen und -abbau	93
9.2.4	TR-Konzentrationen	97
9.2.5	pH-Werte	97
9.2.6	Leitfähigkeiten	99
9.2.7	Gasproduktion und –zusammensetzung	100
9.2.7.1	Allgemeines	100
9.2.7.2	Laufende Gasproduktion	101
9.2.7.3	Spezifische Gasproduktionen	103
9.2.7.4	Gaszusammensetzung	106
9.2.7.5	Spezifische Methanproduktion	107
9.2.8	Phosphorkonzentration und –reduktion	108
9.2.9	Externe Analytik – Sonderuntersuchungen	111
9.3	Zwischenfazit	113
10	Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage	115
10.1	Allgemeines	115
10.1.1	Beschreibung der Versuchsanlage	115
10.1.2	Datenerfassung und Auswertung	116
10.1.3	Vorbehandlung von Überschussschlamm und Primärschlamm	116
10.1.4	Calciumbelastung von SCG	116
10.1.5	Konzept des Anlagenbetriebs (der Versuchsdurchführung)	116
10.1.6	Entwässerung des Faulschlammes	117
10.1.6.1	Kammerfilterpresse	117
10.1.6.2	Labordekantierzentrifuge	118
10.2	Ergebnisse	118
10.2.1	Allgemeines	118
10.2.1.1	Auswertungen, Auswertezeiträume	119
10.2.2	oTR-Raum- und Schlammbelastungen	119
10.2.3	oTR-Konzentrationen und –abbau	121
10.2.4	TR-Konzentrationen	124
10.2.5	pH-Werte	124
10.2.6	Leitfähigkeiten	126
10.2.7	Gasproduktion und –zusammensetzung	126
10.2.7.1	Allgemeines	126
10.2.7.2	Laufende Gasproduktion	127
10.2.7.3	Spezifische Gasproduktionen	128
10.2.7.4	Gaszusammensetzung	131
10.2.7.5	Spezifische Methanproduktion	132
10.2.8	Phosphorkonzentration und –reduktion	133

10.2.9	Externe Analytik – Sonderuntersuchungen.....	135
10.2.10	Schlammwässerbarkeit	136
10.2.10.1	Kammerfilterpresse	136
10.2.10.2	Labordekanter.....	137
10.3	Zwischenfazit	138
11	Ergebnisse aus weitergehenden Untersuchungen.....	139
11.1	Ergebnisse aus Untersuchungen zur Spezifikation von SCG	139
11.1.1	Lipidgehalt	139
11.1.2	Heizwert	140
11.2	Biologische Abbaubarkeit des Schlammwassers.....	140
12	Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell.....	142
12.1	Intention des Arbeitspakets	142
12.2	Vorgehen	142
12.3	Aufbau des Simulationsmodells	142
12.3.1	Simulation einer Abwasserbehandlungsanlage	142
12.3.2	Einbindung von SCG in das Simulationsmodell.....	146
12.4	Simulation von Lastfällen	148
12.4.1	Beschreibung der Lastfälle.....	148
12.4.2	Simulation der Varianten.....	149
12.4.3	Ergebnisse	150
12.5	Zusammenfassung und Bewertung.....	151
13	Thermische Klärschlammbehandlung und Aufbereitung als Düngemittel.....	152
13.1	Allgemeines	152
13.1.1	Arbeitspunkt 5: Aufbereitung der erzeugten Klärschlämme als Düngemittel.....	152
13.2	Versuchsdurchführung	153
13.2.1	Beschreibung der Versuchsanlage	153
13.2.2	Beschreibung der thermochemisch zu behandelnde Versuchsglieder	155
13.2.3	Versuchsablauf.....	156
13.2.4	Übersicht über die Versuchspunkte	157
13.3	Analysendaten	160
13.3.1	Analysenauswertung – Interpretation der Ergebnisse	163
13.3.2	Analysenauswertung – XRD-Analyse	164
13.3.3	Auswahl der Proben für die Vegetationsversuche	164
13.4	Vegetationsversuche mit Probe I 01 und Probe II 01.....	164
13.4.1	Vorbemerkungen und Versuchsdurchführung	164
13.4.2	Versuchslog.....	165
13.4.3	Ergebnisse der Vegetationsversuche	166
13.4.3.1	Weidelgras	166

13.4.4	Diskussion der Ergebnisse.....	170
13.5	Ergebnisse	171
13.5.1	Auswertung der Leitfragen dieses Arbeitspunktes.....	171
14	Übertragbarkeit in den großtechnischen Kläranlagenbetrieb und Kostenbetrachtung	173
14.1	Verfahrenstechnische Anlagenauslegung	173
14.2	Investitionskosten Anlagentechnik	173
14.3	Laufende Kosten für den Einsatz von SCG	174
14.3.1	Verfahrenstechnische Kennwerte zur Kostenbildung	174
14.3.2	Kostenstruktur	174
14.3.2.1	Beschaffungskosten für das Roh-SCG	175
14.3.2.2	Betriebskosten	175
14.3.2.3	Entsorgung	175
14.3.2.4	Fällmitteleinsparung	175
14.3.2.5	Verstromung	176
14.3.3	Zusammengefasste Betriebskosten.....	176
14.3.4	Sensitivitätsbetrachtung	177
14.3.5	Zusammenfassende Betrachtung	180
14.3.6	Kostenannahmen und Kennwerte	180
15	Studentische Projekt- und Abschlussarbeiten	181
16	Zusammenfassung und Empfehlungen.....	182
16.1	Projektbeschreibung und Partnerunternehmen	182
16.2	Phosphorbilanzen ausgewählter Kläranlagen.....	183
16.3	Calciumbelastung von SCG (Spent Coffee Grounds).....	183
16.4	Ermittlung des Fällungspotentials.....	184
16.5	Anaerobversuche in einer Laboranlage.....	187
16.6	Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage	189
16.7	Ergebnisse aus weitergehenden Untersuchungen	189
16.7.1	Ergänzende Untersuchungen zur Spezifikation von SCG	189
16.7.2	Biologische Abbaubarkeit des Schlammwassers	190
16.8	Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell	190
16.9	Thermische Klärschlammbehandlung und Aufbereitung als Düngemittel	191
16.10	Übertragbarkeit auf einen großtechnischen Kläranlagenbetrieb	191
16.10.1	Investitionskosten Anlagentechnik	191
16.10.2	Laufende Kosten für den Einsatz von SCG	192
16.11	Offene Fragen – Identifikation weiteren Untersuchungsbedarfes	192
17	Literatur	194

Anhang 1 – Analysenergebnisse – Anaerobversuche Labormaßstab 199

Anhang 2 – Analysenergebnisse – Anaerobversuche halbtechnischer Maßstab .212

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Auswirkungen einer Nassschlammfällung auf die P-Bilanz einer Kläranlage
- Abbildung 2: Projektkonsortium
- Abbildung 3: Kaffeeproduktion und entstehende Nebenprodukte Quelle: Campos de Bomfim, A. S. et al. (2022), S. 3
- Abbildung 4: Biochemische Zusammensetzung und Ergebnisse aus Elementaranalysen von SCG; Angaben in Gew.%, bezogen auf die Trockenmassen; Quelle: Battista (2020)
- Abbildung 5: Unterschiedliche Nutzungswege von SCG mit den daraus resultierenden Produkten; Quelle: Karmee, 2018
- Abbildung 6: Abhängigkeit der erzielten Beladung des SCG mit Phosphat und Nitrat in Abhängigkeit vom pH-Wert; Quelle: Humayro, 2021a; Originalabbildung
- Abbildung 7: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Kamen; Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019
- Abbildung 8: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Soest Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019
- Abbildung 9: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Dinslaken Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019
- Abbildung 10: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Bönen Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019
- Abbildung 11: Korngrößenverteilung der beiden Fraktionen des industriellen SCG im Vergleich zu handelsüblichem SCG aus vorgemahlenem Haushaltskaffe
- Abbildung 12: Vereinfachtes Fließschema zur Herstellung calciumbeladenen SCGs für die Laborversuche zur Ermittlung der Beladungskapazität mit Phosphat-Phosphor
- Abbildung 13: Vereinfachtes Fließschema zur Herstellung calciumbeladenen SCGs für die Anaerobversuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab
- Abbildung 14: Fällprodukte und Löslichkeiten verschiedener Metallphosphate in Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes (ATV, 1985)
- Abbildung 15: Reihenrührbank für die Durchführung der Versuche zur Fällung von Phosphatphosphor
- Abbildung 16: Magnetrührwerk (beheizbar) für die Durchführung von Einzelversuchen zur Fällung von Phosphatphosphor bei erhöhten Temperaturen
- Abbildung 17: Schematische Darstellung der Bildung von Calcium-Phosphat an CSH-Substrat Quelle: Schuhmann (2010), S. 15 (modifiziert)
- Abbildung 18: Gerührter (Durchfluss-)Reaktor mit Belüftung im Reaktorboden; links: Überblick über den gesamten Versuchsaufbau rechts: Detailansicht des Reaktors mit Belüftung
- Abbildung 19: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm und Filtrat der Kläranlage Kamen in Abhängigkeit des β -Wertes bei dem Einsatz von Eisen-III-salz

- Abbildung 20: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Primärschlamm, Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken in Abhängigkeit des β -Wertes bei dem Einsatz von Eisen-III-salz
- Abbildung 21: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Dinslaken in Abhängigkeit des β -Wertes für unterschiedliche Start-pH-Werte bei dem Einsatz von Calcium-II-salz
- Abbildung 22: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Dinslaken für unterschiedliche β -Werte bei der Fällung mit Magnesium und Calcium in Abhängigkeit des Start-pH-Wertes
- Abbildung 23: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Magnesium und Calcium bei $T = 35\text{ °C}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes
- Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und der Leitfähigkeit bei einer CSH-Konzentration von 5.000 mg/l in VE-Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktzeit
- Abbildung 25: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Calciumsilikyhydrat (CSH) bei $T = 35\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der Dosierkonzentration an CSH
- Abbildung 26: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Calciumsilikyhydrat (CSH) bei $T = 35\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der Dosierkonzentration an CSH
- Abbildung 27: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei $T = 35\text{ °C}$
- Abbildung 28: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei $T = 35\text{ °C}$
- Abbildung 29: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikathydrat (CSH) bei Raumtemperatur für eine CSH-Konzentration von $c(\text{CSH}) = 2.000\text{ mg/l}$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 30: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH im Faulschlamm der Kläranlage Soest für eine CSH-Konzentration von $c(\text{CSH}) = 2.000\text{ mg/l}$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 31: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikyhydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 32: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei $T = 35\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration und der Reaktionsdauer
- Abbildung 33: pH-Werte im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikyhydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen und der pH-Werte bei Lufteintrag (CO_2 -Strippung) für zwei unterschiedliche Zentratqualitäten aus der Schlammmentwässerung der Kläranlage Soest

- Abbildung 35: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilythydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen unter Lufteintrag in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 36: Calciumkonzentrationen in der freien Lösung während der Beladung von SCG in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; zwei Doppelansätze mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$
- Abbildung 37: Calciumbeladungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; zwei Doppelansätze mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$
- Abbildung 38: pH-Werte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Doppelansatz mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$
- Abbildung 39: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Doppelansatz mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$
- Abbildung 40: Calciumkonzentrationen in den Lösungen während der Beladung von SCG in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Stickstoffeintrag und normalen Atmosphärenbedingungen für eine SCG-Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$, feinere Körnung
- Abbildung 41: Calciumbeladungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Stickstoffeintrag und normalen Atmosphärenbedingungen für eine SCG-Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$, feinere Körnung
- Abbildung 42: Glührückstände des industriellen SCG im Anlieferungszustand (links) und nach der Beladung mit Calcium (rechts) bei annähernd gleicher Einwaage nach dem Glühen bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$
- Abbildung 43: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Modelllösung in Abhängigkeit von der Konzentration an calciumbeladenem SCG
- Abbildung 44: Erzielte $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des SCG in Abhängigkeit von der SCG-Konzentration
- Abbildung 45: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladung des SCG in Abhängigkeit von der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Restkonzentration in der Modelllösung
- Abbildung 46: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 47: pH-Werte im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 48: Leitfähigkeiten im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 49: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

- Abbildung 50: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 51: pH-Werte im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 52: Leitfähigkeiten im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 53: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
- Abbildung 54: Mögliche Stellen für eine Phosphorrückgewinnung aus dem Wasser-/Schlammfad oder aus der Asche; Quelle: Pinnekamp et al., 2005, modifiziert
- Abbildung 55: Schematische Darstellung eines anaeroben Laborreaktors für die Durchführung der Anaerobversuche
- Abbildung 56: Photo der Versuchsanlagen mit Messeinrichtungen für die Anaerobversuche
- Abbildung 57: Übersichtphoto der Versuchsanlagen, der Temperierung und der Messdatenerfassung für die Anaerobversuche
- Abbildung 58: Mazerieren des Gemisches aus Überschussschlamm und Primärschlamm
- Abbildung 59: Abtrennung grober Faserstoffe nach dem Mazerieren über ein Sieb mit einer Maschenweite von $d = 4 \text{ mm}$
- Abbildung 60: Abtrennung des calciumbeladenen SCG aus einem Beladungsansatz über ein Sieb (Maschenweite $d = 63 \text{ }\mu\text{m}$) aus einem kleinen Beladungsansatz
- Abbildung 61: Laufende Gassummen in den Reaktoren 1 – 3 während des Testbetriebs zur Feststellung der Synchronität
- Abbildung 62: Übersicht über den gesamten Untersuchungszeitraum der Anaerobversuche mit Darstellung der einzelnen Betriebsphasen
- Abbildung 63: TR- und oTR-Konzentrationen der eingesetzten Gemische aus Überschussschlamm und Primärschlamm über die gesamte Versuchsdauer für die Reaktoren R1 – R3
- Abbildung 64: oTR-Raubelastungen der Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 65: oTR-Schlammelastungen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 66: oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 67: oTR-Konzentrationen in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 68: Wirkungsgrade für den oTR-Abbau in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume

- Abbildung 69: oTR-Abbau für das SCG in den Reaktoren R2 und R3 während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte); der Abbau in Reaktor R1 dient dem Vergleich des SCG-Abbaus mit dem eingesetzten Substrat, bestehend aus Überschussschlamm und Primärschlamm
- Abbildung 70: Konzentrationen der Trockenrückstände innerhalb ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 71: Verlauf der pH-Werte in den drei Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 72: pH-Werte in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte)
- Abbildung 73: Verlauf der Leitfähigkeiten in den drei Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 74: Leitfähigkeiten in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte)
- Abbildung 75: Gassummenlinien bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ in R2 und R3
- Abbildung 76: Gassummenlinien bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ in R2 und R3
- Abbildung 77: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu})
- Abbildung 78: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$)
- Abbildung 79: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 80: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$) während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 81: Zusammensetzung des Faulgases zu ausgewählten Zeitpunkten
- Abbildung 82: Spezifische Methanproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$) während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 83: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen in den drei Reaktoren während des gesamten Versuchszeitraumes
- Abbildung 84: Mittlere $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen während ausgewählter Betriebszeiträume
- Abbildung 85: Konzentration an $\text{P}_{\text{ges.}}$ während des gesamten Versuchszeitraumes
- Abbildung 86: Aschegehalte in ausgewählten Sammelproben
- Abbildung 87: Brennwerte in ausgewählten Sammelproben
- Abbildung 88: Phosphorgehalte in der Originalsubstanz für ausgewählte Sammelproben
- Abbildung 89: Anaerobreaktoren für die Durchführung der halbtechnischen Versuche mit Vorlage- und Auffangbehältern sowie Dosierpumpen und Gasuhren
- Abbildung 90: Versuchsanlage, aufgebaut im Zentrifugegebäude der Kläranlage Soest
- Abbildung 91: Kammerfilterpresse für die Entwässerungsversuche vor Ort
- Abbildung 92: Labordekantierzentrifuge MD 60 der Firma Lemitec

- Abbildung 93: Übersicht über den gesamten Untersuchungszeitraum des Anaerobversuches im halbtechnischen Maßstab mit Darstellung der einzelnen Betriebsphasen
- Abbildung 94: oTR-Raumbelastungen der Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 95: Mittlere oTR-Raumbelastungen für den gesamten Versuchszeitraum und innerhalb ausgewählter Zeiträume
- Abbildung 96: oTR-Schlammbelastungen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 97: oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes
- Abbildung 98: mittlere oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 99: Wirkungsgrade für den oTR-Abbau in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 100: Konzentrationen der Trockenrückstände innerhalb ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes über den gesamten Versuchszeitraum
- Abbildung 102: pH-Werte in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte)
- Abbildung 103: Leitfähigkeiten in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte)
- Abbildung 104: Gassummenkurven über den gesamten Betriebszeitraum mit Darstellung der SCG-Dosierung
- Abbildung 105: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu})
- Abbildung 106: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$)
- Abbildung 107: Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 108: Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 109: Zusammensetzung des Faulgases zu ausgewählten Zeitpunkten
- Abbildung 110: Spezifische Methanproduktion in den Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$) während des Gesamtzeitraumes und ausgewählter Auswerteziträume
- Abbildung 111: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen in den Reaktoren während des gesamten Versuchszeitraumes
- Abbildung 112: Mittlere $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen während ausgewählter Betriebszeiträume
- Abbildung 113: Konzentration an $\text{P}_{\text{ges.}}$ während des gesamten Versuchszeitraumes
- Abbildung 114: Filtratflüsse in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei der Entwässerung mittels Kammerfilterpresse für die Faulschlämme aus dem Referenzreaktor und dem Reaktor unter SCG-Zugabe bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

- Abbildung 115: Lipide aus der Extraktion mit n-Hexan aus industriellem SCG (links) und SCG aus Haushaltskaffee (rechts) bei nahezu gleicher Trockensubstanzeinwaage
- Abbildung 116: Biologischer Abbau der Filtrate aus der Schlammentwässerung ohne und mit SCG-Einsatz
- Abbildung 117: Fließschema der Kläranlage Soest
- Abbildung 118: Simulationsmodell
- Abbildung 119: Konzentrationsganglinien $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in den Belebungsstufen als Ergebnis des Angleichungsprozesses
- Abbildung 120: Konzentrationsganglinien P_{ges} im Abfluss der Kläranlage
- Abbildung 121: Aufbau des modifizierten simpdig3ph-Konverter
- Abbildung 122: Subsystem des modifizierten Faulbehälters
- Abbildung 123: Darstellung der Schlammbehandlung im Modell unter Einbindung des modifizierten Konverters
- Abbildung 124: Zuflussganglinie für die Simulation der Lastfälle
- Abbildung 125: Zuflussganglinie für den Parameter P_{ges} für die Simulation der Lastfälle
- Abbildung 126: Fließschema des BDO
- Abbildung 127: BDO während des Projekts. Links: Ofenkopf mit Temperatur- und Gasmessung, Mitte: Batchtrommel (hinter dem Sicherheitsgitter), Rechts: Brennkammer
- Abbildung 128: eFS mit Additive
- Abbildung 129: eFS in der Schaufel zur Befüllung
- Abbildung 130: Schaufel zur Entleerung (links) sowie zur Befüllung (rechts) des Reaktionsraums
- Abbildung 131: Temperatur und Gaszusammensetzung eines typischen Versuchs.
- Abbildung 132: Produkt VP1
- Abbildung 133: Produkt VP2
- Abbildung 134: Produkt VP3
- Abbildung 135: Produkt VP4
- Abbildung 136: Produkt VP5
- Abbildung 137: Produkt VP6
- Abbildung 138: Ergebnis der XRD-Analyse
- Abbildung 139: Verlauf von Temperatur und relativer Feuchte während des Versuchszeitraums und die zeitliche Abfolge von Aussaat und Ernten
- Abbildung 140: Frischmassen des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP und den beiden Rezyklaten PEEV I Und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen ($n=4$). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben oder Gesamtmassen mit dem gleichen Großbuchstaben sind nicht signifikant voneinander verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).

- Abbildung 141: Trockenmassen des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP und den beiden Rezyklaten PEEV I Und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben oder Gesamtmassen mit dem gleichen Großbuchstaben sind nicht signifikant voneinander verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).
- Abbildung 142: P-Gehalte des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP als Goldstandard und den Rezyklaten PEEV I und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die dargestellten Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).
- Abbildung 143: P-Entzüge des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und dem Goldstandard TSP. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die dargestellten Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).
- Abbildung 144: CAL-P Gehalte in den Substraten PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und TSP. Die senkrechten Linien geben die Standardabweichungen an.
- Abbildung 145: Summe aus initialen CAL-P Gehalten im Substrat und die von Weidelgras aufgenommene P-Menge nach Düngung mit verschiedenen PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und TSP. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die senkrechten Linien geben die Standardabweichung an.
- Abbildung 146: Aufwuchs von Weidelgras in den verschiedenen Versuchsvarianten; die Aufnahmen erfolgten unmittelbar vor dem Abschneiden der aufgewachsenen Biomasse zu den jeweiligen Ernteterminen. Die Abbildungen sind nicht maßstabsgerecht.
- Abbildung 147: Die herkömmliche Darstellung der Beziehungen zwischen Ertrag und Nährstoffgehalten im Pflanzenmaterial bei zunehmender Zufuhr des Mangellements (a-e). Man beachte die "Unstetigkeit" zwischen Bereich a (extremer Mangel) und c (mäßiger Mangel) (nach Smith 1962
- Abbildung 148: Verfahrensschema der Dosieranlage
- Abbildung 149: Darstellung der Kostengruppen
- Abbildung 150: Sensitivitätsanalyse der Entsorgungskosten
- Abbildung 151: Sensitivitätsanalyse des Strompreises

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemische Zusammensetzung ausgewählter SCG-Proben
Tabelle 2:	Elementaranalysen von SCG, Zusammenfassung aus unterschiedlichen Studien
Tabelle 3:	Chemische Zusammensetzung von Kaffee; Angaben in Massen-%, bezogen auf die Trockensubstanz
Tabelle 4:	Untersuchungsparameter und Analysenmethoden
Tabelle 5:	Untersuchungsparameter und Analysenmethoden der extern durchgeführten Bestimmungen
Tabelle 6:	Übersicht der untersuchten Kläranlagen
Tabelle 7:	Ergebnisse der Eingangsanalysen von Teilströmen der Schlammbehandlung der vier untersuchten Kläranlagen
Tabelle 8:	Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Calciumbeladung von SCG
Tabelle 9:	Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Calciumbeladung von SCG in gesättigter und übersättigter Kalklösung bzw. –suspension für unterschiedliche SCG-Konzentrationen
Tabelle 10:	Ausgangsdaten und Ergebnisse des Versuches zur Bestimmung der spezifischen Beladungskapazitäten des SCG mit $\text{PO}_4\text{-P}$ unter Einsatz einer Modelllösung aus Di-Kaliumhydrogenphosphat; Kontaktzeit: 3 d auf dem Laborschüttler
Tabelle 11:	Datenbanktabellen mit den enthaltenen Datenfeldern für die Aufzeichnung der Betriebsdaten und Analysen
Tabelle 12:	Betriebsweisen der einzelnen Reaktoren bei der Durchführung der Anaerobversuche im Labormaßstab
Tabelle 13:	Zeiträume der einzelnen Betriebsphasen mit Angabe der Anzahl der Behälter austauschvolumina Θ
Tabelle 14:	Festgelegte Auswerteziträume der Anaerobversuche im Labormaßstab
Tabelle 15:	Übersicht über die bei den Anaerobversuchen eingesetzten Gemische aus Überschussschlamm und Primärschlamm mit den jeweiligen TR- und oTR-Konzentrationen
Tabelle 16:	Trockensubstanzgehalte, Glühverluste, organischer Trockensubstanzgehalt und Calciumbeladung des im Reaktor R2 eingesetzten SCG; Beladung mit Calcium, berechnet aus dem Glühverlust
Tabelle 17:	Trockensubstanzgehalte, Glühverluste und organischer Trockensubstanzgehalt des im Reaktor R3 eingesetzten calcium- und phosphorbeladenen SCG
Tabelle 18:	Betriebsweisen der Reaktoren bei der Durchführung der Anaerobversuche im halbtechnischen Maßstab
Tabelle 19:	Zeiträume der einzelnen Betriebsphasen des halbtechnischen Betriebsversuches mit Angabe der Anzahl der Behälter austauschvolumina Θ

Tabelle 20:	Festgelegte Auswerteziträume der Anaerobversuche im halbtechnischen Maßstab
Tabelle 21:	Vergleich der Gasproduktionen in den Reaktoren ohne und mit SCG-Dosierung innerhalb festgelegter Zeiträume
Tabelle 22:	Ergebnisse der Schlammanalysen aus den Versuchen im halbtechnischen Maßstab
Tabelle 23:	Daten zu den Schlammentwässerungen mittels Kammerfilterpresse
Tabelle 24:	Daten zu den Schlammentwässerungen mittels Dekantierzentrifuge
Tabelle 25:	CSB-Konzentrationen in der filtrierten Probe für Schlammwasser aus der Entwässerung von Faulschlamm ohne und mit SCG-Einsatz
Tabelle 26:	Parameter der simulierten Kläranlage
Tabelle 27:	Ergebnis der Simulationen als Mittelwert
Tabelle 28:	Technische Parameter BDO
Tabelle 29:	Übersicht über die Bedingungen während der Pyrolyse
Tabelle 30:	Übersicht über die Bedingungen während der Verbrennung des Restkohlenstoffs (Oxidation)
Tabelle 31:	Analysendaten eFS – Probe I ohne SCG
Tabelle 32:	Analysendaten eFS – Probe II mit SCG
Tabelle 33:	Versuchsvariantenauflistung
Tabelle 34:	Versuchsvariantenauflistung
Tabelle 35:	verfahrenstechnische Kennwerte
Tabelle 36:	Kostenmatrix
Tabelle 37:	Kostenannahmen und Kennwerte
Tabelle 38:	Projekt- und Abschlussarbeiten

Abkürzungsverzeichnis

abb	abbaubare
abgeb	abgebaute
AbwV	Abwasserverordnung
AbfKlärV	Klärschlammverordnung
ACP	Amorphes Calciumphosphat
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e.V.
DepV	Deponieverordnung
EW	Einwohnerwert
FS	Faulschlamm
GR	Glührückstand
GV	Glühverlust
HAP	Hydroxylapatit
i. N.	im Normzustand
Lsg.	Lösung
MÜSE	mechanisch entwässerter Überschussschlamm
OS	Originalsubstanz
oTM	organische Trockenmasse
oTR	organischer Trockenrückstand
oTS	organische Trockensubstanz (entspricht oTM)
P	Phosphor
PO ₄ -P	Phosphat-Phosphor
PS	Primärschlamm
RS	Rohschlamm
RT	Raumtemperatur
SCG	Spent Coffee Grounds („Kaffeersatz“)
TM	Trockenmasse
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
ÜSS	Überschussschlamm
CSH	Calciumsilikathydrat
MAP	Magnesiumammoniumphosphat
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser

1 Vorwort

Zum Zeitpunkt der Antragstellung für das im vorliegenden Bericht beschriebene F+E-Vorhaben wurde davon ausgegangen, durch den Einsatz (bereits untersuchter) konventioneller Fällmittel, wie z.B. Calcium- oder Magnesiumsalzen bzw. Calciumsilikathydrat, im Bereich der Klärschlammbehandlung eine Effizienzsteigerung bei der Fixierung von Phosphor zu erzielen und somit den Phosphorgehalt in der Asche nach einer thermochemischen Behandlung zu steigern.

Während der Bearbeitung des ersten Arbeitspaketes sind Ergebnisse einer japanischen Untersuchung zum Einsatz von modifizierten Spent Coffee Grounds (Kaffeersatz, SCG) zur Bindung von Phosphat und Nitrat publiziert worden, die eine vielversprechende Alternative zu den herkömmlichen Fällmitteln darstellen (Humayro, 2021a). In größerer Menge fällt dieser Reststoff in der Lebensmittelbranche bei der Herstellung von Instantkaffe auch in Deutschland an. Eine Verwertung findet derzeit bestenfalls thermisch als Zusatzstoff in betrieblichen Feuerungsanlagen statt. Das Projektkonsortium ist nach ersten orientierenden Laborversuchen zur Phosphorbindung, die erfolgversprechend verlaufen sind, übereingekommen, die ursprünglichen Arbeitspakete entsprechend flexibel anzupassen und den Einsatz dieser interessanten Ressource im Kontext des beantragten Vorhabens weitergehend zu untersuchen. Für diese Möglichkeit wird dem Projektträger und den Partnern ausdrücklich gedankt.

2 Einleitung, Veranlassung

Die Europäischen Kommission hat 2014 Phosphor als kritischen Rohstoff eingestuft und die vollständige Importabhängigkeit von dieser begrenzt vorhandenen Ressource (EU, 2017) resultierte auch in Deutschland zu einer gesetzlich verankerten Wiederverwendungsabsicht. Mit der „Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung vom 27. September 2017“ werden hierzu die konkreten Anforderungen an die Rückgewinnung von Phosphor aus u.a. Klärschlamm formuliert. Diese werden nach mehrjährigen Übergangsfristen zur Pflicht für Betreiber.

Derzeit wird eine Vielzahl technischer Maßnahmen erprobt und weiterentwickelt. Grundsätzlich gibt es zwei Ansätze Phosphor aus Klärschlamm zurück zu gewinnen:

- 1) Phosphor wird aus Klärschlamm herausgelöst und aus der flüssigen Phase abgetrennt (z.B. als Struvit).
- 2) Klärschlamm wird thermisch behandelt und der Phosphor über die Verbrennungsaschen zurückgewonnen.

Hierbei gibt es einen Mindestgehalt an Phosphor im Schlamm (20 g P/kg TR), ab dem eine gezielte P-Rückgewinnung verpflichtend wird. Insbesondere bei Kläranlage mit erhöhter biologischer Phosphorelimination kann aufgrund der Rücklösung in der Schlammbehandlung dieser Wert temporär unter- bzw. überschritten werden. Hier würde eine Stabilisierung zu einer sicheren Einordnung bzgl. der Rückgewinnungspflicht führen.

3 Zielsetzungen

Im Rahmen der Untersuchungen sollen die Möglichkeiten der Steigerung des P-Gehalts in der Klärschlammasche nach einer thermo-chemischen Behandlung untersucht werden. Beabsichtigt ist dies durch eine höhere Einbindung (Fixierung) von P im Klärschlamm durch den Zusatz von Konditionierungsmittel in der Schlammbehandlung.

Alle Verfahren weisen naturgemäß Vor- und Nachteile auf. Insbesondere die Art der Phosphorelimination auf der Kläranlage bestimmt den damit verbundenen Aufwand der Rückgewinnung. Dabei ist besonders eine Fällung mit Eisensalzen als nachteilig zu sehen, da entstehende Eisenphosphate sehr stabil sind. Diese müssen mit hohem Aufwand (Energie/Chemikalien) gelöst, umgewandelt und Eisen abgetrennt werden. Aufgrund der zukünftig zu erwartenden, höheren Anforderungen (geplante Novellierung der Abwasserverordnung) an die Phosphorelimination auf Kläranlagen, ist ein Anstieg der Verwendung von Eisensalzen (Stand der Technik) absehbar. Was die negative Folge hätte, dass der Phosphor vermehrt im Klärschlamm als Eisenphosphat vorliegt und zudem mit zunehmender Aufsalzung der Gewässer mit dem Anion der Eisensalze zu rechnen ist.

Mit der Bearbeitung des vorliegenden Projekts werden somit mehrere umweltrelevante Ziele adressiert. Die Schonung der Ressource Phosphor durch Rückgewinnung sowie der Böden durch die Substitution von geogenem Phosphor, der steigende Cadmium- und Uranbelastungen aufweist. Darüber hinaus Schonung der Gewässer infolge eines geringeren P-Eintrags durch niedrigere Ablaufwerte mit gleichzeitiger geringe Aufsalzung der Gewässer aufgrund verringerter bzw. geänderter Fällmitteleinsatzmengen (Anionen der Fällmittel).

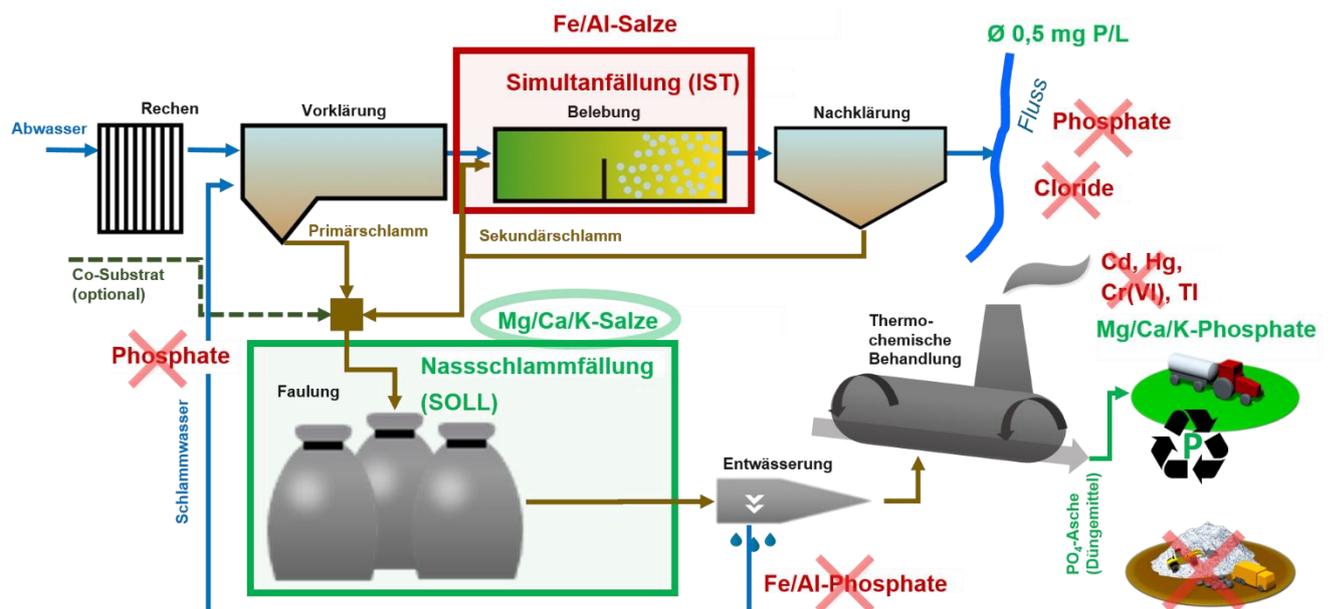


Abbildung 1: Auswirkungen einer Nassschlammfällung auf die P-Bilanz einer Kläranlage

Das Projekt soll einen Beitrag dazu leisten, die Effizienz und damit die Wirtschaftlichkeit der P-Rückgewinnungsverfahren zu erhöhen. Zur Optimierung der Phosphorelimination auf der Kläranlage wird insbesondere die P-Fixierung im Nassschlamm als Lösungsansatz gesehen.

Aufbauend auf Grundlagenermittlungen und gestützt durch Simulationswerkzeuge soll das grundsätzliche Verständnis der Prozesse bei der Fällung in bzw. nach der anaeroben Schlammbehandlung erweitert und entsprechend vorhandene Wissenslücken geschlossen werden. Mit technischen Untersuchungen sollen die Ergebnisse validiert werden. Es werden alle Bereiche der gesamten Prozesskette einbezogen, sodass nicht nur Wechselwirkungen zwischen P-Fixierung und Kläranlage, sondern auch P-Rückgewinnung und landwirtschaftlicher Verwendung des Rezyklates einbezogen werden.

Zur Bearbeitung des Projekts wurde ein Konsortium aus den folgenden Partnern gebildet:

- Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (TH OWL)
- Lippeverband (LV)
- Lippe Wassertechnik GmbH (LW)
- EuPhoRe (EUP)
- Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung GmbH (TIA)

Die Aufgaben der Partner innerhalb des Konsortiums sind aus der nachfolgenden Abbildung 2 ersichtlich.

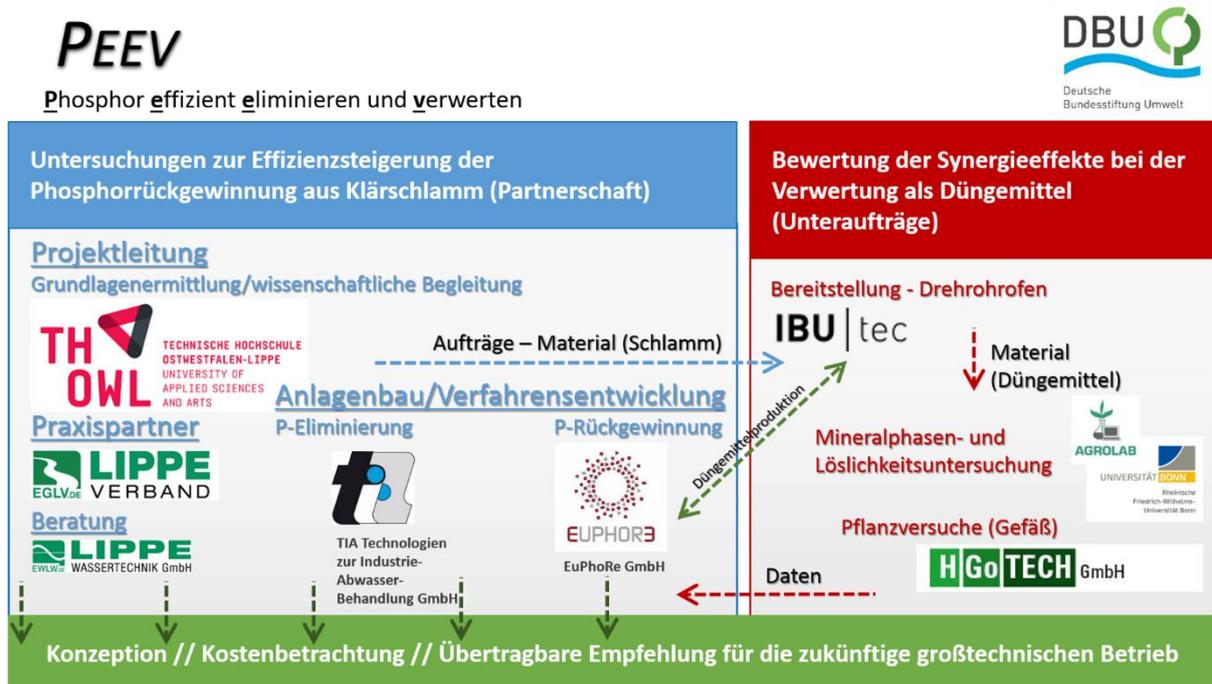


Abbildung 2: Projektkonsortium

Für die Bearbeitung des Projekts wurden Arbeitspakete definiert, die sich in der Gliederung dieses Abschlussberichts auch wiederfinden. Anstelle einer Vorabbeschreibung der Arbeitspakete werden hier die leitgebenden Forschungsfragen aufgeführt, an denen sich die Bearbeitung innerhalb der Pakete orientierte.

3.1.1 AP 1: Fällversuche zur Ermittlung des Fällungspotentials

Maßgebend sind für dieses Arbeitspaket die Forschungsfragen:

1. Welches sind die Ursachen für die Bilanzfehler in den P-Bilanzen der Kläranlagen?
2. Mit welchem Fällmittel und in welchen Dosierungen lässt sich die P-Fixierung im Faulschlamm steigern?
3. Welche Randbedingungen sind hierfür erforderlich?

Die Untersuchungen zur Beantwortung der Forschungsfragen sollen dabei im Labormaßstab als Becherglasversuche stattfinden.

3.1.2 AP 2: Faulversuche in einer anaeroben Laborkläranlage

Das AP 2 dient dem Vergleich von Faulschlämmen im Faulprozess bei Zugabe des in AP 1 identifizierten Fällungsmittels. Es sollen die P-Fixierung im Faulbehälter und die Auswirkungen der Zugabe auf den Faulprozess untersucht werden.

Geleitet wird das Arbeitspaket durch die folgenden Forschungsfragen:

1. Welchem Einfluss ist die P-Fixierung im Faulbehälter unterworfen und welche Mechanismen können identifiziert werden?
2. Welche Randbedingungen (pH, Dosiermenge etc.) müssen eingestellt werden?
3. Bleiben die Verbindungen stabil oder gibt es zeitliche Änderungen?
4. Verändert sich die Schlammfäulung (oTR-Gehalt, Gasmenge und -zusammensetzung etc.)?
5. Lassen sich die P-Konzentrationen im Schlammwasser dauerhaft signifikant reduzieren?
6. Verändert sich die Entwässerbarkeit des Schlamms?

3.1.3 AP 3: Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage

In diesem Arbeitspaket soll eine halbtechnische Versuchsanlage auf einer Kläranlage errichtet und mit dem dort anfallenden Rohschlamm betrieben werden.

Die Forschungsfragen sind ähnlich denen aus dem AP 2, fokussieren aber auf die großtechnischen Bedingungen auf einer Kläranlage.

1. Wie ist ein stabiler Betrieb dauerhaft zu sichern?
2. Welcher Einfluss ist über einen längeren Betriebszeitraum festzustellen?
3. Sind betriebsbedingte Schwankungen zu erwarten?

3.1.4 AP 4: Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell

Basierend auf P-Bilanzen für die ausgewählten Kläranlagen sollen durch den Einsatz der dynamischen Simulation des Kläranlagenbetriebs folgende Leitfragen untersucht werden:

1. Welche Auswirkungen auf den Kläranlagenbetrieb lassen sich mittels der Bilanzierung prognostizieren?
2. Lässt sie durch die Nassschlammfällung die P-Fracht im Kläranlagenauslauf reduzieren?
3. Erhöht sich der P-Gehalt im Klärschlamm nach der Faulung und welche Auswirkungen hat das auf die thermo-chemische Behandlung?
4. Lassen sich die Prozesse in ein Kläranlagensimulationsmodell einbinden und welche Effekte können abgebildet werden?

3.1.5 AP 5: Aufbereitung als Düngemittel

Nach einer Aufbereitung der in den halbtechnischen Versuchen erzeugten Faulschlämme werden diese nach der Zugabe von Additiven thermo-chemisch behandelt. Die erzeugten P-Aschen werden dann pflanzenbaulichen Eignungstest unterzogen.

Leitfragen in diesem AP sind:

1. Sind Interaktionen zwischen dem gewählten Fällmittel, den Additiven bei der thermo-chemischen Behandlung, dem Schadstoffgehalt und der Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate zu erwarten?
2. Beeinflusst insbesondere das verwendete Fällmittel den verfahrensbedingten Schwermetallaustrag?
3. Welchen Einfluss hat insbesondere das verwendete Fällmittel auf die Düngewirkung?
4. Lässt sich eine Beziehung zwischen der P-Löslichkeit und der P-Nutzungseffizienz ableiten?

3.1.6 AP 6 – 8: Übertragbarkeit der Ergebnisse in den großtechnischen Kläranlagenbetrieb mit Kostenbetrachtung

Unter diesem Punkt werden die im Projektantrag festgelegten Arbeitspakete AP 6 – AP 8 zusammenfassend bearbeitet.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie soll die Umsetzung in den großtechnischen Kläranlagenbetrieb sowohl aus technischer Sicht (Einbindung in die bisherige Verfahrenskette, Auswirkungen auf die anderen Behandlungsprozesse) als auch aus ökonomischer Sicht (Investitionskosten, Betriebskosten) untersucht werden. Hierbei sind auch mögliche Einsparpotentiale bzw. Erlöse aufzuzeigen, die in Folge von reduziertem Fällmittelbedarf oder erhöhten Gasausbeuten im Bereich der Schlammfaulung zu erwarten sind.

4 Stand des Wissens

Mit der Novellierung der Klärschlammverordnung wird für Kläranlagen der GK 5 (> 100.000 EW ab 2029) bzw. 4b (> 50.000 EW ab 2032) die Rückgewinnung von Phosphor Klärschlamm mit einem P-Gehalt > 20 g/kg TR vorgeschrieben. Im Klärprozess bzw. der Schlammbehandlung ist die P-Rückgewinnung demnach erreicht, wenn der Klärschlamm sicher die 20 g P/kg TR unterschreitet. Bei einer nachgeschalteten P-Rückgewinnung aus der Asche sind Rückgewinnungsrate von > 80 % notwendig. Bereits bis Ende 2023 haben die Klärschlammherzeuger den zuständigen Behörden einen Bericht über geplante und eingeleitete Maßnahmen hierfür vorzulegen.

Als technisch sinnvolle und wirtschaftliche Möglichkeiten der P-Rückgewinnung bieten sich die verschiedenen Ansatzpunkte in der Abwasser- und Schlammbehandlung an (Montag, 2017):

- Im Faulschlamm im Abfluss des Faulbehälters
- Im Trübwasser der Schlammwässerung (Schlammwasser)
- Aus Klärschlamm
- Aus der Klärschlammasche

Das BMBF und das BMU haben eine Vielzahl von Projekten zum Thema Phosphorrückgewinnung gefördert. In der BMBF/BMU-Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor“ wurden sieben Verbundprojekte gefördert, in denen verschiedene Aspekte und Auswirkungen des Phosphorrecyclings untersucht wurden.

Ergänzend hierzu sind die Ergebnisse des im EU-FP7 geförderten Programms P-Rex „Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency“ zu verstehen. In diesem Projekt wurde eine Übersicht der technischen Möglichkeiten und die in der Anwendung befindlichen Verfahren erstellt (Kabbe, 2017)

Bei den meisten der Verfahren wird eine Rückgewinnung des Phosphors aus der flüssigen Phase, i.d.R. nach Entwässerung des Klärschlammes, angestrebt. Dies kann durch Fällung, z.B. als Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP) (Verfahren: z.B. AirPrex, Pearl-Ostara, NuReSys), als Kalium-Ammonium-Phosphat (PhosKa-Projekt (Fällung aus Gülle)) oder als Calcium-Phosphat-Verbindung als Hydroxyl-Apatit (Verfahren: P-RoC, FIX-Phos) erfolgen.

Bei all den Verfahren steht dabei die Überführung der gelösten P-Verbindungen in einen verwertbaren Feststoff im Vordergrund, Voraussetzung hierfür ist eine möglichst hohe Freisetzung von P-Verbindungen aus der Festphase (Faulschlamm) in die flüssige Phase.

Systematisch wurden daher die Mechanismen und Randbedingungen für die P-Freisetzung und Rücklösung in verschiedenen Untersuchungen analysiert (ISAH, 2010; IWAR, 2010). So wird ca. 90 % des der Kläranlage zugeführten Phosphors im Klärschlamm eingelagert; dies kann im Primärschlamm (ca. 15 %), physiologisch gebunden,

im Überschussschlamm (ca. 40 % infolge Inkorporation während des Schlammwachstums), als zusätzlich im Rahmen der erhöhten biologischen P-Einbindung (luxury uptake) oder als mineralischer Anteil infolge von Fällungsprozessen (ca. 35 %, z.B. als Fe- oder Al-Phosphat) erfolgen. Am Beispiel der Kläranlage Hildesheim, die ausschließlich mit erhöhter biologischer P-Elimination ohne zusätzliche Fällung arbeitet, wurde ein Fällungspotenzial in der Schlammbehandlung von ca. 350 g PO₄-P/m³ identifiziert, das entspricht ca. 62 % der P-Zuflussfracht (ISAH, 2010).

Der Anteil des rückgelösten und im Schlammwasser gelöst vorliegenden P liegt bei Kläranlagen mit erhöhter biologischer P-Elimination (Bio-P) bei bis zu 30 % und bei Kläranlagen, die mit chemischer P-Fällung arbeiten bei ca. 10 %; hierbei beziehen sich die Prozentangaben auf den P-Gehalt im Klärschlamm (Jardin, 1995).

Das Fällungspotenzial an Phosphor in der Schlammbehandlung resultiert hierbei aus dem gelöst vorliegenden Phosphor (ortho-Phosphat PO₄-P), der Freisetzung des im Rahmen der erhöhten biologischen P-Aufnahme (luxury uptake) eingebundenen Phosphors und der Rücklösung aus mineralisch gebundenem Phosphor. Parallel finden wiederum Bindungsvorgänge des freigesetzten Phosphors durch verschiedene andere chemische Prozesse statt, deren Mechanismus und Umfang ist sehr komplex und von der Matrix der gelösten An- und Kationen abhängig:

- Fixierung mit Mg und NH₄-N als Struvit (MAP, (NH₄)Mg[PO₄]-6H₂O)
- Fixierung durch Calcium und Magnesium aus menschlichen Ausscheidungen und der Wasserhärte des Trinkwassers als amorphes Ca-P (ACP) und zeitlich später als das thermodynamisch stabilere Hydroxylapatit (HAP) durch kristalline Umlagerungsprozesse (IWAR, 2010; Rohde, 2016)
- Fixierung durch Aluminium
- Fixierung durch Adsorption an den Klärschlamm
- Fixierung mit Calcium, das in Zeolith A gebunden wird, und im Faulbehälter freigesetzt wird.

Eine Fixierung des rückgelösten Phosphats als Kaliummagnesiumphosphat (KMP) als Konkurrenzreaktion findet nur in geringem Umfang statt, da das KMP eine höhere Löslichkeit aufweist und somit kinetisch bedingt vorzugsweise MAP gebildet wird (Geltz, 2014).

Das Potential der P-Bindung mit Eisen wird im Faulbehälter als gering angesehen, da hier aufgrund des reduktiven Milieus vorwiegend Eisensulfid gebildet wird, und das Kation Eisen aufgrund des Sulfidüberschusses für eine weitere P-Bindung reaktiv nicht zur Verfügung steht (Wild et al., 1997). Dagegen wurde aus den Versuchen am IWAR aufgrund von Bilanzierungen geschlossen, dass es eine starke Korrelation zwischen der Fe-Rücklösung mit P gibt, so dass eine Neubildung von Fe-P unter Auflösung von Fe-S vermutet wird, wobei das P aus der Auflösung anderer P-Verbindungen (z.B. Ca-P) stammen könnte. In allen untersuchten Faulschlämmen konnte Ca-P nachgewiesen werden, das entweder in kristalliner Form (HAP) und wahrscheinlich auch in nicht detektierbarer amorpher Form vorlag (ACP) und an den P-Rücklösungen beteiligt war; ebenso

konnte ein Vorhandensein von MAP nachgewiesen werden. Ferner konnte nachgewiesen werden, dass als Kationen sowohl Al^{3+} als auch Fe^{3+} an der Refixierung von P im Faulschlamm beteiligt sind, die aerobe Vorbehandlung scheint auf die Menge und Ausbildung einen Einfluss zu haben (IWAR, 2010).

Letztendlich wird deutlich, dass die Prozesse der P-Rücklösung und erneuten (Re-)fixierung von P im Faulbehälter bzw. Faulschlamm sehr komplex und noch nicht restlos geklärt sind, so dass hier noch Forschungsbedarf konstatiert werden kann.

Die meisten Untersuchungen der Mechanismen erfolgten im Wesentlichen, um eine möglichst hohe Rücklösung an P zu erhalten, damit das in die flüssige Phase gelöste Phosphat in einem weiteren Verfahrensschritt durch Fällung in eine ungelöste Verbindung überführt und abgetrennt werden kann. Ergänzend wurden auch verschiedene Verfahren zur Desintegration des Schlammes mit dem Ziel der zusätzlichen P-Rücklösung untersucht; hierauf wird an dieser Stelle aber nicht weiter eingegangen.

Derzeit gibt es eine Vielzahl von Verfahren zur P-Ausfällung, in der Regel als $(\text{NH}_4)\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Struvit). So wurde z.B. das AirPrex[®]-Makro-Verfahren mit dem Fokus auf der Vermeidung von ungewollten Struvit ausfällungen in den Leitungssystemen der Schlammbehandlung entwickelt und befindet sich im Einsatz (z.B. KW Berlin-Waßmannsdorf, KW Mönchengladbach).

Andere Verfahren, die Phosphor aus der Schlammbehandlung entziehen, sind ohne vorherige Extraktion direkt im Trübwasserstrom angeordnet (z.B. Ostara Pearl, PhosphoGreen, Rephos) hiermit wird jedoch meist keine AbfklärV-Konformität hinsichtlich der P-Rückgewinnung (Zielwert $< 20 \text{ g P/kg TR}$) erreicht. Verfahren, die die Rahmenbedingungen für die P-Rückgewinnung gemäß AbfklärV einhalten können, lösen durch verschiedene und oft aufwendige chemische Aufbereitungsprozesse (z.B. Säureaufschluss) den Phosphor zunächst aus dem Klärschlamm heraus und überführen ihn in das Trübwasser zur gezielten Fällung.

Im Rahmen des Verbundprojekts ProPhos wurde am IWAR der TU Darmstadt das FIX-Phos-Verfahren entwickelt. Durch die Zugabe von Calciumsilikathydrat (CSH) in den Faulbehälter sollte eine Bindung des rückgelösten P erfolgen und durch nachträgliche Abtrennung des CSH vom Faulschlamm zur weiteren Verwertung ausgeschleust werden. Bei der Dosierung steigt der pH-Wert an, Calcium-Ionen werden freigesetzt und bilden mit den (rück-)gelösten Phosphatverbindungen das schwerlösliche Calciumphosphat. Die Untersuchungen zeigten, dass bei Überschussschlamm aus einer Anlage mit chemischer P-Fällung (Fe) eine P-Beladung des CSH von 3 – 4 %, bei Überschussschlamm aus einer Anlage mit erhöhter biologischer P-Elimination bis zu 9 % möglich war (IWAR, 2010). Längere Aufenthaltszeiten im Faulbehälter begünstigen die P-Bindung, die gemeinsame Behandlung von Primär- und Überschussschlamm reduzieren diese, hier werden Konkurrenzreaktionen mit Al und Mg, das aus dem Primärschlamm rückgelöst wird, vermutet. Ferner ist aufgrund von Störstoffen die Abtrennung des beladenen CSH erschwert. Anhand von Bilanzierungen wurde eine parallele Ausfällung von MAP im Faulbehälter vermutet. Eine Beeinträchtigung der anaeroben Abbauprozesse infolge der CSH-Zugabe konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Das FIX-Phos-Verfahren wird als Anwendung zur Vermeidung von MAP-Ausfällungen im Faulbehälter bzw. in den nachgeschalteten Anlagen vorgeschlagen, da durch die P-Bindung das Löslichkeitsprodukt von MAP unterschritten wird und somit zur MAP-Bildung nicht mehr zur Verfügung steht (Petzet et al., 2012).

Großtechnisch findet das FIX-Phos-Verfahren auf der Kläranlage Hildesheim zur Vermeidung der MAP-Ausfällungen in den Anlagen der Schlammbehandlung Anwendung (ISAH, 2016). Hier kommt es aufgrund der erhöhten Phosphoreinlagerung in die Biomasse (luxury uptake) zu hoher P-Freisetzung im Faulbehälter und auch in den nachgeschalteten Modulen, die zu Betriebsproblemen durch Ausfällungen von schwerlöslichen Phosphatsalzen führten. Hierbei wird Calciumsilikat, das als Nebenprodukt in der Baustoffindustrie anfällt und unter dem Produktnamen PORYLIT® als Porenbeton vertreiben wird, zur Dosierung in den Faulbehälter eingesetzt. Nach Zugabe des Zuschlagsstoffs PORYLIT® in den Umwälzstrom der Faulung konnten die Konzentrationen an gelöstem P im Abfluss der Faulung zeitweise auf ein Drittel gesenkt werden und somit Ausfällungen reduziert werden (ISAH, 2016).

Andere Anwendungen zur Fixierung von Phosphor in den Schlamm bzw. Verbleib des Phosphors im Schlamm werden von verschiedenen Firmen angeboten. So wird im AirPrex-Verfahren mittels Belüftung der pH-Wert durch CO₂-Ausstrippung angehoben, um nach Zugabe von Mg die MAP-Fällung zu induzieren. In dem „Macro“-Verfahren werden die gebildeten MAP-Kristalle durch Abtrennung ausgeschleust, während in dem „Micro“-Verfahren die gebildeten Kristalle im Schlamm verbleiben. Bei dem EloPhos-Verfahren erfolgt nach dem Faulprozess eine Gasentfernung (CO₂) durch Unterdruckentgasung mit anschließender Ausfällung von MAP in einem separaten Reaktor. Ein anderes Verfahren ist das NuReSys-Verfahren mit dem Einsatzgebiet Industrieabwasserreinigung, bei dem im Abfluss eines UASB-Reaktors vor der Schlammabtrennung, z.B. durch Zentrifugen, MgCl₂ zur MAP-Bildung hinzugegeben wird und die Fällprodukte mit dem entwässerten Schlamm abgetrennt werden. Alle drei Verfahren arbeiten nicht mit der Dosierung im Faulbehälter, sondern im Abfluss vor der Schlamm-entwässerung. Für alle sind in dieser Form keine großtechnischen Einsatzfälle bekannt und es liegen somit auch keine detaillierten Untersuchungen vor.

5 SCG – Herkunft, Eigenschaften, Potentiale, Einsatzmöglichkeiten bei der Phosphorrückgewinnung

5.1 Allgemeines, Herkunft, Aufkommen

Kaffee ist nach Erdöl das zweithäufigste gehandelte Gut weltweit. Dabei beschränkt sich der Handel hauptsächlich auf die beiden Kaffeearten *Coffea arabica* (~ 60 % der Kaffeeproduktion) und *Coffea canephora* (~ 40 % der Kaffeeproduktion, bekannt unter dem Namen Robusta) (Statista, 2021b), obwohl die Gattung Kaffee (*Coffea*) um die 124 Arten umfasst (Knauer, R., 2019). Während die Arabica-Bohnen ein höheres Ansehen genießen und 75 % der Kaffeepflanzen zu dieser Art zählen, werden Robusta-Bohnen vermehrt zur Produktion von Instantkaffee verwendet (Seo, H. S., Park, B. H., 2019). Aus botanischer Sicht sind die beiden Arten *Coffea liberica* und *Coffea excelsa* zwar mit den auf dem Weltmarkt gehandelten Arten vergleichbar, jedoch sind sie wirtschaftlich kaum von Bedeutung. Kaffeepflanzen sind generell sehr sensibel für die klimatischen Bedingungen im Anbaugebiet und bevorzugen ein ausgeglichenes Klima ohne extreme Temperaturen, wie es in den Ländern am Äquator, dem so genannten Kaffeegürtel, der Fall ist. Da das Getränk Kaffee weltweit konsumiert wird, ist die Kaffeewirtschaft mit langen Transportwegen und hohen Umweltauswirkungen verbunden (Deutscher Kaffeeverband, (o.J.).

Beim Herstellungsprozess von der Kaffeekirsche bis zum fertigen Getränk Kaffee fallen Nebenprodukte an, die in Abbildung 3 mit ihrem Ort des Anfalles im Prozess abgebildet sind. Die Kaffeebäume bzw. -büsche bilden als Frucht die Kaffeekirschen aus, welche wenig Fruchtfleisch aufweisen und als Samen die Kaffeebohnen enthalten. Bevor die Bohnen getrocknet und fermentiert werden, müssen nicht verwendete Bestandteile der Frucht entfernt werden. Hierbei ist besonders die Silberhaut als größter Anteil der Nebenprodukte zu nennen. Die separierten, getrockneten, fermentierten und gerösteten Kaffeebohnen werden dann gemahlen (Janissen, B & T. Huynh, 2018). Das entstandene Kaffeemehl kann anschließend auf vier Weisen zubereitet werden: Sieden, Filtern, Druckverfahren und die Verwendung als Instantkaffee (Stylianou, M. et al., 2018). Hierbei entsteht als letztes Nebenprodukt des Herstellungsprozesses Kaffeesaft, auch als Spent Coffee Grounds „SCG“ bezeichnet.

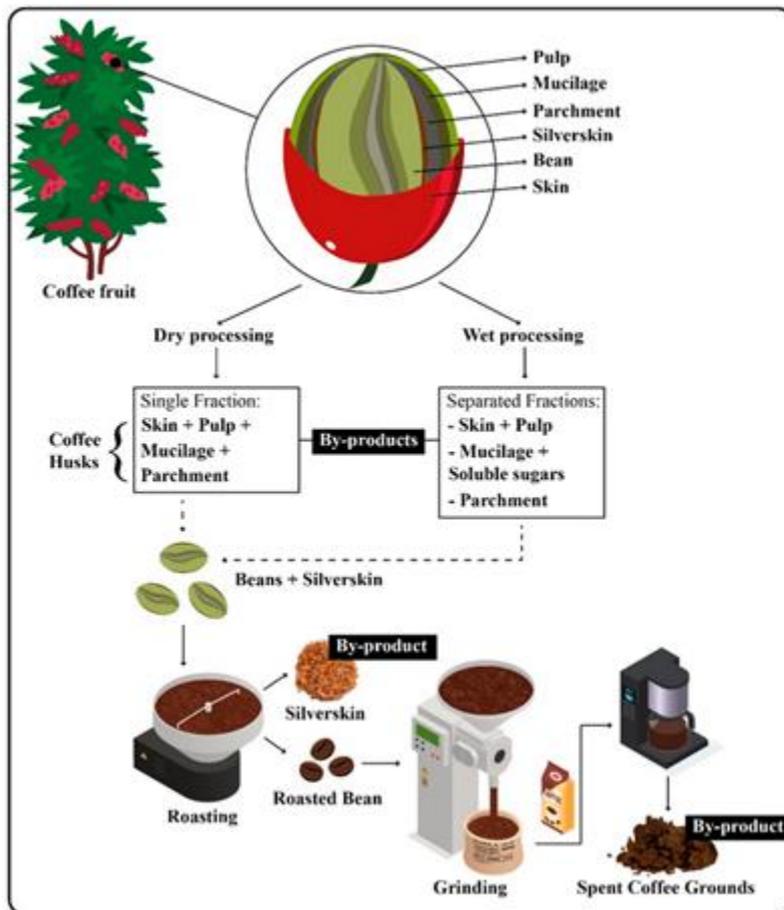


Abbildung 3: Kaffeeproduktion und entstehende Nebenprodukte
 Quelle: Campos de Bomfim, A. S. et al. (2022), S. 3

Nach aktuellen Schätzungen fallen weltweit rund 6 Millionen Tonnen SCG als Nebenprodukt der Kaffeeproduktion an, 650 kg pro Tonne grüner Kaffeebohnen (Giroto, F. et al., 2018) und zwei Kilogramm SCG je einem Kilogramm konsumiertem Kaffee (San Martin et al., 2021).

Einer Schätzung des Deutschen Kaffeeverbandes e.V. aus dem Jahr 2010 zufolge beträgt die industrielle Produktion an Instantkaffee in Deutschland rund 120.000 t/a mit einem Abfallaufkommen an SCG in Höhe von ca. 240.000 t/a (Preibisch, 2010). Laut European Coffee Federation wurden in 2022 rund 1,1 Mio t an grünem Kaffee nach Deutschland importiert (European Coffee Federation, 2023). Dies entspricht rechnerisch rund 715.000 t SCG, von denen der überwiegende Anteil in Haushalten und gastronomischen Betrieben anfallen dürfte und somit abfallwirtschaftlich nicht gesondert erfasst wird.

Bisher gibt es keine einheitliche Infrastruktur zur Rückgewinnung des Wertstoffes SCG und dieser wird sowohl aus den privaten Haushalten, dem Gewerbe als auch aus den Industrieunternehmen der Branche über das Abfallsystem entsorgt und nur selten weiterverarbeitet (Welt, 2022).

5.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

SCG bestehen im Wesentlichen aus Kohlehydraten, Lipiden, Polyphenolen und Cellulose. Die Zusammensetzung hängt einerseits von der Kaffeesorte und andererseits von der Zubereitungsform ab. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben in Form von Stoffgruppenangaben oder Elementaranalysen. Vitěz (2016) gibt für ausgewählte SCG-Proben die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten an. Demnach bestehen SCG zu mehr als 98 % aus organischen Stoffen mit einem geringen Ascheanteil. Hauptkomponenten sind Fasern, Lignin, Rohprotein, Fette und Stärke. Daneben weisen die SCG einen Stickstoffanteil von ca. 2 % auf.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung ausgewählter SCG-Proben

Component	unit	SCG1 ^a	SCG2 ^a
Dry Matter	[%]	30.48	32.23
Dry Organic Matter	[%]	98.79	98.57
Ashes	[%]	1.21	1.43
Total fibres	[%]	19.32	20.11
Acid Detergent Fibre (ADF)	[%]	42.14	43.03
Neutral Detergent Fibre (NDF)	[%]	58.44	57.68
Acid Detergent Lignin (ADL)	[%]	15.33	14.97
Crude Protein	[%]	12.27	13.44
Crude Fat	[%]	14	13.54
Crude Starch	[%]	2.62	2.39
TOC	[%]	32.61	33.17
Nitrogen	[%]	1.92	2.01
C/N ratio	[-]	17:1	17:1

^a Values in percent dry-weight basis

Quelle: Vitěz, T. et. al., 2016, modifiziert

Johnson (2022) hat Ergebnisse von Elementaranalysen aus aktuellen Studien zusammengefasst, die in Tabelle 2 dargestellt sind. Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff stellen demnach mit veränderlichen Anteilen die Hauptelemente in der Zusammensetzung dar. Daneben werden Stickstoff mit rund 2 % und Schwefel als Spurenelement gefunden. Der Ascheanteil beträgt 0,43 – 2,87 % und der obere Heizwert wird mit ca. 22 MJ/kg angegeben.

Tabelle 2: Elementaranalysen von SCG, Zusammenfassung aus unterschiedlichen Studien

Elemental analysis (%)						HHV (MJ/kg)	References
N	C	H	S	O	Ash	—	—
1.93 ± 0.07	46.23 ± 1.13	7.32 ± 0.17	0.26 ± 0.11	41.86 ± 1.21	2.42 ± 0.06	22.49	Liu, (2015)
1.23 ± 0.03	57.69 ± 2.04	7.63 ± 0.82	0.12 ± 0.02	31.91 ± 2.88	1.69 ± 0.53	NA	Abomohra et al. (2021)
2.44 ± 0.10	49.99 ± 1.53	7.89 ± 0.13	0.33 ± 0.08	39.35 ± 1.47	2.87 ± 1.88	20.89	Lee et al., 2021
1.40 ± 1.20	68.52 ± 10.20	11.04 ± 3.05	Trace	NA	0.90 ± 0.12	22.24 ± 0.05	Colantoni et al. (2021)
2.74	56.79	7.7	0.25	35.52	2.06	21.75	Chen et al. (2021)
2.51	46.41	6.59	0.29	42.57	1.62	NA	Taleb et al. (2020)
2.63	49.23	6.53	0.03	NA	NA	NA	Kaya, (2020)
2–4	45–58	6–7	NA	32–47	1.3–2.2	NA	Battista et al. (2021)
1.9–2.3	47.8–69.5	NA	NA	NA	0.43–2.2	19.0–26.9	Mata et al. (2018)

NA, not available

HHV, higher heating value

Quelle: Johnson et. al., 2022, modifiziert

Battista (2020) fasst die Analysenergebnisse zur Zusammensetzung von SCG aus unterschiedlichen Studien in grafischer Form zusammen, wie in Abbildung 4 wiedergegeben. Danach bilden Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Protein und Öle die Hauptverbindungen im SCG. Cellulose und Hemicellulose zählen zu den Polysacchariden, auch als Mehrfachzucker bezeichnet. Neben den aufgeführten Hauptkomponenten werden Polyphenole, Tannine, Terpene, Koffein, flüchtige organische Inhaltsstoffe und mineralische Stoffe wie z.B. Kalium, Magnesium, Phosphor, Calcium, Aluminium, Eisen, Mangan und Kupfer gefunden.

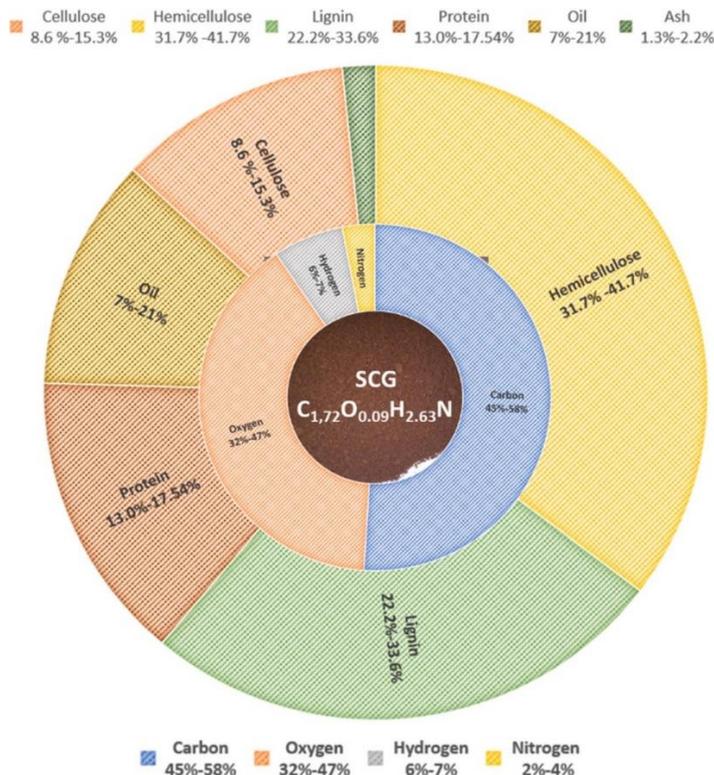


Abbildung 4: Biochemische Zusammensetzung und Ergebnisse aus Elementaranalysen von SCG; Angaben in Gew.%, bezogen auf die Trockenmassen; Quelle: Battista (2020)

Die chemische Zusammensetzung unterschiedlicher Kaffeesorten wird von Oestreich-Janzen (2013) gemäß der in Tabelle 3 aufgeführten Werte angegeben. Demnach weist Kaffee der Sorte Robusta einen höheren Koffein- und einen geringeren Lipidgehalt auf als Bohnen der Sorte Arabica.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von Kaffee; Angaben in Massen-%, bezogen auf die Trockensubstanz

<i>Constituent</i>	<i>Arabica green</i>	<i>Robusta green</i>	<i>Arabica roasted</i>	<i>Robusta roasted</i>	<i>Arabica instant</i>	<i>Robusta instant</i>
	(%DW)	(%DW)	(%DW)	(%DW)	(%DW)	(%DW)
Caffeine	1.3	2.3	1.3	2.4	2.5	3.8
Trigonelline	0.8	0.7	0.3	0.3	0.7	0.4
Carbohydrates	53.7	50.7	38	42	46.6	44.7
Chlorogenic acids	8.1	9.9	2.5	3.8	2.6	1.6
Lipids	15.2	9.4	17.0	11.0	0.11	0.26
Amino acids	11.1	11.8	7.5	7.5	6.2	6.0
Organic acids	2.3	1.7	2.4	2.6	8.1	7.9
Melanoidins	–	–	25.4	25.9	25.1	28.6
Volatile aroma	Traces	Traces	0.1	0.1		
Ash (minerals)	3.9	4.4	4.5	4.7	8.0	7.4
Others, partly unknown			summarized in melanoidins	summarized in melanoidins		

Quelle: Oestreich-Janzen, S.: Chemistry of Coffee. CAFEA GmbH, Hamburg, 2013 (modifiziert)

5.3 Potentiale und Einsatzmöglichkeiten

Etwa 46 % der weltweit anfallenden SCG werden auf Deponien entsorgt oder thermisch behandelt (San Martin, 2021). Bei einer Deponierung des Rohmaterials kommt es unter anaeroben Bedingungen zur Bildung von klimaschädlichem Methan und Kohlenstoffdioxid. Der Anteil aus der Ablagerung von SCG auf europäischen Deponien wird mit rund 650 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxidäquivalenten pro Jahr abgeschätzt (San Martin, 2021). Daneben kann es zur Freisetzung toxischer Stoffe wie z.B. Koffein, Tannine und Polyphenole kommen (Fernandez, 2017, Janissen, 2018).

Eine Vielzahl an Publikationen beschäftigt sich mit Möglichkeiten für eine weitergehende energetische oder stoffliche Nutzung von Spent Coffee Grounds, aus denen eine reduzierte Auswahl möglicher Weiterverwendungen nachfolgend in Kurzform dargestellt werden.

5.3.1 Energetische Nutzung

5.3.1.1 Einsatz als Brennstoff

Aufgrund des relativ hohen Heizwertes erscheint der Einsatz von SCG als Brennstoff für die Energieerzeugung geeignet. Beispielsweise nutzt die Firma Nestlé an einigen Standorten SCG zur Dampferzeugung und senkt so ihre Produktionskosten (Johnson, 2022).

Aufgrund der feinen Struktur von SCG sollte vor dem thermischen Einsatz als Brennstoff eine Pelletierung durchgeführt werden, wobei aus Stabilitätsgründen und zur Verbesserung der Emissionswerte eine Beimischung anderer organischer Reststoffe, wie z.B. Holz, Silverskin o.a. erfolgen sollte. Bei Pellets, die zu 100 % aus SCG bestehen, wurden vergleichsweise hohe Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid im Abgas gefunden, was auf eine unvollständige Verbrennung schließen lässt (Nosek, 2020).

Vor dem Einsatz als Brennstoff muss der relativ hohe Wassergehalt der SCG von ca. 60 % auf unter 10 % reduziert werden. Neben der Verbesserung der Feuerungseigenschaften dient dies auch der Vermeidung mikrobiellen Wachstums bei einer Zwischenlagerung (Tun et al., 2020).

5.3.1.2 Produktion von Biogas

Lane (1983) beschreibt den Einsatz von SCG als Monosubstrat in einem mesophilen Anaerobprozess zur Produktion von Biogas mit einem Ertrag von 0,54 m³ Gas/kg SCG (Methangehalt: 56 – 63 %). Im Langzeitbetrieb wird nach 80 Tagen eine Hemmwirkung beobachtet, die zu einer Abnahme der Gasproduktion führt. Vitěz (2016) hat bei Versuchen zur Gasbildung aus SCG unter Verwendung eines Inokulums aus einer kommerziellen Biogasanlage keine Hemmung festgestellt. Allerdings betrug der Untersuchungszeitraum nur 22 Tage. Der Methanertrag wird mit 0,271 – 0,325 m³/kg Trockensubstanz angegeben.

Mahmoud (2022) hat in einer Literaturobwertung die Ergebnisse aus anderen Studien zusammengefasst. Demnach werden bei einer Monovergärung von SCG nach einem längeren Betriebszeitraum instabile Prozesse beobachtet, die bei einer Co-Vergärung nicht auftreten. Die Methanausbeute kann durch eine extraktive Entfettung des SCG, z.B. durch eine Soxhlet-Extraktion oder durch eine alkalische Vorbehandlung mit Natronlauge gesteigert werden.

Das Kohlenstoff-/Stickstoffverhältnis (C/N-Verhältnis) des SCG liegt mit 15 – 29 geringfügig unter dem optimalen Bereich von 20 – 30. Daher empfiehlt sich der Einsatz eines Co-Substrates zur Einstellung des optimalen Verhältnisses (Battista 2020).

5.3.2 Stoffliche Nutzung

5.3.2.1 Biodiesel, Bioethanol

Der relativ hohe Gehalt an Ölen im SCG bietet Möglichkeiten, auf extraktivem Wege Biodiesel zu gewinnen, der z.B. Dieselkraftstoffen beigemischt werden kann. In einer Literaturobwertung von Karmee (2018) werden unterschiedliche Verfahren u.a. zur Gewinnung von Biokraftstoffen aus SCG zusammenfassend dargestellt. Die Extraktion der Öle kann durch den Einsatz von Lösungsmitteln wie z.B. n-Hexan oder überkritischem Kohlenstoffdioxid erfolgen. Die weitergehende chemische Umsetzung der Öle zu Biodiesel kann durch Transesterifizierung mit Alkoholen (Ethanol, Methanol) oder durch Hydrodeoxygenierung unter Einsatz von Katalysatoren erfolgen.

Aus dem Extraktionsrückstand, der aus entfettetem SCG besteht, können durch Pyrolyse weitere Bio-Öle oder durch Hydrolyse und Fermentation Bioethanol gewonnen werden.

Ein Überblick zu unterschiedlichen Nutzungswegen von Spent Coffee Grounds ist in Abbildung 5 dargestellt.

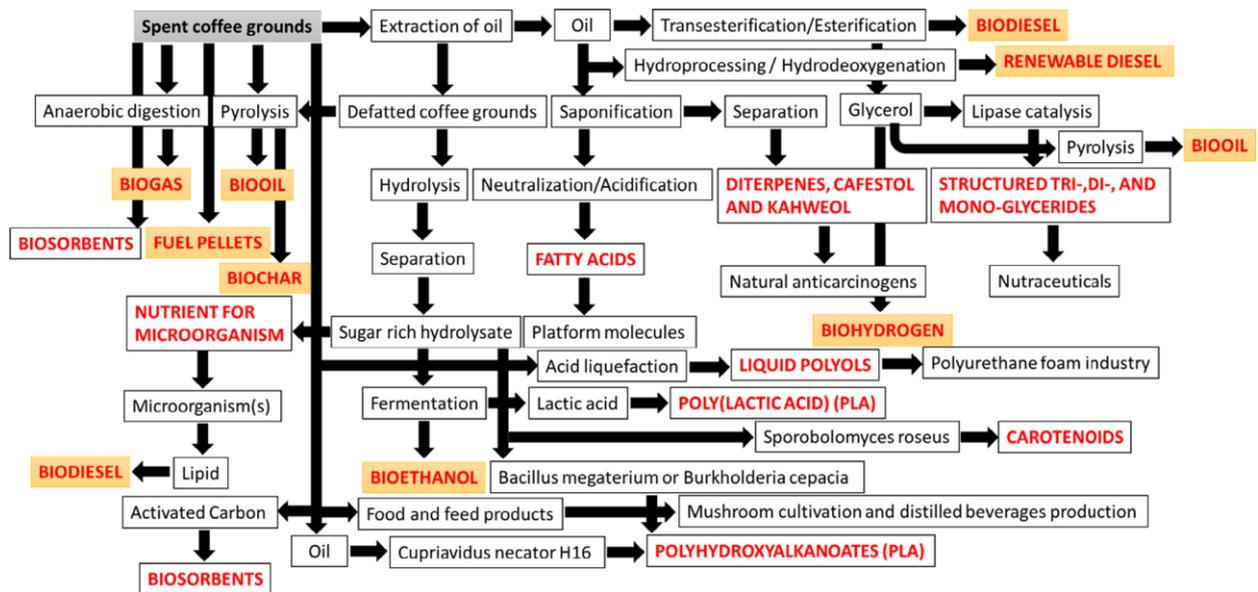


Abbildung 5: Unterschiedliche Nutzungswege von SCG mit den daraus resultierenden Produkten; Quelle: Karmee, 2018

5.3.2.2 Strukturverbesserung von Böden, Einsatz bei der Kompostierung, Substrat für die Pilzzucht

SCG kann in Abhängigkeit der vorliegenden Bodenart zur Strukturverbesserung durch Erhöhung der Wasserhaltekapazität verwendet werden. Bei einer gemeinsamen Kompostierung von organischen Materialien wie z.B. Tierdung oder Küchenabfällen mit SCG kann die Qualität des erhaltenen Humus gesteigert werden (Campos de Bomfim, 2022).

Fan (2000) beschreibt den Einsatz unterschiedlicher Abfallprodukte aus der Kaffeefabrikation, u.a. auch SCG als Substrat für den Aufwuchs von essbaren Pilzen am Beispiel von *Pleurotus Ostreatus* (Austern-Seitling). Machado (2012) hat in Untersuchungen nachgewiesen, dass durch bestimmte Pilzstämme (*Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium*) phenolische Komponenten aus Silverskin und SCG gewonnen werden können, die in der Lebensmittel- und pharmazeutischen Industrie als Rohstoffe dienen können.

5.3.2.3 Einsatz in der Abwasserbehandlung, Schwermetalle, Farbstoffe, Phosphorrückgewinnung

Unterschiedliche Studien beschäftigen sich mit Möglichkeiten eines Einsatzes von unbehandeltem oder modifiziertem SCG in der Abwasserbehandlung zur Bindung von Schwermetallen oder zur Entfärbung von Prozessabwässern. Guzman (2016) hat mit SCG, welches mit Natronlauge vorbehandelt worden ist, Untersuchungen zur Bindung von Cadmium, Kupfer und Blei in einer Adsorptionskolonne durchgeführt. Die maximalen Adsorptionskapazitäten werden mit 0,12 mmol/g für Cadmium, 0,21 mmol/g für Kupfer und 0,32 mmol/g für Blei angegeben und liegen über denen von Aktivkohle, jedoch deutlich unter denen eines herkömmlichen Ionenaustauscher-Harzes.

Anastopoulos (2017) hat in einer Literaturlauswertung u.a. Daten zur Entfernung von Schwermetallen und zur Entfärbung von Prozessbädern zusammengestellt. Für die Entfernung von Schwermetallen werden 97 % für Kupfer, 96 % für Blei und 88 % für Chrom(VI) angegeben.

Für die Entfernung von Farbstoffen aus Prozessbädern werden folgende spezifischen Beladungen für SCG oder daraus gewonnene Biokohle (biochar) aufgeführt (Auswahl):

- Rhodamine 6G 7,7 mg/g
- Kristallviolett 125 mg/g
- Toluidinblau 142,5 mg/g
- Methylorange 58,8 mg/g

Humayro (2021a) hat Untersuchungen zum Einsatz von SCG aus einer gewerblichen Kaffeemaschine, welches zuvor in einer Calciumhydroxid-Lösung modifiziert worden ist, zur Bindung von Phosphaten und Nitraten durchgeführt. Demnach beträgt die maximal erzielte Beladung für Phosphat 36,7 mg/g SCG und für Nitrat 20,2 mg/g SCG. Im Vergleich dazu werden bei dem Einsatz von unbehandeltem SCG nur rund 2 mg Phosphat/g SCG und 1,5 mg Nitrat/g SCG gebunden.

Bei genauerer Betrachtung der Untersuchung treten allerdings Fragen hinsichtlich der Versuchsdurchführung und der dabei eingestellten Randparameter auf:

Es wird beschrieben, dass eine 0,04 molare Calciumhydroxid-Lösung verwendet wurde, was bei einer molaren Masse von $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,09 \text{ g/Mol}$ einer Konzentration von 2,96 g/l entsprechen würde. Die maximale Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser bei $T = 20 \text{ °C}$ beträgt jedoch maximal 1,7 g/l (= 0,023 Mol) (Chemiker-Kalender, 1983). Dies bedeutet, dass zum Versuchsbeginn keine Lösung, sondern eine Suspension von Calciumhydroxid vorgelegen haben muss. Es ist jedoch möglich, dass aufgrund der recht hohen SCG-Konzentration (2 g SCG/160 ml = 12,5 g SCG/l) so viel Calcium aus der freien Lösung aufgenommen worden ist, dass zum Ende des Beladungsvorganges das überschüssige Calciumhydroxid infolge der Verschiebung des Löslichkeitsproduktes in Lösung gegangen ist.

Die Versuche zur Phosphat- und Nitratbindung wurden unter Einsatz einer Mischung von Phosphorsäure und Salpetersäure als Modelllösung bei pH-Werten im Bereich von 1 – 9 durchgeführt. Für die Bindung des Phosphates wird der optimale pH-Wert mit 3 und für das Nitrat mit pH = 1 – 3 angegeben. Genauere Spezifikationen für diese Aussage sind

nicht aufgeführt. Die in der Veröffentlichung dargestellten Beladungen in Abhängigkeit des pH-Wertes weisen Kurvenverläufe auf, die keine hinreichende Signifikanz für diese Aussage liefert. Die Originalgrafik ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei dem Maximum für die Bindung des Phosphates bei pH = 3 kann es sich auch um eine Fehlmessung handeln. Genauere Angaben zu den Randparametern, z.B. ob eine Wiederholung des Versuches zur Absicherung der Daten erfolgt ist, sind dem Text nicht zu entnehmen.

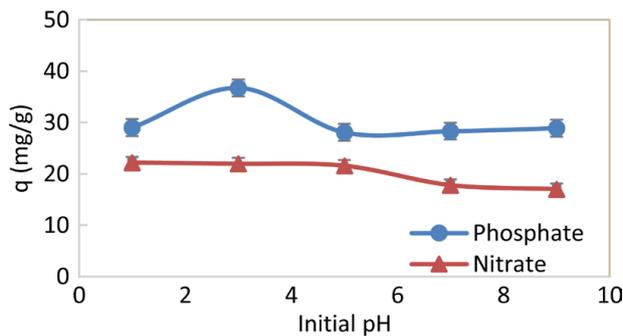


Abbildung 6: Abhängigkeit der erzielten Beladung des SCG mit Phosphat und Nitrat in Abhängigkeit vom pH-Wert; Quelle: Humayro, 2021a; Originalabbildung

In einer weiteren Studie von Humayro (2021b) wird der Einsatz von SCG aus einer gewerblichen Kaffeemaschine, welches in einer Lösung aus Eisen-III-chlorid modifiziert worden ist, für die Bindung von Phosphaten und Nitraten untersucht. Die dabei erzielten maximalen Beladungen betragen 35,8 mg Phosphat/g SCG und 20,5 mg Nitrat/g SCG. Die Werte entsprechen somit nahezu denen aus der vorangegangenen Untersuchung unter Einsatz von calciumbehandeltem SCG (Humayro, 2021a).

Sisay (2023) hat Biokohle aus SCG mittels Pyrolyse und saurem Aufschluss gewonnen, die anschließend in einer Lösung von Magnesiumnitrat und Zirkonium(IV)-oxidnitrat unter Zusatz von Natronlauge mit Magnesium und Zirkonium beladen wurde. Bei den daran anschließenden Untersuchungen zur Bindung von Phosphaten wurden spezifische Beladungen von 39,4 mg Phosphat/g SCG bei einem optimalen pH-Wert von 1 gefunden.

Liu (2024) hat SCG aus einem gastronomischen Betrieb in einer Calciumchlorid-Lösung unter Zugabe von Natronlauge vorbehandelt und nach einer Trocknung im Muffelofen bis 600 °C unter sauerstoffarmer Atmosphäre für 2 h pyrolysiert. Die maximale Beladung mit Phosphat in einer Modelllösung aus Kaliumdihydrogenphosphat wird mit 70,3 mg P/g SCG angegeben, was umgerechnet rund 216 mg Phosphat/g SCG entsprechen würde. Der optimale pH-Bereich für die Phosphat-Bindung wird mit pH = 3 – 11 benannt. Bestimmungen des Zeta-Potentials haben ergeben, dass die Oberflächenladung der Biokohle aus SCG im untersuchten pH-Bereich stets negativ ist, wodurch eine elektrostatische Anziehung der ebenfalls negativ geladenen Phosphat-Ionen ausgeschlossen wird. Als maßgebende Reaktion bei der Bindung von Phosphaten wird die Ausbildung von Komplexen aus Ca-O-P an der Oberfläche des modifizierten SCG beschrieben.

Weitere Möglichkeiten einer stofflichen Nutzung von SCG, die hier jedoch nicht weitergehend beschrieben werden, sind der Einsatz als Futtermittel, Gewinnung von Rohstoffen für die Lebensmittel-, Pharmazeutische und Kosmetikindustrie.

6 Phosphorbilanzierung ausgewählter Kläranlagen

Basierend auf Betriebsdaten für die Jahre 2015 – 2019, die durch den Projektpartner Emschergenossenschaft/Lippeverband für die Bearbeitung bereitgestellt wurden, erfolgten Auswertungen für eine vereinfachte Bilanzierung der Phosphorfrachten im Zu- und Ablauf der Kläranlagen sowie im ausgetragenen Faulschlamm. Für Anlagen, die neben dem eigenen Überschussschlamm auch Schlamm anderer, sog. Satellitenkläranlagen entwässern, wurden die Bilanzen nur für den Eigenbetrieb, also ohne Berücksichtigung der externen Schlämme, erstellt. Da es für den Phosphor auf Kläranlagen nur zwei Senken gibt, nämlich den Klärablauf und den Überschussschlamm, erfolgt die Berechnung der Phosphordifferenzen, bezogen auf die Zulaufmenge, gemäß der Formel 1.

$$\Delta P_{ges.} = \dot{m}(P_{ges.,zu}) - \dot{m}(P_{ges.,ab}) - \dot{m}(P_{ges.,Schlamm}) \quad \text{Formel 1}$$

mit

$\Delta P_{ges.}$	Differenz der Phosphorfracht, bezogen auf die Zulaufmenge	(kg/d)
$\dot{m}(P_{ges.,zu})$	Phosphorfracht im Zulauf der Kläranlage	(kg/d)
$\dot{m}(P_{ges.,ab})$	Phosphorfracht im Ablauf der Kläranlage	(kg/d)
$\dot{m}(P_{ges.,Schlamm})$	Phosphorfracht im Überschussschlamm	(kg/d)

Die Ergebnisse werden nachfolgend in verkürzter Form als schematische Darstellung mit Angabe der wesentlichen Kenndaten für die einzelnen Kläranlagen dargestellt.

6.1 Kamen-Körnebach

Das Ergebnis der Bilanzierung für die Kläranlage Kamen-Körnebach mit einer Ausbaugröße von 160.000 Einwohnerwerten ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Anlage entwässert auf ihrem Betriebsgelände die Schlämme von weiteren Satellitenanlagen, deren Anzahl im Auswertzeitraum 2015 – 2019 zwischen 8 und 11 beträgt, die jedoch in der Bilanz nicht berücksichtigt werden. Über den im Mittel zulaufenden Volumenstrom von 38.140 m³/d werden 182,1 kg/d an Phosphor eingetragen, von denen 16,3 kg/d ($\approx 9,0\%$, bez. auf den Zulauf) über das gereinigte Abwasser in den Ablauf der Kläranlage gelangen. Der Phosphoraustrag über den Überschussschlamm beträgt im Mittel 159,8 kg/d ($\approx 87,8\%$, bez. auf den Zulauf).

Der Bilanzfehler für Phosphor beträgt 6,0 kg/d bzw. 3,3 %, bezogen auf die Zulaufmenge und fällt somit relativ gering aus.

Die Rückbelastung der Kläranlage über den Trübwasserstrom beträgt 12,7 %, bezogen auf die Zulaufmenge.

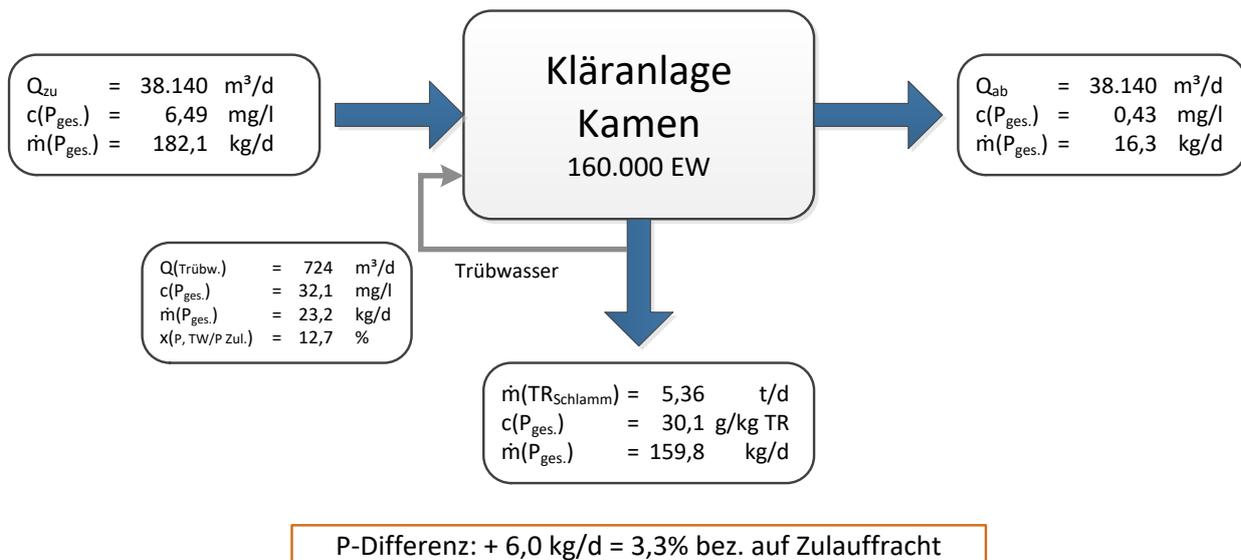


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Kamen; Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019

6.2 Kläranlage Soest

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse der Phosphorbilanzierung für die Kläranlage Soest mit einer Ausbaugröße von 115.000 Einwohnerwerten schematisch dargestellt. Die Anlage entwässert Schlämme aus drei Satellitenanlagen, die in der Bilanz jedoch nicht berücksichtigt werden. Bei einem mittleren Volumenstrom von $16.750 m^3/d$ beträgt die Phosphorfracht im Zulauf $102,5 kg/d$. Über den Ablauf der Anlage werden $4,9 kg/d$ ($\approx 4,8 \%$, bez. auf den Zulauf) an Phosphor abgeleitet. Der Stoffaustrag über den Überschussschlamm beträgt im Mittel $87,4 kg/d$ ($\approx 85,3 \%$, bez. auf den Zulauf).

Der Bilanzfehler für den Stoffstrom an Phosphor beträgt $10,2 kg/d$ bzw. $10,0 \%$ und fällt somit prozentual etwas größer aus als bei der Kläranlage Kamen-Körnebach.

Die Rückbelastung der Kläranlage über den Trübwasserstrom beträgt $17,4 \%$, bezogen auf die Zulauffracht.

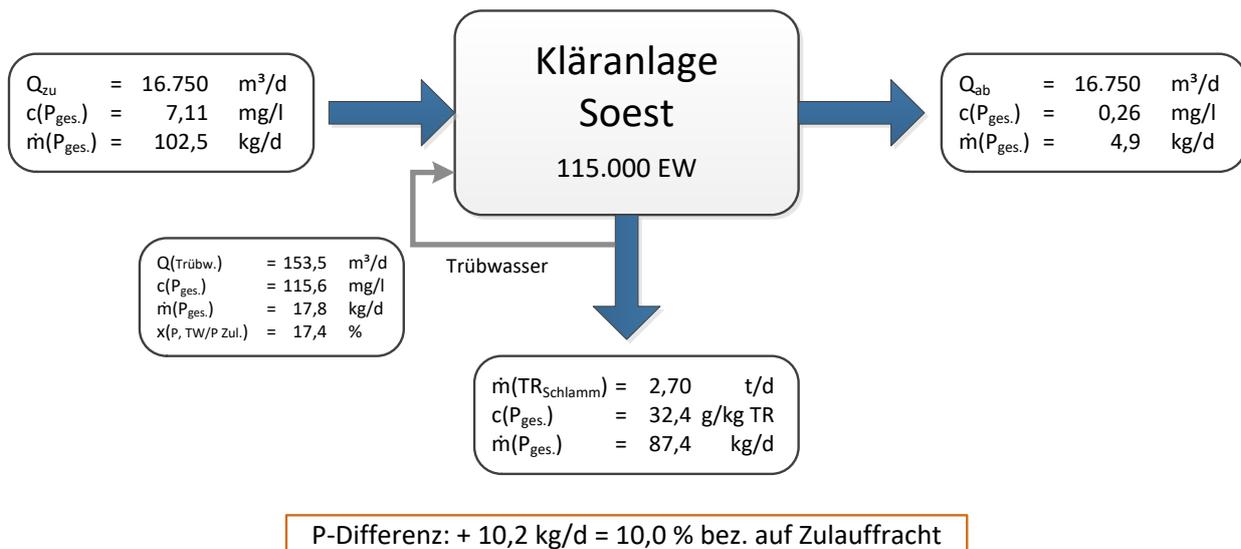


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Soest
Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019

6.3 Kläranlage Dinslaken

Die Phosphorbilanzierung der Kläranlage Dinslaken mit einer Ausbaugröße von 65.000 Einwohnerwerten ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Die Anlage entwässert keine weiteren Schlämme aus externen Quellen. Über den mittleren Volumenstrom von 9.920 m³/d werden der Anlage 109,3 kg/d an Phosphor zugeführt. Im Ablauf beträgt die mittlere Fracht 3,7 kg/d (\approx 3,4 %, bez. auf den Zulauf) und über den Überschussschlamm werden 93,2 kg/d an Phosphor ausgebracht (\approx 85,3 %, bez. auf den Zulauf). Die Zulaufkonzentration von 11,1 mg/l an Phosphor fällt im Vergleich zu den anderen betrachteten Kläranlagen, für die Konzentrationen im Bereich von ca. 6,5 – 7,8 mg/l ausgewiesen wurden, relativ hoch aus.

Der Bilanzfehler für den Stoffstrom an Phosphor beträgt 12,4 kg/d bzw. 11,3 % und liegt somit prozentual in der Größenordnung der Kläranlage Soest.

Die Rückbelastung der Kläranlage über den Trübwasserstrom beträgt 13,4 %, bezogen auf die Zulauffracht.

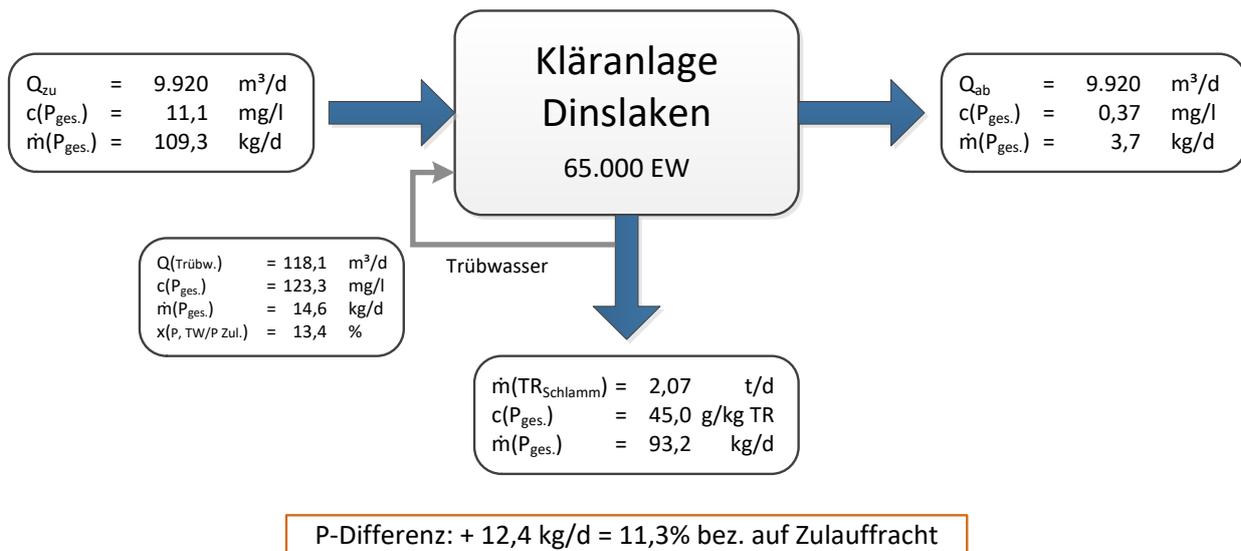


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Dinslaken Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019

6.4 Kläranlage Bönen

Die Kläranlage Bönen mit einer Ausbaugröße von 71.000 Einwohnerwerten entwässert Überschussschlämme von zwei weiteren Satellitenanlagen, die in der Bilanz nicht berücksichtigt wurden. In Abbildung 10 sind die Ergebnisse der Phosphorbilanzierung schematisch dargestellt. Demnach wird der Anlage bei einem mittleren Volumenstrom von $18.750\ m^3/d$ eine Phosphorfracht von $125,5\ kg$ zugeführt, von der $10,6\ kg/d$ ($\approx 8,4\ \%$, bez. auf den Zulauf) über den Ablauf emittiert werden. Der Stoffaustag über den Überschussschlamm beträgt $68,6\ kg/d$ ($\approx 54,7\ \%$, bez. auf den Zulauf).

Der ermittelte Bilanzfehler für den Parameter Phosphor beträgt $46,3\ kg/d$ bzw. $37\ \%$ und fällt somit im Vergleich zu den anderen Kläranlagen sehr hoch aus.

Die Rückbelastung der Kläranlage über den Trübwasserstrom beträgt $3,0\ \%$, bezogen auf die Zulaufmenge, was als sehr gering einzuordnen ist.

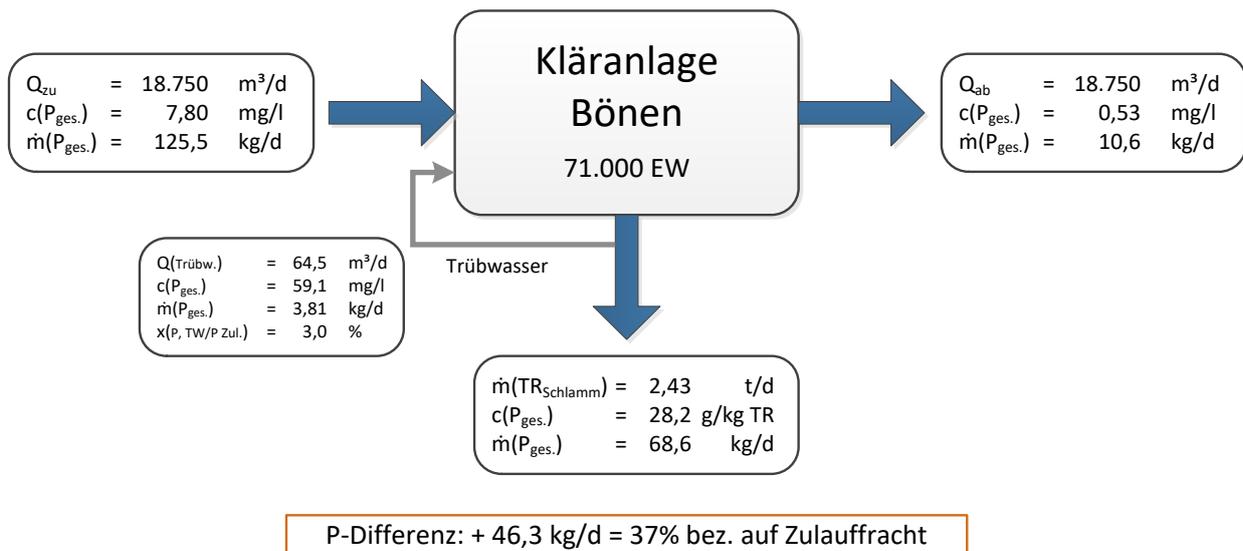


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Phosphorbilanz für die Kläranlage Bönen
Mittelwerte der Betriebsjahre 2015 – 2019

6.5 Diskussion der Phosphorbilanzen

Die Auswertungen der Daten für die Kläranlagen Kamen-Körnebach, Soest und Dinslaken weisen relativ geringe Bilanzfehler im Bereich von 3,3 – 11,3 % auf, so dass die Phosphorbilanzen als schlüssig einzuordnen sind. Für die Kläranlage Bönen wird jedoch ein recht großer Bilanzfehler von 37 %, bezogen auf die Zulauftracht ermittelt, dessen Ursache vermutlich maßgeblich im Bereich der Messwerte des Überschussschlammes zu suchen ist. Mit einem Phosphorausstrag von lediglich 54,7 %, bezogen auf die Zulauftracht, fällt dieser Stoffstrom erheblich geringer aus als bei den weiteren betrachteten Kläranlagen, für die 85,3 – 87,8 % ermittelt worden sind. Entweder liegt ein Fehler bei der Konzentrationsbestimmung von Phosphor in den Schlämmen, bei der Bestimmung der Trockensubstanzgehalte oder bei der Mengenerfassung des Überschussschlammes vor.

7 Verwendete Analysemethoden und Geräte

7.1 Messungen an der TH OWL

Alle versuchsbegleitenden Standardanalysen sind an der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe durchgeführt worden. In Tabelle 4 sind die Parameter mit den dabei jeweils angewandten Methoden aufgelistet.

Tabelle 4: Untersuchungsparameter und Analysemethoden

Parameter	Analysemethode	Einheit	Bestimmungsgrenze
pH-Wert	DIN 38404 C 5	-	-
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888	$\mu\text{S}/\text{cm}$	-
Abfiltrierbare Stoffe	DIN EN 872 (H33)	mg/l	2
Trockenrückstand (TR)	DIN EN 12880	g/l	-
organischer Trockenrückstand (oTR)	DIN EN 12880 und Glühen bei $T = 550\text{ °C}$	g/l	-
Redoxpotential	DIN 38404 C 6	mV	-
Phosphat-Phosphor ($\text{PO}_4\text{-P}$)	Phosphat-Reagenzientest Merck Spectroquant 1.14848 analog DIN EN ISO 6878	mg/l	0,05
Gesamter Phosphor ($\text{P}_{\text{ges.}}$)	Phosphat-Reagenzientest Merck Spectroquant 1.14848 nach vorherigem Mikrowellenaufschluss analog DIN EN ISO 6878	mg/l	0,05
Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$)	Ammonium-Reagenzientest Merck Spectroquant 1.14752 analog DIN 38406-5	mg/l	0,05
Glühverlust	DIN 38409 – H 2 – 3	mg/l	-
organische Säuren (VOA)	VOA-Küvettest Merck Spectroquant 1.01749	mg/l	50
Calcium (Ca^{2+})	DIN 38406 E 3 komplexometrisches Verfahren	mg/l	2
Gaszusammensetzung ($\text{CH}_4 / \text{CO}_2$)	Gasprüfgerät DRÄGER X-am 7000	Vol.-%	

Für die Durchführung der Messungen an der Hochschule wurden die folgenden Geräte verwendet:

- **pH, Leitfähigkeit, Redoxpotential (Redoxspannung)**
WTW Multi 340i mit pH-Elektrode SENTIX 41, Leitfähigkeitszelle TETRACON 325 und Redoxelektrode BlueLine 31 RX
- **Abfiltrierbare Stoffe**
 - Glasfaserfilter VWR, Sorte 693, Durchmesser 90 mm, Stärke 0,26 mm, Partikelretention 1,2 µm
 - SARTORIUS Analysenwaage; Genauigkeit 0,1 mg
- **Photometer**
Spectroquant Nova 60
- **Tiegel, Trockenschrank, Muffelofen**
- **Titrationseinheit Metrohm 702 SM Titrino**
- **Gaszusammensetzung**
Dräger X-am 7000

7.2 Externe Analytik

Zur Durchführung weitergehender Analysen wurden ausgewählte Proben an ein externes akkreditiertes Labor übergeben. Die dabei angewandten Analysemethoden sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Untersuchungsparameter und Analysemethoden der extern durchgeführten Bestimmungen

Parameter	Analysemethode	Einheit	Bestimmungsgrenze
Gesamtstickstoff, gebunden (TNb)	DIN EN 12260 (H34): 2003-12	mg/l	1,0
Calcium (Ca)	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/l	0,05
Kalium (K)	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/l	0,5
Magnesium (Mg)	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/l	0,05
Phosphor (P)	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/l	0,2
Phosphat, gesamt	berechnet	mg/l	0,6
Aschegehalt 815 °C	DIN 51719: 1997-07	Ma.-% TS	0,1
Brennwert (q _{o,v})	DIN EN 15170:2009-05	kJ/kg TS	200
Heizwert (H _{u, p})	DIN EN 15170:2009-05	kJ/kg TS	200
Schwefel, ges.	DIN 51724-3: 2012-07	Ma.-% TS	0,03
Kohlenstoff	DIN 51732: 2014-07	Ma.-% TS	10
Wasserstoff	DIN 51732: 2014-07	Ma.-% TS	0,1
Stickstoff	DIN 51732: 2014-07	Ma.-% TS	0,05
Kjeldahl-N	DIN EN 16169: 2012-11	Ma.-% TS	0,01
Calcium aus Königswasseraufschluss	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/kg OS	20
Magnesium aus Königswasseraufschluss	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/kg OS	30
Kalium aus Königswasseraufschluss	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/kg OS	50
Phosphor aus Königswasseraufschluss	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	mg/kg OS	100

8 Versuche zur Ermittlung des Fällungspotentials

8.1 Allgemeines

Die Untersuchungen in diesem Arbeitspaket dienen maßgeblich zum Nachweis der generellen Fällbarkeit der im Abwasser enthaltenen Phosphorverbindungen und als Grundlage zur Identifikation eines geeigneten Faulschlammes für die weitergehenden Versuche. Betrachtet wurden hierbei ausgewählte Schlämme, Schlammwässer aus der Entwässerung von ausgefaulten Schlämmen (Filtrate, Zenträte) sowie teilweise Primärschlämme aus verschiedenen Kläranlagen des Lippeverbandsgebietes, die sich hinsichtlich der Ausbaugröße, des Anteiles an häuslichem und industriellem Abwasser sowie der möglichen Implementierung eines Bio-P-Verfahrens unterscheiden.

8.2 Methodik

8.2.1 Eingesetzte Fällmittel

Im Rahmen der Untersuchungen wurden unterschiedliche Fällmittel auf Basis von Metallsalzen sowie Calciumsilikathydrat (CSH) und Spent Coffee Grounds (SCG) als Abfallstoff aus der industriellen Herstellung von Instantkaffee eingesetzt, die nachfolgend näher charakterisiert werden:

- Eisen-III-chlorid
Technische, 40%ige Ware mit einem Wirkstoffgehalt von $c(\text{Fe}^{3+}) = 198 \text{ g/l}$; Einsatz als Referenz für ein konventionelles Fällmittel zur Ermittlung des maximal erzielbaren Potentials für die Fällung von Phosphat
- Calciumchlorid
Lösung aus Calciumchlorid (p.A. Qualität) in VE-Wasser mit einer Konzentration von $0,5 \text{ mol Ca}^{2+}/\text{l}$
- Magnesiumchlorid
Lösung aus Magnesiumchlorid (p.A. Qualität) in VE-Wasser mit einer Konzentration von $0,5 \text{ mol Mg}^{2+}/\text{l}$
- Calciumsilikathydrat (CSH)
Produkt der Firma Silikalzit in der Korngröße $0 - 1 \text{ mm}$, bestehend aus $60 - 80 \text{ Gew.}\%$ Calciumsilikathydraten (vorwiegend Tobermorit $(\text{CaO})_5 \cdot (\text{SiO}_2)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$), $20 - 30 \text{ Gew.}\%$ Sand und Quarz und $3 - 8 \text{ Gew.}\%$ Calciumsulfatphasen (z.B. Gips oder Anhydrit)
- Spent Coffe Grounds (SCG)
Reststoff der Firma Cafea aus der industriellen Herstellung von Instantkaffee nach dem Extraktionsprozess in zwei unterschiedlichen Korngrößenverteilungen; der d_{50} beträgt ca. $1,5 \text{ mm}$ für die gröbere Ware (SCG I) und ca. $0,1 \text{ mm}$ für die feinere Qualität (SCG II)

In Abbildung 11 sind die Korngrößenverteilungen der beiden industriellen SCG-Qualitäten im Vergleich zu handelsüblichem vorgemahlenem Haushaltskaffee dargestellt.

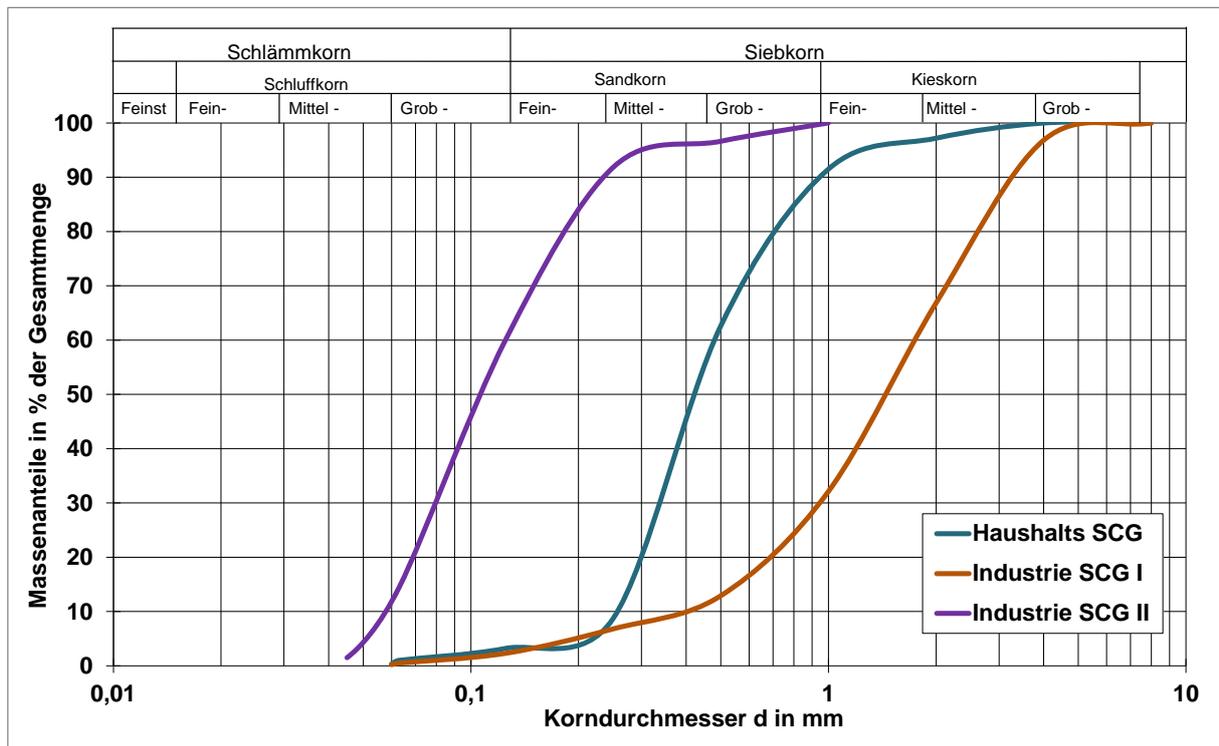


Abbildung 11: Korngrößenverteilung der beiden Fraktionen des industriellen SCG im Vergleich zu handelsüblichem SCG aus vorgemahlenem Haushaltskaffe

8.2.2 Untersuchte Abwasserteilströme / Herkunftsbereiche

Für die Identifikation eines geeigneten Standortes für die Versuche im halbtechnischen Maßstab wurden Faulschlamm- und Trübwasserproben unterschiedlicher Kläranlagen aus dem Lippeverbandsgebiet auf ihre Eignung untersucht. In Tabelle 6 ist eine Übersicht der betrachteten Kläranlagen mit den jeweiligen Ausbaugrößen (EW) und dem Anteil häuslichen Abwassers (EGW) aufgeführt. Die Angaben der mittleren Phosphorgehalte im Schlammwasser und Faulschlamm sind den von dem EGLV zur Verfügung gestellten Auswertungsübersichten der Betriebsjahre 2015 – 2019 entnommen. Die Ergebnisse der durchgeführten Eingangsanalysen mit aktuelleren Proben sind in Kapitel 8.3.1 dargestellt. Einige der aufgeführten Kläranlagen entwässern neben dem eigenen auch den Schlamm kleinerer benachbarter Anlagen, was zu einer größeren Schwankungsbreite bei den angegebenen Phosphorgehalten im Schlamm führen kann.

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Kläranlagen

Kläranlage	EW (Ausbaugröße)	EGW	Bio-P	P _{ges., SW} (mg/L)	P _{ges., FS} (g P/kg TR)	Entwässerungs- aggregat
Kamen-Körnebach*	160.000	24.369 (15% EW)	ja	32	30	Kammerfilterpresse
Soest*	115.000 (128.230)	39.582 (43% EW)	ja	~100	40	Zentrifuge
Dinslaken	65.000	14.633 (20% EW)	nein	<100	45	Zentrifuge
Bönen* (optional)	71.000 (71.500)	24.620 (37% EW)	ja	>50	23	Zentrifuge

*Standort mit Schlamm entwässerung mehrere Kläranlagen, SW=Schlammwasser, FS=Faulschlamm

8.2.3 Calciumbeladung von SCG

Vorbemerkung:

Die von der Firma Cafea für die Untersuchungen zur Verfügung gestellten Proben des industriellen SCG wurden zur Vermeidung von Schimmelbefall für eine stabile Lagerung über die Projektlaufzeit bei 105 °C vorgetrocknet. Alle Untersuchungen erfolgten anschließend entweder direkt mit den getrockneten Proben oder nach einer Vorver- nässung mit Wasser.

Im Rahmen von orientierenden Vorversuchen zum Einsatz von unbehandeltem SCG zur $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduktion im Schlammwasser einer Kläranlage wurde keine signifikante Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration verzeichnet. Erst nach einer Vorbehandlung mit Kalkmilch konnte eine Abnahme der Restkonzentration von $\text{PO}_4\text{-P}$ im Schlammwasser beobachtet werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit Angaben von Humayro et.al. (2021a), die in ihren Untersuchungen beim Einsatz von unmodifiziertem SCG in einer Modelllösung ebenfalls nur eine sehr geringe Abnahme der Phosphatkonzentration beobachtet haben.

Für die daran anschließenden systematischen Untersuchungen wurde bei der Vorbe- ladung des SCG mit Calcium in zwei Anwendungsfälle unterschieden, die Auswirkung auf die Durchführung des Beladungsvorganges haben:

1. Untersuchungen zur Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium und zur spezifischen Phosphorreduktion (Fällpotential in $\text{mg PO}_4\text{-P/g SCG}$ bzw. $\text{mmol PO}_4\text{-P/g SCG}$) des mit Calcium beladenen SCG unter Einsatz von Modelllösungen oder Schlammwässern im Labormaßstab
2. Untersuchungen in Laborreaktoren unter anaeroben Bedingungen und im halb- technischen Maßstab auf einer kommunalen Kläranlage mit Simulation des dabei unter technischen Bedingungen mit möglichst geringem Aufwand durchzu- führenden Beladungsvorganges mit Calcium

Neben dem aus der industriellen Herstellung von löslichem Kaffee anfallenden SCG wur- den auch orientierende Untersuchungen mit haushaltsüblichem Kaffeesatz nach einem Brühvorgang durchgeführt, um eine Aussage hinsichtlich möglicher Unterschiede bei der Beladung mit Calcium bzw. der anschließenden Phosphatfällung ableiten zu können.

8.2.3.1 Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium

8.2.3.1.1 Beschreibung der Versuchsdurchführung

Für die Versuche zur Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium und zur spezifischen PO₄-P-Reduktion wurde folgendes Verfahren angewandt:

- Herstellung einer übersättigten Calciumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von ca. 3 g Ca(OH)₂/l (Einsatz von p.A. Qualität / Einsatz von VE-Wasser)
- Filtration der trüben Calciumhydroxid-Lösung zur Entfernung des nicht gelösten Anteils an Ca(OH)₂ -> die so erhaltene klare Kalklösung weist eine Konzentration von ca. 20 – 22 mmol Ca²⁺/l auf
- Zugabe von getrocknetem SCG bis zu einer Konzentration von 10 g/l (abhängig von dem Ziel der jeweiligen Untersuchung)
- Rühren für t = 4 – 24 h
- Filtration des Ansatzes über eine Nutsche
- Mehrfaches Waschen des Nutschkuchens mit VE-Wasser, bis die Leitfähigkeit im Filtrat < 500 µS/cm beträgt
- Ggf. Trocknung des gewaschenen calciumbeladenen SCG bei 105 °C

Das Verfahren zur Herstellung des calciumbeladenen SCGs ist schematisch vereinfacht in Abbildung 12 ohne den optionalen Trocknungsschritt nach der Filtration und Wäsche dargestellt.

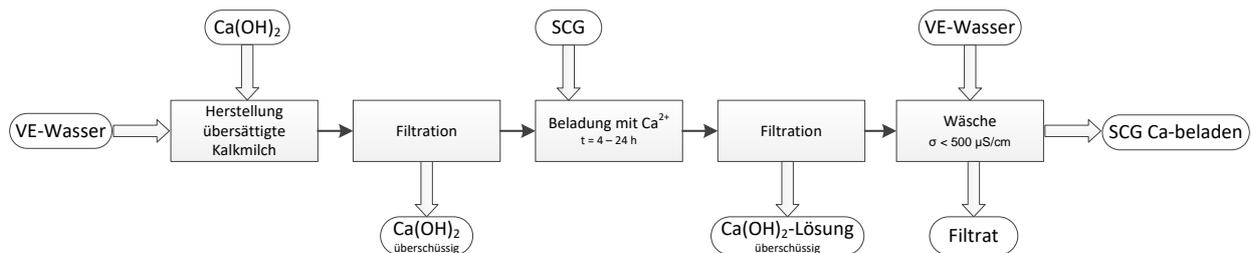
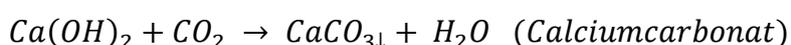


Abbildung 12: Vereinfachtes Fließschema zur Herstellung calciumbeladenen SCGs für die Laborversuche zur Ermittlung der Beladungskapazität mit Phosphat-Phosphor

Beladung unter inerten Bedingungen

Während der Reaktionsdauer von 4 – 24 (48) h kann durch den Eintrag von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre eine Nebenreaktion des Calciumhydroxides zum Calciumcarbonat gemäß Formel 2 ablaufen.



Formel 2

Das dabei ausgefällte Calcium steht dann nicht mehr für eine Bindung an das SCG zur Verfügung. Für eine Bilanzierung der erzielten Beladungskapazität des SCG kann dieser Anteil über einen parallel angesetzten Blindversuch bestimmt werden, der ohne die Zugabe von SCG durchgeführt wird und dessen Calciumkonzentration zum Zeitpunkt t als Referenz für die Bestimmung der Konzentrationsdifferenz in dem Ansatz mit SCG verwendet wird (vgl. Formel 3). Hierbei wird jedoch vorausgesetzt, dass die Kinetik bei der Bindung des Calciums an das SCG und der Bildung von Calciumcarbonat gleich ist.

Zur Überprüfung wurde daher eine Versuchsreihe unter Stickstoffeintrag durchgeführt, um eine mögliche Nebenreaktion des Calciumhydroxids mit Kohlenstoffdioxid aus der freien Atmosphäre zu verhindern. Dies wurde durch den Einsatz von sog. Sprudelsteinen, die üblicherweise für die Belüftung von Proben aus dem Bereich der kommunalen Abwasserbehandlung (Kläranlagen) eingesetzt werden, erreicht. Die erzielten Ergebnisse wurden anschließend mit denen aus Versuchsreihen unter normalen Atmosphärenbedingungen verglichen.

8.2.3.1.2 Untersuchungen zum Einsatz technischer Kalkqualitäten

Neben dem Einsatz von Calciumhydroxid als Laborware in p.A.-Qualität wurden auch technische, handelsübliche Kalksorten auf ihre Eignung für eine Calciumbeladung des SCG untersucht. Für die Gewährleistung einer Vergleichbarkeit mit der Laborware erfolgte der Einsatz dabei ebenfalls stets in Form gesättigter, klarfiltrierter Ansätze analog zum unter 8.2.3.1.1. beschriebenen Vorgehen.

8.2.3.1.3 Sonderuntersuchungen mit entfettetem SCG

Für die Abschätzung des Einflusses der im SCG enthaltenen Lipide (Fette, Fettsäuren) wurden ausgewählte Proben des industriellen SCG sowie Rückstände (Kaffeersatz) aus den Brühvorgängen mit haushaltsüblichem Kaffeemehl nach einer Entfettung mittels Soxhlet-Extraktion unter Einsatz von n-Hexan ebenfalls hinsichtlich der erzielbaren Calciumbeladung untersucht. Eine Beschreibung des Extraktionsvorganges ist unter 11.1.1 aufgeführt.

8.2.3.1.4 Begleitende Analytik zur Ermittlung der erzielten Calciumbeladung des SCG

Versuchsbegleitend erfolgte stets die Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit. Für die Ermittlung der spezifischen Beladung des SCG mit Calcium können dabei folgende Methoden eingesetzt werden:

Titrimetrisch über die Restkonzentration an Calcium in der filtrierten Probe:

Die Berechnung der zum Zeitpunkt t erzielten Beladung erfolgt gemäß Formel 3. Der Bezugswert für die Bestimmung der Konzentrationsdifferenz im betreffenden SCG-Ansatz ist dabei stets die im Blindversuch ohne SCG-Zusatz zum betreffenden Zeitpunkt vorliegende Calciumkonzentration. Hierdurch wird eine mögliche Nebenreaktion des

Calciumhydroxides mit dem Kohlenstoffdioxid gemäß Formel 2 aus der freien Atmosphäre berücksichtigt.

$$q(Ca) = \frac{(c_{B,t}(Ca^{2+}) - c_{SCG,t,i}(Ca^{2+}))}{(c_i(SCG)/1000)} \left(\frac{mmol Ca^{2+}}{g SCG} \right) \quad \text{Formel 3}$$

mit

$c_{B,t,i}(Ca^{2+})$	Calciumkonzentration im Blindansatz zum Zeitpunkt t	(mmol/l)
$c_{SCG,t,i}(Ca^{2+})$	Calciumkonzentration im Ansatz mit SCG zum Zeitpunkt t	(mmol/l)
$c_i(SCG)$	Konzentration an SCG im Ansatz i	(mg/l)

Eine alternative Ermittlung der Calciumbeladung ohne Berücksichtigung des Einflusses durch Kohlenstoffdioxid besteht in der Berechnung der Konzentrationsdifferenz durch den Bezug zum Startwert c_0 zu Beginn des Versuches, also ohne Referenz zu einem Blindwertansatz gemäß Formel 4.

$$q(Ca) = \frac{(c_{SCG,0}(Ca^{2+}) - c_{SCG,t,i}(Ca^{2+}))}{(c_i(SCG)/1000)} \left(\frac{mmol Ca^{2+}}{g SCG} \right) \quad \text{Formel 4}$$

mit

$c_{SCG,0}(Ca^{2+})$	Calciumkonzentration zum Versuchsbeginn im betreffenden SCG-Ansatz	(mmol/l)
$c_{SCG,t,i}(Ca^{2+})$	Calciumkonzentration im Ansatz mit SCG zum Zeitpunkt t	(mmol/l)
$c_i(SCG)$	Konzentration an SCG im Ansatz i	(mg/l)

Gravimetrisch über die Veränderung des Glühverlustes / Glührückstandes:

Bedingt durch die Beladung des SCG mit Calcium wird der Glühverlust des Materials verringert bzw. der Glührückstand erhöht. Unter der Annahme, dass das gebundene Calcium dabei in Calciumcarbonat überführt wird, kann die Berechnung der Beladung nach Formel 5 erfolgen.

$$q_{Ca} \left(\frac{mmol Ca}{g SCG} \right) = \frac{(GR_{Ca-SCG} - GR_{SCG,roh})[\%]}{100[\%]} * \frac{1000 \left(\frac{mg}{g} \right)}{100,087 \left(\frac{mg_{CaCO_3}}{mmol} \right)} \quad \text{Formel 5}$$

mit

GR_{Ca-SCG}	Glührückstand des calciumbeladenen SCG	(%)
$GR_{SCG, roh}$	Glührückstand des SCG ohne Calciumbeladung	(%)

Titrimetrisch nach saurer Rücklösung des an das SCG gebundenen Calciums:

Eine weitere Möglichkeit, die spezifische an das SCG gebundene Calciummenge zu bestimmen, besteht in einer sauren Rücklösung einer genau bekannten Menge an calciumbeladenem SCG aus dem Glührückstand in einer ebenfalls genau bekannten Menge einer halbkonzentrierten Säure (z.B. Salzsäure). Die Calciumbestimmung erfolgt nach einer ausreichenden Reaktionszeit ($t > 1$ h) titrimetrisch in der filtrierten Probe der eingesetzten Säure. Die Bilanzierung erfolgt unter Berücksichtigung des eingesetzten Säurevolumens und der Masse an Ca-beladenem SCG.

Das Verfahren ist recht zeitaufwendig und wurde entsprechend nur orientierend eingesetzt.

8.2.3.2 Beladung des SCG für einen Einsatz in den Laborreaktoren und im halbtechnischen Maßstab

Die vorbereitenden Schritte bei der Calciumbeladung für die Untersuchungen in den Laborreaktoren und für den späteren Einsatz im halbtechnischen Maßstab wurden analog der folgenden Schritte durchgeführt:

- Herstellung einer übersättigten Calciumhydroxid-Lösung mit einer Konzentration von 3 – 4 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{l}$ (Einsatz von p.A. Qualität / Einsatz von VE-Wasser)
- Zugabe von getrocknetem SCG zu der übersättigten, nicht filtrierten Calciumhydroxid-Suspension bis zu einer Konzentration von 10 g/l
- Rühren für $t = 24$ h
- Abtrennen des SCG über ein Sieb mit der Maschenweite 63 μm
- in der Regel keine anschließende Wäsche des feuchten, calciumbeladenen SCG
- in der Regel keine Trocknung des calciumbeladenen SCG bei 105 °C

Das so gewonnene calciumbeladene SCG weist durch den Verzicht einer Wäsche nach dem Kontakt mit Kalkmilch im Vergleich zu dem gewaschenen Produkt demnach noch anhaftendes Calciumhydroxid auf. Das angewandte Verfahren ist in Abbildung 13 vereinfacht schematisch dargestellt. Über die anhaftende Kalkmilch wird im Vergleich zu einem gewaschenen Produkt eine erhöhte Kapazität bei der Phosphorfällung erwartet.

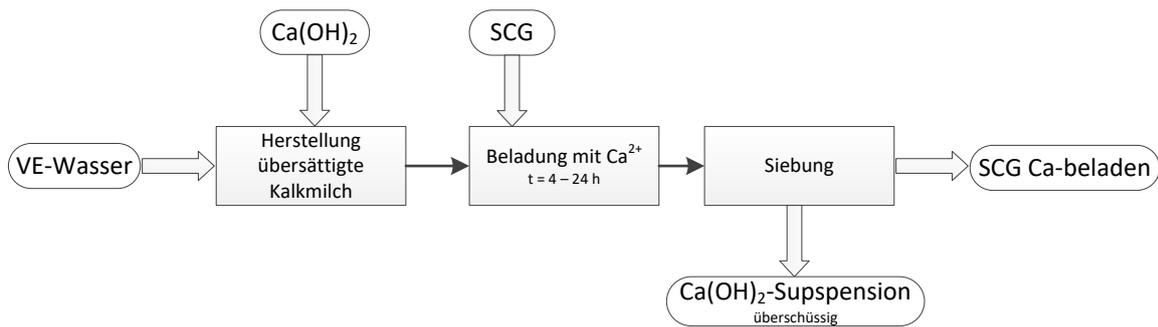


Abbildung 13: Vereinfachtes Fließschema zur Herstellung calciumbeladenen SCGs für die Anaerobversuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab

8.2.4 Durchführung der Fällungsversuche

8.2.4.1 Fällungsversuche mit Fe^{3+} , Ca^{2+} und Mg^{2+}

Fällmittel und Fällprodukte

Die durchgeführten Fällungsversuche unter Einsatz von Metallsalzen dienen maßgeblich als Referenz zur Ermittlung des erzielbaren Fällungspotentials an $\text{PO}_4\text{-P}$ in den untersuchten Abwasserteilströmen und Schlämmen vor den weiterführenden Untersuchungen zum Einsatz von Calciumsilikathydrat und Spent Coffee Grounds. Hierbei steht das Eisen-III-chlorid stellvertretend für den Einsatz konventioneller Fällmittel auf kommunalen Kläranlagen in Form von Eisen- oder Aluminiumsalzen (in verschiedenen Spezifikationen). Calcium- und Magnesiumsalze repräsentieren hingegen alternative Fällmittel, deren Einsatz bereits erfolgreich im Bereich der Phosphorrückgewinnung auf kommunalen Kläranlagen untersucht worden ist.

In Abhängigkeit des eingesetzten Fällmittels und des pH-Wertes sind unterschiedliche Fällprodukte möglich, deren Zusammensetzung sich aufgrund der komplexen Abwassermatrix nur schwer vorab bestimmen lässt. Für den Einsatz von Eisen-, Calcium- und Aluminiumsalzen sind mögliche Beispiele in Abbildung 14 dargestellt.

Für die Einstellung des pH-Wertes bzw. dessen Korrektur wurden Natronlauge oder Salzsäure verwendet.

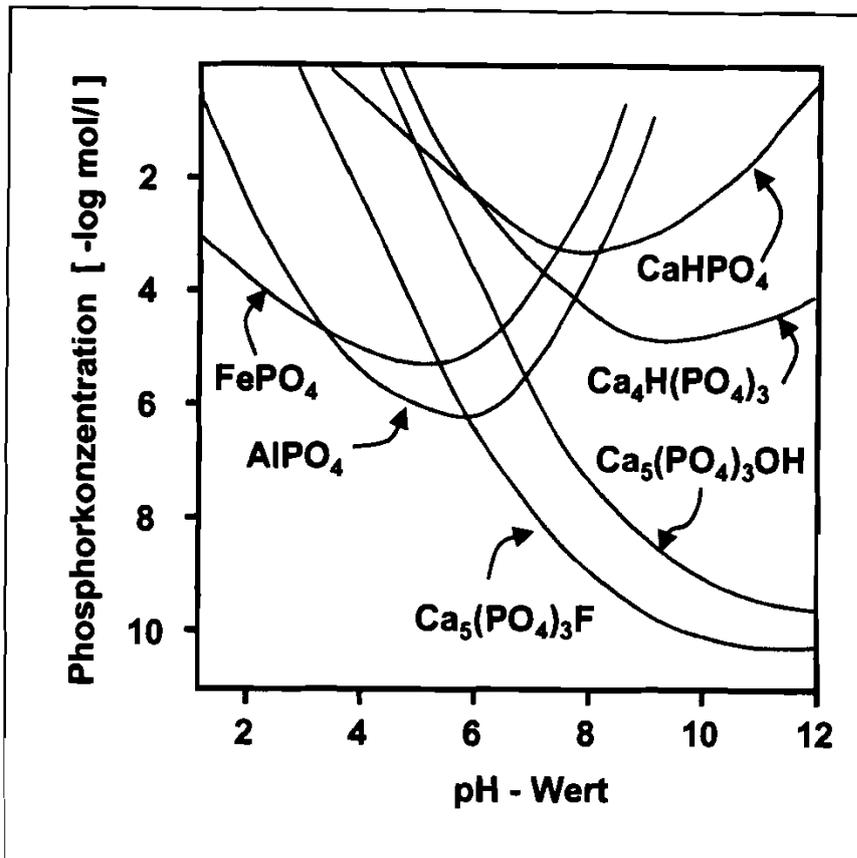
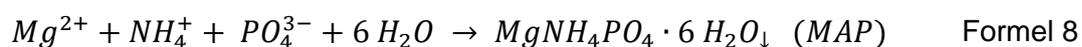
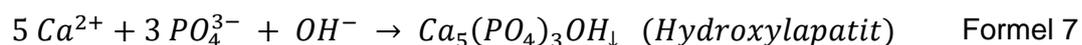


Abbildung 14: Fällprodukte und Löslichkeiten verschiedener Metallphosphate in Abhängigkeit des eingestellten pH-Wertes (ATV, 1985)

Vereinfacht wird bei dem Einsatz der unterschiedlichen Fällmittel von den in Formel 6 bis Formel 8 dargestellten Reaktionen mit den entsprechenden Fällprodukten ausgegangen. Bei der Verwendung von Magnesiumsalzen wird aufgrund der Präsenz von Ammonium in den Abwässern und Schlämmen von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) als Fällprodukt ausgegangen.



Beta-Wert (β -Wert)

Die spezifische Menge des Fällmittels für eine $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung im Abwasserbereich hängt neben der Ausgangskonzentration an Phosphat-Phosphor auch von weiteren Faktoren ab, wie z.B. Nebenreaktionen, weiteren Abwasserinhaltsstoffen (Matrix) und dem pH-Wert. Daher ergibt sich in der Regel zur Erzielung einer gewünschten Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ ein Fällmittelbedarf, der über der stöchiometrisch benötigten Menge liegt und der als so genannter β -Wert angegeben wird (DWA-A 202, 2011):

$$\beta_{\text{Fäll}} = \frac{X_{\text{Me}}/AM_{\text{Me}}}{X_{\text{P,Fäll}}/AM_{\text{P}}} \quad \text{Formel 9}$$

mit

X_{Me}	zu dosierende Fällmittelmenge (Metall)	(mg Me/l Abwasser)
$X_{\text{P,Fäll}}$	Konzentration zu eliminierender Phosphor	(mg P/l Abwasser)
AM_{Me}	molare Masse des Metallions	(mg/mmol)
AM_{P}	molare Masse Phosphor	(mg/mmol)

Der in Formel 9 dargestellte β -Wert berücksichtigt ebenfalls unerwünscht ablaufende Nebenreaktionen, wie z.B. die Bildung von Metallhydroxiden. Im technischen Einsatz von Fe/Al-haltigen Fällmitteln wird üblicherweise mit β -Werten = 1,5 – 2,0 gearbeitet, für die Erzielung niedriger Ablaufwerte werden auch höhere β -Werte eingestellt.

Versuchsdurchführung und Apparatechnik

Die Durchführung der Fällungsversuche erfolgte in der Regel auf der in Abbildung 15 dargestellten Reihentrührbank durch Vorlegen des Prüfmediums im Becherglas, ggf. Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure und anschließender Zugabe des Fällmittels unter Rühren mittels Pipette. Sofern notwendig, wurde nach der Dosierung des Fällmittels der pH-Wert erneut korrigiert.

Nach zuvor festgelegten Zeitpunkten erfolgte die Beprobung der Ansätze zur Durchführung der begleitenden Analytik. Aufgrund der variierenden Randbedingungen (pH-Werte, β -Werte, Temperaturen, Zeitpunkte der Beprobung, evtl. Vorfiltration der Proben etc.) werden diese im Ergebnisteil des Berichtes bei der Beschreibung der jeweiligen Versuchsdurchführung aufgeführt.



Abbildung 15: Reihenrührbank für die Durchführung der Versuche zur Fällung von Phosphatphosphor

Bei dem Einsatz von Schlämmen aus den Faulbehältern wurden zur Simulation der Betriebsbedingungen vor Ort auch Fällversuche bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Hierzu wurde entweder eine Temperierung mittels Wasserbad oder bei Einzelversuchen ein Magnetrührwerk mit beheizbarer Platte verwendet (Abbildung 16).

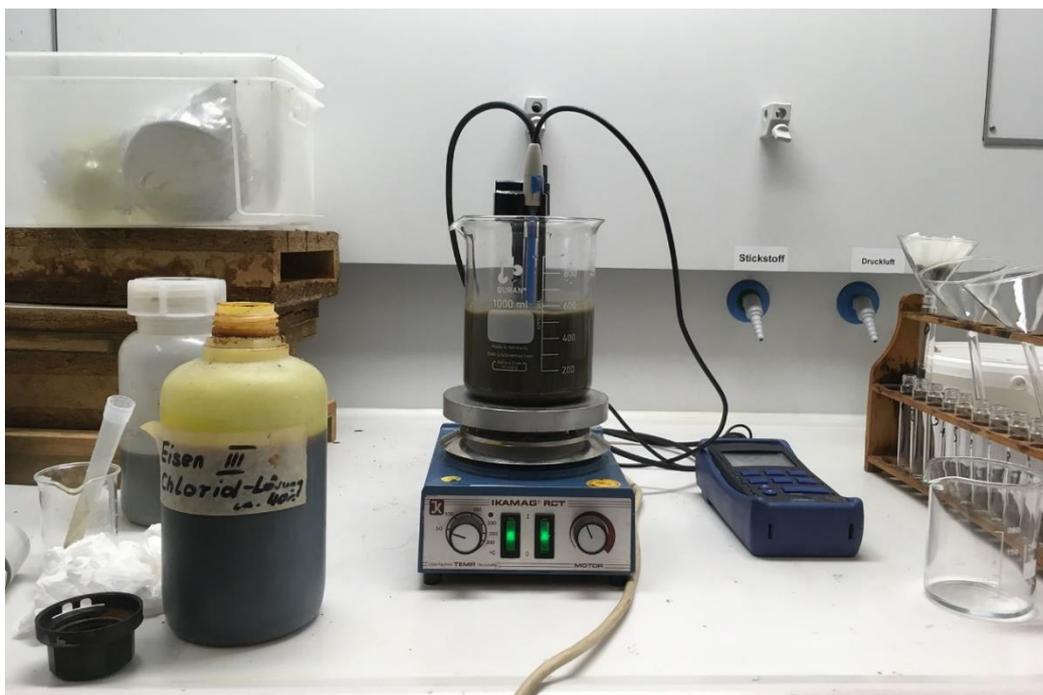


Abbildung 16: Magnetrührwerk (beheizbar) für die Durchführung von Einzelversuchen zur Fällung von Phosphatphosphor bei erhöhten Temperaturen

8.2.4.2 Fällungsversuche mit Calciumsilikathydrat (CSH)

Fällmittel und Fällprodukte

Das von der Firma Silikalzit bezogene Calciumsilikathydrat wurde zur Entfernung der im Anlieferungszustand vorhandenen Restfeuchte (ca. 20 %) vor dem Einsatz bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Reaktionsmechanismus zwischen der CSH-Phase und dem gelösten Phosphat-Phosphor wird auf die Ausbildung eines sog. Mikromilieus um das einzelne Korn unter Freisetzung von Hydroxid-Ionen mit lokaler Erhöhung des pH-Wertes zurückgeführt, wodurch die Bildung von Calcium-Phosphat begünstigt wird (Berg, 2006; Schuhmann, 2010). In Abbildung 17 sind die einzelnen Schritte der Reaktion schematisch dargestellt.

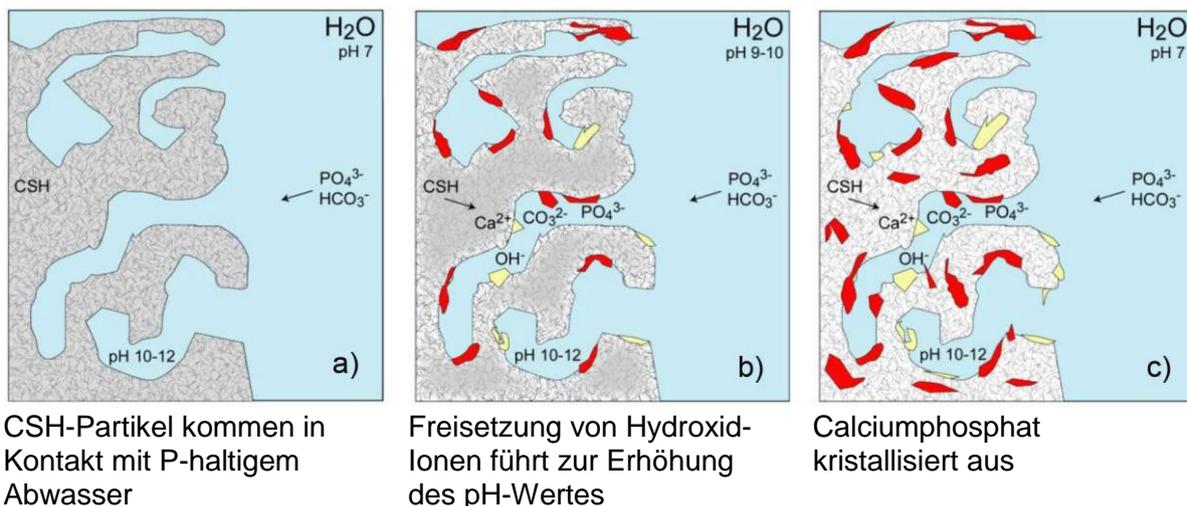


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Bildung von Calcium-Phosphat an CSH-Substrat
Quelle: Schuhmann (2010), S. 15 (modifiziert)

Versuchsdurchführung und Apparatetechnik

Im Wesentlichen entspricht die Durchführung der Standard-Fällversuche unter Einsatz von CSH der in 8.2.4.1 beschriebenen Vorgehensweise bei der Anwendung von Metallsalzen sowie der dabei eingesetzten Geräte und Apparate.

Bei Untersuchungen zum Einsatz von CSH für eine Phosphat-Phosphor-Rückgewinnung aus Schlammwässern (Filtrate, Zenträte) wurden erweiterte Untersuchungen mit gleichzeitigem Lufteintrag zwecks pH-Wert-Erhöhung durch den Austrag von Kohlenstoffdioxid (Strippling) durchgeführt. Hierfür wurde ein kleiner gerührter Reaktor mit einem Volumen von $V_{\text{Reaktor}} = 250 \text{ ml}$ eingesetzt, der batchweise oder im Durchfluss betrieben werden konnte. Im Boden des Reaktors konnte über eine Fritte Luft zum Austreiben des überschüssigen Kohlenstoffdioxides eingetragen werden.



Abbildung 18: Gerührter (Durchfluss-)Reaktor mit Belüftung im Reaktorboden;
 links: Überblick über den gesamten Versuchsaufbau
 rechts: Detailansicht des Reaktors mit Belüftung

8.2.4.3 Fällungsversuche mit calciumbeladenem SCG

Versuchsdurchführung und Apparatechnik

Die Durchführung der Fällungsversuche und die eingesetzten Geräte entsprechen im Wesentlichen der in 8.2.4.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die bei den Untersuchungen eingesetzte Qualität an calciumbeladenem SCG, also mit oder ohne anhaftender Kalkmilch, wird in der Ergebnisdarstellung der einzelnen Versuchsreihen mit aufgeführt.

Aufnahme von Beladungskurven

Zur Bestimmung der erzielbaren spezifischen Beladungskapazitäten des SCG in Abhängigkeit von der Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Lösung wurde eine Isotherme aufgenommen, deren Durchführung in Anlehnung an die Aufnahme von Adsorptionsisothermen im Bereich der Anwendung von Aktivkohle erfolgte. Steilbrustflaschen mit einem genau bekannten Volumen wurden hierbei mit dem Prüfmedium (Modelllösung aus Di-Kaliumhydrogenphosphat) und einer ebenfalls genau bekannten Dosiermenge an SCG in unterschiedlichen Konzentrationsschritten befüllt und für mindestens 72 h auf dem Schütteltisch intensiv durchmischt. Nach Versuchsende erfolgte die Bestimmung der Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ nach einer ausreichend langen Sedimentationszeit ($t > 1$ h) in den Klarständen der einzelnen Flaschen. Zusätzlich wurden der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt.

Spezifische PO₄-P-Beladungen des SCG wurden nach Formel 10 berechnet.

$$q(\text{PO}_4\text{-P}) = \frac{(c_0(\text{PO}_4\text{-P}) - c_i(\text{PO}_4\text{-P}))}{(c_i(\text{SCG})/1000)} \left(\frac{\text{mg PO}_4\text{-P}}{\text{g SCG}} \right) \quad \text{Formel 10}$$

mit

$c_0(\text{PO}_4\text{-P})$	Ausgangskonzentration an PO ₄ -P	(mg PO ₄ -P/ l)
$c_i(\text{PO}_4\text{-P})$	Restkonzentration an PO ₄ -P bei der betrachteten SCG-Konzentration	(mg PO ₄ -P/ l)
$c_i(\text{SCG})$	Konzentration an SCG	(mg/l)

Analog zu der unter 8.2.4.2 beschriebenen Verfahrensweise erfolgte die Bestimmung von spezifischen Beladungskapazitäten unter Einsatz von calciumbeladenem gewaschenem SCG, also ohne anhaftende überschüssige Kalkmilch, im Zentrat aus der Schlammwässerung der Kläranlage Soest. Zielsetzung war hierbei die Überprüfung der von Humayro et.al. (2021a) gefundenen Kapazitäten, welche jedoch bei deutlich geringeren pH-Werten ermittelt worden sind.

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Charakterisierung der Abwasserteilströme (Eingangsanalysen)

Von den unter 8.2.2 aufgeführten 7 Kläranlagen wurden vier hinsichtlich ihrer Eignung als möglicher Standort für einen halbtechnischen Betriebsversuch bewertet. Die Analysen wurden zeitnah nach der Probenahme durchgeführt, um Verfälschungen der Abwassermatrices weitestgehend auszuschließen. Für die Proben aus den Faulbehältern erfolgte neben der Bestimmung des gelösten Phosphoranteils (PO₄-P) auch die Konzentration an P_{ges.} Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt. Demnach weisen die Faulschlämme der Kläranlagen unterschiedliche Konzentrationen an PO₄-P im Faulschlamm auf, die im Bereich von 25,5 mg/l (Bönen) bis 114 mg/l (Soest) liegen. Im Faulschlamm der KA Dinslaken, die kein Bio-P-Verfahren implementiert hat, wird mit 70 mg/l PO₄-P ein vergleichsweise hoher gelöster Anteil gefunden, der auf dem Niveau der restlichen drei Anlagen liegt, auf denen ein Bio-P-Verfahren betrieben wird.

Die Konzentrationen an P_{gesamt} im Faulschlamm betragen 760 mg/l (Kamen) bis 1.215 mg/l (Soest). Ergänzend wurde im Überschussschlamm der Kläranlage Soest ebenfalls der Parameter P_{gesamt} bestimmt, der größenordnungsmäßig der gefundenen Konzentration im Faulbehälter entspricht. Der Anteil an gelöstem PO₄-P ist in der untersuchten Probe mit 3,6 mg/l sehr gering, d.h., es ist in der frischen Probe noch keine signifikante Freisetzung, wie sie im anaeroben Milieu des Faulturms stattfindet, erfolgt.

Eigentlich sollten die in den Schlammwässern (Filtrat, Zentrat) gefundenen Konzentrationen an gelöstem PO₄-P denen in den zugrundeliegenden Faulschlammern entsprechen. Dies ist bei den Kläranlagen Dinslaken und Bönen der Fall, bei den Proben der Kläranlagen Kamen und Soest liegen die Konzentrationen in den Trübwässern hingegen deutlich unter denen im Faulturm. Hierfür können zwei Gründe ursächlich sein:

1. Bildung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) durch Verschiebung des pH-Wertes bei und nach dem Entwässerungsvorgang; die KA Soest hatte in der Vergangenheit wiederkehrend Probleme mit MAP-Ausfällungen
2. Entwässerung von Schlämmen aus anderen Herkunftsbereichen mit entsprechend abweichender Zusammensetzung (dies ist bei beiden Kläranlagen der Fall)

Tabelle 7: Ergebnisse der Eingangsanalysen von Teilströmen der Schlammbehandlung der vier untersuchten Kläranlagen

Kläranlage	Datum	Probe	pH	LF	c(TR)	GV	oTR	c(PO ₄ -P)	c(PO _{ges.})
	()	()	()	(µS/cm)	(g/l)	(%)	(g/l)	(mg/l)	(mg/l)
Kamen	15.06.2020	Faulschlamm	7,13	6.030	27,4	55,3	15,15	75,7	760
		Trübwasser	7,43	6.060	0,0321	100	0,03	33,9	
Dinslaken	15.06.2020	Primärschlamm	4,49	2.080	39,8	83,9	33,39	64,2	
		Faulschlamm	7,15	6.240	28,428	65,3	18,56	70,0	1.010
		Zentrat	7,62	5.350	0,149	63,9	0,10	70,1	
Soest	16.10.2020	Überschussschlamm	6,73	820	5,5	73,4	4,04	3,6	1.064
		Primärschlamm	5,19	1.980	51,7	83,5	43,17	28,6	
		Faulschlamm (Turm 1)	7,23	6.720	29,1	66,4	19,32	114	1.215
		Zentrat	7,67	5.860	0,115	84,4	0,10	69	
Bönen	07.07.2021	Überschussschlamm	9,78	1.384	30,72	60,1	18,46	18,3	
		Primärschlamm	6,10	1.984	46,94	59,2	27,79	13,3	
		Faulschlamm	7,78	6.890	9,44	51,9	4,90	25,5	940
		Zentrat	8,03	6.670	0,294	78,36	0,23	24,5	

8.3.2 Fällungsversuche mit Fe³⁺, Ca²⁺ und Mg²⁺

8.3.2.1 Fällung mit Eisen-III-chlorid

Die Versuche zur Fällbarkeit von Phosphatphosphor wurden mit Proben der Kläranlagen Kamen und Dinslaken durchgeführt.

Nach Vorlegen des Prüfmediums erfolgte ohne weitere pH-Wertkorrektur eine schrittweise Zugabe von Eisen-III-chlorid mit einer fünfminütigen Nachreaktionszeit nach jedem Dosierschritt vor der Bestimmung der PO₄-P-Konzentration in der filtrierten Probe (0,45 µm). Das Vorgehen entspricht somit dem Vorgehen bei der Aufnahme von Titrationskurven und erscheint vor dem Hintergrund der rasch verlaufenden Reaktion bei der Phosphatfällung mit Eisensalzen zulässig. Die Untersuchungen fanden einige Tage nach

der Bestimmung der in Tabelle 7 dargestellten Analysenergebnisse der Eingangsuntersuchungen statt, so dass die Konzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in den Proben infolge der Lagerung und dabei stattfindenden Nachreaktionen entsprechend geringfügig abweichen.

In Abbildung 19 sind die Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm und Trübwasser der Kläranlage Kamen in Abhängigkeit von der dosierten Menge an Eisen-III, angegeben als β -Wert, dargestellt. Abbildung 20 zeigt die Ergebnisse der Versuche unter Einsatz von Primärschlamm, Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken. In allen Fällen wird durch die Dosierung von Eisen-III eine signifikante Reduktion der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen erzielt. Bei gleichem β -Wert werden in den Faulschlämmen und im Primärschlamm bessere Effizienzen beobachtet, die in der stärkeren spezifischen Abnahme bei gleicher Dosiermenge abzulesen sind (Steigung der Kurven). Bei einem β -Wert von 2 betragen die Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ ca. 20 mg/l. Demgegenüber weisen die Schlammwässer (Filtrat, Zentrat) bei einem β -Wert von 2 deutlich geringere Restkonzentrationen im Bereich von ca. 5 mg/l auf. Der für die Konzentrationsminderung benötigte spezifische Einsatz an Eisen-III-salzen ist jedoch wesentlich höher als bei der Fällung im Faul- bzw. Primärschlamm (geringere Steigung der Kurven).

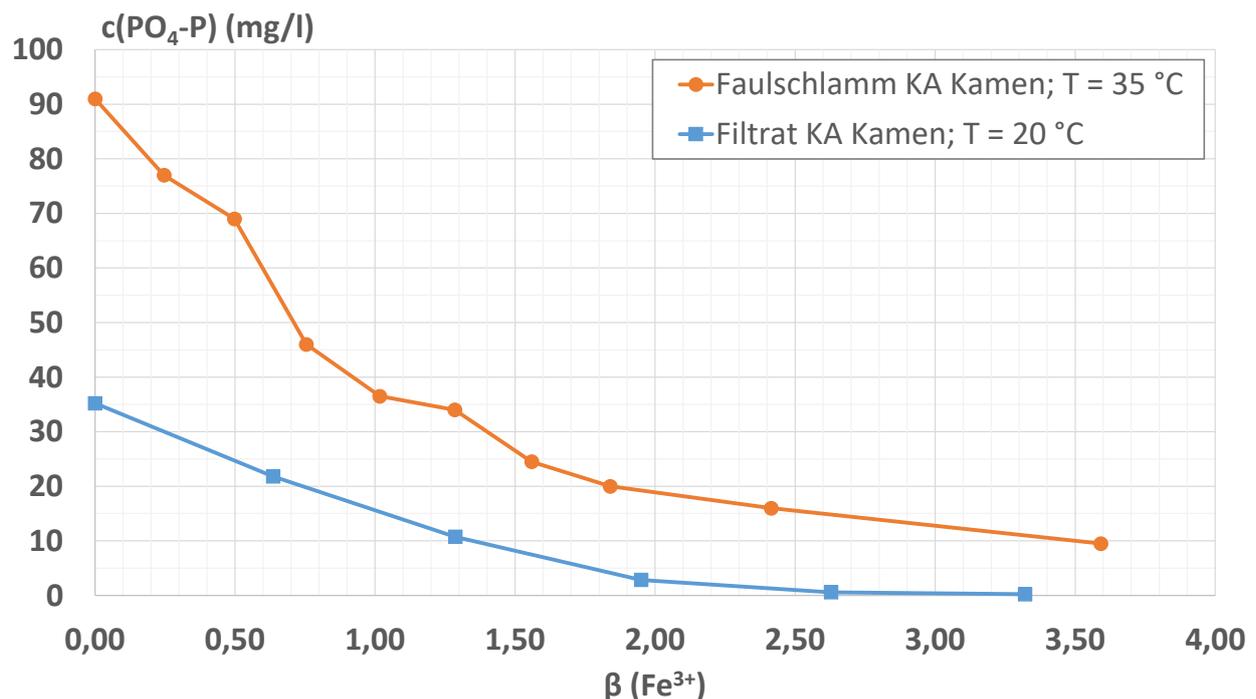


Abbildung 19: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm und Filtrat der Kläranlage Kamen in Abhängigkeit des β -Wertes bei dem Einsatz von Eisen-III-salz

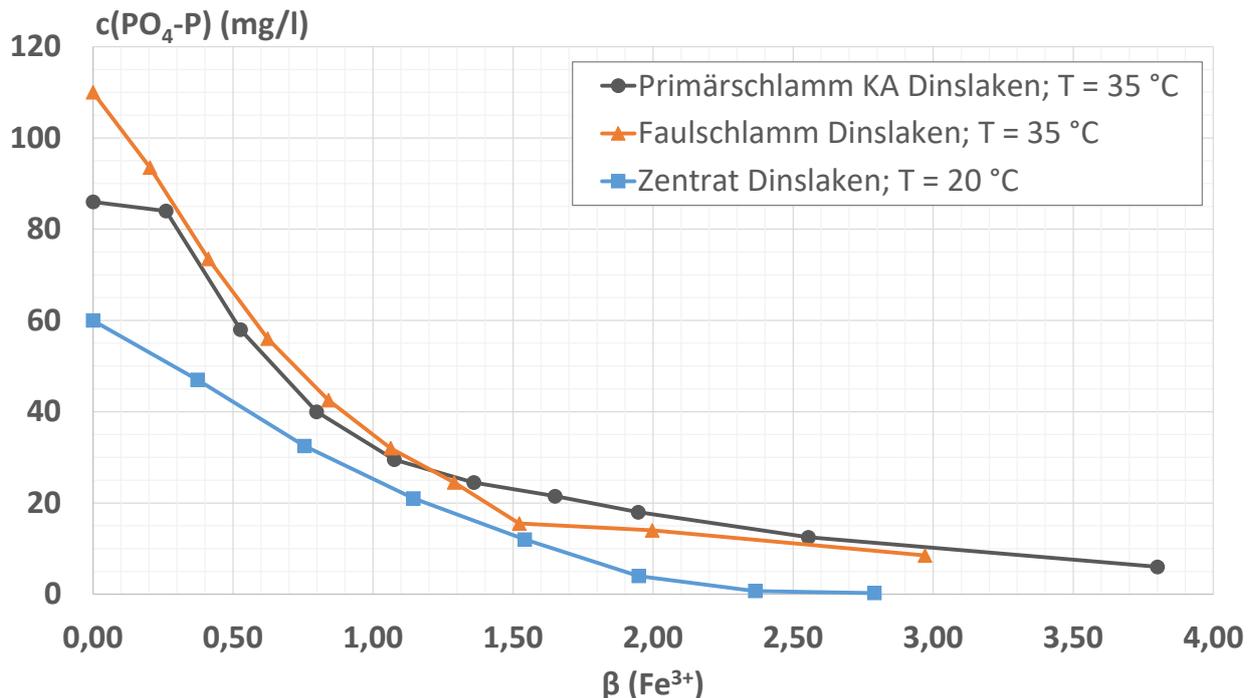


Abbildung 20: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Primärschlamm, Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken in Abhängigkeit des β -Wertes bei dem Einsatz von Eisen-III-salz

8.3.2.2 Fällung mit Calcium- und Magnesiumchlorid

Unter Einsatz einer Zentratprobe der Kläranlage Dinslaken wurden Versuche zur Fällung mit Calciumchlorid bei unterschiedlichen Start-pH-Werten durchgeführt. Die Einstellung erfolgte mit Natronlauge unmittelbar vor der ersten Dosierung des Calciumchlorids. Analog zu dem Vorgehen bei der Fällung mit Eisen-III-chlorid (vgl. 8.3.2.1) wurde das Calciumsalz schrittweise dosiert. Die Nachreaktionszeit wurde hierbei jedoch auf $t = 15$ Minuten erhöht, um eine ausreichende Zeit für die Fällung des Hydroxylapatits zu gewährleisten.

Das verwendete Zentrat wies einen Ausgangs-pH-Wert von 7,5 und eine $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von $c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 68,3$ mg/l auf. Die angegebenen β -Werte innerhalb der einzelnen untersuchten pH-Werte beziehen sich auf die Ausgangskonzentration im Zentrat vor der Einstellung des Untersuchungswertes.

Die in Abbildung 21 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, dass bereits durch die Anhebung des pH-Wertes zu Versuchsbeginn eine signifikante Reduktion von $\text{PO}_4\text{-P}$ erfolgt. Dies wird auf eine Reaktion der im kommunalen Abwasser in der Regel stets enthaltenen Calciumionen mit dem Phosphat unter Bildung von u.a. Hydroxylapatit zurückgeführt. Ebenfalls kann bei Anwesenheit von Magnesiumionen die Bildung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) erfolgen.

Höhere pH-Werte führen bei der Fällung erwartungsgemäß zu geringeren Restkonzentrationen an gelöstem Phosphatphosphor (vgl. Abbildung 14). Die größte Änderung wird

bei dem Schritt von pH = 8,0 auf pH = 8,5 verzeichnet. Die bei pH 8,5 resultierenden Restkonzentrationen an PO₄-P liegen nur geringfügig über denen, die bei einer weiteren Anhebung auf pH = 9,0 beobachtet werden. Eventuell ist dieser Effekt auf eine parallel ablaufende MAP-Fällung zurückzuführen, deren Optimum genau in diesem Bereich liegt (pH = 8,5).

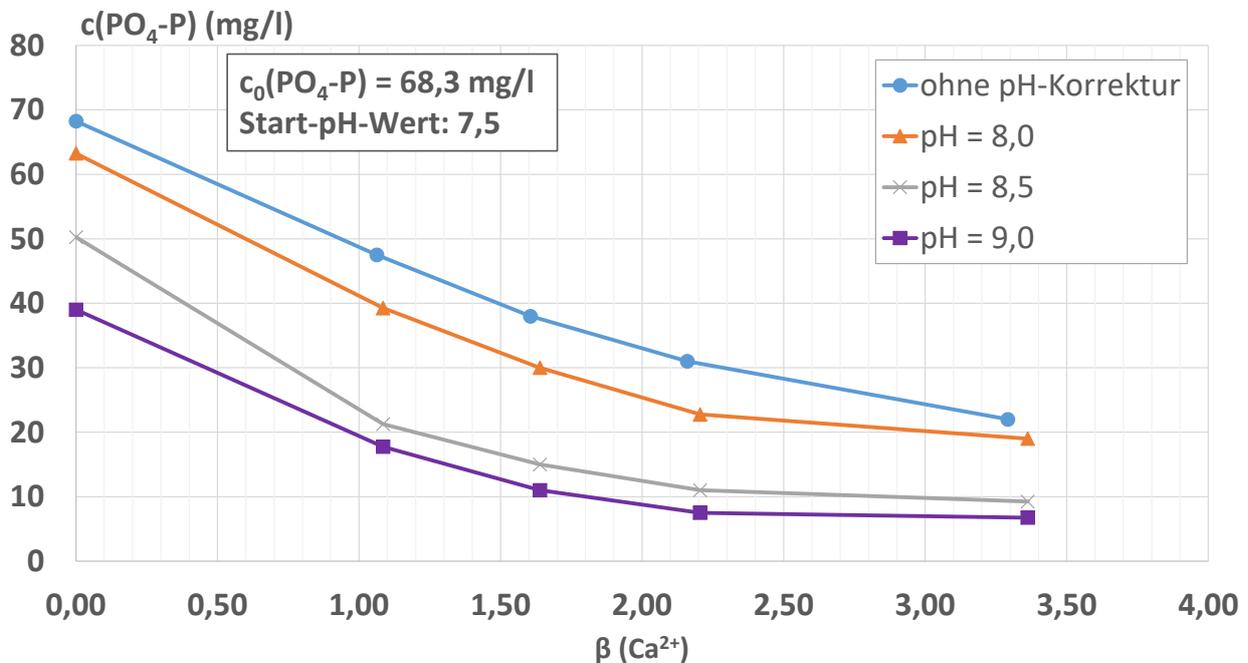


Abbildung 21: Restkonzentrationen an PO₄-P im Zentrat der Kläranlage Dinslaken in Abhängigkeit des β-Wertes für unterschiedliche Start-pH-Werte bei dem Einsatz von Calcium-II-salz

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Phosphorfällung als MAP in einer Zentratprobe der Kläranlage Dinslaken mittels Magnesiumsalzen bei unterschiedlichen pH-Werten für zwei β-Werte untersucht. Der β-Wert 1,0 entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis bei der Bildung von Magnesiumammoniumphosphat (vgl. Formel 8). In einem Vergleichsansatz wurde Calcium mit einem β-Wert von 1,5 dosiert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 dargestellt und zeigen, dass die erzielbaren Restkonzentrationen an PO₄-P sowohl beim Einsatz von Magnesium als auch Calcium mit steigendem pH-Wert deutlich abnehmen. Hierbei zeigt sich, dass bei Verwendung von Magnesium bereits bei einem β-Wert von 1,0 deutlich geringere Konzentrationen an PO₄-P erzielt werden als dies in der Versuchsreihe mit Calcium bei einem β-Wert von 1,5 der Fall ist. Bei einem pH-Wert von 9,0 betragen die Restkonzentrationen an PO₄-P 21,8 mg/l für die Fällung mit Calcium und 9,3 mg/l bei dem Einsatz von Magnesium. Eine Erhöhung der Dosiermenge des Magnesiums auf einen β-Wert von 1,5 führt bei diesem Betriebspunkt zu einer weiteren, vergleichsweise geringfügigen, Reduktion der PO₄-P-Restkonzentration im Zentrat auf 6,8 mg/l.

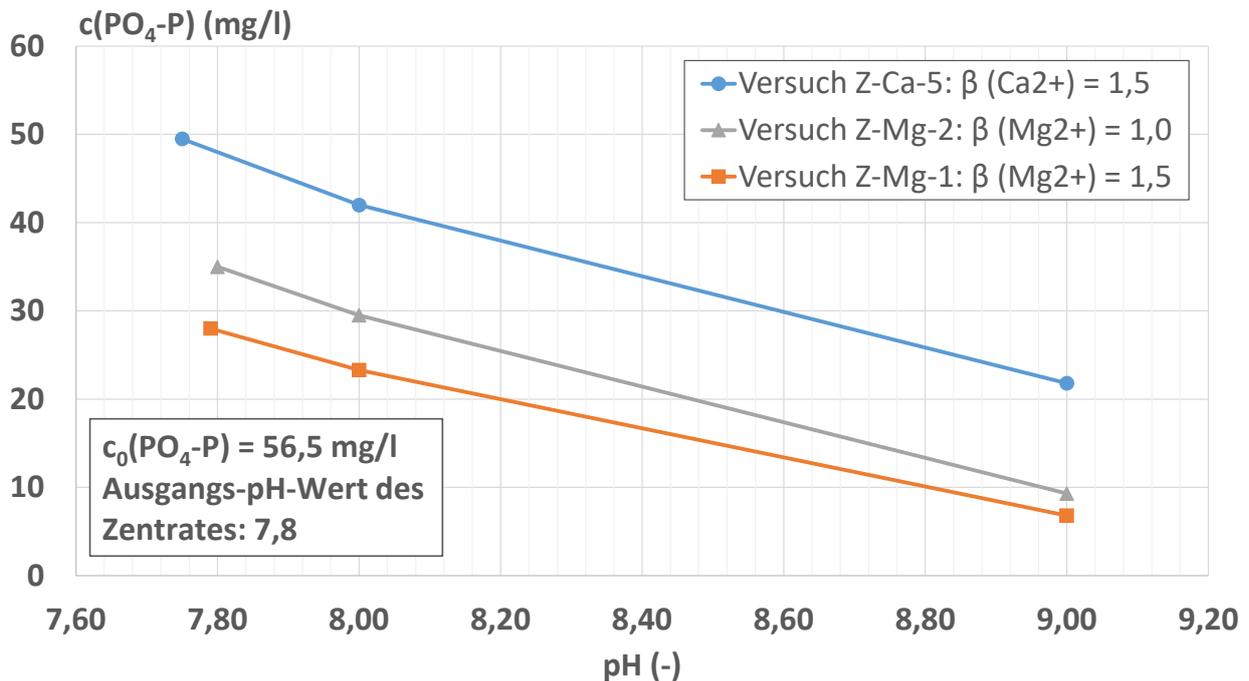


Abbildung 22: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Dinslaken für unterschiedliche β -Werte bei der Fällung mit Magnesium und Calcium in Abhängigkeit des Start-pH-Wertes

Die Fällung von $\text{PO}_4\text{-P}$ durch eine Dosierung von Calcium- und Magnesiumsalzen zur Behandlung des Faulschlammes vor der Entwässerung bzw. im Faulprozess wurde anhand einer Probe der Kläranlage Dinslaken bei unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Bei einer Temperatur von $35\text{ }^\circ\text{C}$ wurde nach der Einstellung des jeweiligen pH-Wertes Calciumchlorid ($\beta = 1,5$) bzw. Magnesiumchlorid ($\beta = 1,0$) zudosiert. Bei der Versuchsreihe unter Einsatz von Magnesiumchlorid wurde als zusätzlicher Betriebspunkt ein pH-Wert von 9 eingestellt, um in den optimalen Bereich für eine MAP-Fällung zu gelangen. Unter realen Betriebsbedingungen würde dies jedoch aufgrund des hohen Bedarfs an Lauge zur Anhebung des pH-Wertes (hier rund 28 mmol/l) zu erhöhten Betriebskosten führen. Nach einer kurzen Reaktionszeit von 1,0 bzw. 1,5 h erfolgten die ersten Messungen der Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$. Weitere Messungen wurden in beiden Versuchsreihen nach einer Reaktionszeit von 20 h durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt. Die nach einer kurzen Reaktionszeit von 1,0 bzw. 1,5 h gemessenen Konzentrationen sind als durchgezogene Linien, die nach 20 h bestimmten Werte als gestrichelte Linien abgetragen. Unabhängig vom eingesetzten Fällmittel wird die Ausgangskonzentration von $103\text{ mg/l PO}_4\text{-P}$ bereits ohne pH-Korrektur (erster Messpunkt der Versuchsreihen) auf ca. 78 mg/l reduziert. Bei Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 8$ werden in beiden Fällen Reduzierungen auf ca. 70 mg/l erzielt. Eine weitere Anhebung auf $\text{pH} = 9$ bei Einsatz von Magnesiumchlorid führt nur zu einer geringfügigen Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration auf 64 mg/l .

Nach einer Reaktionszeit von 20 h ergeben sich in beiden Ansätzen deutlich höhere Konzentrationen an gelöstem Phosphatphosphor, die bei dem Einsatz von Magnesiumchlorid mit 133 mg/l sogar über der Ausgangskonzentration von 103 mg/l zu Versuchsbeginn liegen. Im parallel angesetzten Blindversuch ohne pH-Korrektur und Dosierung

eines Fällmittels stieg die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration auf 142 mg/l an. Bei einer Kläranlage mit etabliertem Bio-P-Verfahren würde dieser Anstieg mit einer Freisetzung aus der Biomasse als möglich erachtet. Die Kläranlage Dinslaken betreibt jedoch kein Verfahren zur biologischen Speicherung von Phosphor. Daher müsste der Phosphor überwiegend fixiert in Form chemischer Fällprodukte vorliegen. Allerdings wurde in allen Ansätzen eine Änderung des pH-Wertes beobachtet: Im Blindversuch stieg beispielsweise der pH von initial pH = 7,4 auf pH = 8,5 nach $t = 20$ h. Eisen- oder Aluminiumphosphate im Faulschlamm würden gemäß der in Abbildung 14 dargestellten Löslichkeitskurven in diesem Bereich vermehrt zurückgelöst. Demnach erscheint ein Einsatz von Calcium- oder Magnesiumsalzen aufgrund der für eine Fällung notwendigen Erhöhung des pH-Wertes im Faulschlamm einer Kläranlage ohne Bio-P-Verfahren nicht zielführend.

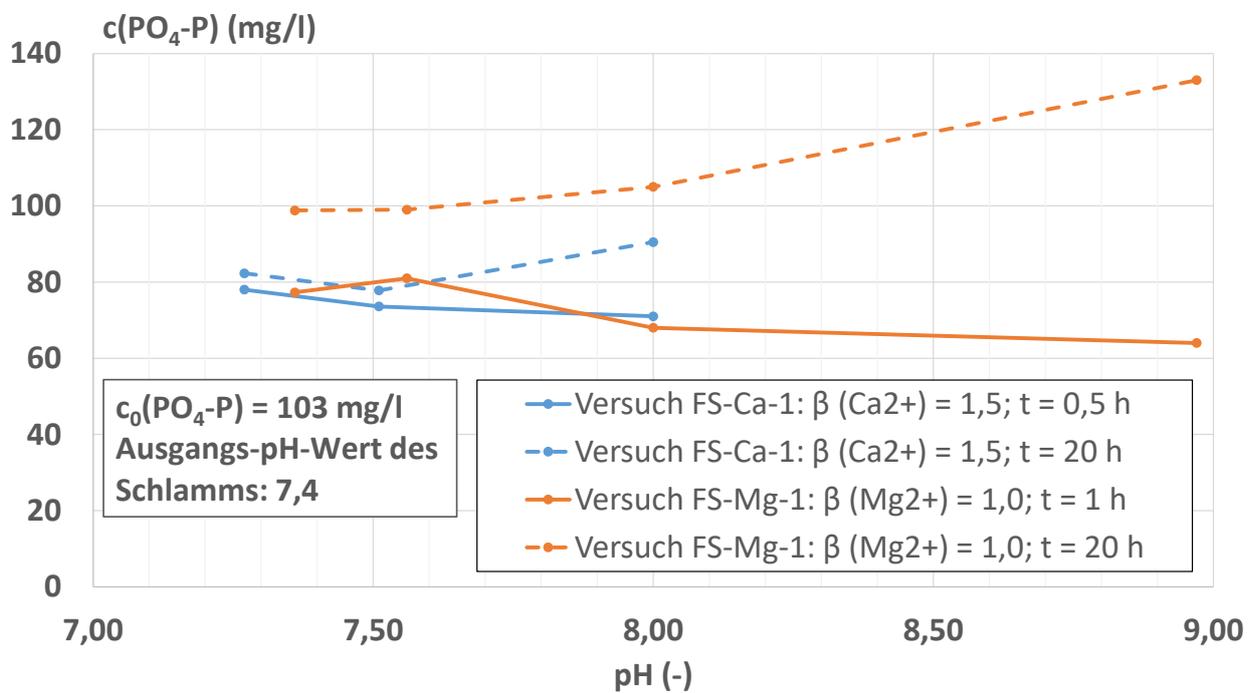


Abbildung 23: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Magnesium und Calcium bei $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des pH-Wertes

8.3.3 Fällungsversuche mit Calciumsilikathydrat (CSH)

Charakterisierung des CSH

Vor dem Einsatz des CSH zur Phosphatreduktion erfolgte eine orientierende Untersuchung zur Bestimmung des chemischen Verhaltens bei einem Kontakt mit wässrigen Medien. Hierzu wurde CSH mit einer Konzentration von 5.000 mg/l in VE-Wasser ausgerührt und die Entwicklung des pH-Wertes sowie der Leitfähigkeit über eine Kontaktzeit von 4 h aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt und zeigen für den pH-Wert innerhalb der ersten 30 Minuten einen raschen Anstieg von pH = 8 auf pH = 9,4, was auf eine Freisetzung von Hydroxidionen schließen lässt. Im weiteren zeitlichen Verlauf wird keine weitere signifikante Änderung des Wertes verzeichnet. Die Leitfähigkeit steigt zu Beginn des Versuches ebenfalls stärker an, ohne jedoch bis zum Versuchsende mit einem Wert von 240 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ein Plateau zu erreichen. Maßgeblich wird der Anstieg auf die Freisetzung von Calciumionen zurückgeführt, deren Konzentration nach Versuchsende bei $t = 4 \text{ h}$ in der membranfiltrierten Probe mit 1,6 mmol/l bestimmt wurde.

Das Ergebnis zeigt den zugrundeliegenden Wirkmechanismus des CSH bei der Fällung/Bindung von Phosphaten infolge einer Erhöhung des pH-Wertes mit gleichzeitiger Verfügbarkeit von Calciumionen für die Bildung von Calcium-Phosphor-Verbindungen.

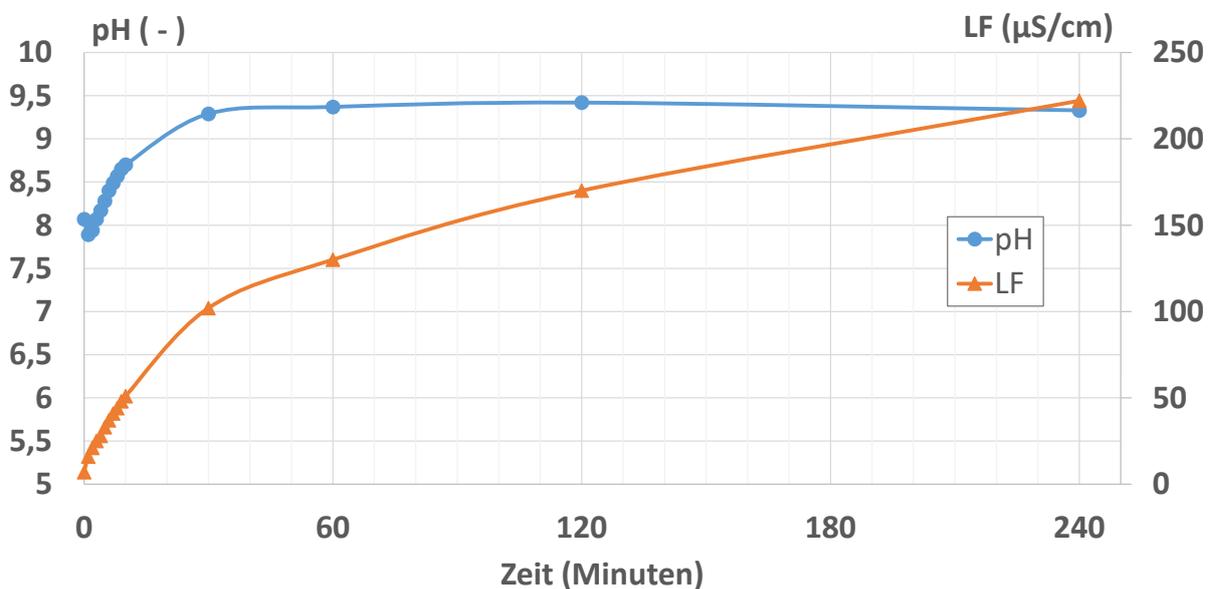


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes und der Leitfähigkeit bei einer CSH-Konzentration von 5.000 mg/l in VE-Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Fällungsversuche mit CSH

Für Proben des Faulschlammes und Zentrates der Kläranlage Dinslaken wurden die Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in Abhängigkeit von der zudosierten Menge an CSH (Pyrolit; Körnung $d_k = 0 - 1 \text{ mm}$) für jeweils zwei Kontaktzeiten ermittelt. Die Versuchsreihen wurden bei einer Temperatur von $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Bechergläser zur Reduzierung des Gasaustausches mit der Atmosphäre abgedeckt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 für den CSH-Einsatz im Faulschlamm und in Abbildung 26 für den Einsatz im Zentrat dargestellt. In beiden Fällen wird eine nahezu lineare Abnahme der Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ bei zunehmender CSH-Konzentration beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von $t = 2,5$ h wird im Faulschlamm die Ausgangskonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ von 102 mg/l bei einer Dosiermenge an CSH von 5.000 mg/l auf 78 mg/l reduziert. Dies entspricht einer Abnahme um 24 mg/l bzw. 23,5 %, bezogen auf die Ausgangskonzentration.

Im Zentrat wird bei gleicher Dosiermenge an CSH (5.000 mg/l) die Ausgangskonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ nach $t = 2$ h von 53 mg/l auf 21 mg/l verringert, was einer Abnahme um 32 mg/l bzw. 39,6 % entspricht. Im Zentrat wird zu diesem Zeitpunkt demnach spezifisch mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ durch das CSH reduziert als dies im Faulschlamm der Fall ist.

Nach einer Reaktionszeit von $t = 22,5$ h wird im Faulschlamm, wie bereit unter 8.3.2.2 beschrieben, eine Zunahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration bei gleichzeitiger Steigerung des pH-Wertes (Nullprobe: pH-Steigerung von 7,6 auf 8,4) in allen Ansätzen beobachtet. Die Nullprobe ($c(\text{CSH}) = 0$ mg/l) weist zu diesem Zeitpunkt eine Konzentration von $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 145$ mg/l auf. Im Ansatz mit einer Dosiermenge an CSH von 5.000 mg/l werden 102 mg/l gemessen. Somit beträgt die Konzentrationsabnahme, bezogen auf die Konzentration in der Nullprobe, 43 mg/l bzw. 29,7 %. Im Vergleich zu den Ergebnissen nach einer Reaktionszeit von $t = 2,5$ h ($\Delta c = 24$ mg/l) wird nach $t = 22,5$ h also mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ durch das CSH reduziert.

Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration in der Nullprobe des Zentrates ist nach $t = 22,5$ h von 52,5 mg/l auf 43,8 mg/l gefallen. Dieser Effekt wird auf die Ausfällung von MAP oder Calciumphosphaten zurückgeführt, da parallel eine Erhöhung des pH-Wertes von 8,1 auf 8,5 beobachtet wurde. Bei einer Dosiermenge an CSH von 5.000 mg/l wird eine Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ von 11,5 mg/l gemessen. Die Konzentrationsabnahme entspricht, bezogen auf die Konzentration in der Nullprobe zum Zeitpunkt $t = 22,5$ h, mit 32 mg/l genau dem nach $t = 2,5$ h ermittelten Wert. Somit wurde während der längeren Reaktionszeit spezifisch nicht mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ gebunden.

Unter der vereinfachten Annahme, dass das ausgefällte $\text{PO}_4\text{-P}$ vollständig an das CSH gebunden wird, können für die einzelnen untersuchten CSH-Konzentrationen spezifische Beladungen berechnet werden, deren Ergebnisse in Abbildung 27 für die Versuchsreihe unter Einsatz von Faulschlamm und in Abbildung 26 für das eingesetzte Zentrat dargestellt sind. Demnach werden beim Faulschlamm nach $t = 2,5$ h bei allen CSH-Konzentrationen Beladungen von ca. 5 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ CSH erzielt. Dies kann als Hinweis auf eine noch nicht vollständig abgelaufene Reaktion gedeutet werden, da erfahrungsgemäß bei geringen Dosierkonzentrationen die Beladungen höher ausfallen als bei hohen Konzentrationen. Dies wird nach einer Reaktionszeit von $t = 22,5$ h deutlich, bei der die spezifischen Beladungen bei einer CSH-Konzentration von 500 - 1.000 mg/l im Bereich von 14 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ CSH liegen und bis zu einer Dosiermenge von $c(\text{CSH}) = 5.000$ mg/l auf 8,6 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ CSH abnehmen.

Für die Versuchsreihe unter Einsatz von Zentrat wird nach $t = 2 \text{ h}$ bei einer CSH-Konzentration von 500 mg/l mit $4,4 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ die geringste Beladung verzeichnet. Bis zu einer CSH-Konzentration von 2.000 mg/l steigt die Beladung nahezu linear bis auf $8,4 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ an und fällt beim letzten Konzentrationspunkt auf $6,5 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ ab. Vermutet wird analog zum Faulschlamm eine unzureichende Reaktionsdauer (kinetischer Effekt). Die nach $t = 22,5 \text{ h}$ Reaktionsdauer gefundenen Werte zeigen eine nahezu lineare Abnahme der erzielten Beladungen von $14,6 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ ($c(\text{CSH}) = 500 \text{ mg/l}$) bis auf $6,5 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ bei $c(\text{CSH}) = 5.000 \text{ mg/l}$.

Die unter Einsatz von Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken gefundenen maximalen Beladungen fallen mit ca. $14 \text{ mg PO}_4\text{-P/g CSH}$ nahezu gleich aus.

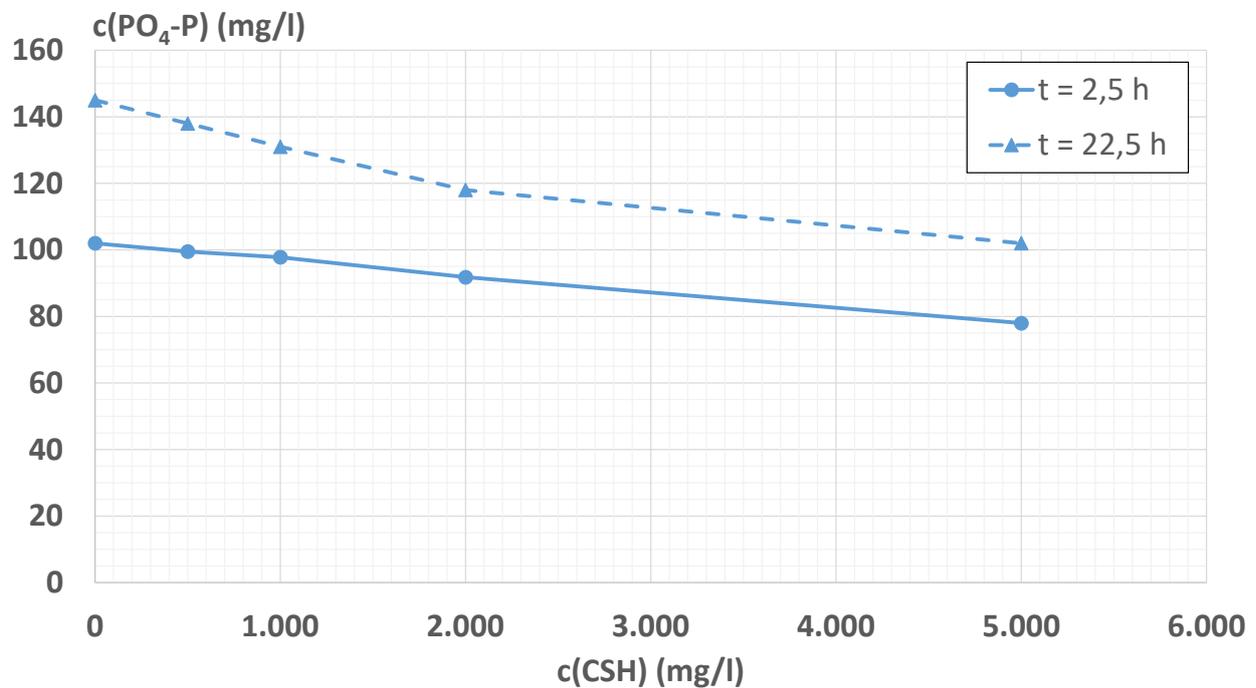


Abbildung 25: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Calciumsilikythydrat (CSH) bei $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Dosierkonzentration an CSH

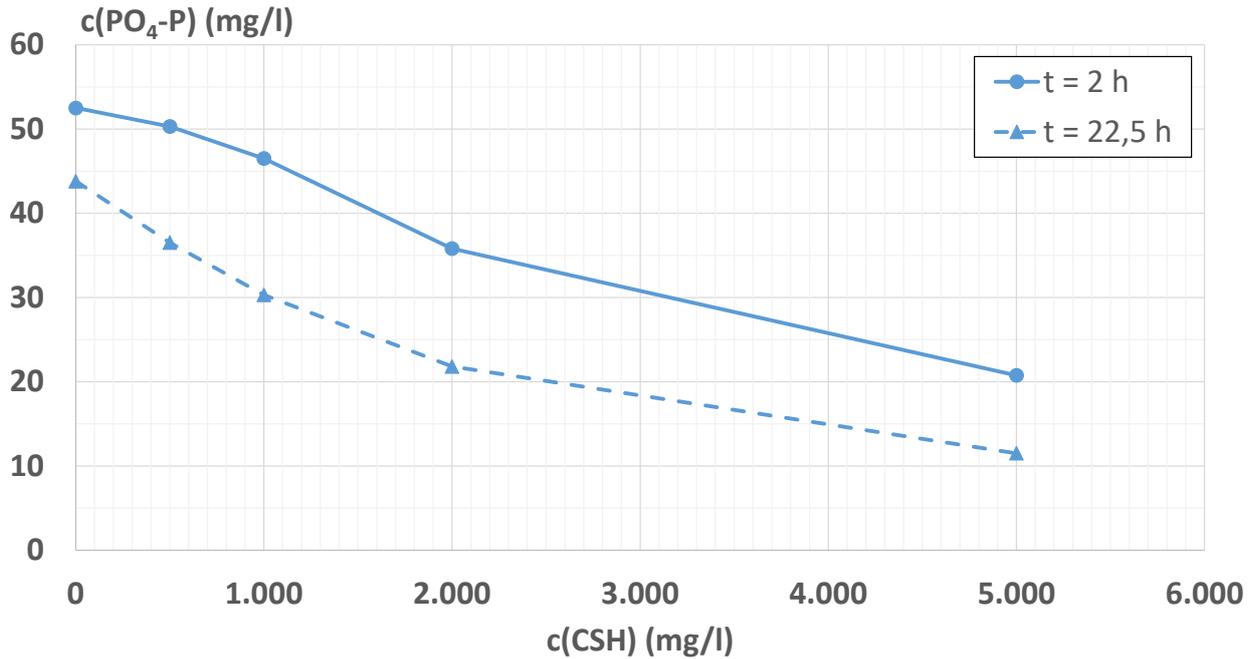


Abbildung 26: Restkonzentrationen an PO₄-P im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei der Fällung mit Calciumsilythydrat (CSH) bei T = 35 °C in Abhängigkeit von der Dosierkonzentration an CSH

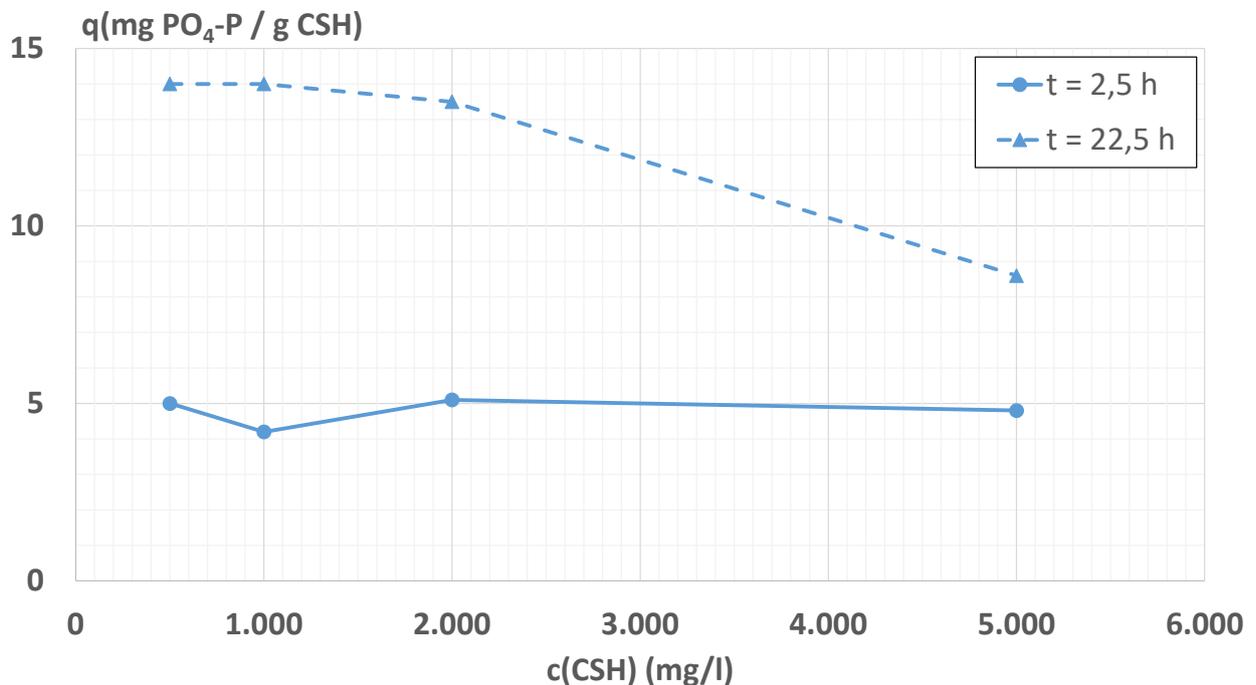


Abbildung 27: Spezifische PO₄-P-Beladungen des CSH in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken bei T = 35 °C

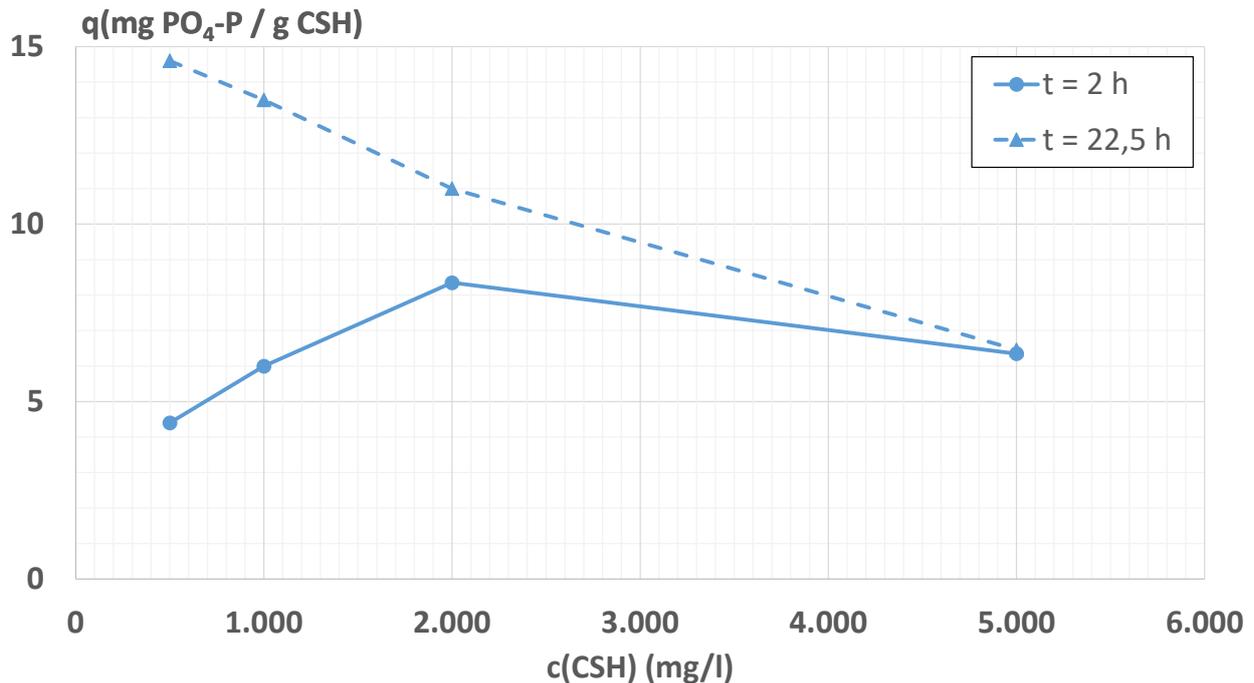


Abbildung 28: Spezifische PO₄-P-Beladungen des CSH in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei T = 35 °C

Für einen orientierenden Vergleich der Ergebnisse aus den Versuchen mit Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken wurde eine Faulschlammprobe der Kläranlage Soest mit CSH bei einer Dosierkonzentration von $c(\text{CSH}) = 2.000 \text{ mg/l}$ über einen Zeitraum von $t = 168 \text{ h}$ bei Raumtemperatur ausgerührt. Der Konzentrationsverlauf an PO₄-P ist in Abbildung 29 mit dem parallel angesetzten Blindwert dargestellt. Die Anfangskonzentration an PO₄-P von 87 mg/l wird nach einer Reaktionszeit von $t = 168 \text{ h}$ auf 56 mg/l reduziert. Allerdings fällt auch die Konzentration im Blindansatz bis zu diesem Zeitpunkt auf 80 mg/l ab. In beiden Ansätzen wird eine Steigerung des Ausgangs-pH-Wertes von 7,5 auf 8,7 verzeichnet. Aufgrund der auf der Kläranlage Soest etablierten biologischen Fixierung von Phosphor, wird davon ausgegangen, dass erhöhte pH-Werte zu Ausfällungen von MAP oder Calcium-Phosphor-Verbindungen führen.

Unter Berücksichtigung der Konzentrationen im Blindwertansatz zu den jeweiligen Messzeiten werden die in Abbildung 30 dargestellten spezifischen Beladungen des CSH mit PO₄-P ermittelt. Die maximale Beladung zum Zeitpunkt $t = 97 \text{ h}$ beträgt 13 mg PO₄-P/g CSH und entspricht somit größenordnungsmäßig dem bei gleicher CSH-Konzentration im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken gefundenen Wert.

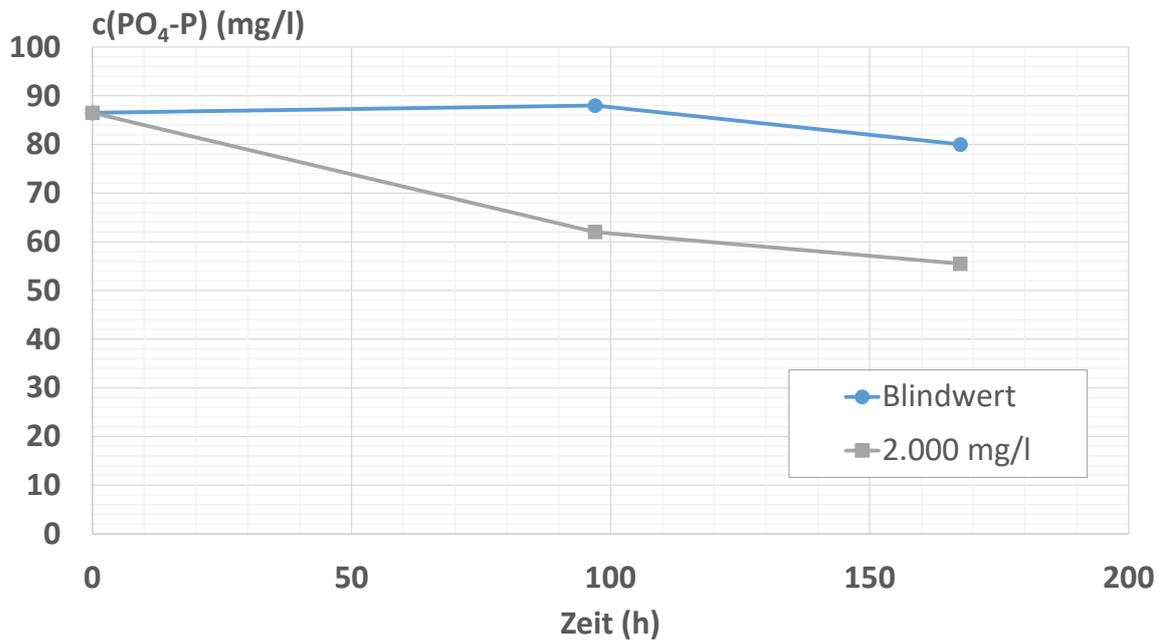


Abbildung 29: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Faulschlamm der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikathydrat (CSH) bei Raumtemperatur für eine CSH-Konzentration von $c(\text{CSH}) = 2.000 \text{ mg/l}$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

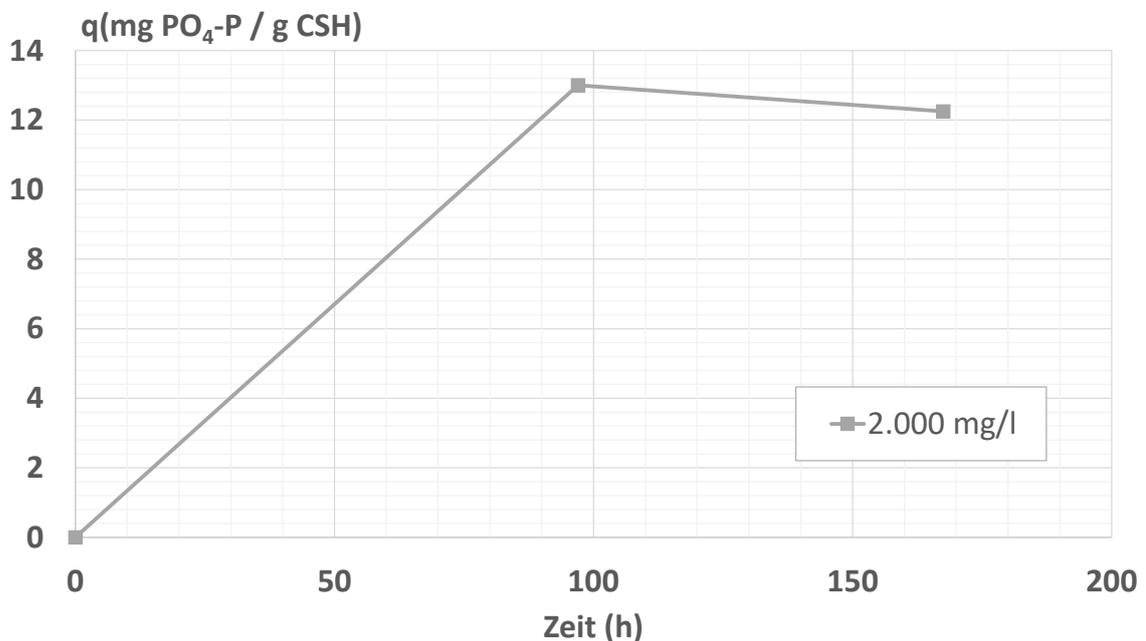


Abbildung 30: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH im Faulschlamm der Kläranlage Soest für eine CSH-Konzentration von $c(\text{CSH}) = 2.000 \text{ mg/l}$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Die im Zentrat der Kläranlage Soest erzielbaren Restkonzentrationen unter Einsatz unterschiedlicher Dosiermengen an CSH (Pyrolit; Körnung $d_K = 0 - 1 \text{ mm}$) wurden für eine Reaktionszeit (Kontaktzeit) von 48 Stunden ermittelt. Die Konzentrationsverläufe an

$\text{PO}_4\text{-P}$ sind in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer in Abbildung 31 und die dabei erzielten spezifischen Beladungen des CSH mit $\text{PO}_4\text{-P}$ in Abbildung 32 dargestellt. Ergänzend sind in Abbildung 33 die zeitlichen Verläufe der pH-Werte in den einzelnen Ansätzen abgetragen. Die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Blindansatz nimmt bereits ohne Zugabe von CSH im betrachteten Zeitraum von 127 mg/l auf 109 mg/l ab, was auf die Erhöhung des pH-Wertes (vgl. Abbildung 33) von $\text{pH} = 7,7$ auf einen Endwert von 8,9 durch das Ausgasen von Kohlenstoffdioxid zurückgeführt wird. Hierdurch wird eine Bildung von MAP und Ca-P begünstigt, mit entsprechender Abnahme der Konzentration an gelöstem Phosphat. Bei einer CSH-Dosierung von 1.000 mg/l wird nach einer Reaktionsdauer von 48 h eine $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 84 mg/l verzeichnet. Eine weitere Erhöhung der CSH-Konzentration führt zu geringeren Endkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ (65 mg/l bei $c(\text{CSH}) = 2.000 \text{ mg/l}$ und 43,5 mg/l bei $c(\text{CSH}) = 5.000 \text{ mg/l}$). Die pH-Werte zum Versuchsende liegen in den Ansätzen mit CSH-Dosierung unabhängig von der zugesetzten Menge bei $\text{pH} = 9$ und damit etwas höher als im Blindversuch.

Die in Abbildung 32 dargestellten spezifischen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH zeigen wesentlich höhere Werte als bei dem Einsatz von Zentrat der Kläranlage Dinslaken. Die maximale erzielte Beladung beträgt für eine CSH-Konzentration von 1.000 mg/l 25 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ CSH. Bei einer CSH-Konzentration von 2.000 mg/l werden 22 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ pro Gramm gebunden und bei $c(\text{CSH}) = 5.000 \text{ mg/l}$ 13,1 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ CSH. Die Kurvenverläufe zeigen, dass zu dem Zeitpunkt $t = 48 \text{ h}$ noch kein Plateau erreicht worden ist, so dass von einer weiteren Zunahme der Beladung bei fortschreitender Kontaktzeit ausgegangen werden kann. Inwieweit die höheren erzielten Beladungswerte mit der im Vergleich zu dem Zentrat der Kläranlage Dinslaken ebenfalls höheren Ausgangskonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ zusammenhängen, konnte abschließend nicht geklärt werden.

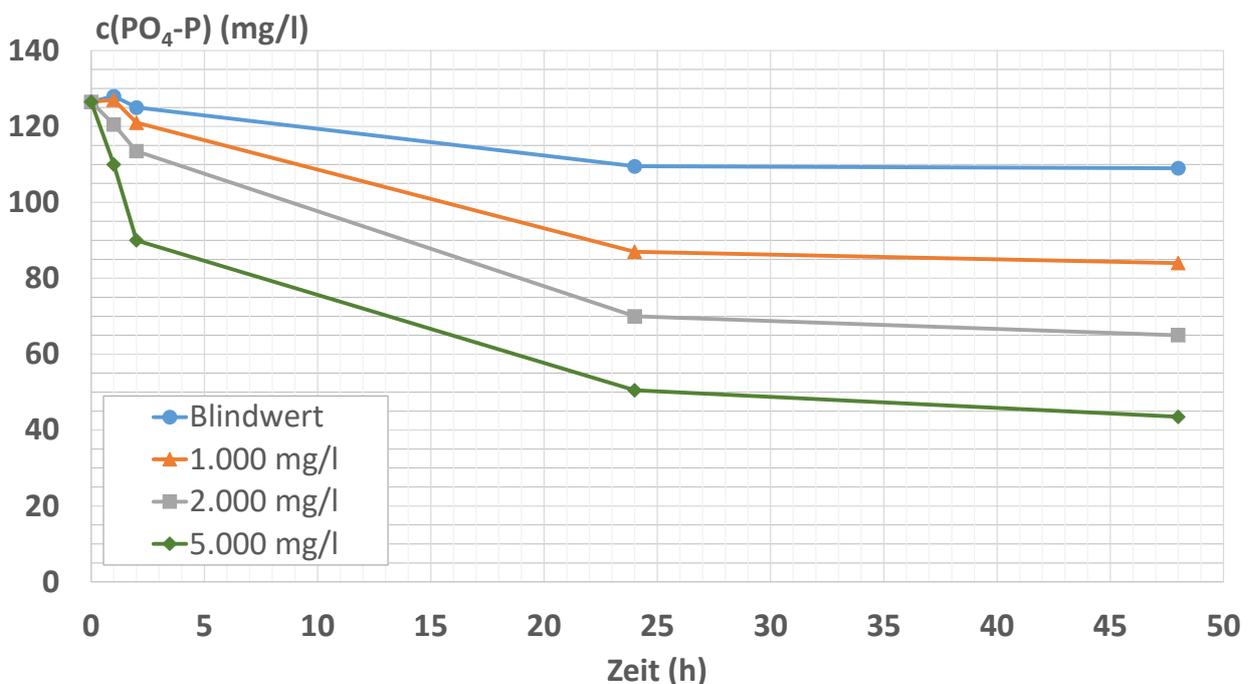


Abbildung 31: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikythydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

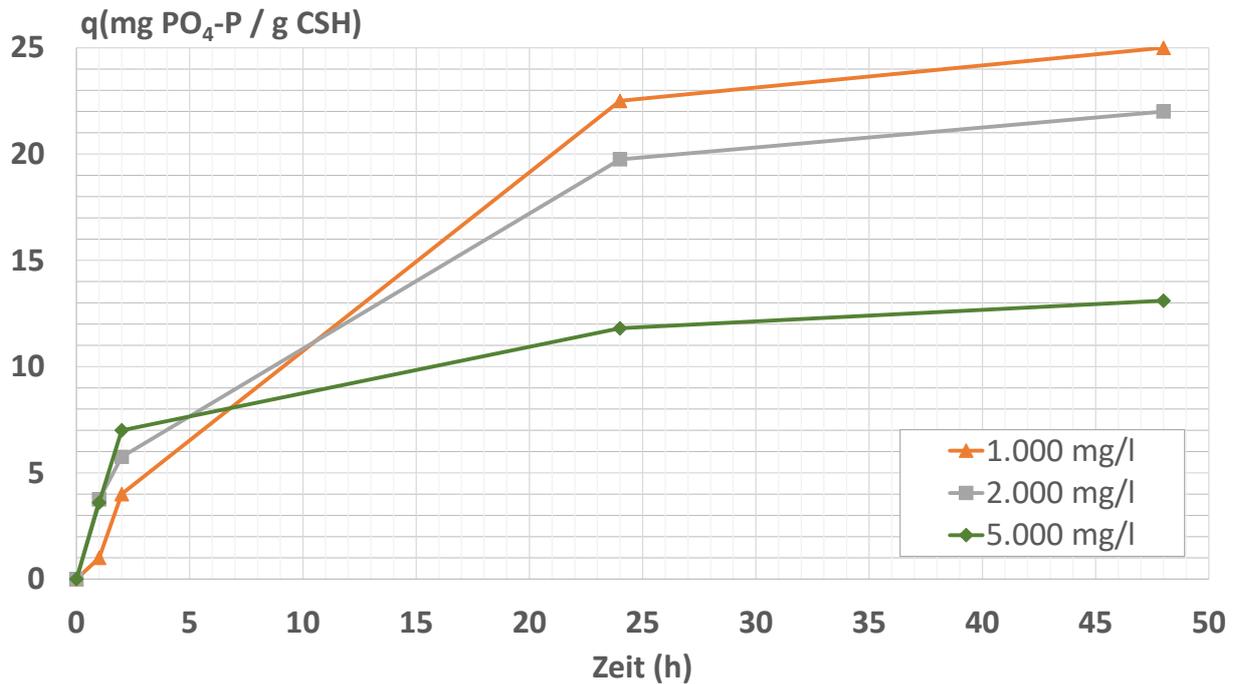


Abbildung 32: Spezifische $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des CSH im Zentrat der Kläranlage Dinslaken bei $T = 35^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der CSH-Konzentration und der Reaktionsdauer

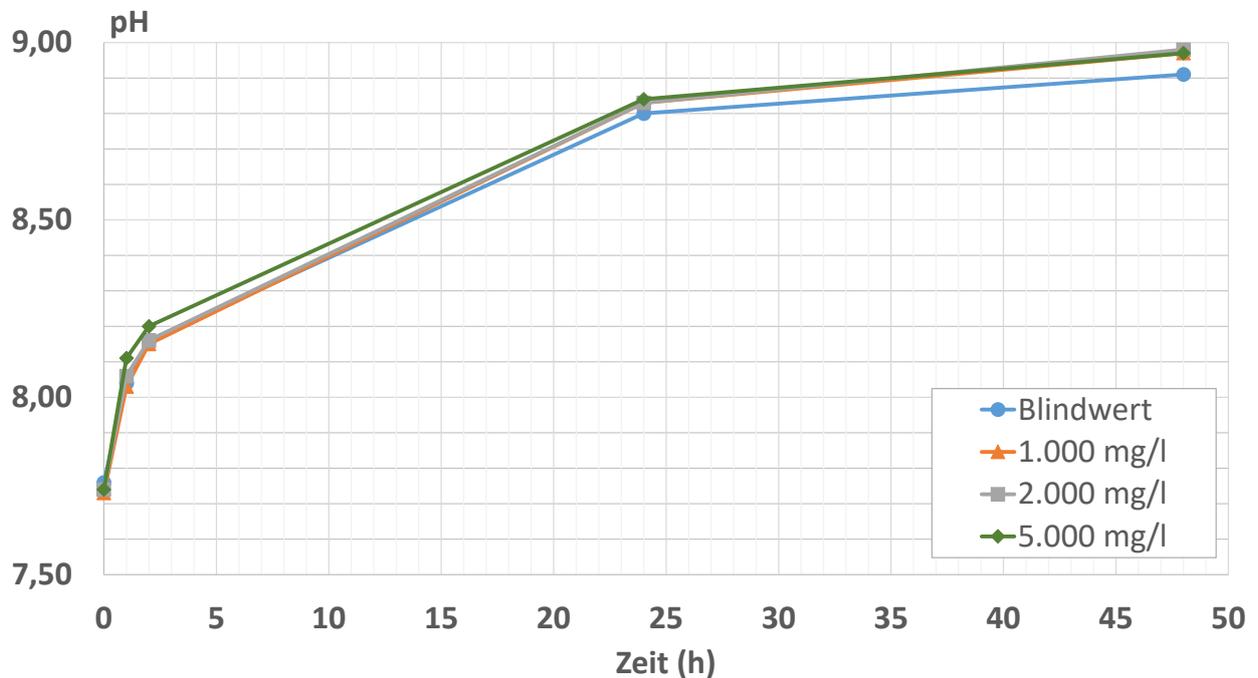


Abbildung 33: pH-Werte im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikathydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Fällversuche unter Lufteintrag (Strippung von CO₂)

Im Rahmen der durchgeführten Fällversuche erfolgten weitergehende Untersuchungen zur Ermittlung der erzielbaren Restkonzentration an PO₄-P bei dem Einsatz von Calciumsilikathydrat (CSH) im Schlammwasser (Zentrat) aus der Entwässerung von Faulschlamm unter gleichzeitigem Lufteintrag zum Ausstrippen von gelöstem Kohlenstoffdioxid. Infolge der einhergehenden pH-Wert-Erhöhung werden bei gleichem CSH-Einsatz geringere Restkonzentrationen an PO₄-P erwartet.

Die Untersuchungen erfolgten mit möglichst frischen Proben des Zentrates der Kläranlage Soest, welches in Abhängigkeit des aktuell entwässerten Faulschlamm – die Kläranlage entwässert auch Schlämme anderer Kläranlagen im Verbandsgebiet – recht hohe Unterschiede hinsichtlich der PO₄-P-Konzentrationen aufweisen kann ($c(\text{PO}_4\text{-P}) = 35 - 130 \text{ mg/l}$). Zudem gab es im Zeitraum der durchgeführten Untersuchungen aufgrund der Corona-Pandemie eine Knappheit an eisenhaltigen Fällmitteln auf dem Markt, so dass auf der Kläranlage Soest der Einsatz reduziert und vermehrt Phosphor über das Bio-P-Verfahren in die Biomasse eingebunden wurde. Entsprechend höhere Rücklösungen an Phosphat wurden anschließend im Faulprozess verzeichnet.

Um mögliche Einflüsse der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an PO₄-P bei den Belüftungsversuchen bewerten zu können, werden die zeitlichen Verläufe der pH-Werte und der PO₄-P-Konzentrationen aus zwei Blindwertansätzen (Zentrat ohne CSH-Dosierung), die zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Zentratproben der Kläranlage Soest erstellt worden sind, in einem gemeinsamen Diagramm abgetragen, welches in Abbildung 34 dargestellt ist. Zentrat 1 wurde im November 2020 und Zentrat 2 im Juli 2021 untersucht. Demnach verlaufen die pH-Werte in beiden Ansätzen nahezu deckungsgleich. Der Anfangs-pH-Wert wird innerhalb von 4 – 4,5 h von pH $\approx 7,5 - 7,6$ auf pH $\approx 9 - 9,1$ angehoben. Die Kurvenverläufe der PO₄-P-Konzentrationen zeigen ebenfalls einen ähnlichen Verlauf. In der Zentratprobe 1 wird die Ausgangskonzentration von 53,5 mg/l auf 19 mg/l ($\Delta c = - 34,5 \text{ mg/l}$) und in der Zentratprobe 2 von 130 mg/l auf 105 mg/l ($\Delta c = - 30,0 \text{ mg/l}$) reduziert. Es wird daher davon ausgegangen, dass - unabhängig vom Niveau der Ausgangskonzentration an PO₄-P - eine Übertragbarkeit der Ergebnisse hinsichtlich der erzielbaren Konzentrationsminderung auch auf andere Konzentrationsbereiche gegeben ist.

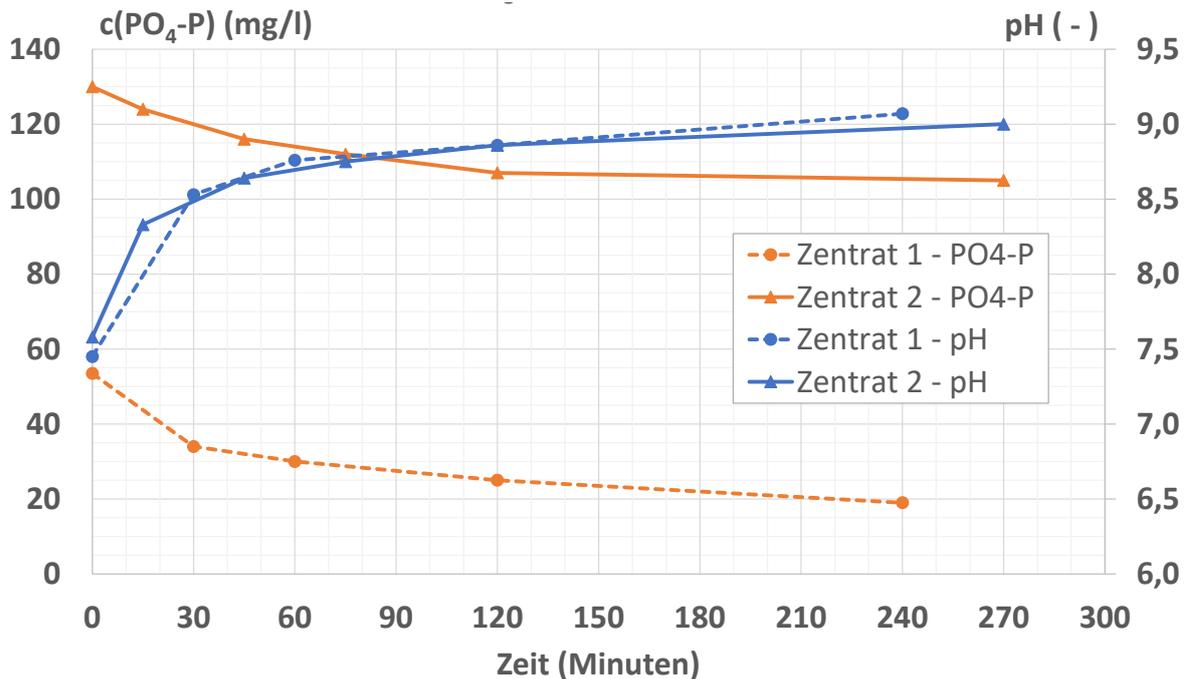


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen und der pH-Werte bei Luftertrag (CO_2 -Strippung) für zwei unterschiedliche Zentratqualitäten aus der Schlammmentwässerung der Kläranlage Soest

Die bei Einsatz einer Zentratprobe der Kläranlage Soest unter Luftertrag bei unterschiedlichen CSH-Konzentrationen erzielten Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ sind in Abbildung 35 als zeitlicher Verlauf dargestellt. Demnach wird nach einer Reaktionszeit von vier Stunden im Blindansatz eine Abnahme der Ausgangskonzentration von $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 46 \text{ mg/l}$ auf 18 mg/l verzeichnet, die somit in der Größenordnung der in Abbildung 34 dargestellten Ergebnisse liegt.

Bei einer Dosierung von CSH betragen die dabei erzielbaren Restkonzentrationen $13,5 \text{ mg/l}$ ($c(\text{CSH}) = 1.000 \text{ mg/l}$), $11,4 \text{ mg/l}$ ($c(\text{CSH}) = 2.000 \text{ mg/l}$) und $6,5 \text{ mg/l}$ ($c(\text{CSH}) = 5.000 \text{ mg/l}$). Die Differenzen zum Blindwert sind als eher gering einzuordnen. In allen Ansätzen, einschließlich des Blindwertes, wurden Anstiege der pH-Werte von $\text{pH} = 7,6$ auf $\text{pH} \approx 9,1$ verzeichnet. Somit trägt die pH-Anhebung maßgeblich im untersuchten Zentrat zu der Phosphatreduzierung bei. Bei Zentraten mit höheren Ausgangskonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ werden bei einem Einsatz von CSH hingegen stärkere Reduktionen erwartet. Innerhalb des Zeitbereiches der durchgeführten Untersuchungen standen jedoch keine Proben mit entsprechend höherer Ausgangskonzentration zur Verfügung.

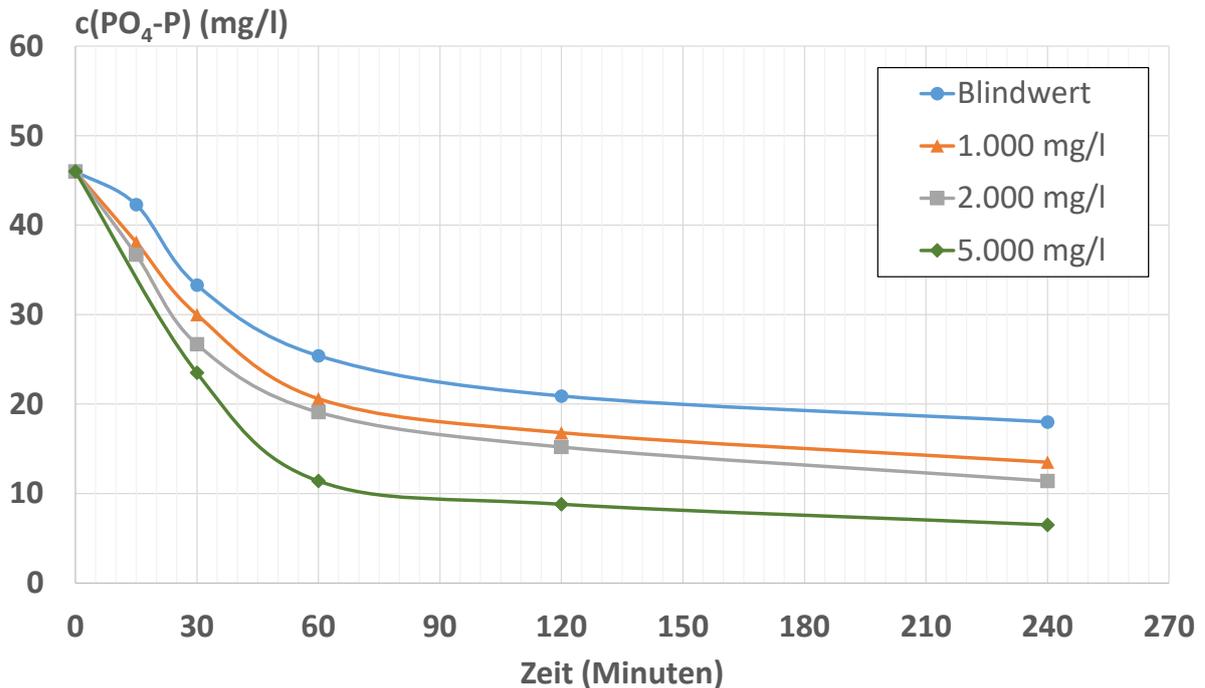


Abbildung 35: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat der Kläranlage Soest bei der Fällung mit Calciumsilikyhydrat (CSH) bei Raumtemperatur für unterschiedliche CSH-Konzentrationen unter Lufteintrag in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Zusammenfassende Bewertung des CSH-Einsatzes zur Reduktion des Phosphat-Phosphors

Die Versuche bestätigen die Eignung von Calciumsilikathydrat zur $\text{PO}_4\text{-P}$ -Reduktion im Schlamm und Schlammwasser. Die hierbei erzielten Beladungen fallen jedoch im Vergleich zu den vom IWAR (2010) gefundenen Werten geringer aus, was darauf zurückzuführen ist, dass bei den Versuchen ein Gleichgewichtszustand nicht erreicht worden ist und bei einigen Versuchen die Ausgangskonzentration im Schlammwasser (Zentrat) zu gering war. Mit einer maximalen Beladung von $q(\text{PO}_4\text{-P}) = 25 \text{ mg/g CSH}$ (= 2,5 %) liegen die Ergebnisse daher im unteren Bereich der vom IWAR gefundenen Werte von 3 – 9 %. Bei höheren $\text{PO}_4\text{-P}$ -Ausgangskonzentrationen und längeren Reaktionszeiten wird von einer deutlichen Steigerung der erzielbaren Beladungen des CSH ausgegangen.

8.3.4 Calciumbeladung von SCG

Wie unter 8.2.3 beschrieben, wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Beladung des SCG mit Calcium durchgeführt, abhängig vom Ziel der Untersuchung.

8.3.4.1 Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium

Alle Untersuchungen zur Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität des SCG mit Calcium erfolgten unter Einsatz einer gesättigten, klarfiltrierten Lösung von Calciumhydroxid (p.A.-Qualität) in VE-Wasser. Innerhalb dieses Arbeitspaketes wurde eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt, von den nachfolgend einige ausgewählte Versuchsreihen stellvertretend detaillierter dargestellt werden. Im Anschluss erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit eine tabellarische Darstellung der erzielten Ergebnisse.

Die gemessenen Calciumkonzentrationen in den Lösungen während der Beladung von SCG (grobe Ware) mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Durchführung erfolgte jeweils als Doppelansatz, um Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ableiten zu können. Die Blindwerte ohne SCG-Dosierung zeigen in beiden Ansätzen einen nahezu identischen Verlauf mit einer Abnahme der Calciumkonzentration von $c(\text{Ca}^{2+}) = 20 - 21 \text{ mmol/l}$ zu Versuchsbeginn auf eine Restkonzentration von ca. 17 mmol/l nach einer Reaktionszeit von 24 h. Dieser Effekt wird auf die Bildung von unlöslichem Calciumcarbonat zurückgeführt. Bei einer Reaktionszeit von weiteren 24 h (Blindwert SCG 3 & 4) nimmt die Calciumkonzentration bis auf ca. 14 mmol/l ab. Während der letzten 4 h wird eine leichte Abflachung des Kurvenverlaufes sichtbar, die auf eine Abnahme der Kinetik bei der Bildung von Calciumcarbonat hindeutet.

Bei einer Dosierung von SCG wird eine raschere Abnahme der Calciumionen in den Kalklösungen verzeichnet, als dies bei den Blindwerten der Fall ist. Dabei weisen die Versuche SCG 3 und SCG 4 bis zu einer Reaktionsdauer von $t = 4 \text{ h}$ etwas stärkere Konzentrationsabnahmen auf als dies bei den Versuchen SCG 1 und SCG 2 der Fall ist. Die Ursache hierfür wird in einem Fehler bei der tritrimetrischen Calciumkonzentration vermutet, da nach $t = 4 \text{ h}$ in beiden Ansätzen wieder das gleiche Konzentrationsniveau wie in den Vergleichsansätzen SCG 3 und 4 vorliegt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h werden in allen vier Ansätzen Endkonzentrationen von $c(\text{Ca}^{2+}) = 11 - 12 \text{ mg/l}$ gemessen. Die Steigung der Kurven indiziert, dass zu dem Zeitpunkt noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Daher wurden die Ansätze SCG 3 und SCG 4 weitere 24 h betrieben, mit dem Ergebnis, dass die Calciumkonzentrationen bis auf $c(\text{Ca}^{2+}) = 7,7 - 8,1 \text{ mmol/l}$ abgesenkt werden.

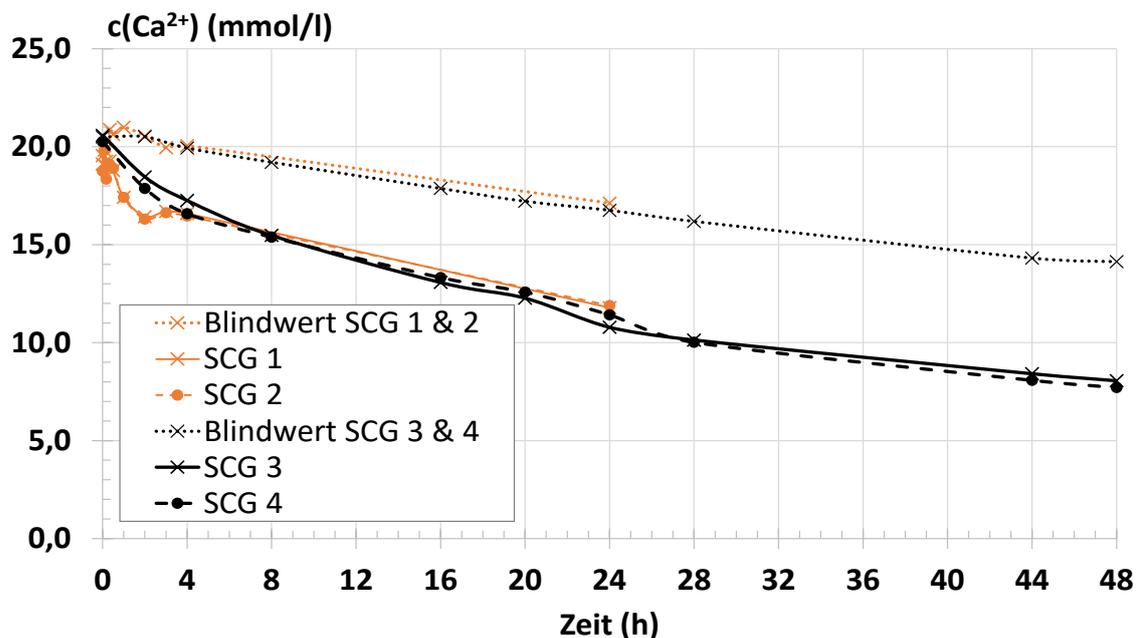


Abbildung 36: Calciumkonzentrationen in der freien Lösung während der Beladung von SCG in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; zwei Doppelansätze mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

Aus den Differenzen der Calciumkonzentrationen in den Ansätzen mit SCG zum Zeitpunkt t mit den jeweils korrelierenden Werten in den Blindansätzen können unter Anwendung der Formel 3 die Calciumbeladungen des SCG berechnet werden, deren Ergebnisse in Abbildung 37 wiedergegeben sind. Der dabei zu beobachtende stärkere Anstieg bei den Versuchen SCG 1 und SCG 2 wird wie bereits bei der Diskussion der in Abbildung 36 dargestellten Werte auf einen Fehler (Minderbefunde) bei der titrimetrischen Calciumbestimmung zurückgeführt. Bei einer Reaktionszeit von $t = 8 \text{ h}$ hat sich in allen Ansätzen eine vergleichbare Beladung von ca. $0,4 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g SCG}$ eingestellt. Im weiteren Reaktionsverlauf steigen die Beladungen weiter an und betragen nach $t = 24 \text{ h}$ in den Ansätzen SCG 1, 2 und 4 $q(\text{Ca}^{2+}) = 0,53 \text{ mmol/g SCG}$. Im Ansatz SCG 3 wird zu diesem Zeitpunkt ein etwas höherer Wert von $0,6 \text{ mmol/g SCG}$ verzeichnet.

Die auf 48 h verlängerte Reaktionszeit in den Ansätzen SCG 3 und 4 führt zu einer weiteren Steigerung der Beladung, jedoch nur im Ansatz SCG 4. Zum Versuchsende nach $t = 48 \text{ h}$ betragen die erzielten Werte $q(\text{Ca}^{2+}) = 0,61 - 0,64 \text{ mmol/g SCG}$. Die Steigung der Beladungskurven im Zeitbereich $t = 24 - 48 \text{ h}$ indiziert jedoch im Gegensatz zu den in Abbildung 36 dargestellten Verläufen der Calciumkonzentrationen in der freien Lösung das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei der Calciumbeladung des SCG. Die in Abbildung 36 verzeichnete Abnahme der Calciumkonzentration wird dementsprechend auf die Bildung von Calciumcarbonat zurückgeführt.

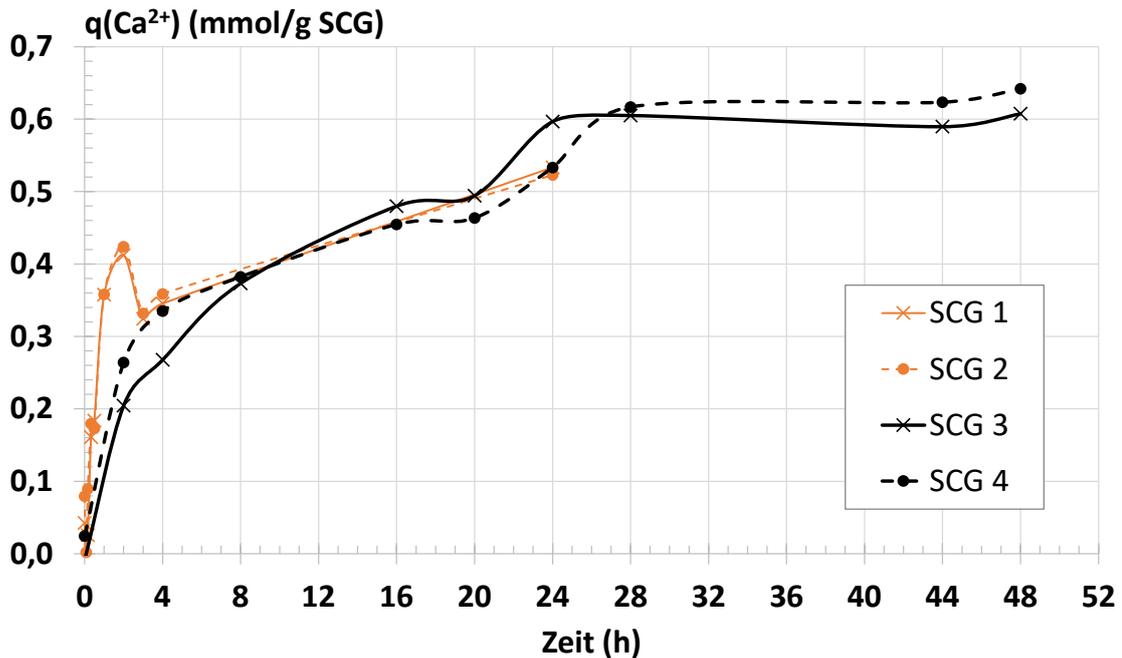


Abbildung 37: Calciumbeladungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; zwei Doppelansätze mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

Innerhalb der Versuchszeiträume wurde in allen Ansätzen eine Abnahme der pH-Werte und der Leitfähigkeiten verzeichnet. Exemplarisch ist in Abbildung 38 der Verlauf der pH-Werte und in Abbildung 39 der Verlauf der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für die Ansätze SCG 1 und SCG 2 dargestellt. Im Vergleich zu den Blindwerten nehmen die Werte demnach unter Einsatz von SCG signifikant stärker ab, was als Hinweis auf die Bindung von Calcium bzw. Calciumhydroxid an das SCG bewertet wird.

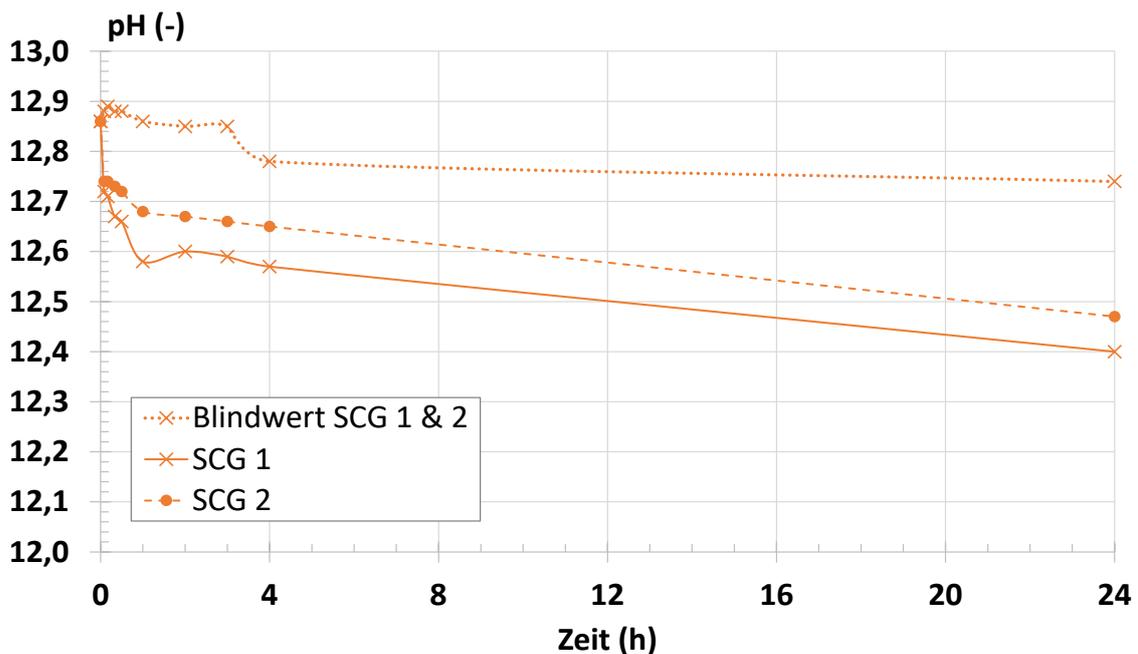


Abbildung 38: pH-Werte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Doppelansatz mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

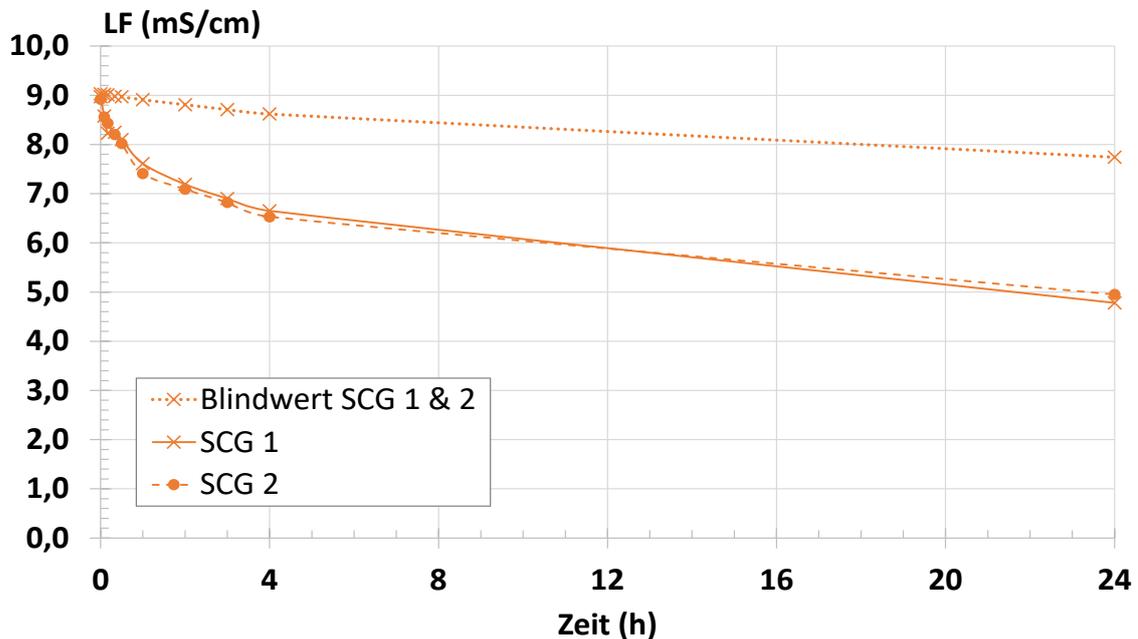


Abbildung 39: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; Doppelansatz mit einer SCG-Konzentration von jeweils $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

Für eine Bewertung der parallel zu der Beladung bzw. Anlagerung des Calciumhydroxides an das SCG stattfindenden Reaktion mit Kohlenstoffdioxid aus der freien Atmosphäre wurde ein Versuch unter Stickstoffbegasung durchgeführt und mit den Ergebnissen verglichen, die unter normalen atmosphärischen Bedingungen, also ohne Stickstoffeintrag, erzielt werden. Die Versuchsdurchführung erfolgt unter Einsatz der SCG-Qualität mit feinerer Körnung. In Abbildung 40 sind die Calciumkonzentrationen bei einer Beladung von SCG unter Stickstoffeintrag mit denen aus einem Beladungsvorgang unter normalen atmosphärischen Bedingungen vergleichend abgetragen. Demnach wird im Blindwertansatz unter Stickstoffeintrag über eine Versuchsdauer von $t = 24 \text{ h}$ nur eine geringe Abnahme der Ausgangskonzentration an Ca^{2+} in der Größenordnung von $1 - 2 \text{ mmol/l}$ verzeichnet. Demgegenüber beträgt die Abnahme des Blindwertes, bezogen auf die Ausgangskonzentration zu Versuchsbeginn, rund 6 mmol/l . In den Ansätzen mit SCG-Zusatz werden am Versuchsende nach $t = 24 \text{ h}$ Calciumkonzentrationen von $c(\text{Ca}^{2+}) = 4,0 - 4,6 \text{ mmol/l}$ ermittelt.

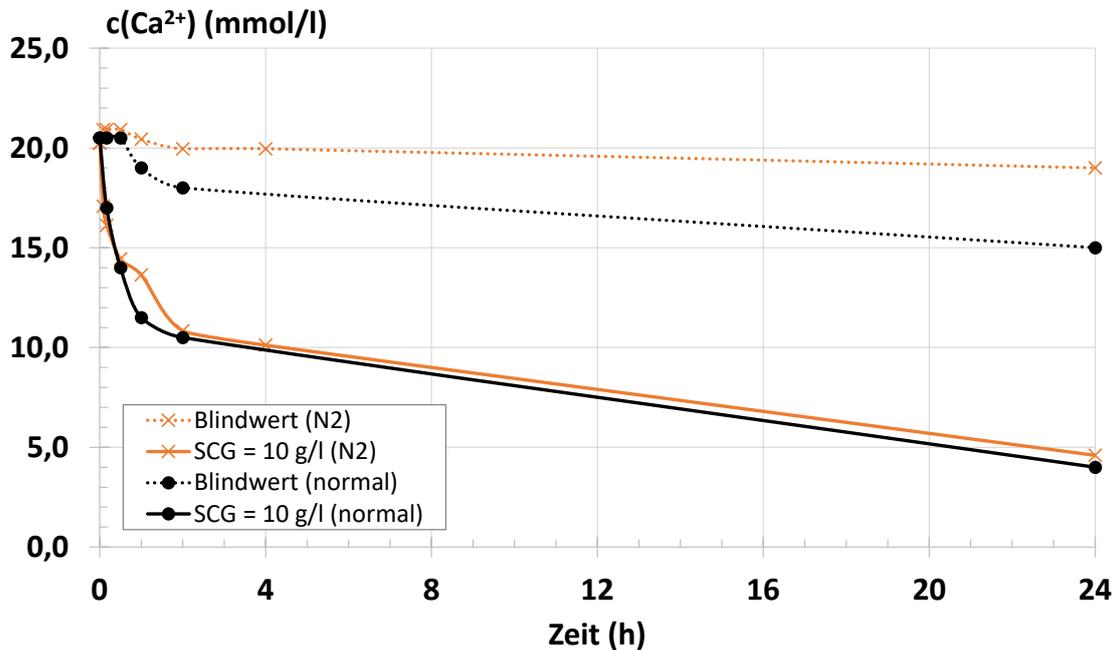


Abbildung 40: Calciumkonzentrationen in den Lösungen während der Beladung von SCG in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Stickstoffeintrag und normalen Atmosphärenbedingungen für eine SCG-Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$, feinere Körnung

Die in Abbildung 41 unter Berücksichtigung des Blindwertes dargestellten Calciumbeladungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zeigen, dass nach $t = 24 \text{ h}$ bei dem Ansatz unter Stickstoffeintrag mit $1,4 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{g SCG}$ im Vergleich zu dem Versuch unter normalen Atmosphärenbedingungen ($q(\text{Ca}^{2+}) = 1,1 \text{ mmol/g SCG}$) eine um rund 30 Prozent höhere Beladung erzielt worden ist.

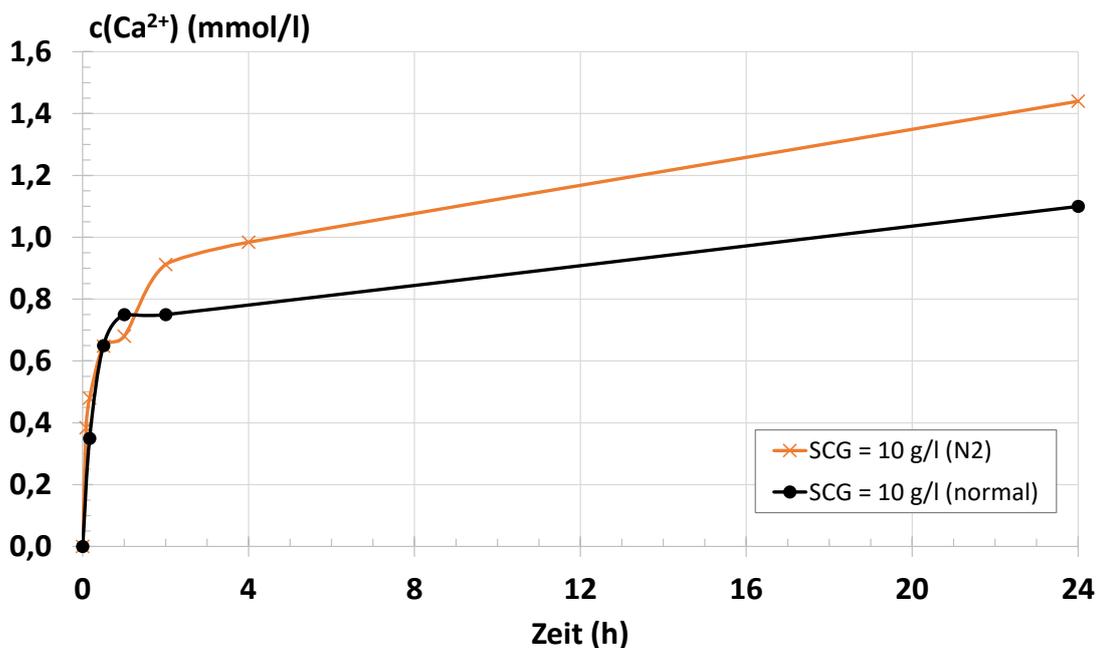


Abbildung 41: Calciumbeladungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit unter Stickstoffeintrag und normalen Atmosphärenbedingungen für eine SCG-Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$, feinere Körnung

In Tabelle 8 sind die Beladungsergebnisse der durchgeführten Untersuchungen für die angewandten Bestimmungsverfahren zusammenfassend dargestellt. Demnach werden bei der tritrimetrischen Bestimmung unter Berücksichtigung des Blindwertes überwiegend geringere Calciumbeladungen ausgewiesen, als dies bei der Bestimmung über den Glührückstand, titrimetrisch gegen den Startwert (Ausgangskonzentration) im betreffenden Ansatz oder über den Säureaufschluss der Fall ist. Daraus lassen sich folgende Szenarien ableiten:

1. Die Kinetik der parallel ablaufenden Reaktion zwischen Calciumhydroxid und dem Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre spielt bei Gegenwart von SCG eine untergeordnete Rolle und es findet eine bevorzugte Bindung des Calciums an das SCG statt.
2. Es findet auch bei der Beladung des SCG in dem Maße eine parallele verlaufende Reaktion mit Kohlenstoffdioxid unter Bildung von Calciumcarbonat statt, wie dies im Blindansatz der Fall ist. Das dabei ausgefällte Carbonat wird anschließend bei der Bestimmung über den Glühverlust bzw. den Säureaufschluss wiedergefunden, da es bei der Wäsche mit VE-Wasser nach der Filtration nicht vollständig vom SCG entfernt werden kann: Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in Wasser bei 20 °C liegt mit $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ um zwei Zehnerpotenzen unter der von Calciumhydroxid ($1,7 \cdot 10^{-1} \%$) (Chemikerkalender, 1984).

Der Ansatz unter Stickstoffeintrag führt zu einer vergleichsweise höheren Calciumbeladung und die titrimetrischen Bestimmungen nach beiden Verfahren (gegen Blindwert / gegen Startkonzentration) weisen mit 1,44 und 1,56 mmol/g keine so große Abweichung auf wie dies bei den Versuchen und atmosphärischen Bedingungen der Fall ist. Da es sich hierbei jedoch nur um ein Einzelergebnis handelt, sollte im Rahmen weiterführender Versuche eine genauere Betrachtung zur Absicherung erfolgen.

Aus den Mittelwerten der titrimetrischen Bestimmungen gegen den Blindwert und der Bestimmungen aus dem Glührückstand wird daher die spezifische Calciumbeladung aller SCG-Qualitäten mit $q(\text{Ca}^{2+}) = 0,75 - 0,95 \text{ mmol/g SCG}$ ausgewiesen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Calciumbeladung von SCG

SCG-Qualität	c(SCG)	c(Ca(OH) ₂)	t _{Reaktion}	GV	GR	q(Ca ²⁺) titrimetrisch gegen Blindwert	q(Ca ²⁺) aus Glührückstand	q(Ca ²⁺) titrimetrisch gegen Startwert	q(Ca ²⁺) aus Säureaufschluss
	(g/l)	(mmol/l)	(h)	(%)	(%)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)	(mmol/g)
SCG, grobe Ware (SCG_1)	10	20	24	92,8	7,2	0,52	0,70	0,75	n.b.
SCG, grobe Ware (SCG_2)	10	20	24	92,7	7,3	0,44	0,72	0,66	n.b.
SCG, grobe Ware (SCG_3)	10	20	24 (48)	90,8	9,2	0,61	0,90	1,25	n.b.
SCG, grobe Ware (SCG_4)	10	20	24 (48)	90,0	10,0	0,64	0,99	1,25	n.b.
Haushaltskaffee (HSCG_1)	10	20	24	89,8	10,2	0,54	0,95	0,97	n.b.
Haushaltskaffee (HSCG_2)	10	20	24	88,9	11,1	0,72	1,04	1,15	n.b.
SCG, feine Ware unter Stickstoffeintrag	10	20	24	84,2	15,8	1,44	1,28	1,56	1,27
SCG, feine Ware	10	20	24	89,4	10,6	1,10	1,04	(1,65)	1,04
SCG, feine Ware - Walhalla Kalk	10	20	24	89,9	10,1	n.b.	1,01	n.b.	1,05
SCG, feine Ware - Märker Kalk	10	20	24	89,9	10,1	n.b.	1,01	n.b.	1,06
SCG, feine Ware - Fels Kalk	10	20	24	92,4	7,6	n.b.	0,76	n.b.	0,8
SCG, feine Ware - Schäfer Kalk	10	20	24	90,6	9,4	n.b.	0,94	n.b.	1,02
Mittelwerte						0,75	0,95	1,08	1,04

n.b. = nicht bestimmt

Glührückstand industrielles SCG ohne Calciumbeladung: 0,2 %

In Abbildung 42 sind exemplarisch die Glührückstände des industriellen SCG im Anlieferungszustand und nach der Beladung mit Calcium dargestellt. Die Einwaage vor dem Glühvorgang beträgt in beiden Fällen rund 1,8 g. Der Rückstand des unbeladenen SCG (Glührückstand 0,2 %) weist eine weiße bis hellbraune, der des mit Calcium beladenen (Glührückstand 10,6 %) eine hellgraue Färbung auf. Durch die Calciumbeladung erhöht sich die Masse des Glührückstandes.



Abbildung 42: Glührückstände des industriellen SCG im Anlieferungszustand (links) und nach der Beladung mit Calcium (rechts) bei annähernd gleicher Einwaage nach dem Glühen bei 550 °C

8.3.4.2 Beladung des SCG für einen Einsatz in den Laborreaktoren und im halb-technischen Maßstab

Bei einer Anwendung im technischen Maßstab würde die Beladung des SCG mit Calcium anders erfolgen als dies bei den Versuchen zur Ermittlung der spezifischen Beladungskapazität im Labor der Fall ist. Einerseits würde anstelle der gesättigten, klarfiltrierten Kalklösung eine übersättigte Calciumhydroxid-Suspension (Kalkmilch) verwendet und andererseits auf eine Wäsche des SCG nach der Calciumbeladung aus Kostengründen verzichtet. Beides würde zu einer Erhöhung der Calciumkonzentration des SCG infolge des anhaftenden Kalkwassers und der ebenfalls anhaftenden Calciumhydroxidpartikel führen. Der Effekt wird stark durch die Ausgangskonzentration der Suspension und dem Trockensubstanzgehalt des abgetrennten, beladenen SCG beeinflusst und lässt sich dementsprechend nur relativ ungenau quantifizieren. Zudem kann bei dieser Vorgehensweise während der Calciumbeladung infolge der freien Calciumhydroxidpartikel versuchsbegleitend keine titrimetrische Calciumbestimmung erfolgen.

Daher können keine definierten Angaben zu spezifischen Beladungen, wie sie unter 8.3.4.1 bei Anwendung von gesättigten, klarfiltrierten Calciumhydroxidlösungen getroffen worden sind, erfolgen. Für eine Abschätzung des Einflusses bei einer Beladung in einer übersättigten Suspension sind in Tabelle 9 vergleichend Beladungswerte von nicht gewaschenem SCG aus einer gesättigten, klarfiltrierten Kalklösung denen aus einer übersättigten Calciumhydroxid-Suspension ($c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3 \text{ g/l}$) gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Werte aus der übersättigten Suspension im Vergleich zu denen aus der klarfiltrierten Lösung bei beiden Bestimmungsverfahren (mit Ausnahme des Glührückstandes für $c(\text{SCG}) = 2 \text{ g/l}$) höhere Beladungen ergeben. Übereinstimmend werden sowohl in der filtrierten Lösung als auch in der übersättigten Suspension bei geringen SCG-Konzentrationen die höchsten Calciumbeladungen erzielt.

Tabelle 9: Ergebnisse der Versuche zur Ermittlung der Calciumbeladung von SCG in gesättigter und übersättigter Kalklösung bzw. -suspension für unterschiedliche SCG-Konzentrationen

Bestimmungsverfahren	c(SCG) (g/l)	Gesättigte filtrierte Lösung mit $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1,7 \text{ g/l}$	Übersättigte Suspension mit $c(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 3 \text{ g/l}$
		$q(\text{Ca}^{2+})$ (mmol $\text{Ca}^{2+}/\text{g SCG}$)	$q(\text{Ca}^{2+})$ (mmol $\text{Ca}^{2+}/\text{g SCG}$)
		nicht gewaschen	nicht gewaschen
Glührückstand	1	2,23	3,56
Säureaufschluss	1	2,32	3,89
Glührückstand	2	1,89	1,69
Säureaufschluss	2	1,91	2,36
Glührückstand	5	1,16	1,61
Säureaufschluss	5	1,15	1,84
Glührückstand	10	1,04	1,23
Säureaufschluss	10	1,04	1,29

8.3.5 Fällungsversuche mit calciumbeladenem SCG

8.3.5.1 Fällungsversuch mit einer Modelllösung

Neben den Fällungsversuchen mit realen Abwasserproben einer Kläranlage wurden parallel auch Untersuchungen mit einer Modelllösung durchgeführt, um einen möglicherweise auftretenden Einfluss konkurrierender Reaktionen infolge einer komplexen Abwassermatrix ausschließen zu können. Unter Einsatz einer Modelllösung aus Di-Kaliumhydrogenphosphat, der unterschiedliche Dosiermengen an calciumbeladenem SCG zugesetzt wurden, erfolgte die Bestimmung der Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in den Lösungen nach einer Kontaktzeit von $t = 3$ d und der daraus berechneten erzielbaren spezifischen Beladungskapazitäten an $\text{PO}_4\text{-P}$. Die vorangegangene Calciumbeladung des eingesetzten SCG erfolgte analog der in 8.2.3.1.1 beschriebenen Vorgehensweise. Die erzielte Beladung des so erhaltenen SCG betrug $q_{\text{Ca}^{2+}} = 0,6$ mmol/g.

In Tabelle 10 sind die Ausgangsdaten und die Ergebnisse des Isothermenversuches zusammenfassend dargestellt. Demnach werden bei zunehmender Konzentration an calciumbeladenem SCG abnehmende Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Lösung verzeichnet. Parallel dazu erfolgt in der Modelllösung auch eine Abnahme der pH-Werte und der Leitfähigkeiten.

Tabelle 10: Ausgangsdaten und Ergebnisse des Versuches zur Bestimmung der spezifischen Beladungskapazitäten des SCG mit $\text{PO}_4\text{-P}$ unter Einsatz einer Modelllösung aus Di-Kaliumhydrogenphosphat; Kontaktzeit: 3 d auf dem Laborschüttler

V 1: Modelllösung mit industriellem calciumbeladenem SCG (fein)								
Di-Kaliumhydrogenphosphat $c_0 = 104$ mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$								
120 ml Steilbrustflaschen voll befüllt					Messungen nach Versuchsende			Beladung q
Probe	m(SCG) soll	m(SCG) ist	V(Lösung)	c(SCG) ist	pH	LF	c($\text{PO}_4\text{-P}$)	bez. auf c_0
	(mg)	(mg)	(ml)	(mg/l)		($\mu\text{S/cm}$)	(mg/l)	(mg/g)
0	0,0	0	118,1	0	8,43	765	104,0	0,00
1	30,0	29,7	117,9	251,9	8,41	765	102,1	7,62
2	60,0	60,4	117,6	513,6	8,38	766	100,2	7,44
3	120	120	116,6	1.029,2	8,18	758	96,5	7,29
4	240	240	117,9	2.037,3	7,93	748	89,7	7,02
5	600	601	116,1	5.172,3	7,47	726	74,3	5,74
6	1.200	1.199	117,7	10.186,9	7,23	696	51,3	5,18

In Abbildung 43 sind die erzielten Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Modelllösung in Abhängigkeit von der Dosiermenge an calciumbeladenem SCG dargestellt. Der Kurvenverlauf erfolgt linear abnehmend bei zunehmender SCG-Konzentration.

Die Auswertung der rechnerisch erzielten $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen ist in Abbildung 44 in Abhängigkeit von der eingesetzten SCG-Konzentration dargestellt. Die Beladungen weisen einen Wertebereich zwischen 5,18 und 7,62 mg $\text{PO}_4\text{-P/g}$ SCG auf, wobei mit zunehmender SCG-Konzentration eine Abnahme der spezifischen Beladung verzeichnet wird.

Erkennbar ist dies auch in der Darstellung der spezifischen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladung in Abhängigkeit von der vorliegenden Restkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Lösung, die in Abbildung 45 wiedergegeben ist. Höhere Restkonzentrationen in der Lösung bedingen entsprechend höhere spezifische Beladungen.

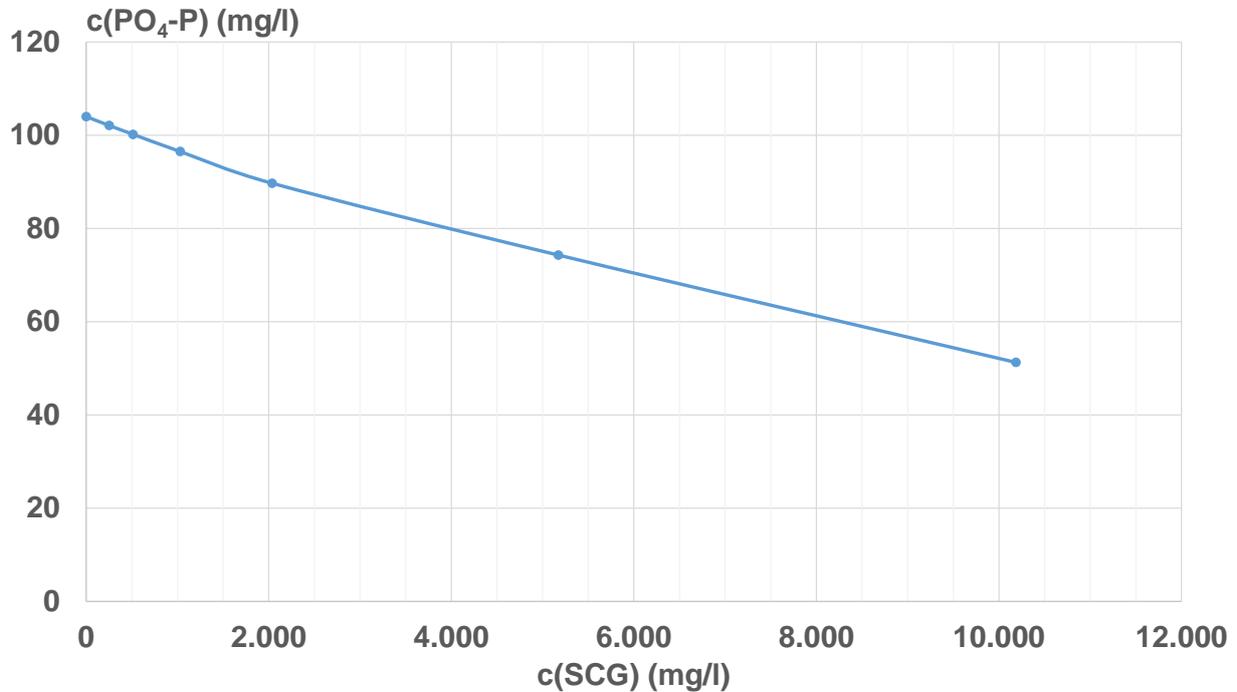


Abbildung 43: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Modelllösung in Abhängigkeit von der Konzentration an calciumbeladenem SCG

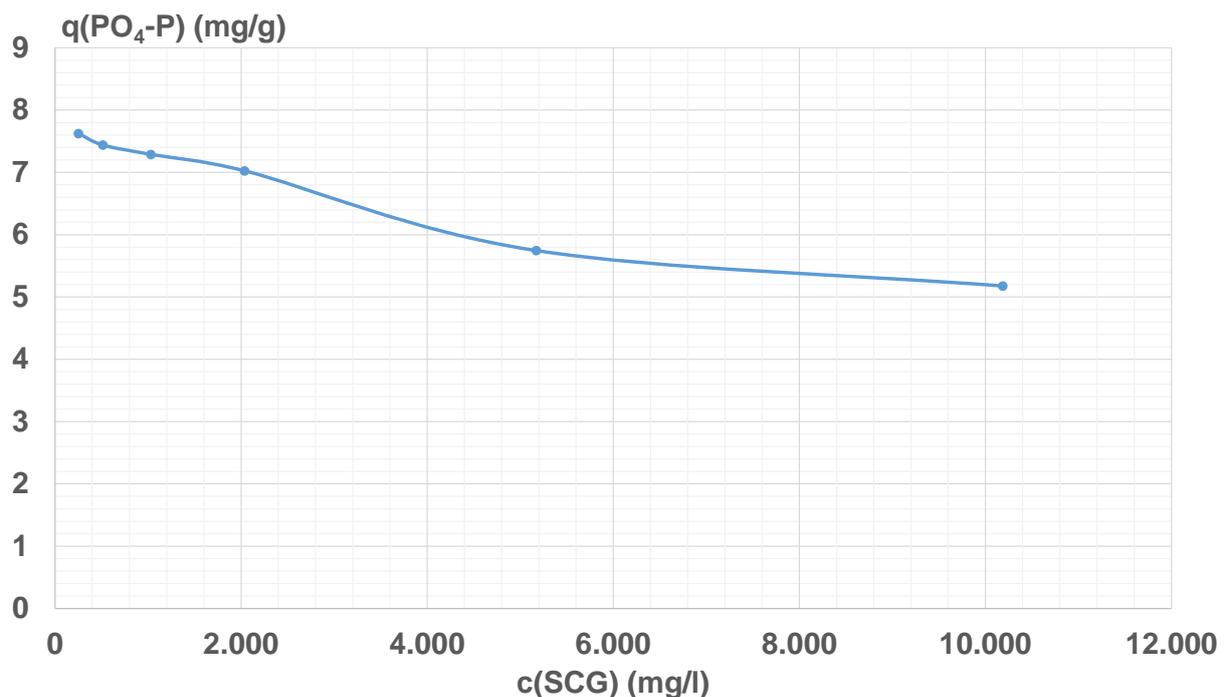


Abbildung 44: Erzielte $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen des SCG in Abhängigkeit von der SCG-Konzentration

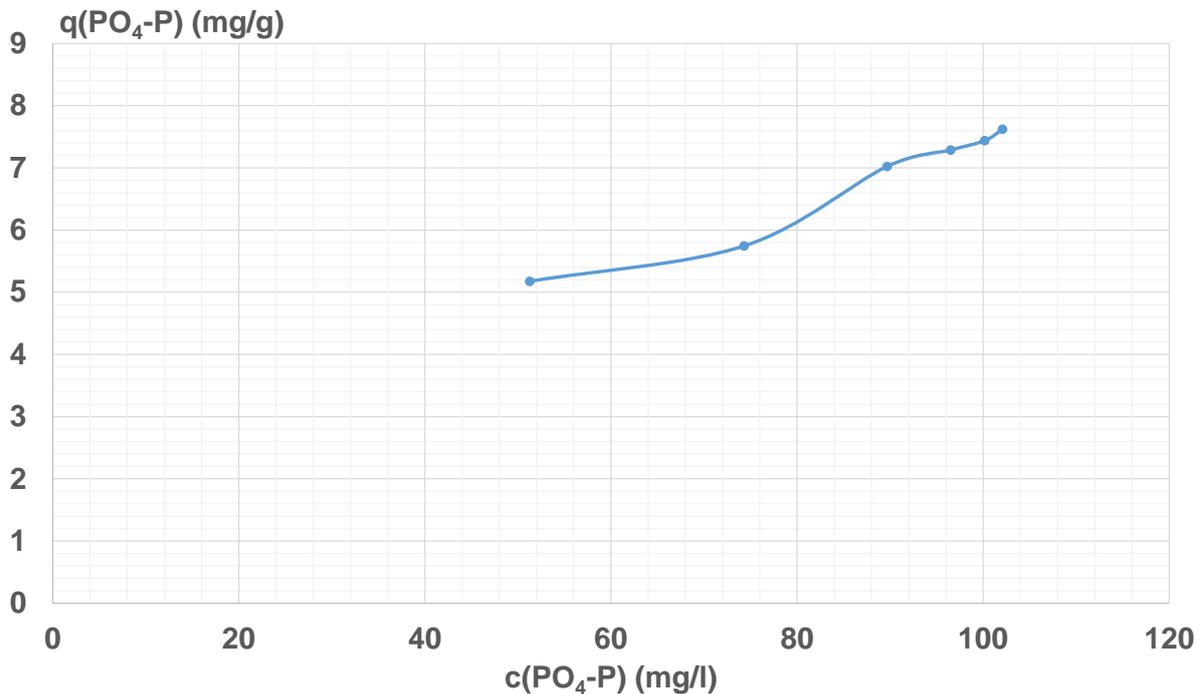


Abbildung 45: PO₄-P-Beladung des SCG in Abhängigkeit von der PO₄-P-Restkonzentration in der Modelllösung

Diskussion der Ergebnisse aus dem Fällungsversuch

In den Untersuchungen von Humayro et al. (2021a) wurden Versuche zur Fällung von Phosphat und Nitrat unter Einsatz von calciumbeladenem SCG in einer Modelllösung aus Phosphorsäure und Salpetersäure bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Die dabei erzielte maximale spezifische PO₄³⁻-Reduktion betrug 36,74 PO₄³⁻ mg/g SCG, was umgerechnet einem Wert von 12 mg PO₄-P/g SCG entspricht. Als Wirkmechanismus für die Phosphat- und Nitratreduktion wird in der Studie nicht von einer chemischen Fällung ausgegangen, sondern von einer „Adsorption“ der Phosphat- und Nitratanionen an das vorbehandelte SCG, vergleichbar mit der Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle. Für die Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte werden von Humayro et al. (2021a) entsprechend Modelle nach Freundlich und Langmuir angewandt.

Im Vergleich zu Untersuchungen zur Bestimmung der Adsorptionskapazitäten organischer Einzelkomponenten an Aktivkohle zeigen die Ergebnisse aus dem durchgeführten Versuch hinsichtlich der Konzentrationen und Beladungen abweichende Kurvenverläufe auf, die eher auf eine chemische Fällung des Phosphates als auf eine „echte“ Adsorption an das SCG hinweisen. Dies zeigt sich deutlich bei der in Abbildung 43 dargestellten Restkonzentration an PO₄-P in Abhängigkeit von der eingesetzten SCG-Konzentration: Bei einer zugrundeliegenden Adsorption müsste der Kurvenverlauf sich infolge einer limitierten Anzahl von Sorptionsplätzen an der äußeren und inneren Oberfläche des SCG asymptotisch einem Gleichgewichtszustand annähern und nicht linear verlaufen. Für eine abschließende Klärung der zugrundeliegenden Prozesse und Mechanismen sind weitergehende Untersuchungen, ggf. unter begleitender Anwendung von röntgendiffraktometrischen Analysen notwendig.

Schoch (2023) hat in einer Modelllösung aus Natriumdihydrogenphosphat in VE-Wasser das maximale Fällpotential für calciumbeladenes SCG mit 11,4 mg PO₄-P/g SCG bestimmt und somit den von Humayro et. al. (2021a) ermittelten Wert bestätigt. Das dabei eingesetzte SCG wurde zuvor in einer gesättigten, klarfiltrierten Calciumhydroxid-Lösung beladen und anschließend zur Entfernung überschüssiger anhaftender Ca(OH)₂-Lösung sorgfältig gewaschen. Bei einem Einsatz des beladenen SCG ohne Wäsche wurde eine maximale Beladung von 13 mg PO₄-P/g SCG erzielt, was einer Steigerung von rund 18 % entspricht.

8.3.5.2 Fällungsversuche mit Zentratproben der Kläranlage Soest

Untersuchungen zu einer Übertragbarkeit auf reale Abwasserströme einer kommunalen Kläranlage von Gebhardt (2022) wurden mit calciumbeladenem industriellem SCG unter Einsatz von zwei Zentratproben der Kläranlage Soest mit unterschiedlichen PO₄-P-Konzentrationen über eine Reaktionszeit von 120 h durchgeführt, die nachfolgend näher beschrieben werden. Die dabei eingesetzte Probe 1 wies eine Ausgangskonzentration von c₀(PO₄-P) = 119 mg/l auf, die Ausgangskonzentration in der Probe 2 betrug hingegen nur c₀(PO₄-P) = 65,3 mg/l. Die untersuchten Konzentrationen an calciumbeladenem SCG betragen 1, 5, 10 und 20 g SCG/l. Die Calciumbeladung erfolgte in einer klarfiltrierten gesättigten Calciumhydroxid-Lösung. Das SCG wurde nach der Filtration mit VE-Wasser gewaschen, um Reste der anhaftenden Ca(OH)₂-Lösung zu entfernen.

Zentratprobe 1

Die Konzentrationsverläufe an PO₄-P unter Einsatz der Zentratprobe 1 sind in Abbildung 46 dargestellt. Demnach nimmt der Blindwert während der gesamten Reaktionszeit von t = 120 h nur geringfügig von 119 mg/l auf 112 mg/l ab. In Abhängigkeit der SCG-Konzentration werden nach einer Reaktionszeit von t = 24 h Restkonzentrationen an PO₄-P von 65,5 mg/l (c(SCG) = 20 g/l) bis 115,5 mg/l (c(SCG) = 1 g/l) verzeichnet, die bis zum Versuchende bei t = 120 h weiter abnehmen. Die Kurvenverläufe indizieren, dass ein Gleichgewichtszustand zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht ist. Die Endkonzentrationen betragen c(PO₄-P) = 45 mg/l (c(SCG) = 20 g/l) bis 105 mg/l (c(SCG) = 1 g/l).

Die in Abbildung 47 dargestellten pH-Wertverläufe zeigen in allen Ansätzen einen Anstieg von pH = 7,8 zu Beginn des Versuches bis auf pH = 9,1 zum Versuchsende. Hierbei weist der Blindwert den höchsten Anstieg des pH-Wertes auf. Mit zunehmender SCG-Konzentration werden geringere Anstiege verzeichnet.

Die Verläufe der in Abbildung 48 wiedergegebenen Leitfähigkeiten zeigen in allen Ansätzen einschließlich des Blindwertes eine Abnahme von 9,24 mS/cm zum Versuchsbeginn bis auf 7,2 – 7,3 mS/cm am Versuchsende. Die Ursache für den abweichenden Verlauf bei einer SCG-Konzentration von c(SCG) = 20 g/l konnte abschließend nicht geklärt werden. Ursächlich könnten Fehlmessungen infolge des hohen Feststoffgehaltes an SCG sein, die zu Störeinflüssen im Sensor führen.

Die aus den Konzentrationsdifferenzen an PO₄-P in den Ansätzen zu den Zeitpunkten t_i mit Bezug auf den jeweiligen Blindwert berechneten spezifischen Beladungen des SCG mit PO₄-P sind in Abbildung 49 abgetragen. Höhere Konzentrationen an SCG führen

erwartungsgemäß zu geringeren spezifischen Beladungen. Bei dem für $t = 24$ h für die Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 1$ g/l ermittelte Beladungswert wird von einem Messfehler bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Bestimmung ausgegangen und der Wert daher ausgeklammert dargestellt.

Zum Versuchsende, nach einer Zeit von $t = 120$ h, werden spezifische Beladungen von $q(\text{PO}_4\text{-P}) = 6,5$ mg/g SCG (für $c(\text{SCG}) = 1$ g/l) und $q(\text{PO}_4\text{-P}) = 3,3$ mg/g SCG (für $c(\text{SCG}) = 20$ g/l) ermittelt. Die Beladungen für die SCG-Konzentrationsstufen 5 g/l ($q(\text{PO}_4\text{-P}) = 5,3$ mg/g SCG) und 10 g/l ($q(\text{PO}_4\text{-P}) = 4,25$ mg/g SCG) liegen im Wertebereich dazwischen.

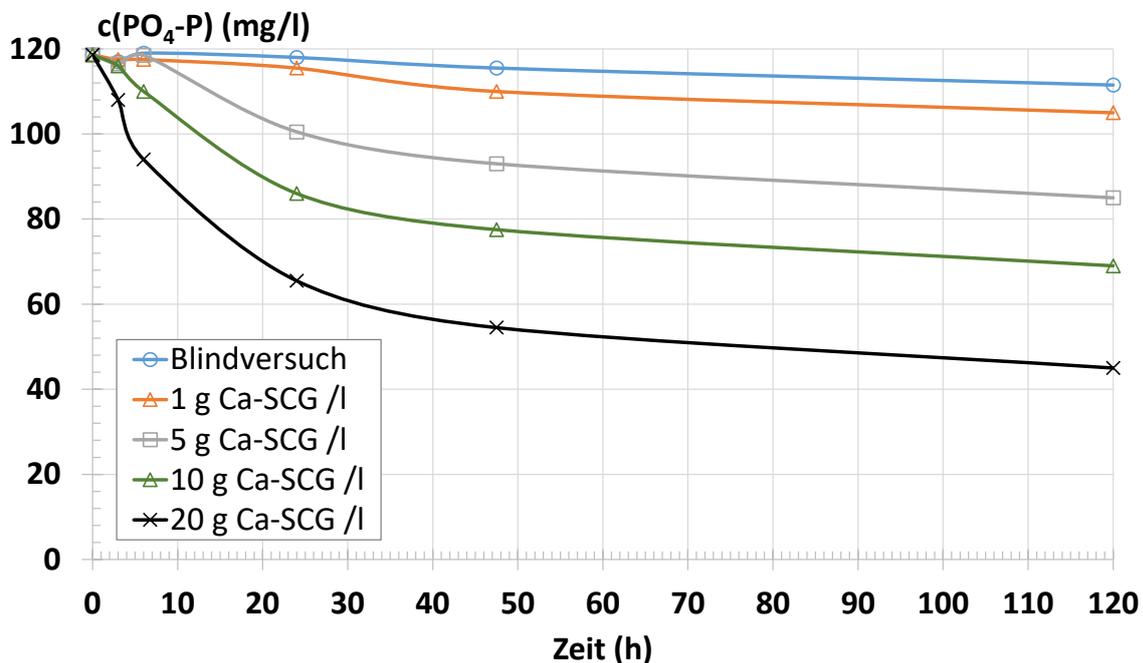


Abbildung 46: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

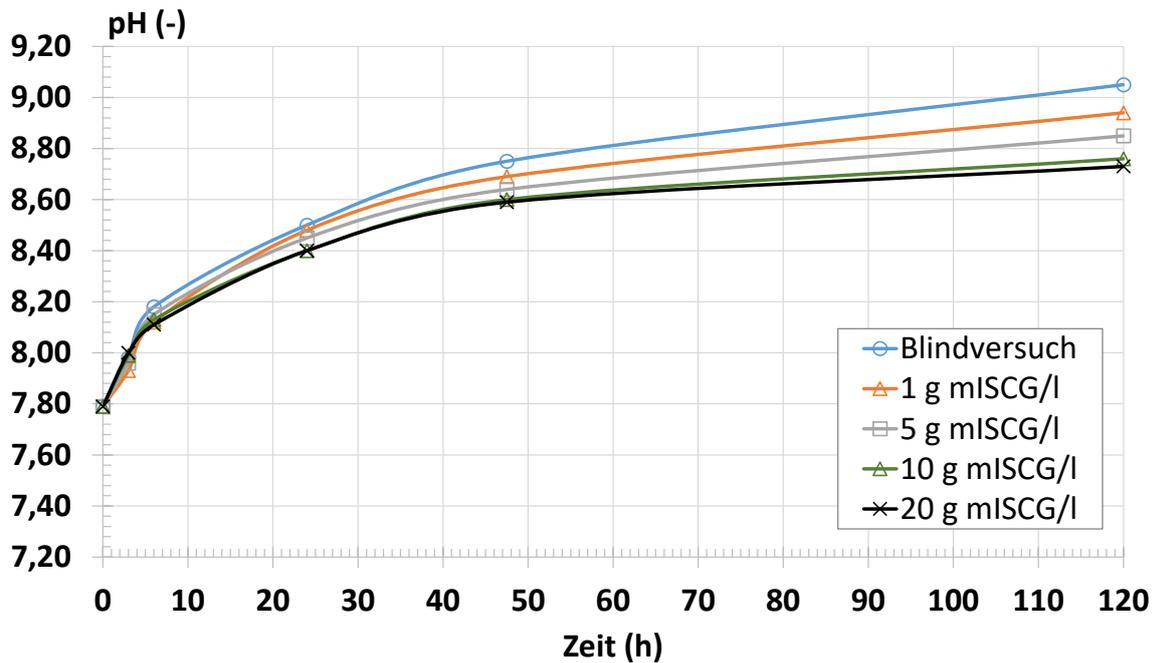


Abbildung 47: pH-Werte im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

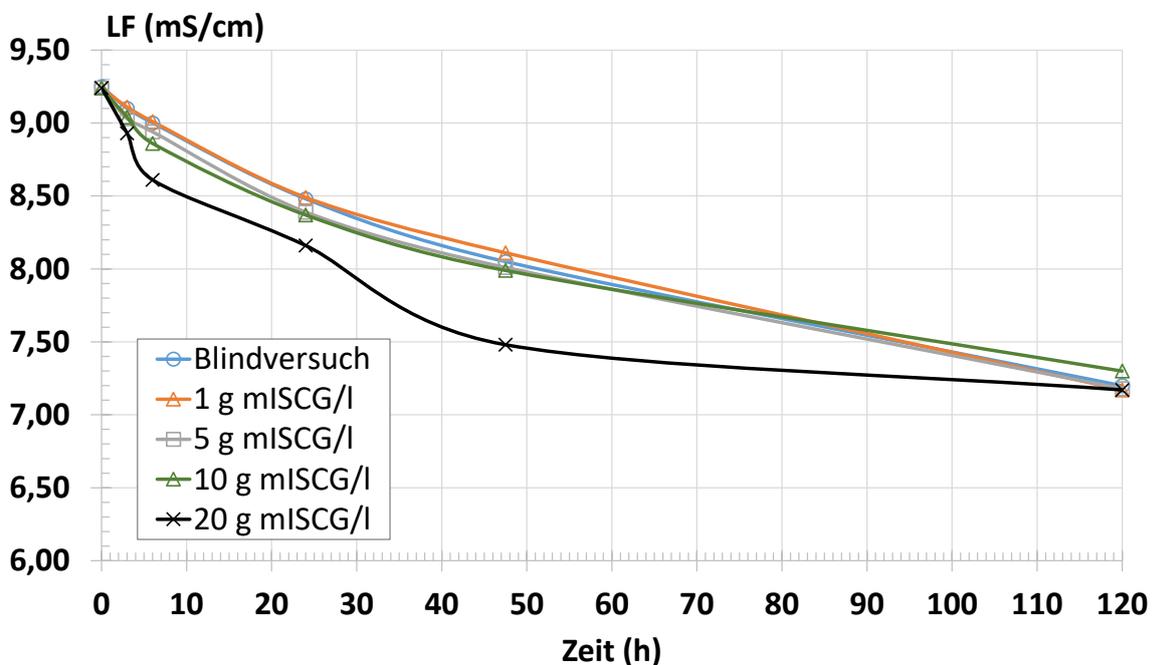


Abbildung 48: Leitfähigkeiten im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

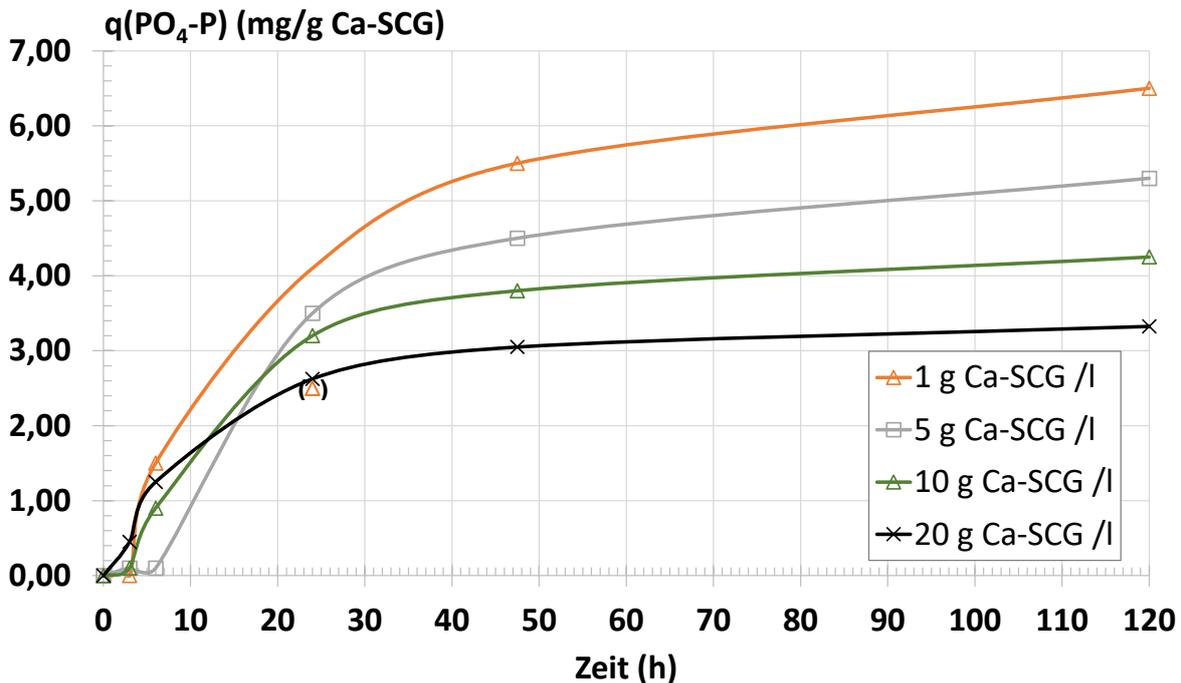


Abbildung 49: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladungen im Zentrat 1 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Zentratprobe 2

Die Konzentrationsverläufe an $\text{PO}_4\text{-P}$ unter Einsatz der Zentratprobe 2 sind in Abbildung 50 dargestellt. Im Blindwertansatz wird während der Reaktionszeit von $t = 120$ h bereits eine recht starke Abnahme von 65,3 mg/l auf 29,0 mg/l verzeichnet. In Abhängigkeit der SCG-Konzentration werden nach einer Reaktionszeit von $t = 24$ h Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ von 14,5 mg/l ($c(\text{SCG}) = 20$ g/l) bis 34,0 mg/l ($c(\text{SCG}) = 1$ g/l) verzeichnet, die bis zum Versuchende bei $t = 120$ h weiter abnehmen. Die Kurvenverläufe für die SCG-Konzentrationen von 1 g/l und 5 g/l zeigen, dass ein Gleichgewichtszustand zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht ist. Bei den Konzentrationsstufen 10 g/l und 20 g/l deuten etwas flachere Kurvenverläufe auf die Annäherung eines Gleichgewichtszustandes hin. Die Endkonzentrationen betragen $c(\text{PO}_4\text{-P}) = 7,5$ mg/l ($c(\text{SCG}) = 20$ g/l) bis 22 mg/l ($c(\text{SCG}) = 1$ g/l).

Die in Abbildung 51 dargestellten pH-Wertverläufe zeigen in allen Ansätzen einen Anstieg von $\text{pH} = 7,5$ zu Beginn des Versuches bis auf $\text{pH} = 8,5 - 8,7$ zum Versuchsende. Wie bereits bei der Versuchsreihe unter Einsatz der Zentratprobe 1 werden tendenziell geringere Anstiege des pH-Wertes bei steigender SCG-Konzentration verzeichnet.

Die Verläufe der in Abbildung 52 wiedergegebenen Leitfähigkeiten zeigen in allen Ansätzen einschließlich des Blindwertes eine Abnahme von 6,4 mS/cm zum Versuchsbeginn bis auf 4,9 – 5,1 mS/cm am Versuchsende.

Die aus den Konzentrationsdifferenzen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in den Ansätzen zu den Zeitpunkten t_i mit Bezug auf den jeweiligen Blindwert berechneten spezifischen Beladungen des SCG

mit $\text{PO}_4\text{-P}$ sind in Abbildung 53 dargestellt. Höhere Konzentrationen an SCG führen auch hier erwartungsgemäß zu geringeren spezifischen Beladungen. Der zwischen den Zeitpunkten $t = 48 \text{ h}$ und $t = 120 \text{ h}$ verzeichnete starke Anstieg der Beladung bei der Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$ kann abschließend nicht erklärt werden. Ursächlich könnten Fehler bei der Konzentrationsbestimmung des $\text{PO}_4\text{-P}$ zu den Zeitpunkten $t = 48 \text{ h}$ und $t = 120 \text{ h}$ sein. Bereits kleine Messfehler können bei der anschließenden Beladungsberechnung zu großen Fehlern führen, wenn die zugrundeliegenden Konzentrationsänderungen klein ausfallen. Zum Versuchsende nach $t = 120 \text{ h}$ werden spezifische Beladungen von $q(\text{PO}_4\text{-P}) = 7,0 \text{ mg/g SCG}$ (für $c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$; dieser Wert ist vermutlich fehlerbehaftet!) und $q(\text{PO}_4\text{-P}) = 1,1 \text{ mg/g SCG}$ (für $c(\text{SCG}) = 20 \text{ g/l}$) ermittelt. Die Beladungen für die SCG-Konzentrationsstufen 5 g/l ($q(\text{PO}_4\text{-P}) = 2,5 \text{ mg/g SCG}$) und 10 g/l ($q(\text{PO}_4\text{-P}) = 1,5 \text{ mg/g SCG}$) liegen im Wertebereich dazwischen.

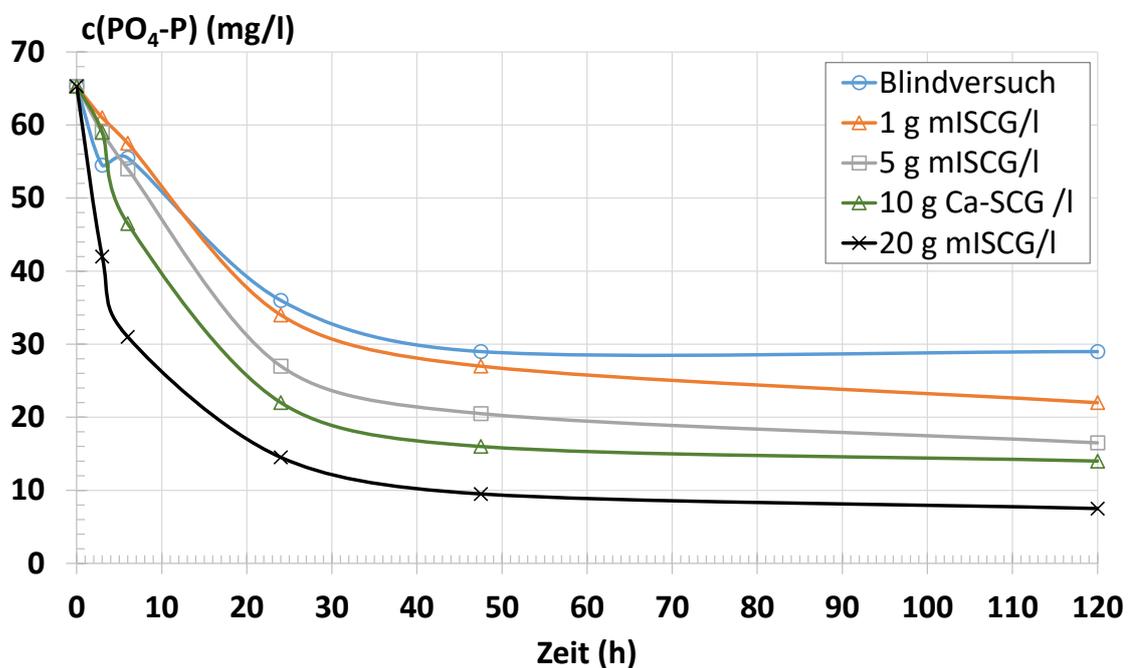


Abbildung 50: Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

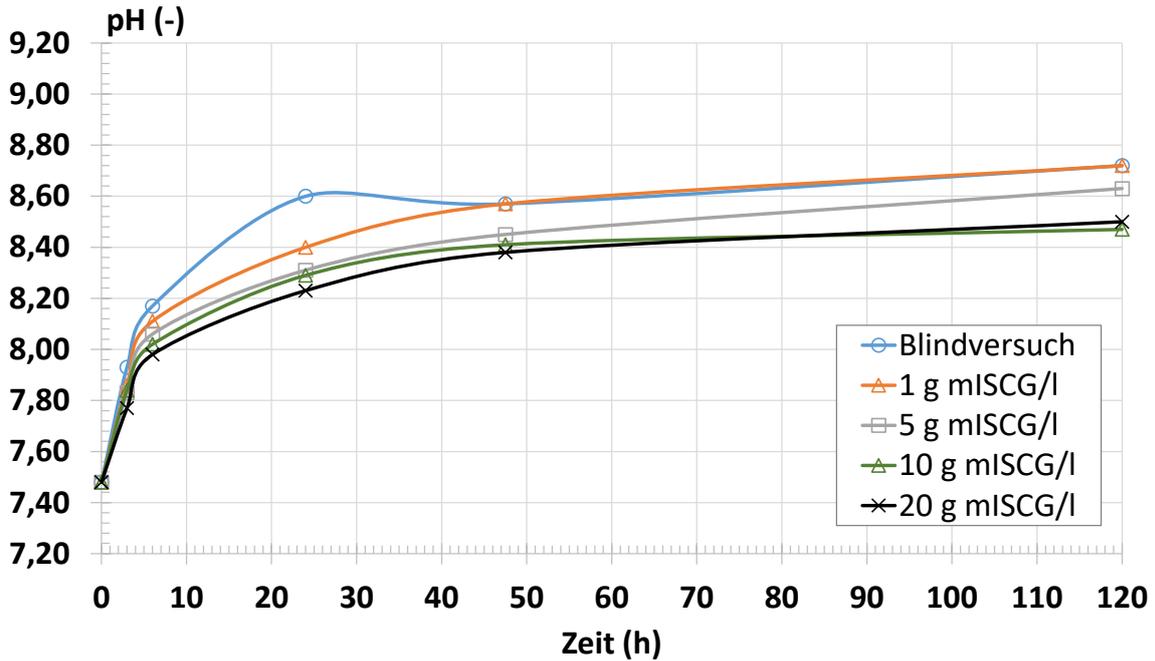


Abbildung 51: pH-Werte im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

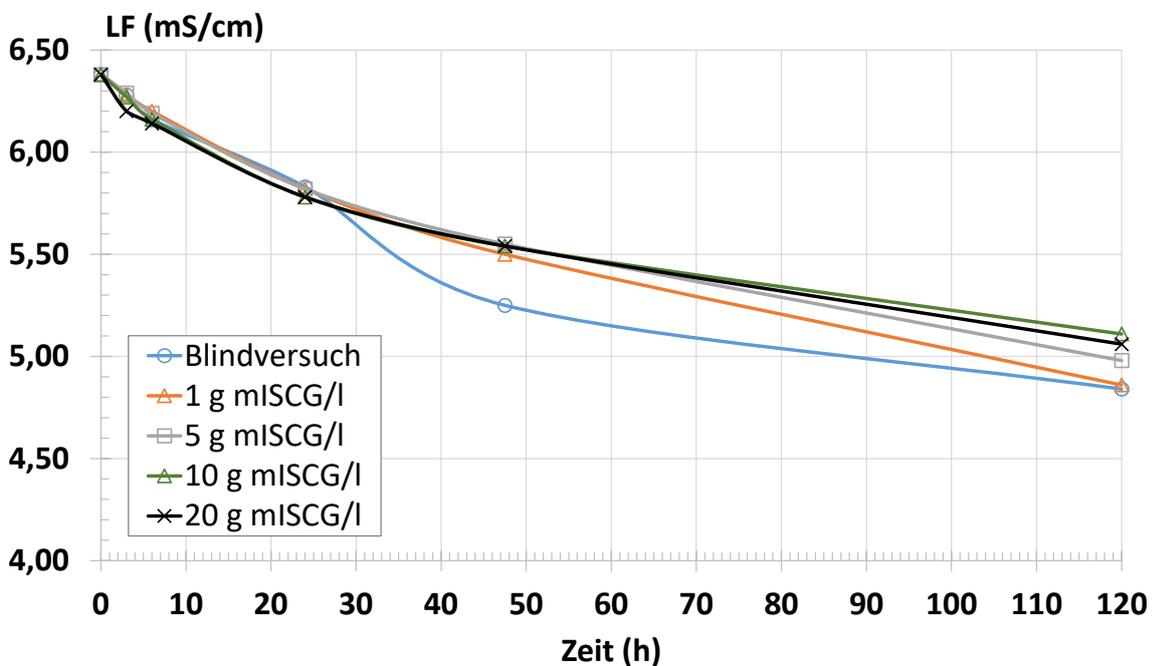


Abbildung 52: Leitfähigkeiten im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

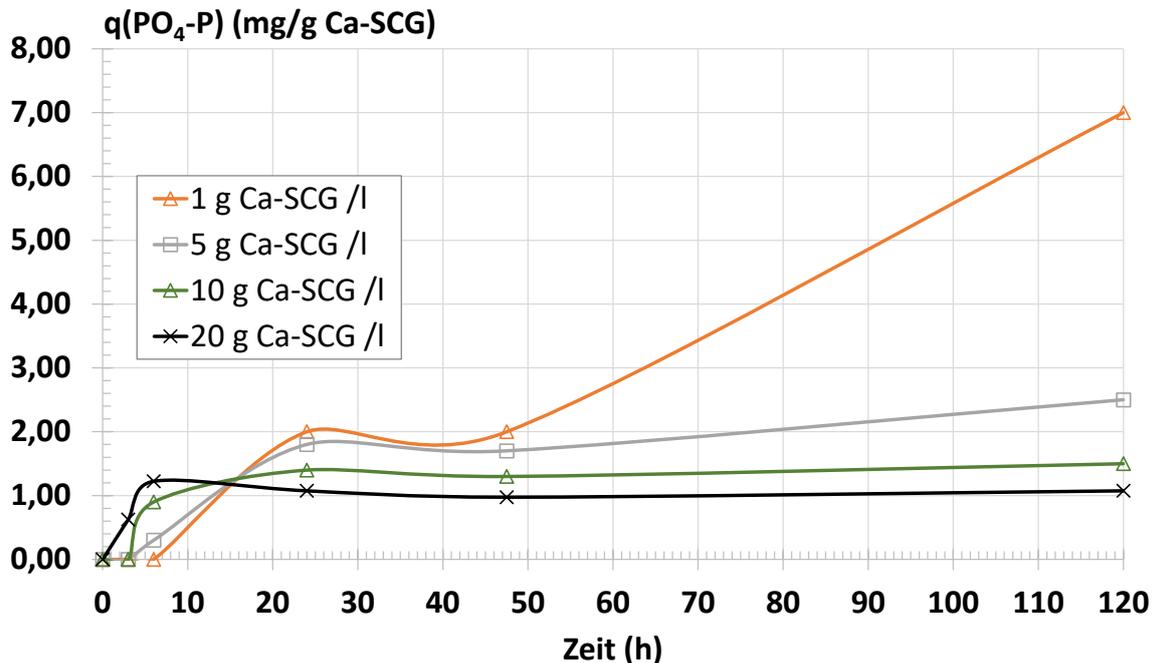


Abbildung 53: PO₄-P-Beladungen im Zentrat 2 der Kläranlage Soest bei der PO₄-P-Fällung mit calciumbeladenem SCG (Ca-SCG) bei Raumtemperatur für unterschiedliche Ca-SCG-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Zusammenfassende Bewertung der Fällungsversuche mit Zentrat der Kläranlage Soest

Die Versuche haben gezeigt, dass die unter Anwendung von einer Modelllösung erzielten PO₄-P-Beladungen bei dem Einsatz von realen Abwasserproben mit ihrer entsprechend komplexeren Matrix nicht erreicht werden. Allerdings weisen die Kurvenverläufe der PO₄-P-Konzentrationen und der spezifischen PO₄-P-Beladungen darauf hin, dass ein Gleichgewichtszustand bei Versuchsende nicht in allen Fällen erreicht worden ist und die erzielbaren Werte bei längerer Reaktionszeit vermutlich entsprechend etwas höher ausfallen würden.

Die beiden eingesetzten Zentrat-Proben wiesen nicht nur unterschiedliche Ausgangskonzentrationen an PO₄-P auf, sondern unterschieden sich auch hinsichtlich der Ausfällung von PO₄-P in der Blindprobe während des Versuchszeitraumes von t = 120 h. Wider Erwartens zeigte dabei die Probe mit der geringeren Ausgangskonzentration einen stärkeren Konzentrationsabfall. In beiden Proben betrug der pH-Anstieg, bezogen auf den Ausgangswert, rund 1,2 pH-Einheiten, was die Ausfällung von MAP begünstigt und entsprechend in beiden Proben, also auch in der Probe mit der höheren Ausgangskonzentration an PO₄-P, hätte stattfinden müssen.

Das Fällpotential bzw. die spezifische Beladung des mit Calcium vorbehandelten SCG weist mit 7 mg PO₄-P/g SCG (= 0,7 %) einen geringeren Wert auf als Calciumsilikathydrat. Ergo muss die Dosiermenge entsprechend erhöht werden, um eine vergleichbare Reduktion an PO₄-P zu erzielen.

8.4 Zwischenfazit, weiteres Vorgehen

Für die Ableitung des weiteren Vorgehens werden die Ergebnisse aus den durchgeführten Untersuchungen im Labormaßstab unter Einsatz von Metallsalzen, CSH und calciumbeladenem SCG hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und ihres innovativen Ansatzes vor dem Hintergrund der im Projektantrag definierten Zielsetzung einer Effizienzsteigerung bei der Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche nach einer thermischen Verwertung bewertet.

Eine langfristige Anreicherung von Phosphor im ausgetragenen Überschussschlamm ist mittel- bis langfristig nur über eine Senkung der Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage zu erzielen, da es bilanztechnisch nur die beiden Austragspfade über den Schlamm- oder Wasserpfad gibt. Maßnahmen für eine weitere Absenkung der über die Grenzwerte festgelegten Phosphor-Konzentrationen im Ablauf sind jedoch mit erheblichen Kosten bei der betriebsinternen Umstellung der Reinigungsverfahren verbunden. **Der Ansatz lautet daher, über geeignete Maßnahmen die Rückbelastung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination (Bio-P) über das Schlammwasser zu reduzieren und somit im Bereich der chemischen Fällung entsprechend den Fällmittelbedarf zu senken.** Mögliche Stellen für die Implementierung eines Verfahrens sind in Abbildung 54 aufgezeigt. Demnach kann eine Reduzierung der Rückbelastung durch eine Behandlung des Schlammwassers (Nr. 2) oder des Faulschlammes im Faulprozess (Nr. 3) bzw. vor der Schlammmentwässerung (Nr. 4) erzielt werden.

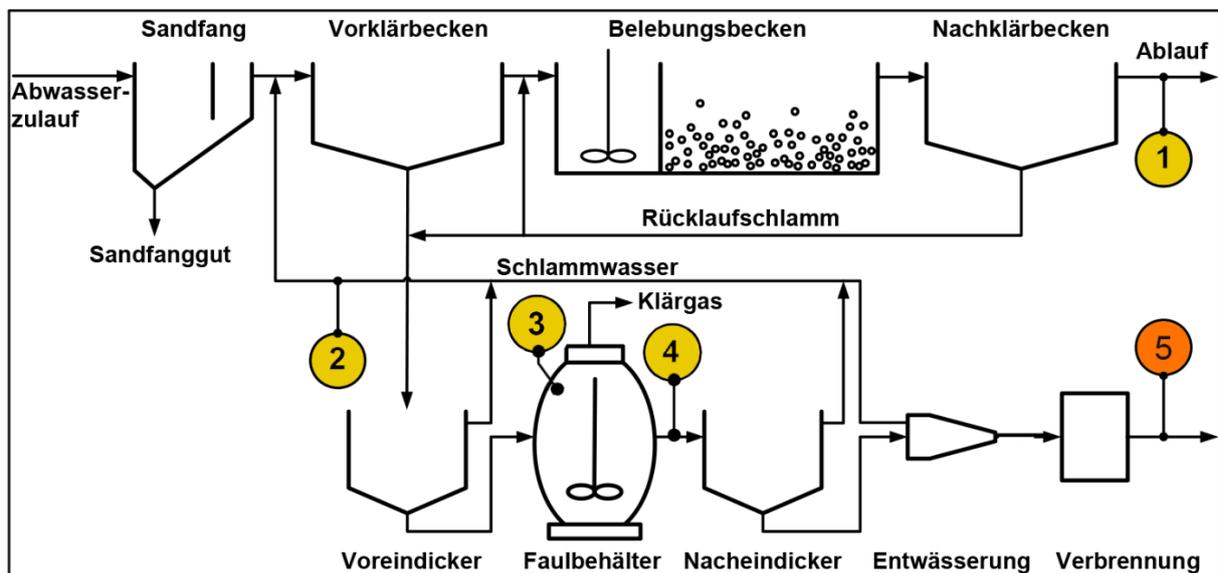


Abbildung 54: Mögliche Stellen für eine Phosphorrückgewinnung aus dem Wasser-/Schlamm-pfad oder aus der Asche; Quelle: Pinnekamp et al., 2005, modifiziert

Magnesium- oder Calciumsalze werden in einer Reihe unterschiedlicher Verfahren bereits erfolgreich bei der Fällung im Faulschlamm und im Schlammwasser in Form von Struvit (MAP) oder Hydroxylapatit (HAP) eingesetzt.

CSH kann ebenfalls im Schlammwasser oder im Faulprozess (Fix-Phos-Verfahren, IWAR, 2010) angewendet werden. Allerdings wurden bei den eigenen Untersuchungen

beim Einsatz von CSH negative Effekte hinsichtlich einer homogenen Durchmischung bereits im Becherglasmaßstab beobachtet: Aufgrund der mineralischen Eigenschaften und der recht hohen Dichte des CSH sedimentieren die Partikel und Körner am Behälterboden und lassen sich nur unter starkem Rühren in Schwebelage halten. Dies wurde durch den orientierenden Einsatz in einem Labor-Anaerobreaktor bestätigt. Dort gelang es nicht, das CSH homogen im Reaktor zu verteilen. Daher werden auch für den großtechnischen Einsatz entsprechende Probleme erwartet. Darüber hinaus wirkt das Material stark abrasiv auf Betriebseinrichtungen wie Pumpen und Schneckenförderer (IWAR, 2010).

Erkenntnisse zum Einsatz von calciumbeladenem SCG zur Phosphorrückgewinnung, die über den Kenntnisstand von Humayro et. al. (2021a) hinausgehen, lagen zum Zeitpunkt der Arbeit nicht vor.

Für die anschließenden Arbeitsschritte, in denen der Betrieb von drei Anaerobreaktoren im Labormaßstab und ein daran anschließender Testbetrieb im halbtechnischen Maßstab auf dem Gelände einer Kläranlage vorgesehen waren, wurde in Abstimmung mit dem Projektträger und den beteiligten Partnern vereinbart, weitergehende Untersuchungen zu einem möglichen Einsatz von calciumbeladenem SCG durchzuführen. Hauptmotivation für die Entscheidung ist der nachhaltige Ansatz durch die Verwendung eines Reststoffes aus der Lebensmittelindustrie bei der Phosphorrückgewinnung. Dabei wurden zwei unterschiedliche Einsatzszenarien diskutiert:

1. Direkter Einsatz von calciumbeladenem SCG im Faulprozess
2. Einsatz von calciumbeladenem SCG für die Behandlung von Schlammwässern und ein daran anschließender weiterer Einsatz des mit Phosphor vorbeladenen SCG im Faulprozess für eine weitergehende Ausnutzung des Fällpotentials

Im Labormaßstab sollten hierbei folgende Punkte untersucht werden:

- Verhalten von calciumbeladenem SCG im Faulprozess
 - Phosphorbindung
 - Gasbildung und -zusammensetzung
 - Auswirkungen auf den Faulprozess (Stabilität / Hemmung)
- Verhalten von calcium- und phosphorbeladenem SCG aus einer vorangegangenen Behandlung von Zentrat im Faulprozess
 - Phosphorbindung bzw. Rücklösung
 - Gasbildung und -zusammensetzung
 - Auswirkungen auf den Faulprozess (Stabilität / Hemmung)

Die Beschreibung der Randbedingungen und des Vorgehens bei der Durchführung der Anaerobversuche sind in Kapitel 9 beschrieben.

9 Anaerobversuche in einer Laboranlage

9.1 Allgemeines

Für die Durchführung der Anaerobversuche wurden Schlämme und Schlammwässer der Kläranlage Soest verwendet, da auf deren Betriebsgelände auch die im Anschluss stattfindenden Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab erfolgen sollten. Neben der Erfüllung der Grundvoraussetzung einer etablierten biologischen Phosphorelimination auf der Kläranlage war für die Standortfindung unter anderem auch die räumliche Entfernung zum Hochschulstandort mitentscheidend.

Eingesetzte Schlämme und Schlammwässer

Die Kläranlage Soest betreibt eine mechanische Überschussschlammeindickung (MÜSE) und einen Vorversäuerungseindicker zur Vorbehandlung des Primärschlammes, die als Substrate für den Betrieb der Laboranaerobreaktoren eingesetzt wurden. Die Schritte zur Vorbehandlung der Schlämme sind in 0 beschrieben.

Für das Animpfen der Reaktoren zum Startup wurde Schlamm aus dem Faulturm der Kläranlage verwendet.

9.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Für die Durchführung der Anaerobversuche wurden drei Reaktoren mit einem Volumen von jeweils 4 Litern mit Temperiermantel, pH- und Temperaturmessung sowie Gaszählern zur Erfassung der produzierten Gasmengen eingesetzt. In Abbildung 55 ist der Aufbau eines Reaktors mit der installierten schematisch Messtechnik dargestellt. Die Abbildung 56 zeigt die Versuchsanlagen mit den drei Reaktoren sowie der installierten Messtechnik und in Abbildung 57 ist ein Übersichtsphoto der Anlagen mit der Temperierung (Thermostat) und der Messdatenerfassung und -anzeige dargestellt.

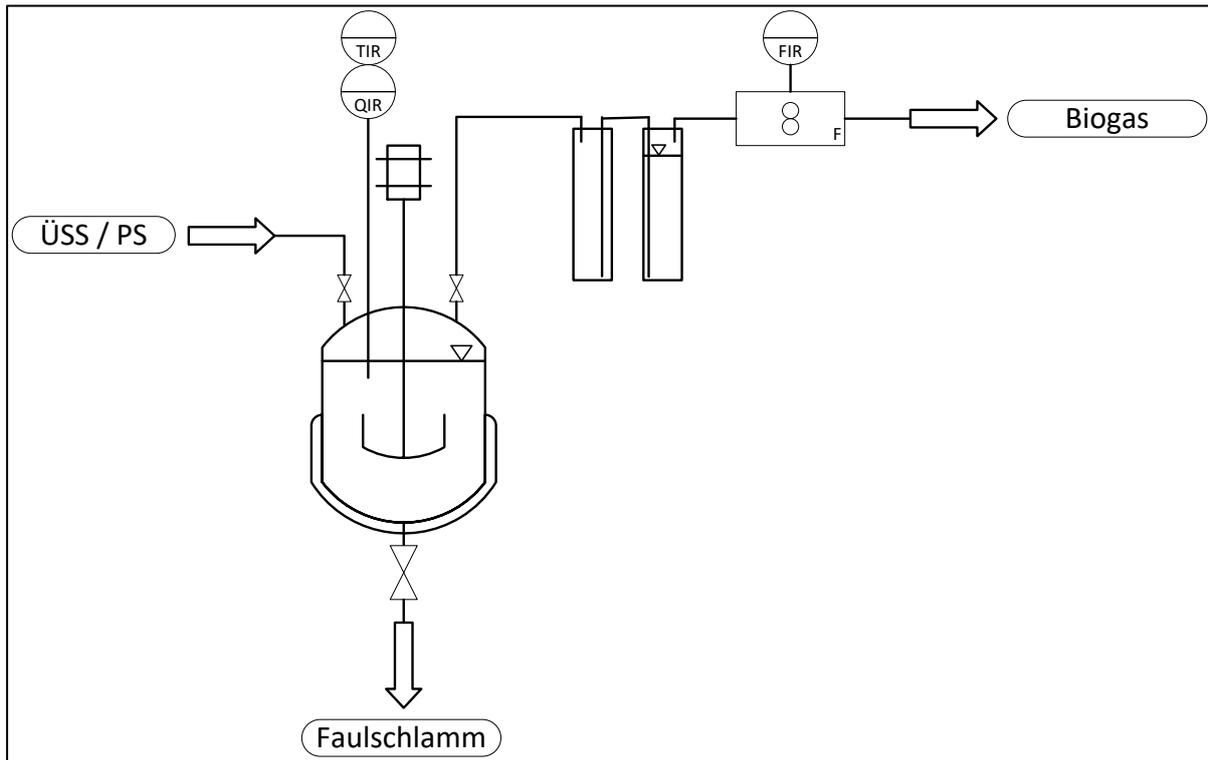


Abbildung 55: Schematische Darstellung eines anaeroben Laborreaktors für die Durchführung der Anaerobversuche

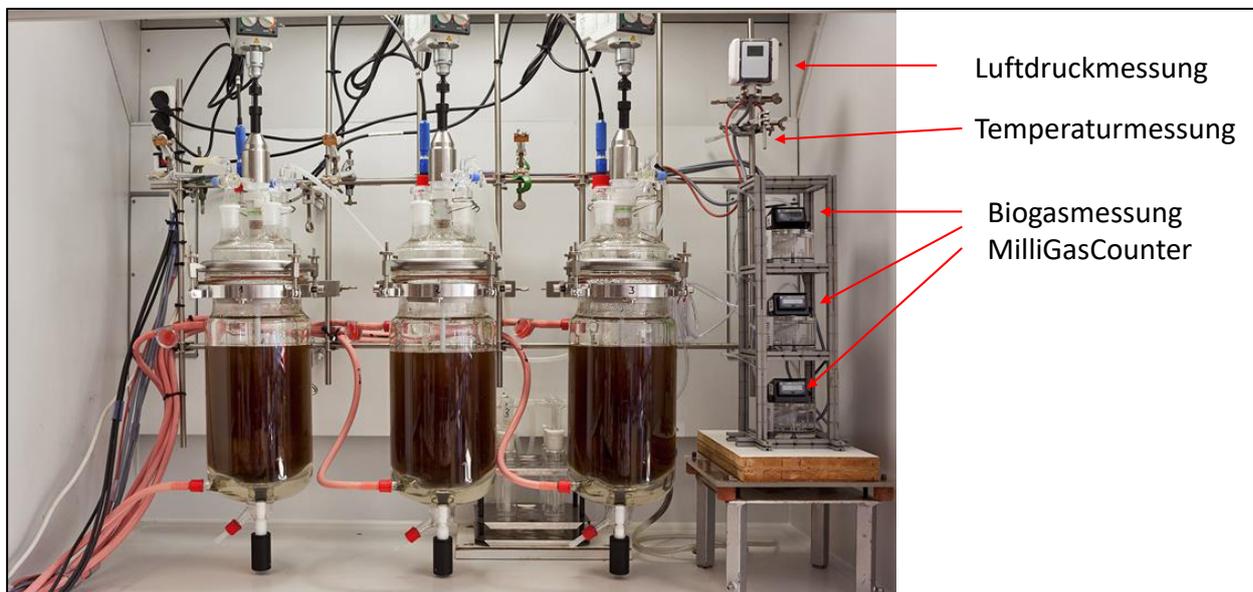


Abbildung 56: Photo der Versuchsanlagen mit Messeinrichtungen für die Anaerobversuche

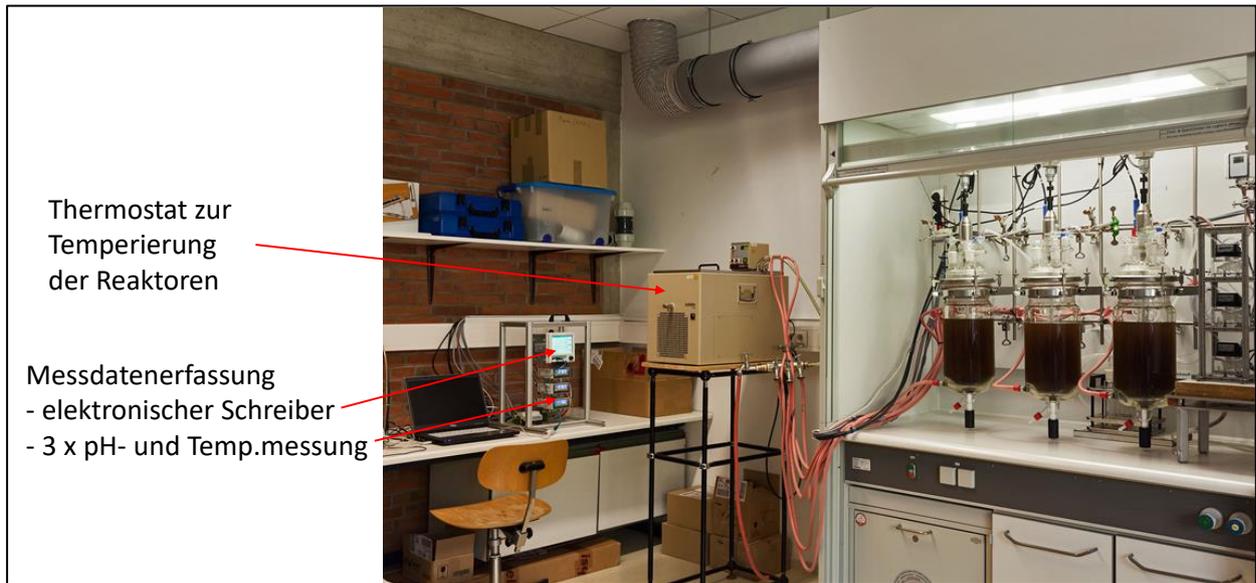


Abbildung 57: Übersichtsfoto der Versuchsanlagen, der Temperierung und der Messdatenerfassung für die Anaerobversuche

9.1.2 Datenerfassung und Auswertung

Alle Betriebsdaten der Reaktoren einschließlich der begleitenden Analytik und der eingesetzten Stoffmengen sowie der Zuschläge an SCG bei der Beschickung der Reaktoren wurden in eine Datenbank übertragen. Betriebsbegleitend erfolgte die parallele Messung und Speicherung des Luftdrucks und der Umgebungstemperatur, um eine Korrektur der Gasvolumina auf Normbedingungen durchführen zu können. In Tabelle 11 ist eine Übersicht über die Datentabellen mit den darin angelegten Datenfeldern aufgeführt. Die Erfassung der laufenden Betriebsdaten und der Umweltdaten erfolgte mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Datensatz pro Minute. Die Spezifikationen der eingesetzten Substrate und der Zuschlagstoffe (calciumbeladenes SCG mit / ohne $\text{PO}_4\text{-P}$ -Beladung) wurden chargenweise eingepflegt, Angaben zu den Beschickungen (Reaktor_Feed) und den durchgeführten Analysen erfolgten jeweils ereignisbezogen.

Tabelle 11: Datenbanktabellen mit den enthaltenen Datenfeldern für die Aufzeichnung der Betriebsdaten und Analysen

Datentabelle	Datenfeld	Einheit	Messintervall	Anmerkung
Reaktoren	ID_Reaktor	(n)	Stammdatensatz	
	Reaktor_Nummer	(n)		
	Reaktor_Kurz			
	Reaktor_Bezeichnung			
	Volumen	(l)		
Reaktor 1 - 3	Datum/Uhrzeit		1 / Minute	
	pH-Wert	(-)		
	Temperatur	(°C)		
	Inkrementvolumen Gas	(l/min)		
	Lfd. Tagessumme Gas	(l)		Beginnend mit 0 Litern um 00:00 Uhr eines Tages
Umweltdaten	Datum/Uhrzeit		1 / Minute	für Korrektur der Gasvolumina auf Normbedingungen
	Umgebungsluftdruck	(hPa)		
	Temp. Umgebungsluft	(°C)		
Substrate	ID_Substrat	(n)	i.d.R. 1 / Charge	
	Substrat	(n)		
	TR	(g/l)		
	oTR	(g/l)		
	PO ₄ -P	(mg/l)		
	P _{gesamt}	(mg/l)		
Zuschlagstoffe	ID_Zuschlagstoff	(n)	1 / Charge	
	Zuschlagstoff	(-)		
	TS	(%)		
	GV	(%)		
	oTS	(g/g TS)		
Feedzeiten	Startzeit		1 / Beschickung	
	Endzeit			
Betriebsphasen	Startzeit		Stammdatensatz	dienen der zeitlichen Festlegung für die einzelnen Betriebsphasen
	Endzeit			
Reaktor_Feed	ID_Feed	(n)	1 / Beschickung	
	Datum/Uhrzeit			
	ID_Reaktor	(n)		
	ID_Substrat	(n)		
	V_Substrat	(l)		
	ID_Zuschlagstoff	(n)		
	m_Zuschlagstoff	(g)		
Reaktoren_Analysen	Datum		i.d.R. 1 / Beschickung	
	ID_Reaktor	(n)		
	T_Mess	(°C)		
	pH	(-)		
	PO ₄ -P	(mg/l)		
	P _{gesamt}	(mg/l)		orientierende Einzelmessungen
	Leitfaehigkeit	(µS/cm)		
	Redoxpotential	(mV)		
	TR	(g/l)		
	oTR	(g/l)		
	GV	(%)		
	VOA	(mg/l)		organische Säuren / orientierende Einzelmessungen
	Calcium	(mg/l)		orientierende Einzelmessungen
	CSB_fil	(mg/l)		orientierende Einzelmessungen
CSB_gesamt	(mg/l)	orientierende Einzelmessungen		

9.1.3 Vorbehandlung von Überschussschlamm und Primärschlamm KA Soest

Als Substrat für den Betrieb der Reaktoren wurde ein Gemisch von 60 % mechanisch voreingedicktem Überschussschlamm (ÜSS) und 40 % Primärschlamm (PS) aus dem Voreindicker der Kläranlage Soest eingesetzt. Dies entspricht dem Mengenverhältnis im Betrieb der Kläranlage.

Das Gemisch wurde zur Zerkleinerung enthaltener Faserstoffe intensiv mazeriert (Abbildung 58) und abschließend über ein Sieb ($d = 4 \text{ mm}$) gegeben, um verbliebene gröbere Inhaltsstoffe abzutrennen (Abbildung 59). Dieses Vorgehen war notwendig, um eine Verstopfung der Glasrohre bei der Beschickung der Reaktoren zu vermeiden.

Die Herstellung des Substratgemisches (ÜSS/PS) erfolgte stets in einer Menge, die für einen mehrwöchigen Betrieb der Anaerobreaktoren ausreichte. Die benötigten Tagesmengen für drei Reaktoren wurden entsprechend in Kunststoffflaschen abgefüllt und eingefroren gelagert ($T = -20^\circ\text{C}$), um biologische Prozesse zu unterbinden. Dieses Vorgehen gewährleistet zumindest über einen gewissen Zeitraum eine gleichbleibende Substratqualität, was eine Bilanzierung der Ansätze entsprechend erleichtert.



Abbildung 58: Mazerieren des Gemisches aus Überschussschlamm und Primärschlamm



Abbildung 59: Abtrennung grober Faserstoffe nach dem Mazerieren über ein Sieb mit einer Maschenweite von $d = 4 \text{ mm}$

9.1.4 Calciumbeladung von SCG

Zum Zeitpunkt der Durchführung der Anaerobversuche im Labormaßstab stand ausschließlich SCG der groben Qualität zur Verfügung. Vor dem Einsatz erfolgte daher analog zum Vorgehen beim eingesetzten Substrat aus ÜSS/PS eine Siebung (trocken) über eine Maschenweite von $d = 4 \text{ mm}$ zur Abtrennung größerer Teilchen. Dieser Arbeitsschritt diente ebenfalls zur Vermeidung von Verstopfungen der Glasrohre bei der Reaktorbeschickung.

Für die Herstellung des calciumbeladenen SCG wurde eine Suspension von Calciumhydroxid in VE-Wasser mit einer Konzentration von 10 g/l in VE-Wasser vorgelegt, was einer üblichen technischen Anwendungskonzentration entspricht. Unter Rühren erfolgte die Zugabe von vorgeseibtem SCG ($d_K < 4 \text{ mm}$) mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 25 \text{ g/l}$. Nach einer Reaktionszeit von $t = 24 \text{ h}$ wurde das calciumbeladene SCG über ein Sieb mit der Maschenweite $d = 63 \text{ }\mu\text{m}$ von der Kalkmilch abgetrennt (Abbildung 60). Abschließend wurde über das kurze Anlegen von Wasserstrahlvakuum an den Ablauf des Sammelbehälters unterhalb des Siebes überschüssige Flüssigkeit (Kalkmilch) vom calciumbeladenen SCG abgezogen und der Trockensubstanzgehalt sowie der Glühverlust bestimmt. Nach dem Umfüllen in eine Kunststoffflasche wurde das calciumbeladene SCG im Kühlschrank bei $T = 4 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert.

Zur Herstellung einer ausreichenden Menge erfolgte der Ansatz in der Regel mit einem Volumen von 5 Litern.



Abbildung 60: Abtrennung des calciumbeladenen SCG aus einem Beladungsansatz über ein Sieb (Maschenweite $d = 63 \text{ }\mu\text{m}$) aus einem kleinen Beladungsansatz

9.1.5 Calcium-/Phosphorbeladung von SCG

Für die Herstellung des calcium-/phosphorbeladenen SCG wurden frische Zentratproben der Kläranlage Soest verwendet, um möglichst reale Untersuchungsbedingungen zu simulieren. Der chargenweise Ansatz erfolgte durch Vorlegen von 5 Litern Zentrat, in das feuchte, calciumbeladene SCG (mit bekanntem TS) mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ zudosiert wurde. Nach einer 24-stündigen Reaktionszeit erfolgte die Abtrennung analog zu dem Vorgehen nach der Calciumbeladung über ein Sieb mit einer Maschenweite von $d = 63 \mu\text{m}$ und anschließend, kurzes Anlegen von Wasserstrahlvakuum zu weitergehender Entwässerung. Im Zentrat wurde begleitend die Ausgangs- und Endkonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ bestimmt sowie die Parameter pH-Wert und Leitfähigkeit. Analog wurden diese auch in einem parallel angesetzten Blindversuch, in dem das Zentrat ohne den Zusatz von calciumbeladenem SCG gerührt wurde, bestimmt.

Für das feuchte, mit Calcium und Phosphor beladene SCG erfolgte die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes und des Glühverlustes. Die Lagerung erfolgte in einer Kunststoffflasche bei $T = 4 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.1.6 Konzept des Anlagenbetriebs (der Versuchsdurchführung)

Wie bereits in 8.4 beschrieben, sollten bei der Durchführung der Anaerobversuche zwei mögliche Szenarien untersucht werden:

1. Zugabe von calciumbeladenem SCG in den Faulprozess
2. Zugabe von calcium- und phosphorbeladenem SCG aus der Behandlung von Schlammwasser in den Faulprozess

Als Referenz diente ein Reaktor, der analog zur Vorgehensweise auf der Kläranlage Soest mit einem Gemisch von 60 % mechanisch eingedicktem Überschussschlamm (ÜSS) und 40 % Primärschlamm (PS) aus dem Vorversäuerungseindicker ohne weitere Zuschlagstoffe betrieben wurde. Eine Übersicht der Betriebsweisen der einzelnen Reaktoren ist in Tabelle 12 aufgeführt. In Anlehnung an die Fahrweise der Schlammfäulung auf der Kläranlage Soest wurde die Betriebstemperatur auf ca. $36 \text{ }^\circ\text{C}$ und die mittlere Aufenthaltszeit auf $\tau = 20 \text{ d}$ festgelegt, was einem Schlammaustausch von $0,2 \text{ l/d}$ entspricht. Der Betriebsdruck in den Reaktoren wurde mittels Blasenzähler, die vor den Milligascountern installiert wurden, auf ca. 15 hPa (= 15 Millibar) eingestellt.

Tabelle 12: Betriebsweisen der einzelnen Reaktoren bei der Durchführung der Anaerobversuche im Labormaßstab

Reaktor	Betriebsweise	V _{FS}	T _{soll}	τ	Q _{Austausch}	c(SCG)	ṁ (SCG)	Anmerkung
		(l)	(°C)	(d)	(l/d)	(g/l)	(g/d)	
R1	Referenz	4	36	20	0,2	-	-	Betrieb mit 60 % ÜSS und 40 % PS
R2	zusätzliche Dosierung calciumbeladenes SCG	4	36	20	0,2	5 / (10)	1 / (2)	Betrieb mit 60 % ÜSS und 40 % PS; Zuschlagstoff: calciumbeladenes SCG mit einer Dosiermenge von 5 g/l und 10 g/l
R3	zusätzliche Dosierung calcium- und phosphorbeladenes SCG	4	36	20	0,2	5 / (10)	1 / (2)	Betrieb mit 60 % ÜSS und 40 % PS; Zuschlagstoff: calcium- und phosphorbeladenes SCG aus Zentratbehandlung mit einer Dosiermenge von 5 g/l und 10 g/l

9.1.6.1 Vorgehen bei der Beschickung

Für die tägliche Reaktorbeschickung hat sich bei der Versuchsdurchführung die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise bewährt.

Vorbereitung ÜSS/PS und SCG

- Auftauen einer Tagesdosis an ÜSS/PS-Gemisch am Vortag der Beschickung
- Auswiegen (der Inhalt der Flaschen mit der Tagesdosis weist eine geringe Schwankungsbreite auf) und Aufteilen auf drei Flaschen (R1 – R3)
- Auswiegen des feuchten calciumbeladenen SCG und des feuchten phosphor- und calciumbeladenen SCG auf TS = 1 g (für c(SCG) = 5 g/l) bzw. TS = 2 g (für c(SCG) = 10 g/l)
- Einmischen der SCG-Proben in die Flaschen für die Reaktoren 2 und 3

Anmerkung

Die Entnahme von Faulschlamm über das Bodenventil der Reaktoren hat sich im Testbetrieb als fehlerträchtig herausgestellt, da es infolge von Ablagerungen in diesem Bereich wiederkehrend zu Verstopfungen kam. Die Reaktoren wurden daraufhin mit verschließbaren Tauchrohren versehen (Plexiglasrohr mit aufgesetztem Silikonschlauch und Schlauchklemme), über die sowohl die Entnahme des Schlammes als auch die Zudosierung des Substratgemisches aus ÜSS / PS (R1) sowie ÜSS / PS / SCG (R2 / R3) erfolgte.

Beschickung der Reaktoren

- Anschluss eines Druckmessgerätes (Manometer) an einem der freien Hahnanschlüsse des betreffenden Reaktors
- Verschließen des Gasableitungspfades des Reaktors
- Anschluss einer Schlauchpumpe an das Tauchrohr und Entnahme des Faulschlammes ($V \approx 0,2 \text{ l}$) in vorbereitete Leerflasche
-> kurzfristiger Unterdruck im Reaktor durch die Entnahme (dient auch zur Dichtheitskontrolle)
- Umschalten der Laufrichtung der Schlauchpumpe und Eintrag der Tagesdosis an frischem Substrat
-> Druckzustand im Reaktor erreicht nahezu Ausgangszustand vor der Schlammentnahme
- Öffnen des Gasableitungspfades
-> Reaktor befindet sich wieder im normalen Betriebszustand

9.1.6.2 Durchführung der versuchsbegleitenden Analytik, Sammelproben

Die Durchführung der Analysen im Faulschlamm erfolgte unmittelbar nach dem Beschickungsvorgang unter Anwendung der in 7.1 beschriebenen Methoden. Aus den danach verbliebenen Restmengen wurden Sammelproben der Schlämme aus den einzelnen Reaktoren für eine spätere Durchführung externer Analytik sowie weiterführenden Untersuchungen zur Schlammentwässerung im kleinen Labormaßstab generiert.

Für die Untersuchung der Gaszusammensetzung wurden wiederkehrend über einen mehrstündigen Zeitraum Proben in Gasbeuteln am Ausgang der Milligascounter gesammelt und anschließend mit dem Gasmessgerät DRÄGER X-am 7000 die Anteile an Methan, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff bestimmt.

9.1.7 Feststellung des synchronen Reaktorbetriebes

Vor der Durchführung der eigentlichen Anaerobversuche wurden zunächst Tests zur Überprüfung der eingesetzten Milligascounter, zur Bestätigung der Dichtheit der einzelnen Reaktoren inklusive des gesamten Gaspfades und zur Feststellung eines synchronen Betriebs unter gleichen Bedingungen in den drei Reaktoren durchgeführt. Dieses Vorgehen ist notwendig, um mögliche Fehler vorab ermitteln und beheben zu können.

Die Überprüfung der Gasmessung (Milligascounter) und der Dichtheit der Reaktoren erfolgte über den Anschluss einer Schlauchpumpe zur Förderung von Luft mit einem geringen Volumenstrom.

Abschließend wurden die Reaktoren mit Faulschlamm befüllt und einige Tage unter gleichen Betriebsbedingungen und gleicher Substratdosierung (ohne SCG) betrieben. In Abbildung 61 ist das Ergebnis des Testbetriebes in Form laufender Gassummen für die Reaktoren R1 – R3 dargestellt. Demnach weichen die in den Reaktoren R2 und R3 ermittelten Gasmengen geringfügig um - 3,4 % von der im Referenzreaktor R1 ermittelten Gasmenge ab, was als hinreichend genau für die Versuchsdurchführung erachtet wird.

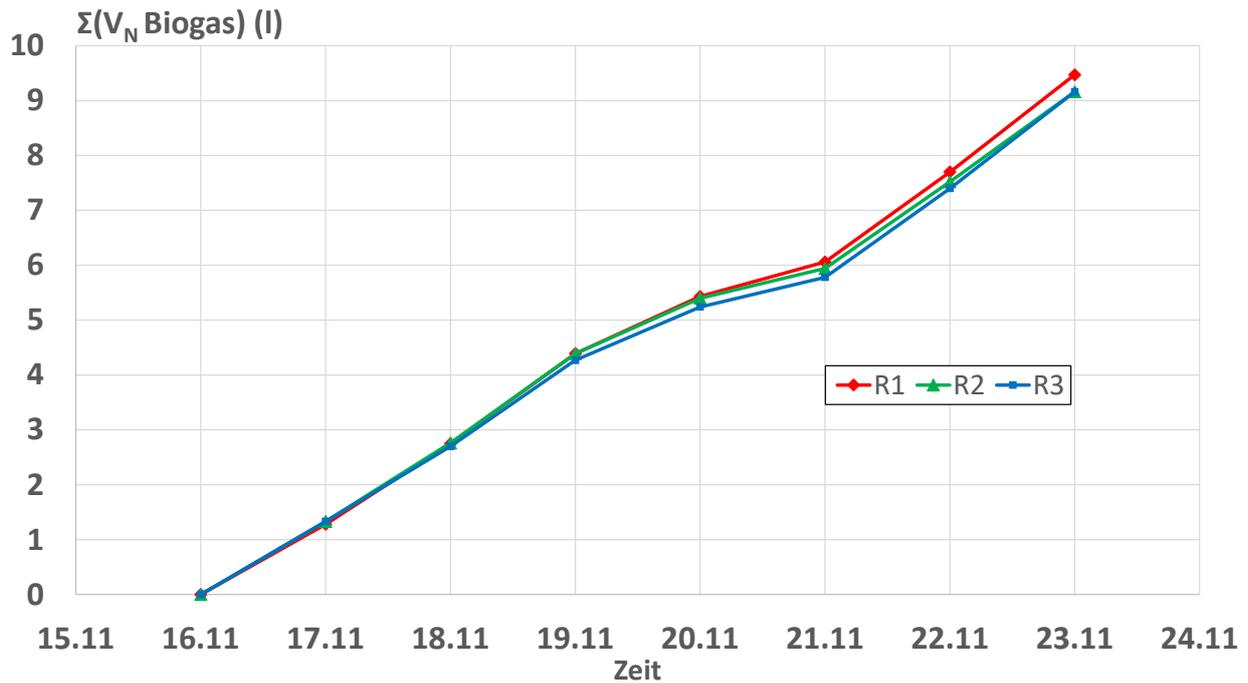


Abbildung 61: Laufende Gassummen in den Reaktoren 1 – 3 während des Testbetriebes zur Feststellung der Synchronität

9.2 Ergebnisse

9.2.1 Allgemeines

9.2.1.1 Betriebszeitraum

Der gesamte Betriebszeitraum mit Angabe der einzelnen Betriebsphasen ist in Abbildung 62 in grafischer Form dargestellt. Tabelle 13 enthält detailliertere Angaben zu der Anzahl der Betriebstage innerhalb der Betriebsphasen sowie die Anzahl der dabei erreichten Austauschvolumina, bezogen auf die Verweilzeit von $\tau = 20$ d. Demnach wurden die Reaktoren R2 und R3 insgesamt 157 Tage mit SCG beschickt, davon 98 Tage mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5$ g/l und 59 Tage mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10$ g/l. Während des Versuchszeitraumes wurden die Behältervolumina insgesamt 11 Mal ausgetauscht, davon 8 Mal im Betrieb mit SCG-Zugabe.

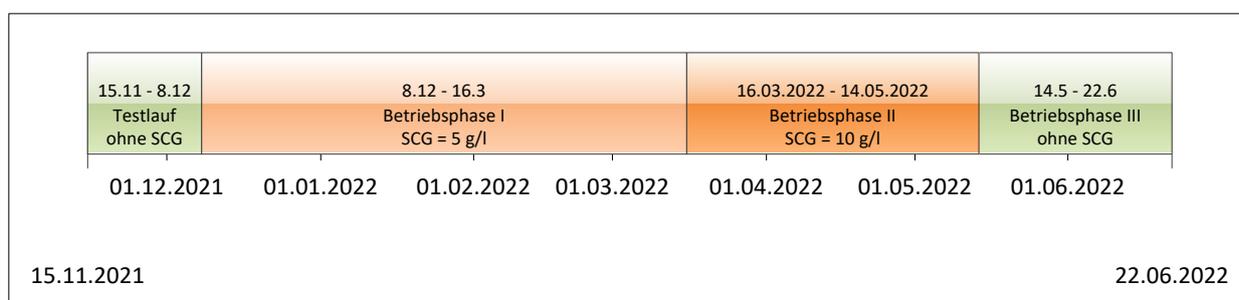


Abbildung 62: Übersicht über den gesamten Untersuchungszeitraum der Anaerobversuche mit Darstellung der einzelnen Betriebsphasen

Tabelle 13: Zeiträume der einzelnen Betriebsphasen mit Angabe der Anzahl der Behältertauschvolumina Θ

Startzeit	Endzeit	Betriebsphase	Zeitraum (d)	$\Theta = t/\tau$
15.11.2021 17:00	08.12.2021 12:03	Testlauf - Feststellung Synchronität	23	1
08.12.2021 12:04	16.03.2022 14:39	Betriebsphase I - SCG = 5 g/l	98	5
16.03.2022 14:40	14.05.2022 10:44	Betriebsphase II - SCG = 10 g/l	59	3
14.05.2022 10:45	22.06.2022 09:00	Betriebsphase III ohne SCG	39	2
Gesamtzeitraum			219	11
davon Betrieb mit SCG-Zugabe			157	8

9.2.1.2 Betriebsstabilität, besondere Vorkommnisse

Während der gesamten Betriebsdauer traten zwei kurze Stromausfälle auf, die aber keine signifikante Auswirkung auf die Versuchsdurchführung hatten. Kurzfristig aufgetretene Betriebsstörungen in einzelnen Reaktoren, wie z.B. Probleme mit einem Gas-counter, werden bei den Auswertungen entsprechend ausgeklammert.

In der Regel erfolgte die Beschickung der Reaktoren bis auf wenige Ausnahmen täglich.

9.2.1.3 Auswertungen, Auswertezeiträume

Für die Auswertungen einzelner Parameter werden neben der Darstellung über den gesamten Versuchszeitraum auch einzelne Zeitabschnitte mit relativ konstanten Betriebszuständen (Steady state) gesondert betrachtet. Aufgrund wechselnder Zusammensetzungen der eingesetzten Substrate (ÜSS/PS) sowie einer Steigerung der SCG-Konzentration zwischen der Betriebsphase I und II (vgl. Tabelle 13) von 5 g/l auf 10 g/l ergeben sich Zeitabschnitte, innerhalb derer sich die Konzentrationen in den Reaktoren zeitlich verändern, bis ein neuer Beharrungszustand erreicht ist. Die festgelegten Auswertezeiträume sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Festgelegte Auswertezeiträume der Anaerobversuche im Labormaßstab

Startzeit	Endzeit	Bedingungen
09.02.2022	23.02.2022	Substrat III - 5 g SCG
03.04.2022	16.04.2022	Substrat VI und VII - 10 g SCG
29.04.2022	14.05.2022	Substrat VII - 10 g SCG

9.2.2 oTR-Raum- und Schlammbelastungen

In Abbildung 63 sind die TR- und oTR-Gehalte der eingesetzten Substrate aus Überschussschlamm und Primärschlamm (ÜSS/PS) über die gesamte Versuchsdauer abgetragen, Tabelle 15 zeigt weitere Detailinformationen zu den Zeiträumen und den Konzentrationen. Demnach werden zum Teil erhebliche Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Chargen verzeichnet. Vor allem im Zeitraum 17.11.2021 – 20.01.2022 zu Beginn des Versuchsbetriebes liegen die Gehalte auf einem sehr geringen Niveau. Ursächlich hierfür waren Störungen im Betrieb der mechanischen Überschussschlammmentwässerung auf der Kläranlage zum Zeitpunkt der Probenahmen. Aufgrund der chargenweise Herstellung einer größeren Menge des Substratgemisches mit gleichbleibender Zusammensetzung für einen längeren Betriebszeitraum (vgl. 9.1.3) werden erst ab dem 21.01.2022 höhere Konzentrationsniveaus erreicht.

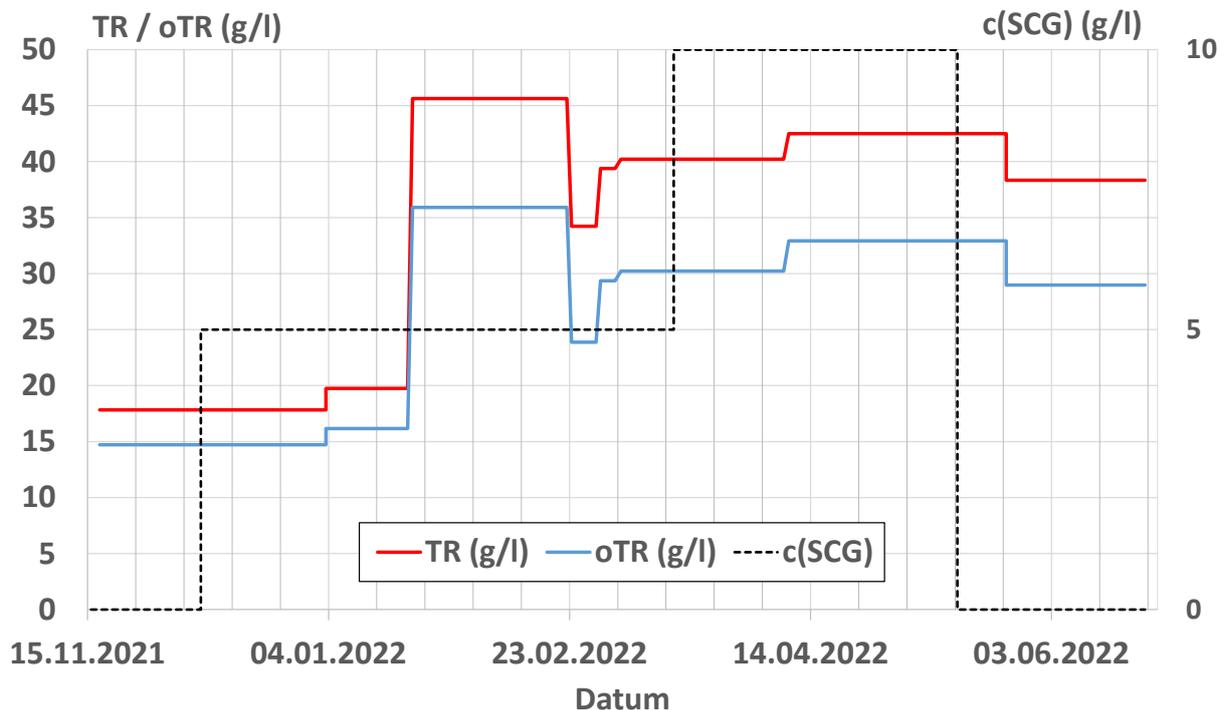


Abbildung 63: TR- und oTR-Konzentrationen der eingesetzten Gemische aus Überschussschlamm und Primärschlamm über die gesamte Versuchsdauer für die Reaktoren R1 – R3

Tabelle 15: Übersicht über die bei den Anaerobversuchen eingesetzten Gemische aus Überschussschlamm und Primärschlamm mit den jeweiligen TR- und oTR-Konzentrationen

Start	Ende	Substrat	Beschreibung	TR (g/l)	oTR (g/l)
17.11.2021	03.01.2022	ÜSS/PS KA Soest I	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 11.11.2021	17,8	14,7
04.01.2022	20.01.2022	ÜSS/PS KA Soest II	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 15.12.2021	19,8	16,2
21.01.2022	22.02.2022	ÜSS/PS KA Soest III	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 20.01.2022	45,6	35,9
23.02.2022	28.02.2022	ÜSS/PS KA Soest IV	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 21.02.2022	34,2	23,9
01.03.2022	04.03.2022	ÜSS/PS KA Soest V	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 28.02.2022	39,4	29,4
05.03.2022	08.04.2022	ÜSS/PS KA Soest VI	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 03.03.2022	40,2	30,2
09.04.2022	23.05.2022	ÜSS/PS KA Soest VII	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 05.04.2022	42,5	32,9
24.05.2022	22.06.2022	ÜSS/PS KA Soest VIII	Gemisch ÜSS/PS (60/40) vom 18.05.2022	38,3	29,0

Die Spezifikationen und Einsatzzeiträume des im Reaktor R2 eingesetzten calcium-beladenen SCG sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die TS-Gehalte bei der Abtrennung mittels Sieb nach der Beladung mit Calcium konnte durch Anlegen von Vakuum von anfänglich ca. 35 % auf 43 – 45 % gesteigert werden. Die angegebenen Beladungen des SCG mit Calcium wurden aus den Glühverlusten berechnet.

Tabelle 16: Trockensubstanzgehalte, Glühverluste, organischer Trockensubstanzgehalt und Calciumbeladung des im Reaktor R2 eingesetzten SCG; Beladung mit Calcium, berechnet aus dem Glühverlust

Start	Ende	Zuschlagstoff	TS	GV	oTS	q(Ca ²⁺) aus GV
			(%)	(%)	(g/g TS)	(mmol Ca ²⁺ /g SCG)
17.11.2021	07.12.2021	Kein Zuschlagstoff				
08.12.2021	09.01.2022	SCG mit Ca-Beladung I	35,3	89,3	0,89	1,0
10.01.2022	06.03.2022	SCG mit Ca-Beladung II	38,0	89,0	0,89	1,1
07.03.2022	07.04.2022	SCG mit Ca-Beladung III	45,0	88,4	0,88	1,1
08.04.2022	08.05.2022	SCG mit Ca-Beladung IV	43,0	88,0	0,88	1,2
09.05.2022	14.05.2022	SCG mit Ca-Beladung V	43,0	87,4	0,87	1,2

In Tabelle 17 sind die Spezifikationen und Einsatzzeiträume des calcium- und phosphorbeladenen SCG im Reaktor dargestellt. Eine Angabe der Calciumbeladung kann hierbei nicht aus dem Glühverlust abgeleitet werden, da davon auszugehen ist, dass ein Gemisch aus Calcium und Calcium-Phosphorverbindungen vorliegt. Die Beladungen mit Phosphor konnten für alle Chargen aufgrund der Konzentrationsabnahmen in den für die Vorbehandlung verwendeten Zentratproben mit $q(\text{PO}_4\text{-P}) \approx 2 - 3 \text{ mg PO}_4\text{-P/g SCG}$ angegeben werden. Die erzielten Trockensubstanzgehalte nach der Abtrennung aus den behandelten Zentratproben mittels Sieb fallen signifikant schlechter aus als die aus der Calciumbeladung in Kalkmich. Die im Vergleich dazu etwas höheren Glühverluste können als Hinweis auf eine mögliche Ablösung (anhaftenden) Calciumhydroxides oder auf das entstandene Reaktionsprodukt, bestehend aus Calcium-Phosphorverbindungen gedeutet werden.

Tabelle 17: Trockensubstanzgehalte, Glühverluste und organischer Trockensubstanzgehalt des im Reaktor R3 eingesetzten calcium- und phosphorbeladenen SCG

Start	Ende	Zuschlagstoff	TS	GV	oTS
			(%)	(%)	(g/g TS)
17.11.2021	07.12.2021	Kein Zuschlagstoff			
08.12.2021	09.01.2022	SCG mit Ca-P-Beladung I	33,8	91,2	0,91
10.01.2022	30.01.2022	SCG mit Ca-P-Beladung II	32,4	91,2	0,91
31.01.2022	22.02.2022	SCG mit Ca-P-Beladung III	32,5	89,3	0,89
23.02.2022	15.03.2022	SCG mit Ca-P-Beladung IV	33,3	90,8	0,91
16.03.2022	27.03.2022	SCG mit Ca-P-Beladung V	35,0	91,2	0,91
28.03.2022	11.04.2022	SCG mit Ca-P-Beladung VI	31,0	90,6	0,91
12.04.2022	27.04.2022	SCG mit Ca-P-Beladung VII	30,4	88,2	0,88
28.04.2022	08.05.2022	SCG mit Ca-P-Beladung VIII	38,4	88,2	0,88
09.05.2022	13.05.2022	SCG mit Ca-P-Beladung IX	29,0	90,0	0,90

Die oTR-Raumbelastungen der Reaktoren sind in Abbildung 64 für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Deutlich erkennbar sind die im Vergleich zum Referenzreaktor R1 höheren Belastungen in den Reaktoren R2 und R3 infolge der zusätzlichen Dosierung von calcium- und calcium-/phosphorbeladenem SCG. Ebenfalls gut zu erkennen ist der Anstieg bzw. Abfall der Raumbelastungen bei Änderungen der Substratzusammensetzungen und der SCG-Konzentrationen. Die Kurvenverläufe entsprechen im Wesentlichen denen der in Abbildung 63 wiedergegebenen Konzentrationsniveaus

an TR und oTR in den zugrundeliegenden Substraten. Die Ursache für die geringfügigen Schwankungen der Raumbelastungen innerhalb einzelner Konzentrationsplateaus sind auf leicht unterschiedliche Mengen der Tagesrationen der Substrate zurückzuführen. Die Bemessungsgröße nach DWA M 386 (2014) von 2,5 – 3,5 kg oTR/(m³ · d) wird in den Reaktoren nicht erreicht, was jedoch auch unter realen Betriebsbedingungen auf Kläranlagen häufig nicht der Fall ist.

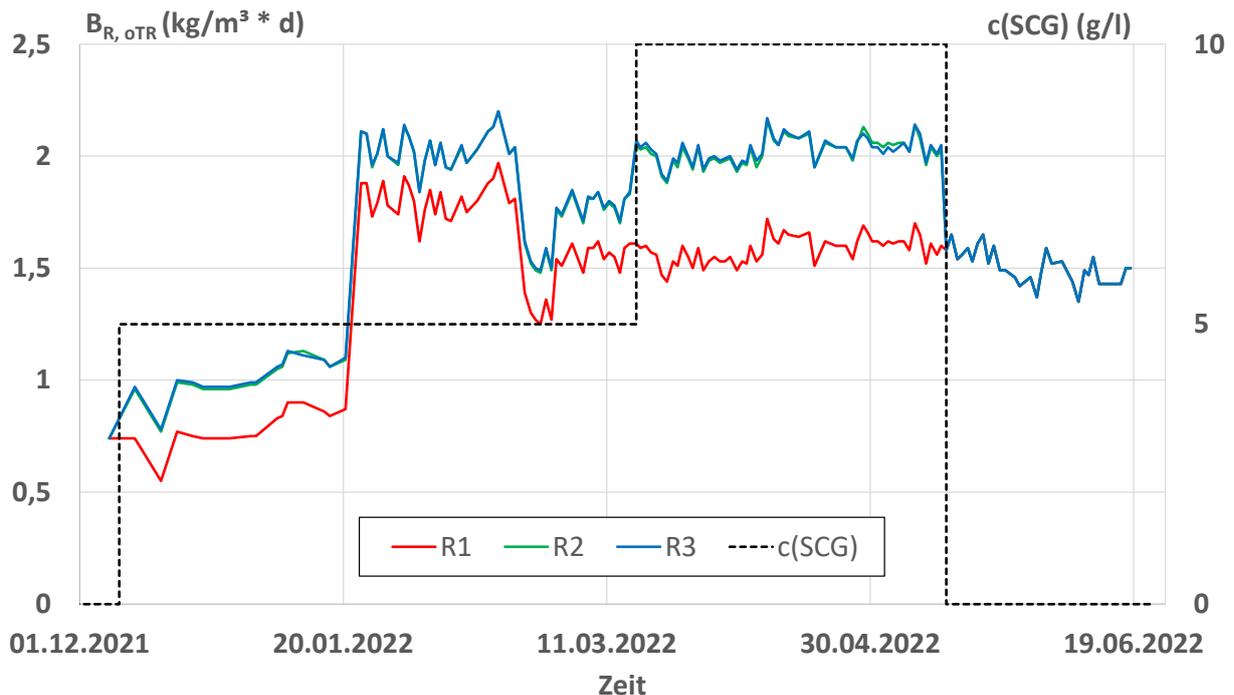


Abbildung 64: oTR-Raumbelastungen der Reaktoren während des Versuchszeitraumes

Die oTR-Schlammbelastung, also das Verhältnis aus dem täglich zugeführten organischen Trockenrückstand zu dem im Reaktor enthaltenen organischen Trockenrückstand ist in Abbildung 65 für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Veränderungen in der Substratkonzentration und -zusammensetzung bewirken zunächst einen entsprechenden Anstieg bzw. Abfall der Schlammbelastung. Sehr gut zu erkennen ist dies im Zeitraum Januar 2022 bei dem Einsatz eines höher konzentrierten Substrates, infolge dessen, bezogen auf die zu diesem Zeitpunkt im Reaktor vorliegende oTR-Konzentration, eine erheblich höhere Schlammbelastung verzeichnet wird. Im weiteren Betriebsverlauf nimmt die Belastung jedoch korrelierend mit der einhergehenden Zunahme an oTR im Reaktor wieder ab. Die Bemessungsgröße nach DWA M 386 (2014) von 0,13 – 0,15 kg oTR/(kg oTR · d) wird leicht unterschritten, was jedoch auch unter realen Betriebsbedingungen häufig zu beobachten ist.

Nach dem Ende der SCG-Dosierung in die Reaktoren R2 und R3 (Mitte Mai 2022) fällt die oTR-Schlammbelastung im Vergleich zum Reaktor R1 schlagartig ab, was durch die zu diesem Zeitpunkt höhere Konzentration an oTR in den mit SCG betriebenen Reaktoren zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf nähern sich die Belastungswerte wieder denen im Referenzreaktor R1 an.

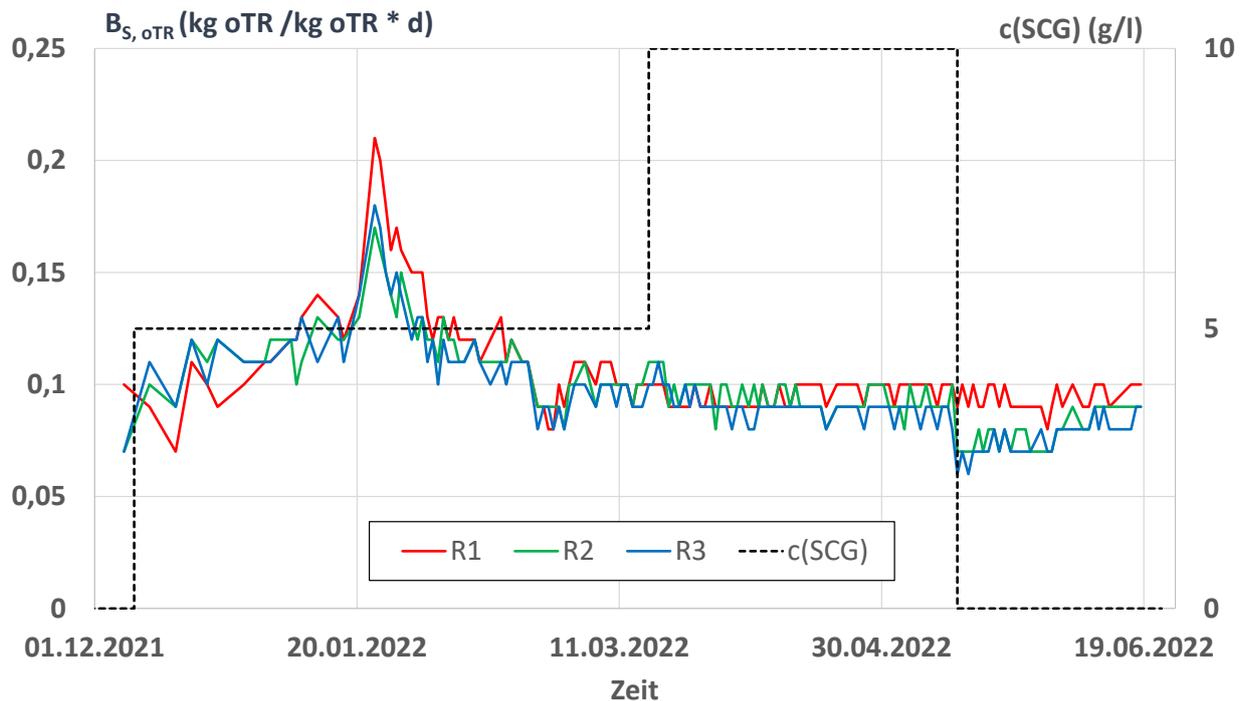


Abbildung 65: oTR-Schlammbelastungen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes

9.2.3 oTR-Konzentrationen und -abbau

Die oTR-Konzentrationen in den Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 66 abgetragen. Demnach werden zu Versuchsbeginn sehr niedrige Konzentrationen von weniger als 10 g/l verzeichnet, die erst bei dem Einsatz von höher konzentrierten Substratchargen im Referenzreaktor R1 zu einem Anstieg auf ca. 15 – 17 g/l führen. Zum Vergleich: Gemäß der Betriebsaufzeichnungen der Kläranlage Soest (Zeitraum 2015 – 2019) betragen die Konzentrationen in den Faulbehältern rund 22 g/l. In den Reaktoren R2 und R3 werden infolge der Dosierung von SCG entsprechend höhere oTR-Konzentrationen bestimmt. Dies wird auch bei der Auswertung für ausgewählte Betriebszeiträume deutlich, die in Abbildung 67 dargestellt ist. Abhängig von der SCG-Konzentration liegen die oTR-Gehalte um 3 – 4 g/l ($c(SCG) = 5 \text{ g/l}$) bzw. um 4 – 7 g/l ($c(SCG) = 10 \text{ g/l}$) höher als im Referenzreaktor. Tendenziell werden dabei im Reaktor R3 unter Einsatz von calcium- und phosphorbeladenem SCG im Vergleich zum Reaktor R2 (calciumbeladenes SCG) geringfügig höhere Werte verzeichnet. Bei ansonsten gleichen Dosiermengen lässt dies auf einen eventuell etwas schlechteren biologischen Abbau schließen.

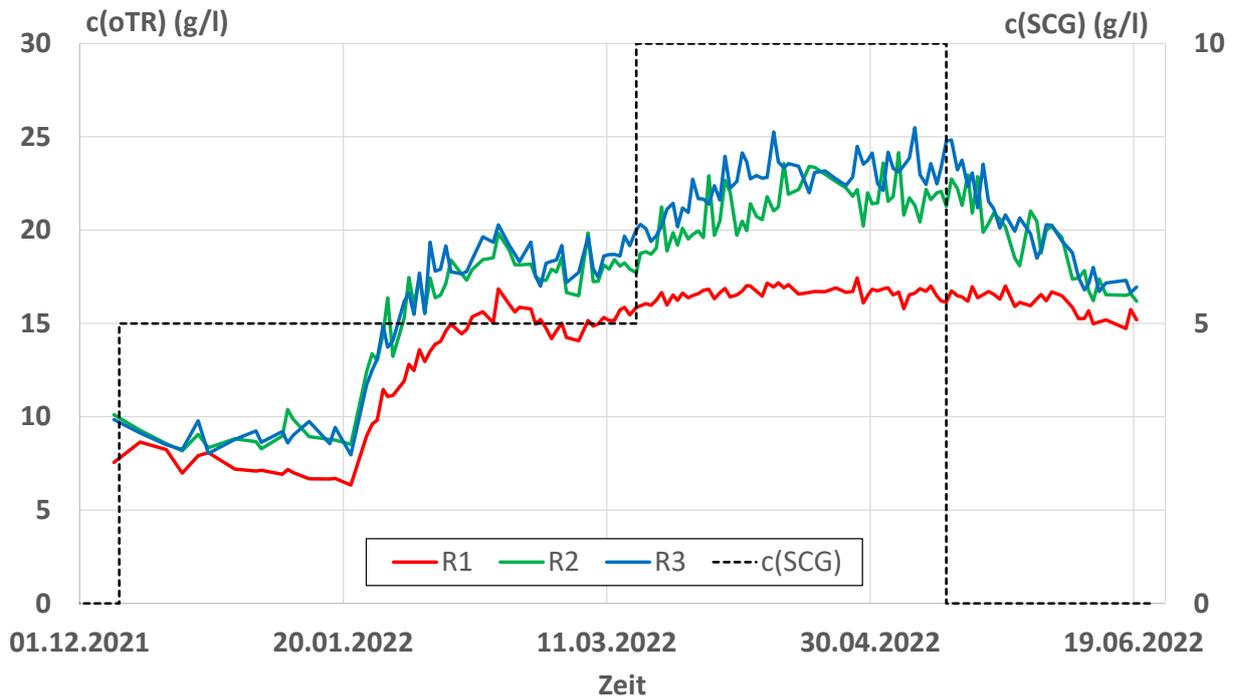


Abbildung 66: oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes

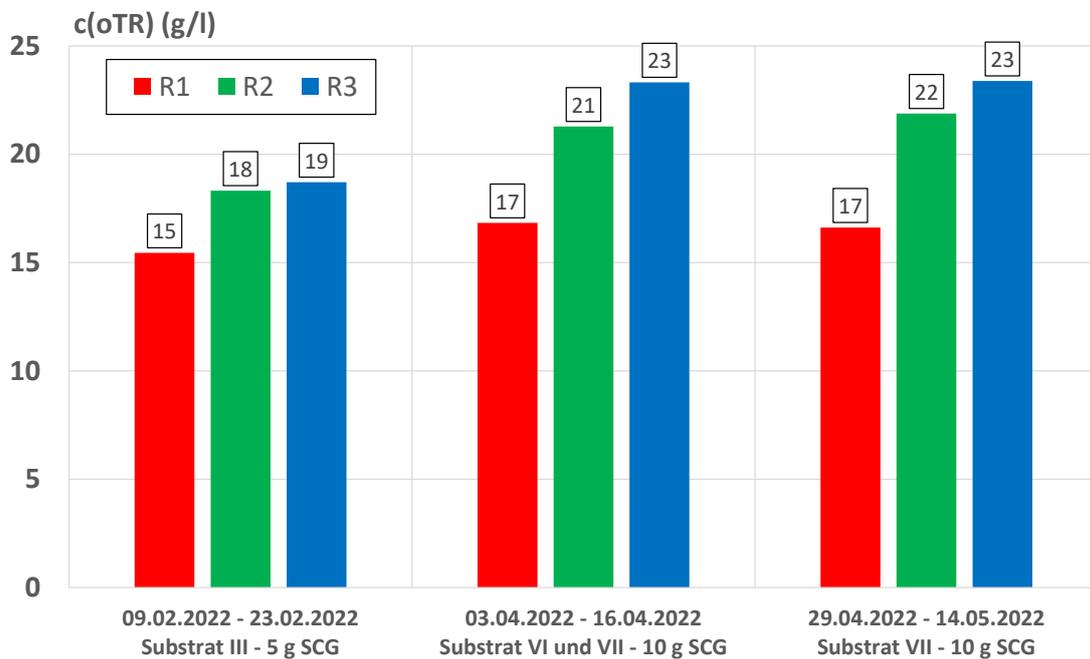


Abbildung 67: oTR-Konzentrationen in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswertzeiträume

Die Wirkungsgrade für den oTR-Abbau wurden für die einzelnen Auswerteziträume gemäß Formel 11 als Massenbilanz aus der Summe der Einzelproben über deren Volumina und Konzentrationen berechnet.

$$\eta_{oTR} = \frac{(m(oTR_{zu}) - m(oTR_{ab}))}{m(oTR_{zu})} \cdot 100 (\%) \quad \text{Formel 11}$$

Die in Abbildung 68 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in den drei ausgewerteten Zeiträumen unterschiedliche Abbaugrade erzielt werden, was maßgeblich auf das eingesetzte Substrat zurückgeführt wird. Im Referenzreaktor werden 47 – 57 % der organischen Stoffe abgebaut, was in der Größenordnung dem im DWA M 386 (2014) angegebenen Wert von $\eta_{oTM} = 47,7 \%$ bei einstufiger Faulung entspricht.

Der Abbau in den Reaktoren unter SCG-Zusatz gelingt im Vergleich zum Referenzreaktor etwas schlechter, wobei der Reaktor R3 signifikant geringere Abbauwerte aufweist als die beiden anderen Reaktoren. Dies wird besonders deutlich bei einer Auswertung der Abbaugrade des zugesetzten SCG in den Reaktoren R2 und R3. Der über das SCG zusätzlich eingetragene oTR ist aus den durchgeführten Analysen vor dem Einsatz bekannt. Unter der Annahme, dass der oTR-Abbau des Substrates in allen Ansätzen gleich ist, kann durch eine Differenzenbildung mit den oTR-Gehalten im Ablauf des Referenzreaktors der Anteil an nicht abgebautem SCG im betreffenden Reaktor unter SCG-Einsatz ermittelt werden. Die Berechnung des Abbaugrades erfolgt dann unter Anwendung von Formel 11 ausschließlich für das eingesetzte SCG. Das Ergebnis ist in Abbildung 69 dargestellt. Für einen besseren Vergleich sind dort auch die Abbaugrade für den Referenzreaktor, also für das Substrat ÜSS/PS ohne SCG-Zusatz mit aufgeführt. Mit Ausnahme des zweiten Auswertezitraumes, in dem für den Reaktor R2 sogar ein etwas höherer Abbaugrad als im Referenzreaktor bestimmt worden ist, wird das SCG signifikant schlechter abgebaut als das Substrat aus ÜSS/PS. Offensichtlich gibt es hierbei einen Einfluss einer vorangegangenen Beladung mit Phosphor: Im Vergleich zu dem calciumbeladenen SCG ($\eta = 35 - 48 \%$) wird das calcium-phosphorbeladene SCG mit 22 – 28 % signifikant schlechter abgebaut. Die Ursache hierfür konnte nicht abschließend ermittelt werden.

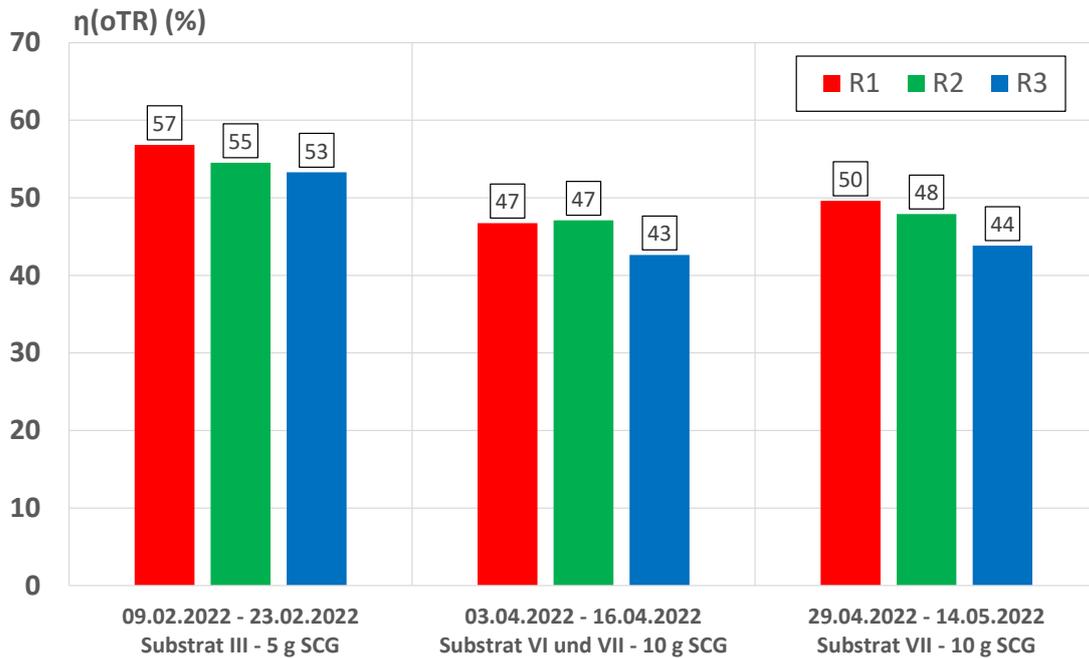


Abbildung 68: Wirkungsgrade für den oTR-Abbau in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswertzeiträume

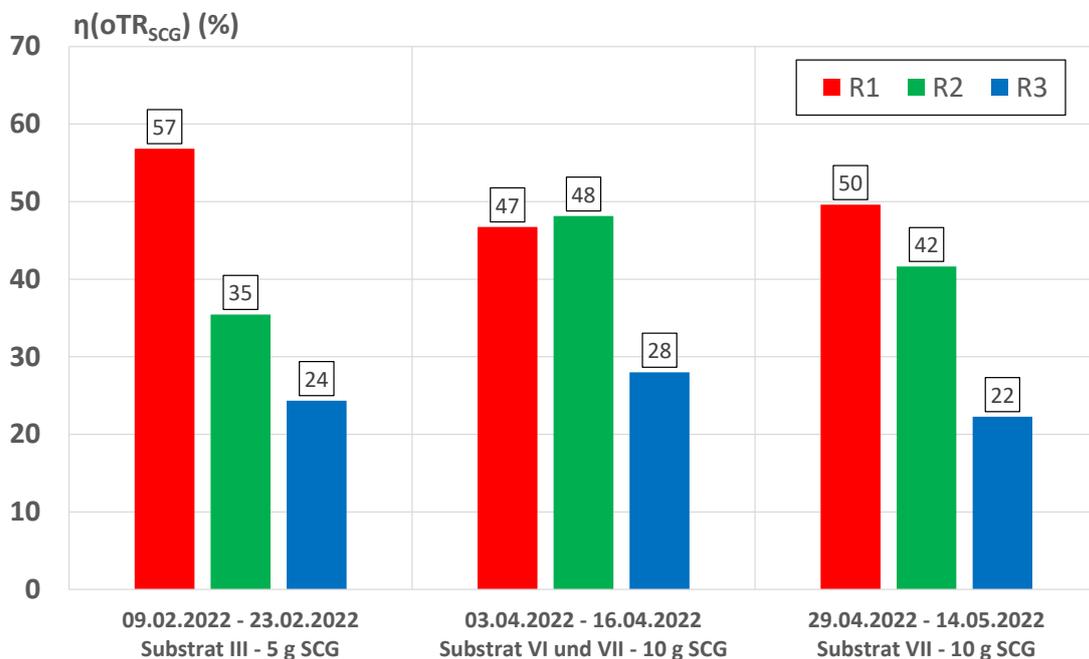


Abbildung 69: oTR-Abbau für das SCG in den Reaktoren R2 und R3 während ausgewählter Auswertzeiträume (arithmetische Mittelwerte); der Abbau in Reaktor R1 dient dem Vergleich des SCG-Abbaus mit dem eingesetzten Substrat, bestehend aus Überschussschlamm und Primärschlamm

9.2.4 TR-Konzentrationen

Die Trockenrückstände in den einzelnen Reaktoren sind für ausgewählte Auswertezit-räume in Abbildung 70 dargestellt. Demnach weisen die Reaktoren bei SCG-Einsatz im Vergleich zum Referenzreaktor erwartungsgemäß höhere TR-Gehalte auf. Die Zunahme beträgt zwischen 17 und 26 %, bezogen auf den Einsatz von ÜSS/PS im Referenzreaktor.

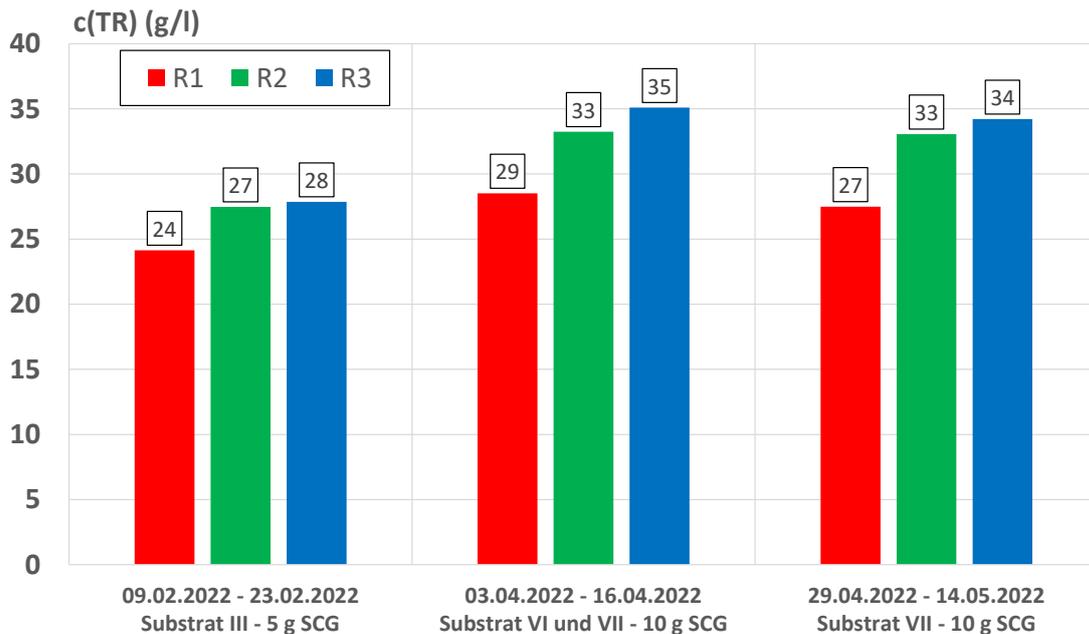


Abbildung 70: Konzentrationen der Trockenrückstände innerhalb ausgewählter Auswertezit-räume

9.2.5 pH-Werte

Der zeitliche Verlauf der pH-Werte ist in Abbildung 71 für den gesamten Versuchszeit-raum dargestellt. Zum Versuchsbeginn ist in allen Reaktoren ein Abfall des pH-Wertes von 7,1 auf bis zu 6,9 zu verzeichnen, der maßgeblich auf das eingesetzte Substrat ÜSS/PS zurückgeführt wird. Während des weiteren Verlaufes werden pH-Werte im Bereich von pH = 7,2 – 7,5 gemessen. Abweichungen beim Einsatz von calcium- oder calcium-phosphorbeladenem SCG sind nicht festzustellen, d.h., anders als beim Einsatz von Calciumhydroxid findet keine Erhöhung des pH-Wertes statt. Dies zeigt sich auch bei den in Abbildung 72 abgetragenen arithmetischen Mittelwerten für ausgewählte Zeit-räume, die für alle drei Reaktoren nahezu identische Werte aufweisen.

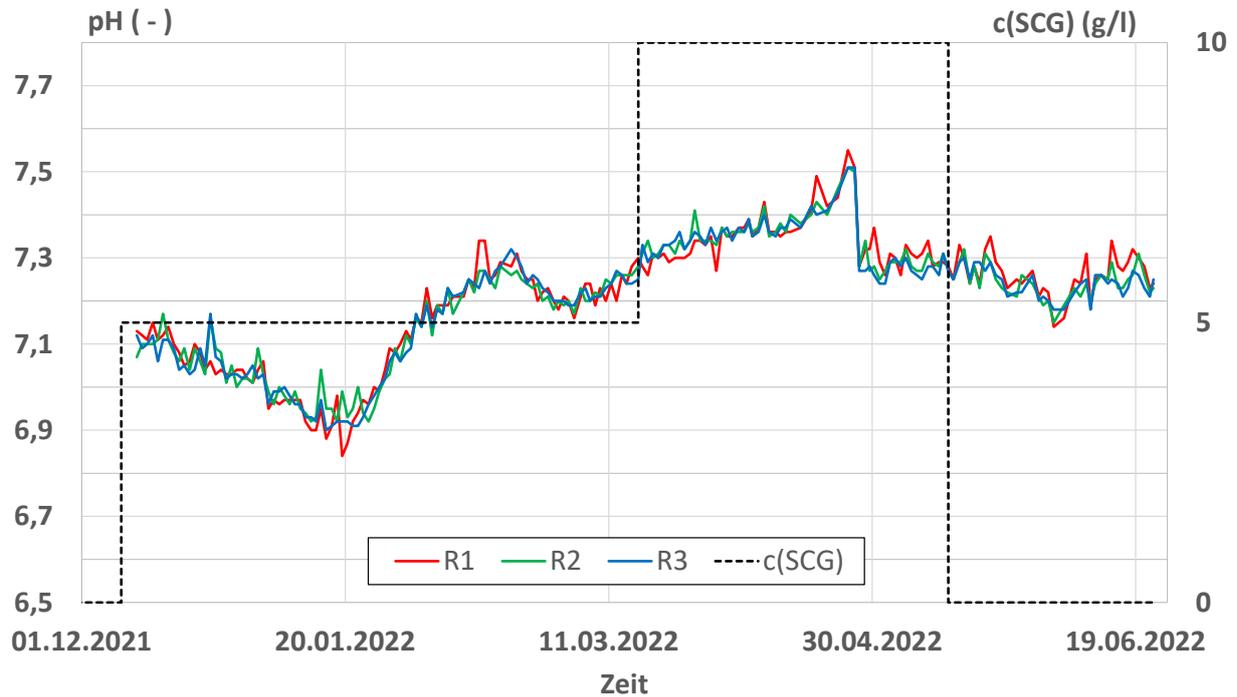


Abbildung 71: Verlauf der pH-Werte in den drei Reaktoren während des Versuchszeitraumes

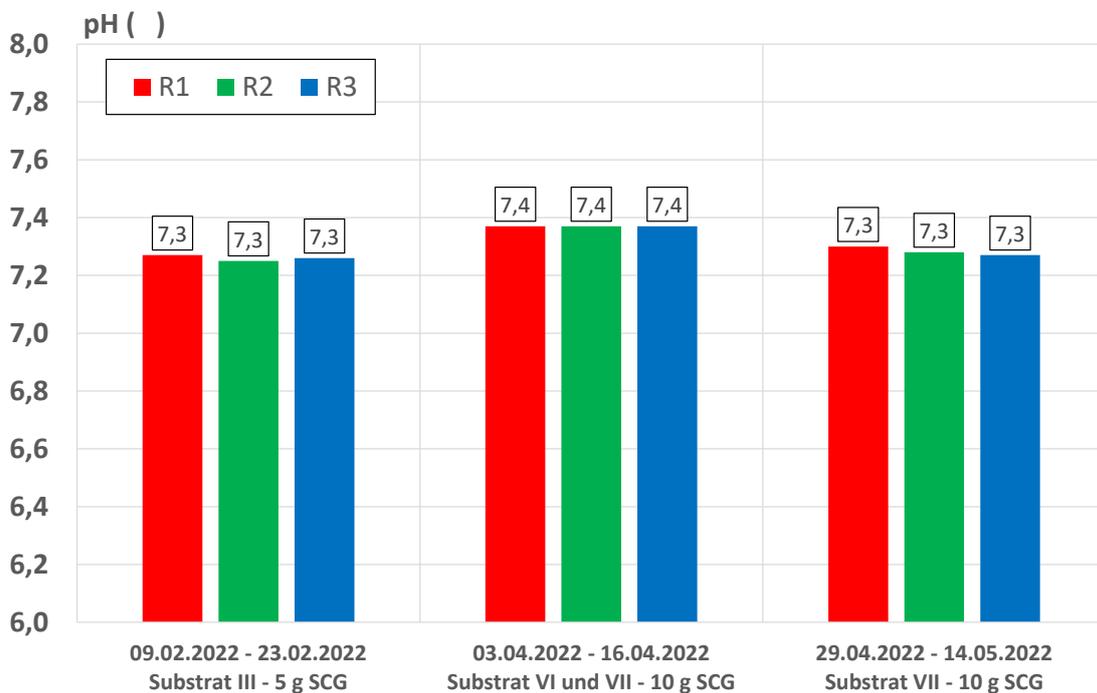


Abbildung 72: pH-Werte in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswertzeiträume (arithmetische Mittelwerte)

9.2.6 Leitfähigkeiten

Die Leitfähigkeiten in den drei Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 73 und für ausgewählte Auswerteziträume in Abbildung 74 dargestellt. Wie bereits bei dem Parameter pH-Wert werden größere Abhängigkeiten vom eingesetzten Substrat jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktoren verzeichnet. Tendenziell werden in den Reaktoren R2 und R3 unter Einsatz von SCG etwas geringere Leitfähigkeiten beobachtet, die auf die Bindung freier Phosphationen zurückgeführt werden können.

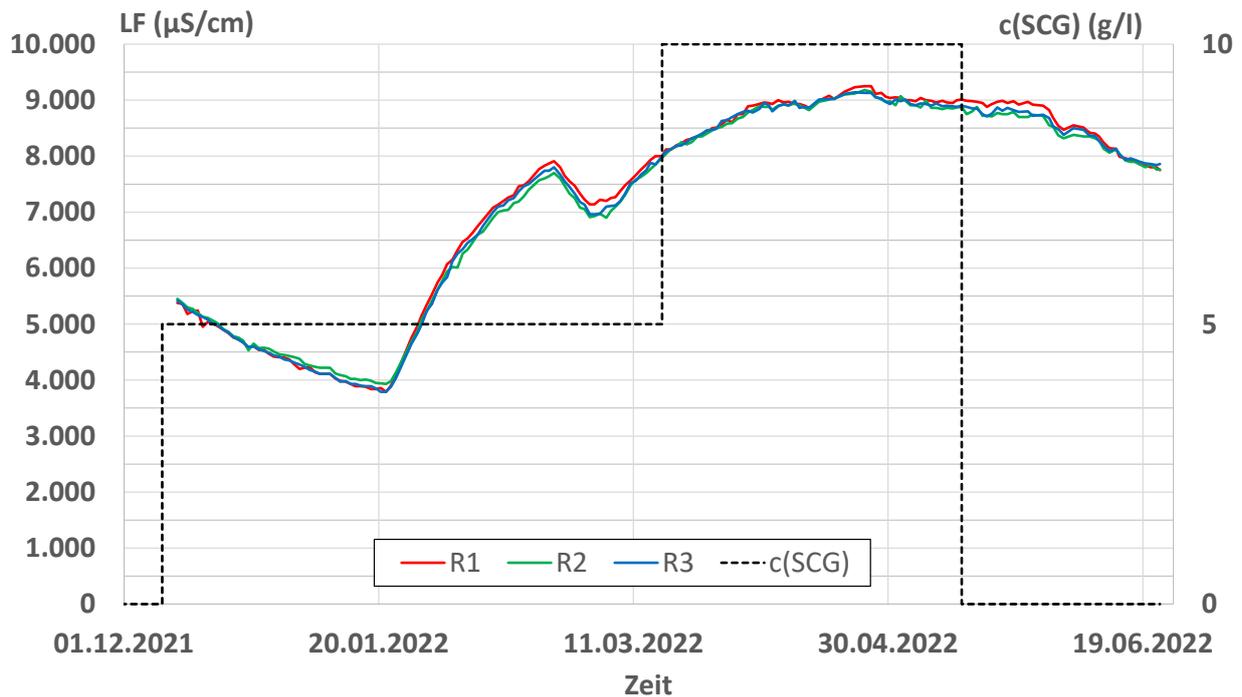


Abbildung 73: Verlauf der Leitfähigkeiten in den drei Reaktoren während des Versuchszeitraumes

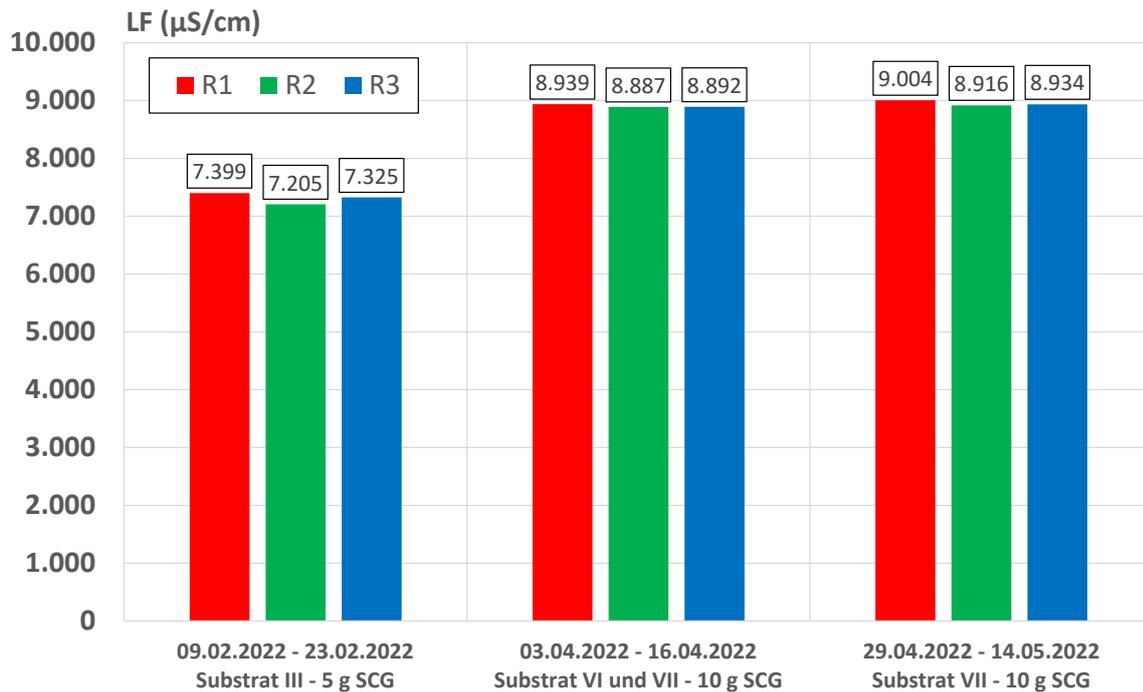


Abbildung 74: Leitfähigkeiten in den drei Reaktoren während ausgewählter Auswertezwischenräume (arithmetische Mittelwerte)

9.2.7 Gasproduktion und –zusammensetzung

9.2.7.1 Allgemeines

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben zur Gasproduktion auf den Normzustand trocken ($T = 273,15 \text{ K}$; $p = 1013 \text{ hPa}$), also nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf. Da keine gesonderte messtechnische Erfassung des Feuchtegehaltes im produzierten Gas erfolgte, wurde der Anteil nach der sogenannten Magnusformel berechnet. Dabei wurde vorausgesetzt, dass unter den Betriebsbedingungen von einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre ausgegangen werden kann. Der Sättigungsdampfdruck für eine Temperatur T (hier angegeben in Grad Celsius) berechnet sich dann zu:

$$p_w = 611,657 \left(\frac{17,08 \cdot T_G}{234,18 + T_G} \right) \text{ (Pa)} \quad \text{Formel 12}$$

mit

p_w Wasserdampfdruck in Abhängigkeit von der betreffenden Temperatur (Pa)
 T_G Temperatur Gas am Volumenmessgerät (°C)

Das Normvolumen des trockenen produzierten Gases wurde anschließend nach Formel 13 berechnet.

$$V_{tr,N} = V \cdot \frac{(p - p_W) \cdot T_N}{p_N \cdot T} \quad (L)$$

Formel 13

mit

$V_{tr,N}$	Normvolumen des trockenen Gases	(L)
V	Gasvolumen des feuchten Gases im Betriebszustand	(L)
p	Druck der Gasphase	(Pa)
p_W	Wasserdampfdruck in Abhängigkeit von der betreffenden Temperatur	(Pa)
p_N	Normdruck (101325 Pa)	(Pa)
T_N	Normtemperatur (273 K)	(K)
T	Temperatur des umgebenen Raumes (Messtemperatur)	(K)

9.2.7.2 Laufende Gasproduktion

Der Vergleich der Gasproduktionen erfolgt für die SCG-Konzentrationsstufen $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 10 g/l innerhalb ausgewählter Zeitbereiche unter stabilen Betriebszuständen in Form von laufenden Gassummen. In Abbildung 75 sind die Gassummen für den Zeitabschnitt vom 23.02.2022 – 15.03.2022 bei einer SCG-Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ abgetragen. Im Referenzreaktor R1 werden innerhalb der betrachteten Zeitspanne 50,7 Liter Gas produziert. Im Vergleich dazu weist der Reaktor R2 (calcium-beladenes SCG) mit einem Gasvolumen von 55,1 Litern eine 9 % höhere Produktion auf. Der Reaktor R3 (phosphor-calciumbeladenes SCG) liegt mit 54 Litern 6,5 % über der Gasproduktion des Referenzreaktors.

Deutlicher werden die erzielten Mehrerträge bei der höheren SCG-Konzentrationsstufe von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$, deren Ergebnisse für den Zeitraum 03.04.2022 – 16.04.2022 in Abbildung 76 dargestellt sind. Im Referenzreaktor R1 werden 32,6 Liter Gas produziert. Die Reaktoren R2 (37,8 l) und R3 (37,0 l) liegen deutlich über der Gasmenge des Referenzreaktors. Hier werden im Reaktor R2 16 % und im Reaktor R3 13,5 % mehr Gas produziert. Der Einfluss des SCG auf eine gesteigerte Gasproduktion ist hierdurch nachgewiesen.

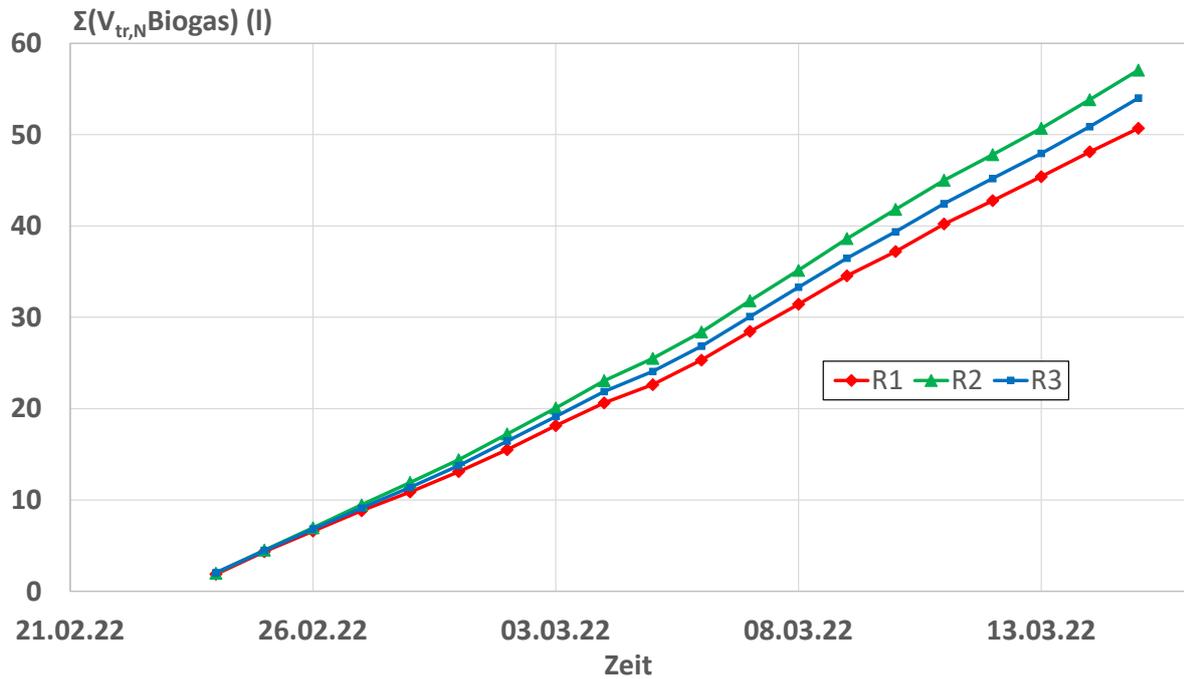


Abbildung 75: Gassummenlinien bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ in R2 und R3

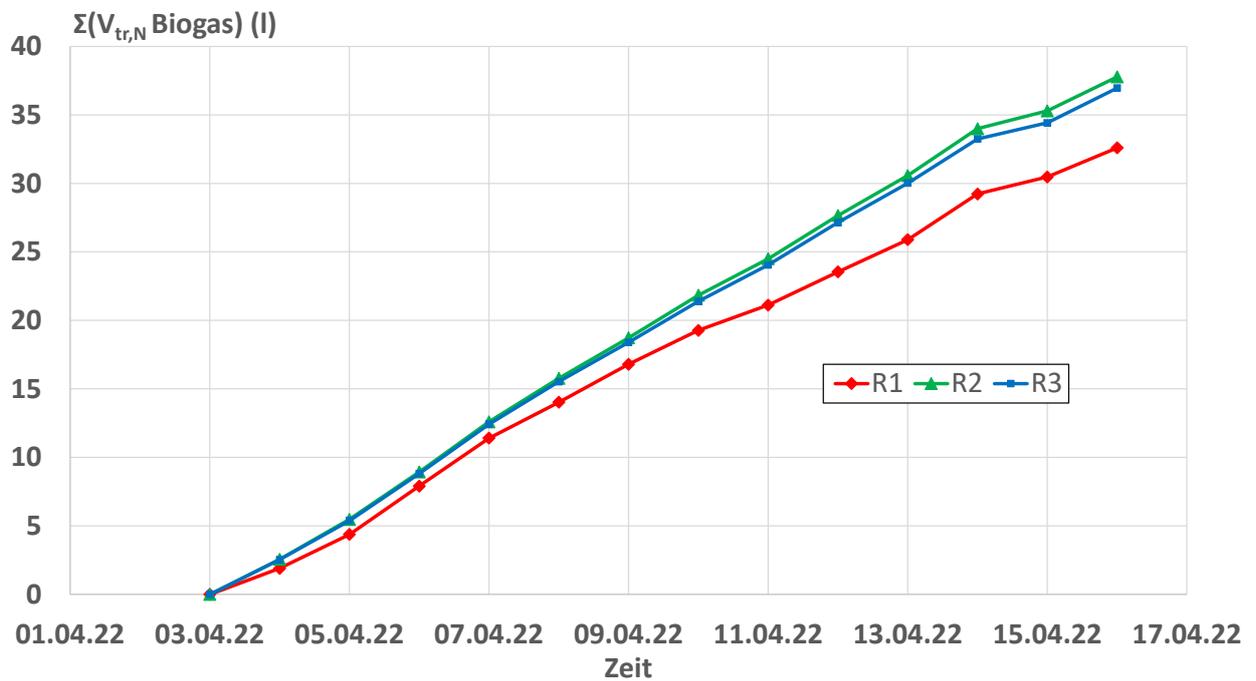


Abbildung 76: Gassummenlinien bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ in R2 und R3

9.2.7.3 Spezifische Gasproduktionen

Die im Verhältnis zu der zugeführten Masse an organischem Trockenrückstand produzierten spezifischen Gasmengen sind in Abbildung 77 als Tageswerte über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Zu Beginn der SCG-Zugabe und bei der Steigerung der SCG-Konzentration von 5 g/l auf 10 g/l liegen die spezifischen Gasproduktionen in den Reaktoren R2 und R3 deutlich unter denen im Referenzreaktor, was auf eine Adaptionsphase in den betreffenden Reaktoren zurückgeführt wird, innerhalb derer eine Anpassung der Biozönose an die geänderten Betriebsbedingungen erfolgt. Daran anschließend entsprechen die spezifischen Produktionsraten ungefähr denen im Referenzreaktor. Substratbedingt weisen die Werte in allen Reaktoren eine gewisse Schwankungsbreite im Bereich von ca. 0,3 – 0,6 l Gas/g zugeführtem oTR auf, die jedoch in allen Systemen zu ähnlichen Kurvenverläufen führt.

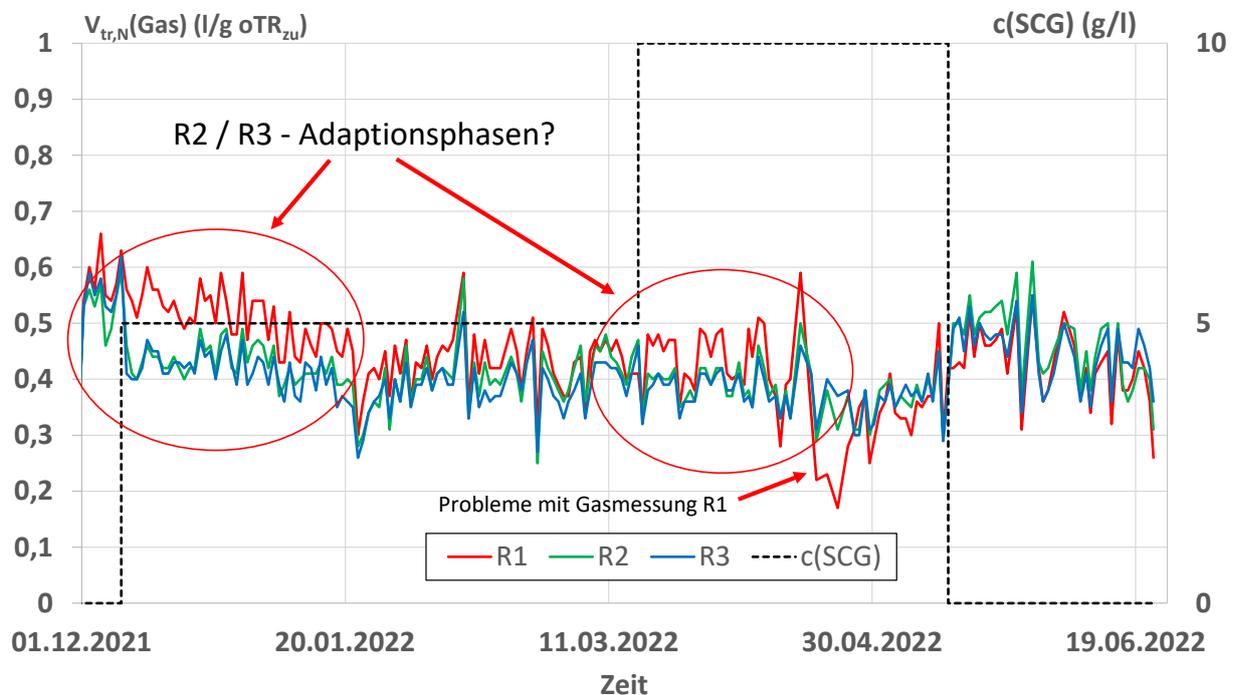


Abbildung 77: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu})

Die in Abbildung 78 dargestellte Auswertung der spezifischen Gasproduktion, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand zeigt vergleichbare Kurvenverläufe wie in Abbildung 77. Die Werte fallen jedoch durch den Bezug auf den abgebauten Anteil des oTR entsprechend wesentlich höher aus und liegen überwiegend in einem Bereich zwischen 0,5 – 1 l Gas/g abgebautem oTR.

Die nach Ende der SCG-Dosierung zu beobachtenden Anstiege in den Reaktoren R2 und R3 sind darauf zurückzuführen, dass noch Nachreaktionen von im System befindlichem SCG mit entsprechender Gasproduktion stattfinden. Bezogen auf das zugesetzte Substrat fallen die spezifischen Gasmengen entsprechend höher aus, bis das überschüssige SCG umgesetzt bzw. im Zuge des täglichen Schlammaustausches gegen das Substrat ausgetragen wurde. Dies ist gegen Ende der Versuchszeit in der Annäherung der Kurven an die des Reaktors R1 abzulesen.

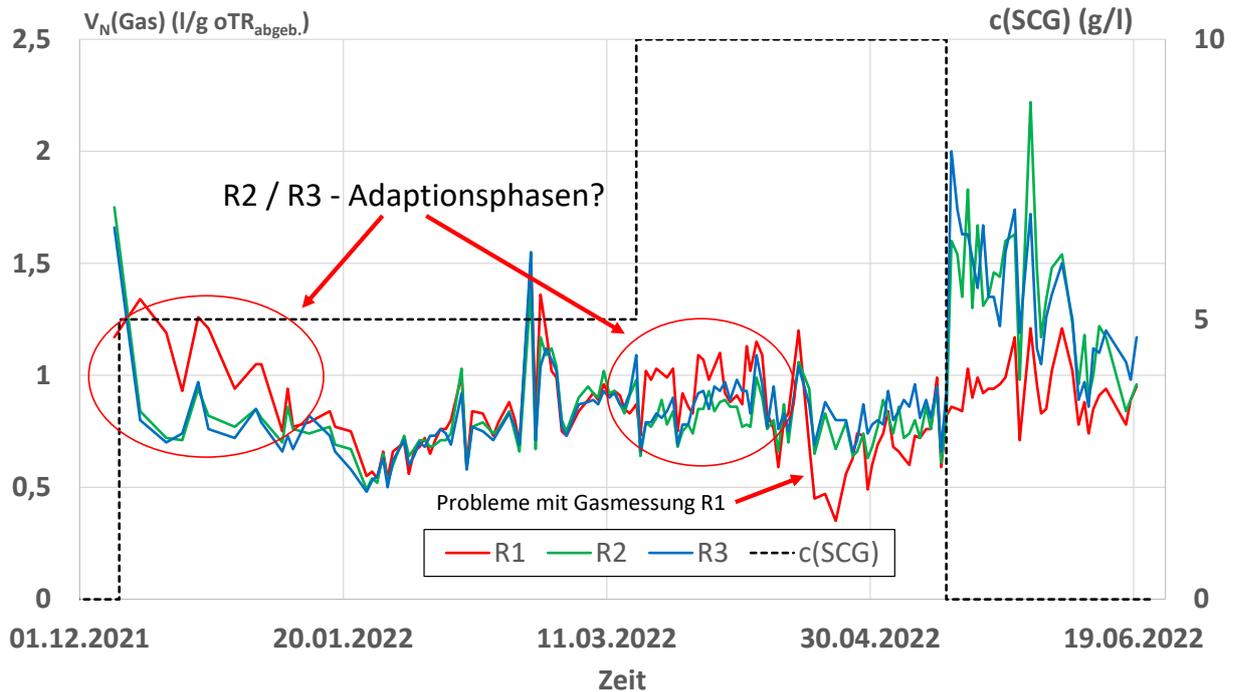


Abbildung 78: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$)

Die spezifischen Gasproduktionen innerhalb ausgewählter Auswerteziträume, bezogen auf den zugeführten oTR ; sind zusammenfassend in Abbildung 79 dargestellt. Demnach werden im Zeitraum 09.02. – 23.02.22 mit $0,53 - 0,60 \text{ l/g oTR}_{\text{zu}}$ signifikant höhere spezifische Gaserträge verzeichnet als in den beiden anderen Zeiträumen, wo in allen Reaktoren nur noch ca. $0,4 \text{ l/g oTR}_{\text{zu}}$ ermittelt werden. Dies kann als Hinweis auf einen Einfluss der in diesen Untersuchungszeiträumen eingesetzten Substrate aus ÜSS/PS gedeutet werden, die einen höheren Anteil schwerer abbaubarer Substanzen enthalten müssen. In der Regel fallen die Werte bei SCG-Einsatz etwas geringer aus als bei dem reinen Einsatz von ÜSS/PS, mit Ausnahme des letzten Auswerteziterraumes, wo in allen drei Reaktoren annähernd gleiche spezifische Gasproduktionen verzeichnet werden.

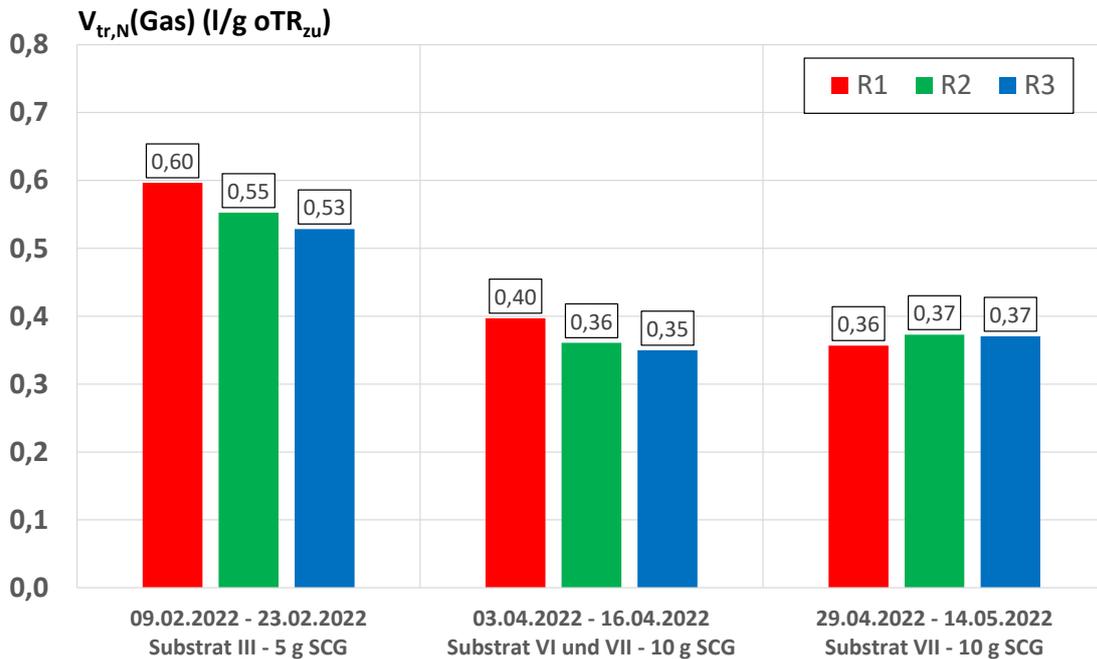


Abbildung 79: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswertzeiträume

Die spezifischen Gasproduktionen, bezogen auf den abgebauten oTR, sind für ausgewählte Auswertzeiträume in Abbildung 80 dargestellt. Wie bereits bei der Betrachtung der spezifischen Gasproduktionen, bezogen auf den zugeführten oTR, werden im ersten Auswertzeitraum mit ca. 1 l/g oTR_{abgebaut} signifikant höhere Erträge erzielt, als in den folgenden zwei Zeiträumen, wo maximal 0,85 l/g oTR_{abgebaut} erzielt werden. Im letzten Auswertzeitraum werden im Referenzreaktor im Vergleich zu den Ansätzen unter SCG-Zugabe die geringste spezifische Gasproduktion verzeichnet. Der Reaktor R3 unter Einsatz von phosphor- und calciumbeladenem SCG weist in den beiden letzten Auswertzeiträumen im Vergleich zum R2 (calciumbeladenes SCG) etwas bessere spezifische Gasproduktionen auf.

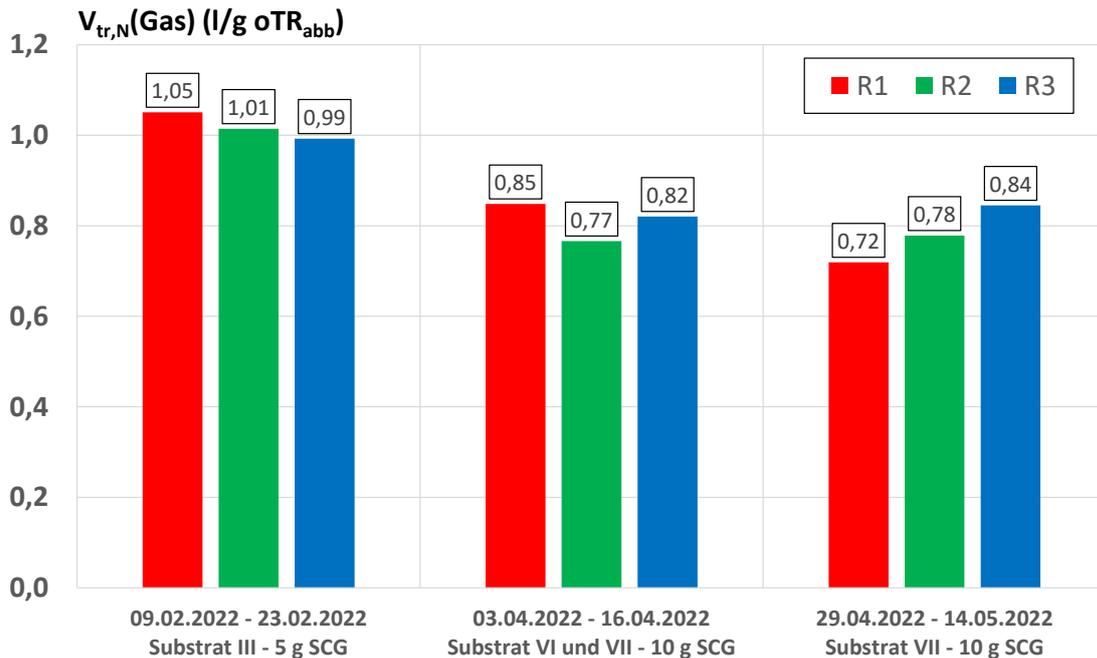


Abbildung 80: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand (oTR_{abgebaut}) während ausgewählter Auswertzeiträume

9.2.7.4 Gaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Faulgases wurde während der Versuchsdauer mehrfach bestimmt. Hierzu wurden Gasbeutel („Lindegasbeutel“) am Ausgang der Milligascounter angeschlossen und über einen Zeitraum von mehreren Stunden befüllt. In den gesammelten Proben erfolgte die Bestimmung mittels kalibriertem Gasmessgerät (Dräger X-am 7000). Die Ergebnisse der Messungen sind für die drei Reaktoren in Abbildung 81 dargestellt. Zu Beginn des Betriebs (09.12.2021 / 11.01.2022) werden vergleichsweise höhere Methangehalte (ca. 80 %) verzeichnet als dies im weiteren Verlauf der Fall ist, wo die Methankonzentrationen im Bereich von ca. 70 % und die Kohlenstoffdioxidanteile bei 30 % liegen. Ein signifikanter Unterschied der Gaszusammensetzungen unter SCG-Zugabe kann bei keinem Reaktor beobachtet werden.

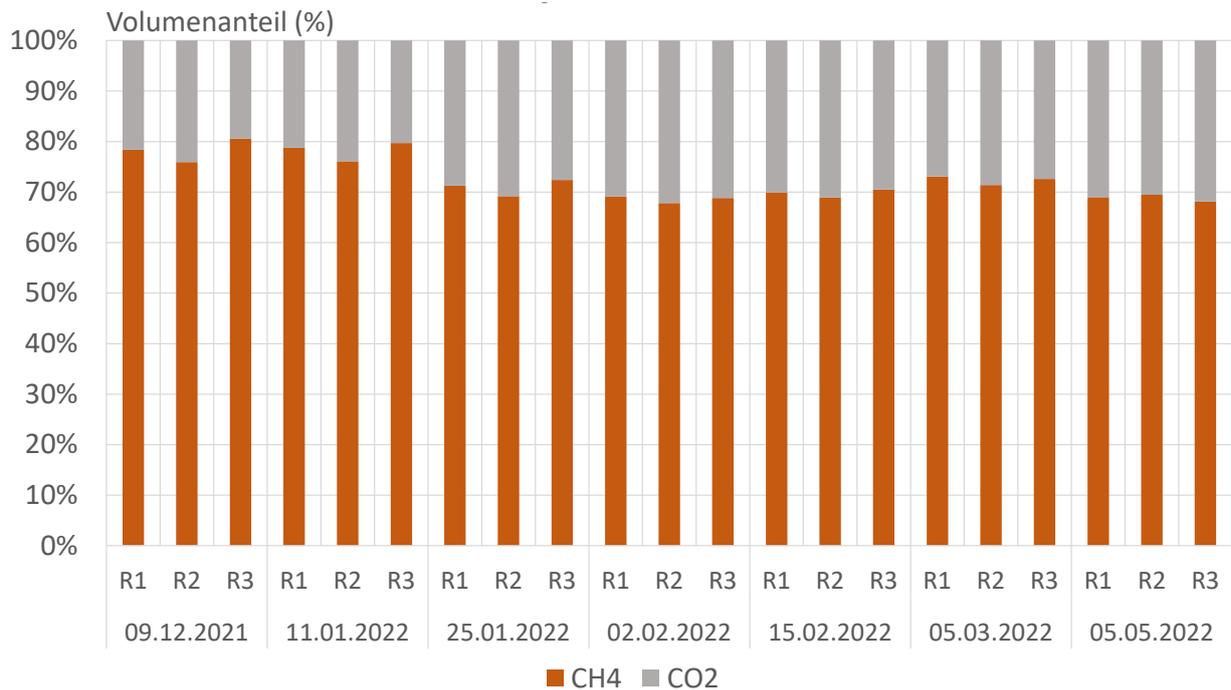


Abbildung 81: Zusammensetzung des Faulgases zu ausgewählten Zeitpunkten

9.2.7.5 Spezifische Methanproduktion

Unter Berücksichtigung der gemessenen Methangehalte im Faulgas lassen sich spezifische Methanproduktionen berechnen, die bezogen auf den abgebauten oTR in Abbildung 82 für ausgewählte Auswertzeiträume dargestellt sind. Im ersten Auswertzeitraum (09.02. – 23.02.22) werden mit rund $0,7 \text{ l CH}_4/\text{g oTR}_{\text{abgebaut}}$ vergleichsweise hohe spezifische Methanerträge erzielt, die in den nachfolgenden Auswertzeiträumen etwas geringer ausfallen und im Bereich von $0,5 - 0,6 \text{ l CH}_4/\text{g oTR}_{\text{abgebaut}}$ liegen.

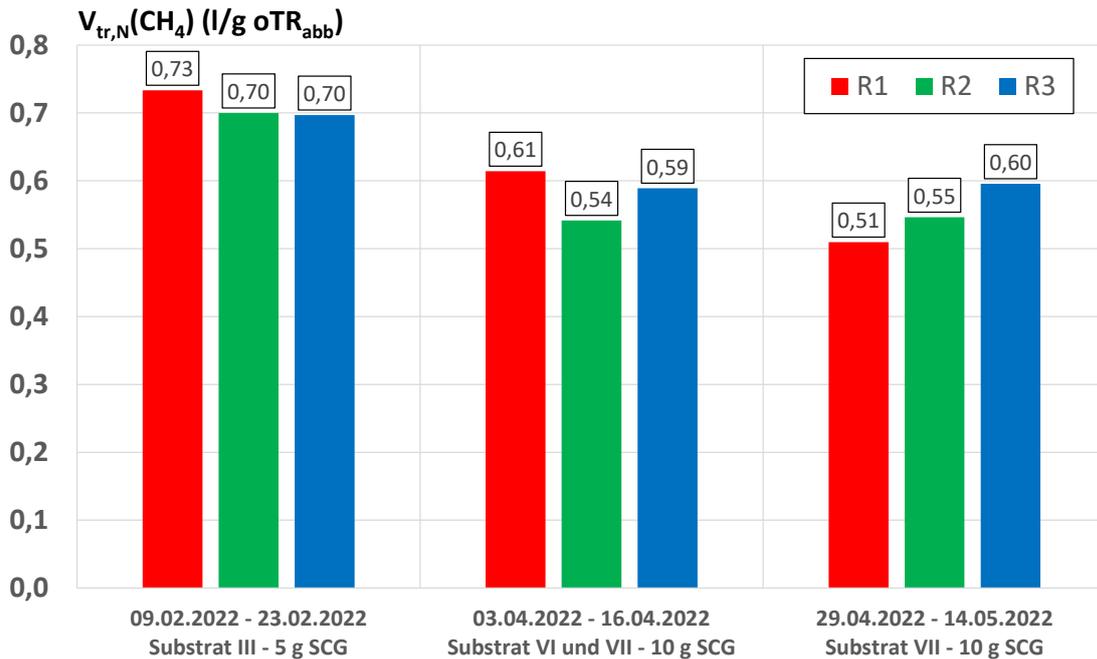


Abbildung 82: Spezifische Methanproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand (oTR_{abgebaut}) während ausgewählter Auswerteperioden

9.2.8 Phosphorkonzentration und –reduktion

Die Konzentrationen an PO₄-P in den drei Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 83 dargestellt. Der im Zeitraum Dezember 2021 bis Ende Januar 2022 zu beobachtende Konzentrationsabfall wird maßgeblich dem Substrat zugeschrieben, welches vergleichsweise geringe TR- und oTR-Gehalte aufwies. Mit der Substratumstellung Ende Januar 2022 steigen die Konzentrationen in allen Reaktoren rasch an. Sehr gut zu erkennen sind die deutlich höheren Konzentrationen im Referenzreaktor. Im Reaktor R2 (calciumbeladenes SCG) werden die geringsten Konzentrationen verzeichnet und auch bei Einsatz von calcium- und phosphorbeladenem SCG in Reaktor R3 liegen die Konzentrationen unterhalb derer im Referenzreaktor, d.h., es kommt zu keiner Freisetzung von zuvor gebundenem PO₄-P bei einem Einsatz im Anaerobprozess.

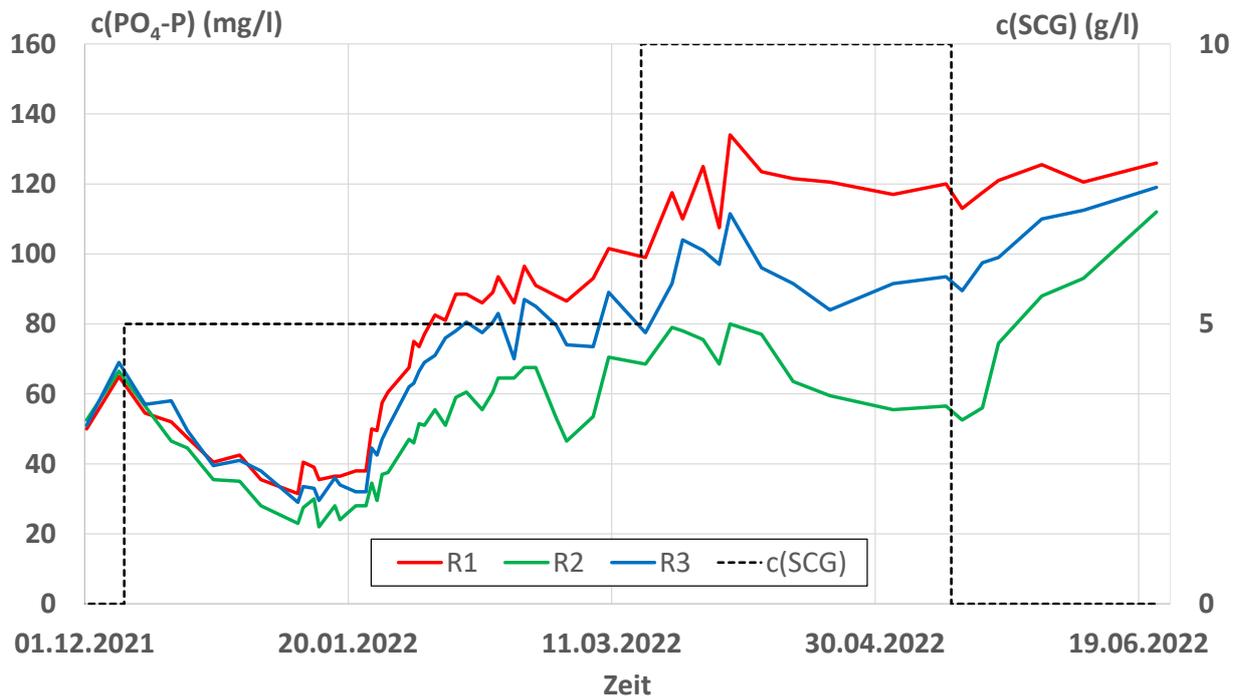


Abbildung 83: $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen in den drei Reaktoren während des gesamten Versuchszeitraumes

In Abbildung 84 sind die mittleren $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen in den drei Reaktoren während ausgewählter Betriebszeiträume dargestellt. Im Vergleich zum Referenzreaktor R1 beträgt die Reduktion bei der Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ bei Einsatz von calciumbeladenem SCG 31 % (R2) und 11 % bei Einsatz von calcium- und phosphorbeladenem SCG (R3). In der höheren Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ werden im Reaktor R2 um 43 – 53 % geringere $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen als im Referenzreaktor ermittelt. Im Reaktor R3 betragen die Abnahmen 23 – 24 %.

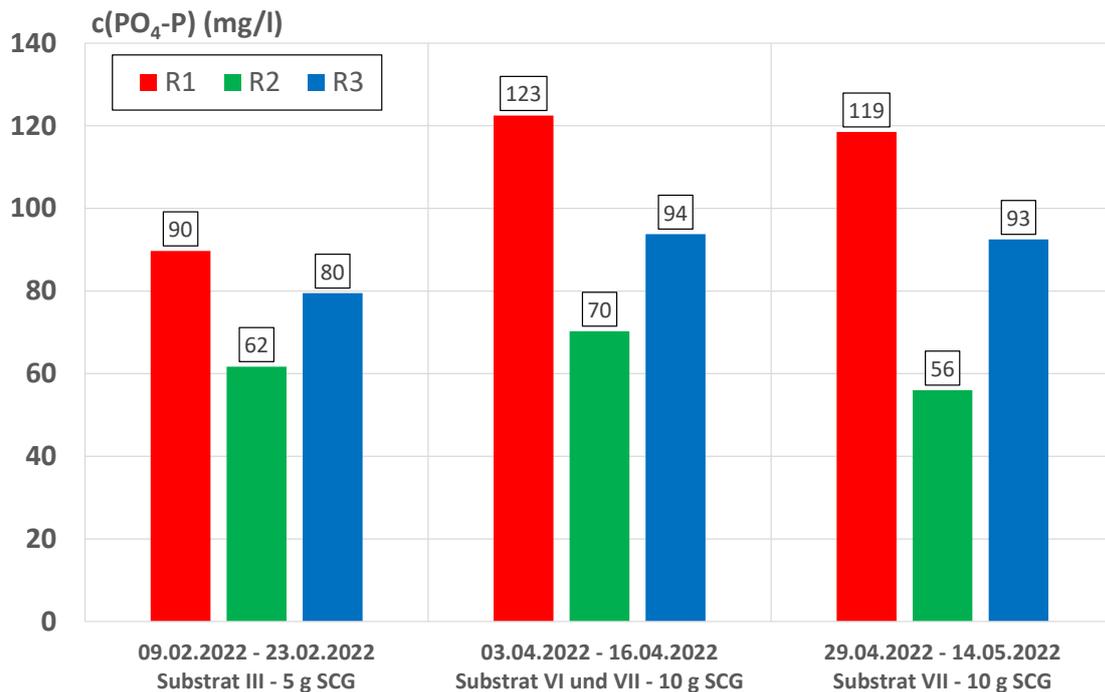


Abbildung 84: Mittlere PO₄-P-Konzentrationen während ausgewählter Betriebszeiträume

Die Konzentrationen an Gesamtphosphor in den drei Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 85 dargestellt. Wie bereits beim PO₄-P werden in der Anfangsphase recht geringe Konzentrationen verzeichnet, die im Bereich von ca. 400 mg/l liegen. Nach dem Substratwechsel Ende Januar 2022 steigen die P_{ges}-Konzentrationen in allen Reaktoren rasch auf ein Konzentrationsniveau von ca. 1.000 mg/l. Die Konzentration im Reaktor R3 fällt im Zeitbereich Februar – April 2022 geringfügig höher aus als in den beiden anderen Reaktoren. Im weiteren Versuchsverlauf gleichen sich die Konzentrationen jedoch wieder an.

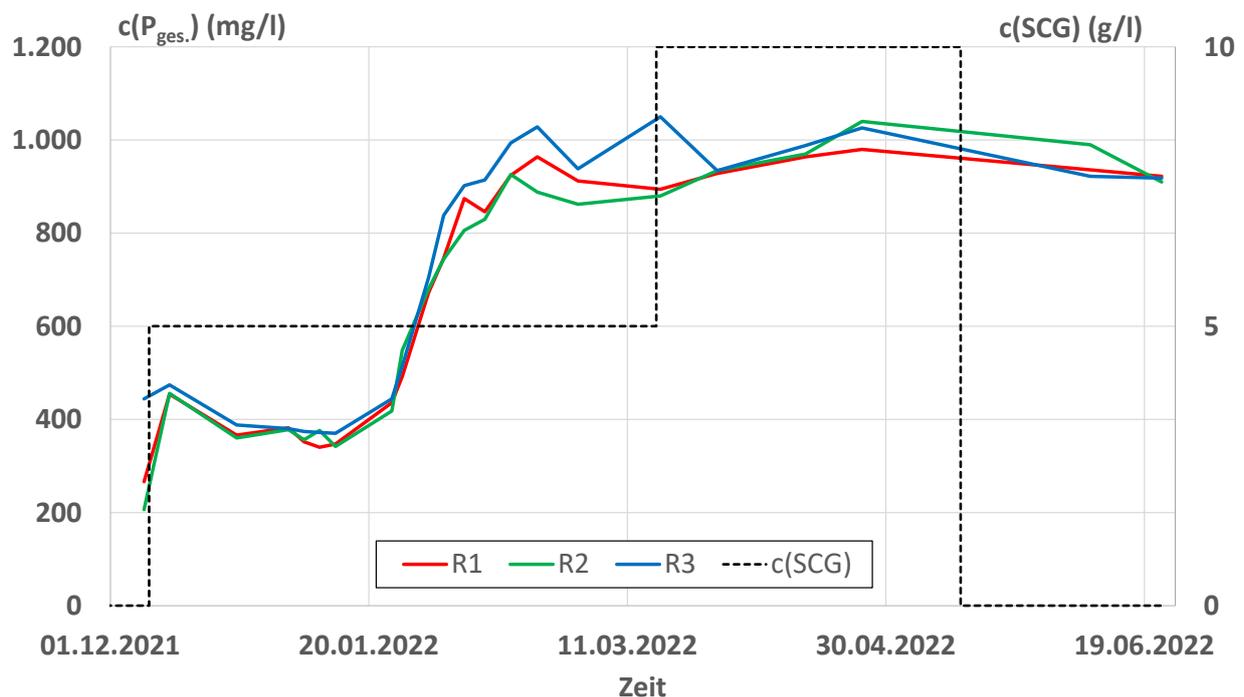


Abbildung 85: Konzentration an $P_{ges.}$ während des gesamten Versuchszeitraumes

9.2.9 Externe Analytik – Sonderuntersuchungen

Während des Untersuchungszeitraumes wurden mehrere Sammelproben für die Konzentrationsstufen an SCG generiert, von denen anschließend zwei bei eurofins Umwelt Nord GmbH analysiert worden sind. Die wesentlichen Ergebnisse werden nachfolgend in Diagrammform dargestellt. Die vollständigen Analyseergebnisse sind in Anhang 1 aufgeführt.

Die Aschegehalte in der Trockensubstanz sind in Abbildung 86 für eine SCG-Konzentration von 5 g/l und 10 g/l im Vergleich zum Referenzreaktor dargestellt. Demnach weist der Referenzreaktor mit 37 % einen höheren Aschegehalt auf als die beiden Reaktoren mit SCG-Zusatz (30 – 34 %). Dies wird auf einen höheren anorganischen Anteil im Gemisch aus Überschussschlamm/Primärschlamm zurückgeführt. Bei Zugabe von SCG wird infolge dessen hohen Organikanteils der Ascheanteil im Gemisch, bezogen auf die Trockensubstanz, entsprechend abgesenkt, was rechnerisch einer Verdünnung entspricht.

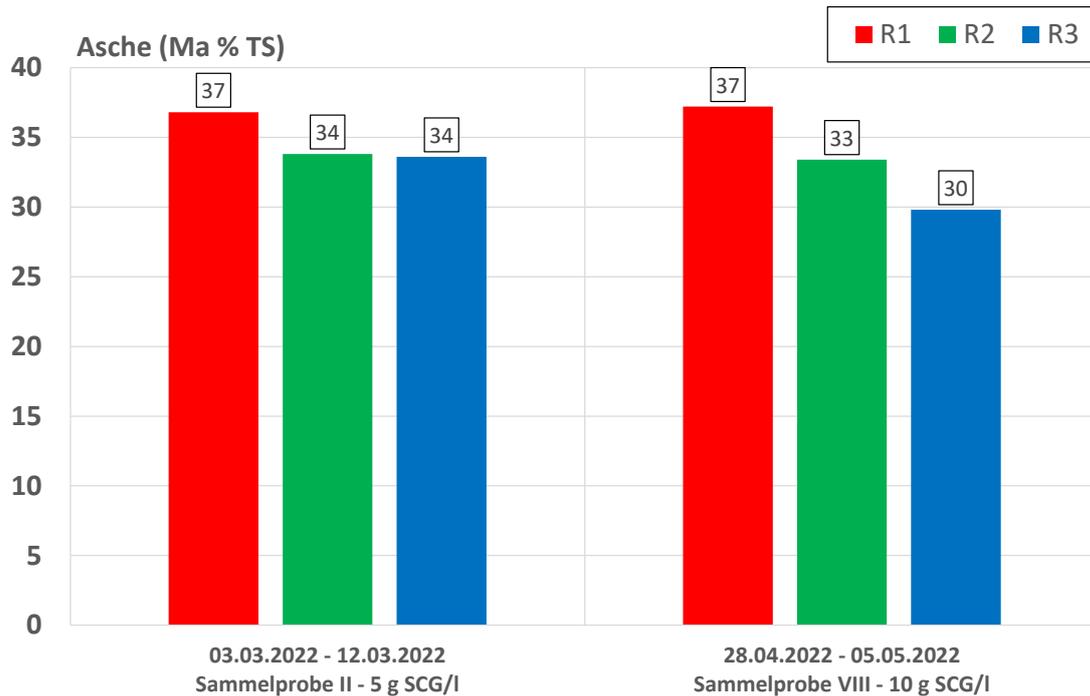


Abbildung 86: Aschegehalte in ausgewählten Sammelproben

Die in den Sammelproben ermittelten Brennwerte sind in Abbildung 87 dargestellt. Durch den Zusatz von SCG erhöht sich der Brennwert in den Reaktoren R2 und R3 geringfügig um 5 – 10 %.

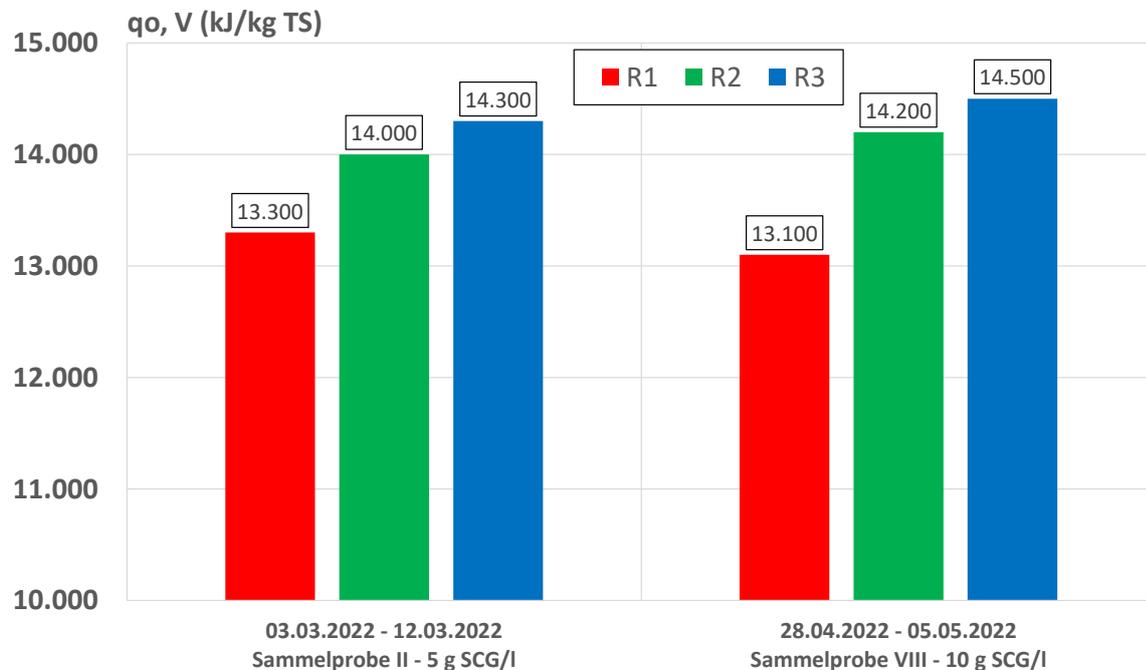


Abbildung 87: Brennwerte in ausgewählten Sammelproben

Die Phosphorgehalte im Schlamm, bezogen auf die Originalsubstanz sind in Abbildung 88 dargestellt. Der Schlamm des Referenzreaktors R1 weist demnach in beiden Sammelproben mit 35 g/kg OS bzw. 36 g/kg OS höhere Phosphorkonzentrationen als die Schlämme mit SCG-Einsatz auf. Dies wird auf eine Zunahme der anfallenden Schlammmasse infolge der SCG-Dosierung zurückgeführt, die höher zu gewichten ist als die Masse des daran gebundenen Phosphors ($q(\text{PO}_4\text{-P}) \approx 6 \text{ mg PO}_4\text{-P/g SCG}$). Somit ist von einer Verdünnung durch den SCG-Einsatz auszugehen.

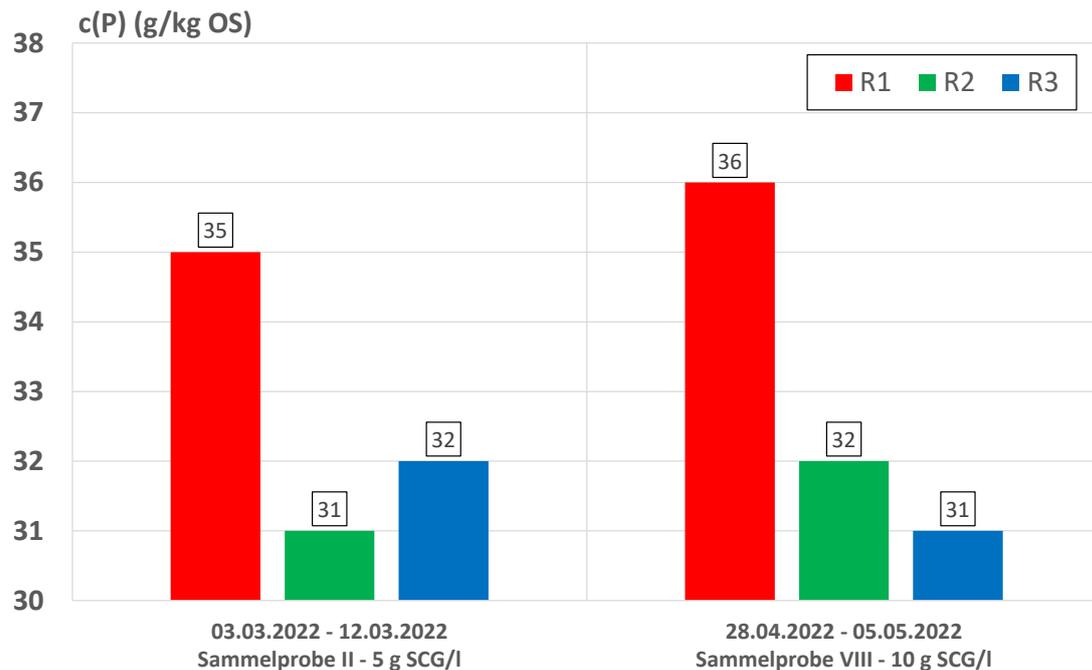


Abbildung 88: Phosphorgehalte in der Originalsubstanz für ausgewählte Sammelproben

9.3 Zwischenfazit

Die Untersuchungen im Labormaßstab haben die grundsätzliche Eignung der SCG-Dosierung zur Reduktion des freien Phosphates im Faulprozess nachgewiesen. Dies gilt sowohl für den Einsatz von calcium- als auch für calcium-/phosphorbeladenes SCG. In beiden Fällen verliefen die Versuche stabil. Eine negative Beeinflussung der Biozönose konnte weder bei dem Einsatz von calciumbeladenem oder calcium- und phosphorbeladenem SCG beobachtet werden.

In Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an calciumbeladenem SCG werden Reduktionen des gelösten Phosphatphosphors von 31 – 53 % erzielt. Bei dem Einsatz von bereits mit Phosphor vorbeladenem SCG werden ebenfalls weitergehende Reduktionen an $\text{PO}_4\text{-P}$ im Anaerobreaktor verzeichnet, die jedoch mit 11 – 24 % geringer ausfallen als bei dem Einsatz von calciumbeladenem SCG. Eine Rücklösung des vorab gebundenen $\text{PO}_4\text{-P}$ konnte nicht nachgewiesen werden.

Der Einsatz von calciumbeladenem SCG führt, abhängig von der Konzentration, zu einer Zunahme der produzierten Gasmenge von 9 – 16 %. Für das calcium-/phosphorbeladene SCG beträgt der Mehrertrag gegenüber dem Referenzreaktor 6,5 – 13,5 %.

Bei dem Einsatz von SCG werden in den entwässerten Schlämmen etwas geringere Phosphorkonzentrationen als im Referenzreaktor gefunden, was auf einen „Verdünnungseffekt“ des Schlammes infolge des SCG-Zusatzes hindeutet. Andererseits steigen die Heizwerte bei SCG-Einsatz im Vergleich zur Referenz um 7 – 11 % an und die auf die Trockensubstanz bezogenen Aschegehalte fallen geringer aus als im Referenzansatz. Bei einer thermischen Verwertung der Schlämme (Monoverbrennung) könnten sich der Nachteil des Verdünnungseffektes aus der SCG-Zugabe und die Vorteile des leicht gesteigerten Heizwertes und der geringeren Aschegehalte ausgleichen.

Der Vorteil des SCG-Einsatzes besteht somit in einer Steigerung des Gasertrages sowie einer Reduzierung der Rückbelastung der Kläranlage über den Phosphor im Schlammwasser mit entsprechendem Einsparpotential im Bereich des eingesetzten Fällmittels bei der Simultanfällung. Darüber hinaus wird eine Reduktion der unerwünschten MAP-Ausfällung erwartet.

Eine Erhöhung des spezifischen Phosphorgehaltes im Schlamm ist aufgrund der SCG-Zugabe und dessen nur teilweisen Abbaus im anaeroben Prozess nicht zu erwarten.

Im Rahmen der anschließenden Versuche im halbtechnischen Maßstab auf dem Gelände einer Kläranlage sollte der Einsatz von calciumbeladenem SCG für die Konzentrationsstufen $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 10 g/l untersucht und die Ergebnisse aus den Laborversuchen verifiziert werden.

10 Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage

10.1 Allgemeines

Die Versuchsdurchführung erfolgte im Zeitraum Mai 2022 – Dezember 2022 auf dem Betriebsgelände der Kläranlage Soest. Die Kläranlage weist ein etabliertes Bio-P-Verfahren auf und bietet eine ausreichende Stellfläche für die Anlagentechnik im Betriebsgebäude der Zentrifuge.

10.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Versuchsanlage wurde freundlicherweise aus dem Technikumsbestand des Emscherklärwerkes Dinslaken der Emschergenossenschaft / Lippeverband zur Verfügung gestellt.

Die Anlage besteht aus zwei beheizbaren Faulbehältern á 480 Litern Volumen (Vollfüllung) mit Gasuhren. Die Beschickung erfolgt mittels Exzentrerschneckenpumpe aus gerührten Vorlagebehältern. Der bei den Beschickungsvorgängen aus den Faulbehältern verdrängte Schlamm wird in Ablaufbehältern aufgefangen. In Abbildung 89 ist ein Photo der Reaktoren mit den dazugehörigen Betriebseinrichtungen dargestellt.



Abbildung 89: Anaerobreaktoren für die Durchführung der halbtechnischen Versuche mit Vorlage- und Auffangbehältern sowie Dosierpumpen und Gasuhren

Die Anlagentechnik wurde an den Standort der Kläranlage Soest transportiert und dort im Zentrifugegebäude aufgebaut (Abbildung 90).



Abbildung 90: Versuchsanlage, aufgebaut im Zentrifugegebäude der Kläranlage Soest

10.1.2 Datenerfassung und Auswertung

Im Gegensatz zu dem Betrieb der Laborreaktoren standen bei der halbtechnischen Versuchsanlage keine automatisierten Datenaufzeichnungen zur Verfügung. Die Erfassung der zudosierten Substrate, der produzierten Gasmengen, der anfallenden Schlämme etc. erfolgten im Rahmen der täglichen Anlagenüberwachung.

10.1.3 Vorbehandlung von Überschussschlamm und Primärschlamm

Sowohl der Überschussschlamm als auch der Primärschlamm wurden ohne weitere Vorbehandlung im Mischungsverhältnis 60 % ÜSS und 40 % PS eingesetzt.

10.1.4 Calciumbeladung von SCG

Das Vorgehen bei der Beladung des SCG mit Calcium erfolgte analog zu dem unter 0 beschriebenen Verfahren, jedoch ohne die vorab durchgeführte Trockensiebung auf $d_K < 4$ mm. Zudem wurden größere Ansatzvolumina von 50 Litern gewählt, um eine ausreichende Menge an calciumbeladenem SCG zu erhalten.

10.1.5 Konzept des Anlagenbetriebs (der Versuchsdurchführung)

Ein Reaktor, der analog zur Vorgehensweise auf der Kläranlage Soest mit einem Gemisch von 60 % mechanisch eingedicktem Überschussschlamm (ÜSS) und 40 % Primärschlamm (PS) aus dem Vorversäuerungseindicker ohne weitere Zuschlagstoffe betrieben wurde, diente als Referenz. Im zweiten Reaktor wurde zusätzlich calciumbeladenes SCG dosiert. Eine Übersicht der Betriebsweisen der beiden Reaktoren ist in

Tabelle 18 aufgeführt. In Anlehnung an die Fahrweise der Schlammfäulung auf der Kläranlage Soest wurde die Betriebstemperatur auf ca. 36 °C und die mittlere Aufenthaltszeit auf $\tau = 20 - 22$ d festgelegt, was einem Schlammaustausch von 21 – 22 l/d entspricht. Die Angaben zur mittleren Verweilzeit lassen sich nicht genauer treffen, da bedingt durch die eingesetzten Exzentrerschneckenpumpen gewisse Schwankungen hinsichtlich der Fördermengen auftraten. Der Betrieb der Pumpen erfolgte zeitgesteuert mehrmals täglich, um die Zulaufmengen gleichmäßig über die einzelnen Betriebstage zu verteilen.

Der Betriebsdruck in den Reaktoren wurde mittels Tauchungen, die vor den Gasuhren installiert wurden, auf ca. 15 hPa (= 15 Millibar) eingestellt.

Tabelle 18: Betriebsweisen der Reaktoren bei der Durchführung der Anaerobversuche im halbtechnischen Maßstab

Reaktor	Betriebsweise	V _{FS} (l)	T _{soll} (°C)	τ (d)	Q _{Austausch} (l/d)	c(SCG) (g/l)	ṁ(SCG) (g/d)	Anmerkung
FB 2	Referenz	480	36	22	22	-	-	Betrieb mit 60 % ÜSS und 40 % PS
FB 1	zusätzliche Dosierung calciumbeladenes SCG	480	36	22	22	5 / (10)	110 / (220)	Betrieb mit 60 % ÜSS und 40 % PS; Zuschlagstoff: calciumbeladenes SCG mit einer Dosiermenge von 5 g/l und 10 g/l

10.1.6 Entwässerung des Faulschlamm

10.1.6.1 Kammerfilterpresse

Für Untersuchungen zur Schlammmentwässerung vor Ort wurde die in Abbildung 91 dargestellte kleine Kammerfilterpresse verwendet.



Abbildung 91: Kammerfilterpresse für die Entwässerungsversuche vor Ort

10.1.6.2 Labordekantierzentrifuge

Eine vergleichende Schlammentwässerung von Faulschlamm aus dem Referenzreaktor und dem Reaktor mit SCG-Zusatz erfolgte mit Hilfe einer Labordekantierzentrifuge der Firma Lemitec (Abbildung 92).



Abbildung 92: Labordekantierzentrifuge MD 60 der Firma Lemitec

10.2 Ergebnisse

10.2.1 Allgemeines

Der gesamte Betriebszeitraum mit Angabe der einzelnen Betriebsphasen ist in Abbildung 93 in grafischer Form dargestellt. Tabelle 19 enthält detailliertere Angaben zu der Anzahl der Betriebstage innerhalb der Betriebsphasen sowie die Anzahl der dabei erreichten Austauschvolumina, bezogen auf die Verweilzeit von $\tau = 22$ d. Demnach wurde der Reaktor 2 insgesamt 229 Tage mit SCG beschickt, davon 103 Tage mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5$ g/l und 126 Tage mit einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10$ g/l. Während des Versuchszeitraumes wurden die Behältervolumina insgesamt 12 Mal ausgetauscht, davon 10 Mal im Betrieb mit SCG-Zugabe.

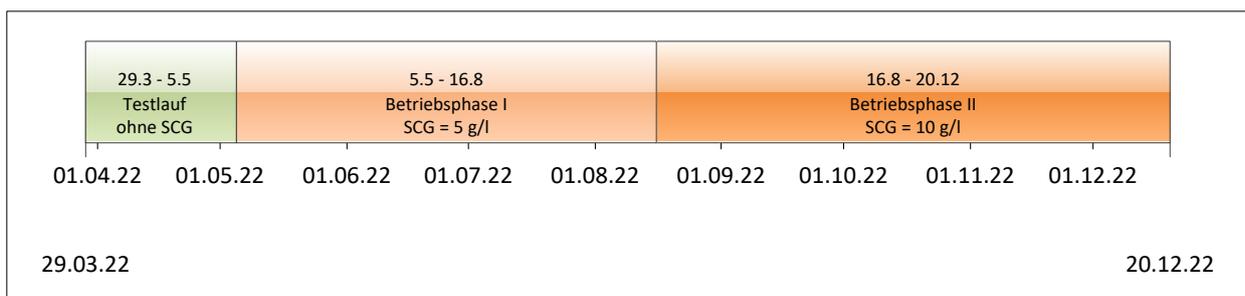


Abbildung 93: Übersicht über den gesamten Untersuchungszeitraum des Anaerobversuches im halbtechnischen Maßstab mit Darstellung der einzelnen Betriebsphasen

Tabelle 19: Zeiträume der einzelnen Betriebsphasen des halbtechnischen Betriebsversuches mit Angabe der Anzahl der Behälteraustauschvolumina Θ

Startzeit	Endzeit	Betriebsphase	Zeitraum (d)	$\Theta = t/\tau$
29.03.2022	05.05.2022	Testlauf - Feststellung Synchronität	37	1,7
05.05.2022	16.08.2022	Betriebsphase I - SCG = 5 g/l	103	4,7
16.08.2022	20.12.2022	Betriebsphase II - SCG = 10 g/l	126	5,7
Gesamtzeitraum			266	12,1
davon Betrieb mit SCG-Zugabe			229	10,4

Anmerkung:

Bis zum 12.07.2022 wurde SCG der Firma Cafea in der groben Qualität mit einem mittleren Korndurchmesser von $d_{50} = 1,5$ mm eingesetzt. Im Anschluss daran erfolgte der Einsatz der feineren Qualität mit $d_{50} = 0,1$ mm. Die unterschiedliche Korngrößenverteilung resultiert aus betriebsinternen Prozessumstellungen bei der Instantkaffeeherstellung.

10.2.1.1 Auswertungen, Auswertezeiträume

Wie bereits bei der Durchführung der Anaerobversuche im Labormaßstab wurden auch für den halbtechnischen Maßstab einzelne Zeitabschnitte definiert, innerhalb derer relativ konstante Betriebszustände herrschten. Diese sind in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Festgelegte Auswertezeiträume der Anaerobversuche im halbtechnischen Maßstab

Startzeit	Endzeit	Bedingungen
25.05.2022	16.08.2022	$c(\text{SCG}) = 5$ g/l (grobe und feine Qualität)
06.09.2022	25.11.2022	$c(\text{SCG}) = 10$ g/l (feine Qualität)

10.2.2 oTR-Raum- und Schlammbelastungen

Der zeitliche Verlauf der oTR-Raumbelastung in den beiden Reaktoren ist in Abbildung 94 dargestellt. Aus organisatorischen Gründen musste die Beschickung der Reaktoren innerhalb einiger Zeitabschnitte reduziert werden, da ein Nachfüllen der Vorlagebehälter mit ÜSS/PS-Gemisch nicht gewährleistet werden konnte. Die Zeitbereiche sind an den Kurven bei Raumbelastungen von ca. $0,5$ kg/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) ablesbar. Deutlich erkennbar ist die infolge von SCG-Dosierung im Vergleich zum Referenzreaktor erhöhte Raumbelastung. Die Bemessungsgröße nach DWA M 386 (2014) von $2,5 - 3,5$ kg oTR/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) wird in den Reaktoren nicht erreicht, was jedoch auch unter realen Betriebsbedingungen auf Kläranlagen häufig nicht der Fall ist.

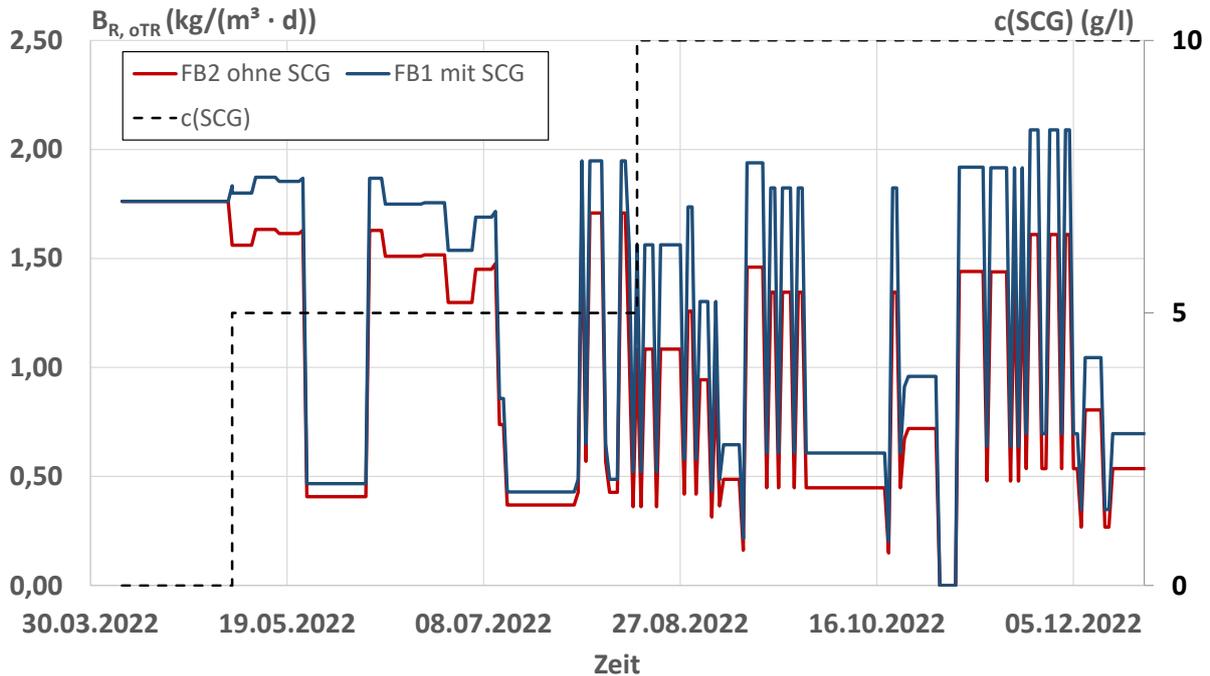


Abbildung 94: oTR-Raumbelastungen der Reaktoren während des Versuchszeitraumes

Die mittleren Raumbelastungen mit organischer Trockensubstanz sind in Abbildung 95 für den gesamten Versuchszeitraum sowie innerhalb festgelegter Auswerteziträume dargestellt. Demnach wird bei einer Dosierung von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ die Raumbelastung im Vergleich zum Referenzreaktor um ca. 21 % gesteigert (Zunahme von 0,87 auf 1,05 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$). Bei einer SCG-Konzentration von 10 g/l beträgt die Steigerung ca. 34 % (Zunahme von 0,82 auf 1,10 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$).

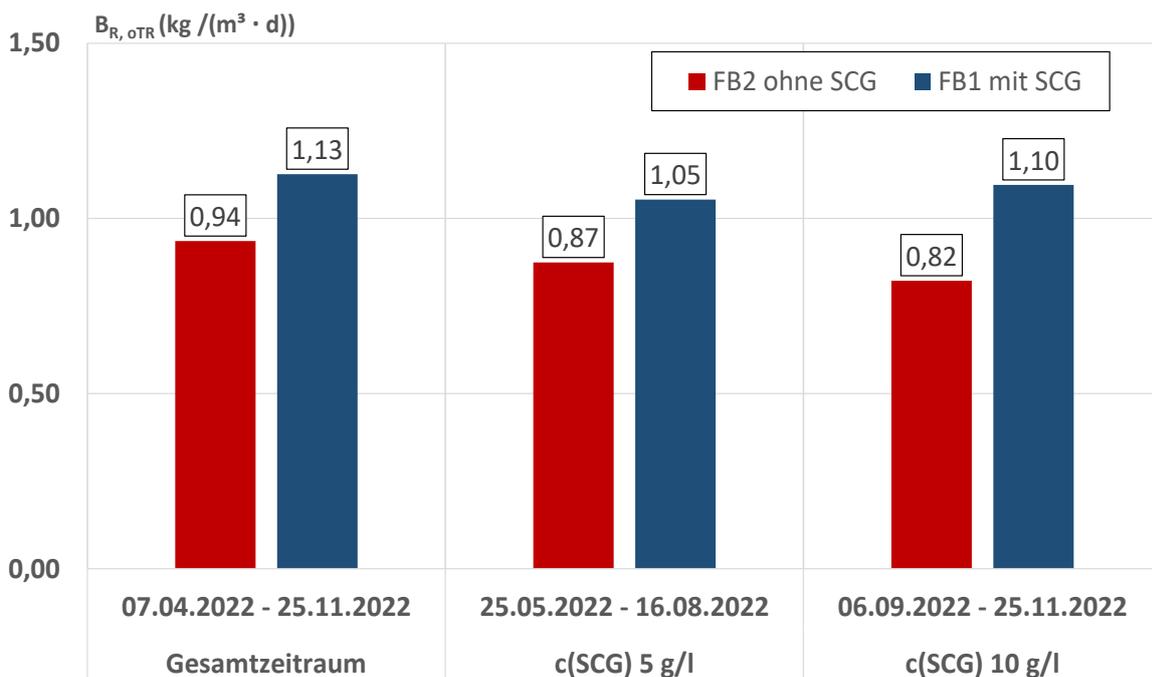


Abbildung 95: Mittlere oTR-Raumbelastungen für den gesamten Versuchszeitraum und innerhalb ausgewählter Zeiträume

Die oTR-Schlammbelastung, also das Verhältnis aus dem täglich zugeführten organischen Trockenrückstand zu dem im Reaktor enthaltenen organischen Trockenrückstand, ist in Abbildung 96 für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Veränderungen in der Substratkonzentration und -zusammensetzung bewirken zunächst einen entsprechenden Anstieg bzw. Abfall der Schlammbelastung. Sehr gut zu erkennen ist dies zu Beginn der SCG-Dosierung Anfang Mai 2022. Infolge der höheren oTR-Zufuhr durch das SCG und die zu diesem Zeitpunkt relativ geringe oTR-Konzentration im Reaktor fällt die spezifische Schlammbelastung entsprechend höher aus. Im weiteren Betriebsverlauf nimmt die Belastung jedoch korrelierend mit der einhergehenden Zunahme an oTR im Reaktor wieder ab. Die Bemessungsgröße nach DWA M 386 (2014) von 0,13 – 0,15 kg oTR/(kg oTR · d) wird deutlich unterschritten, was jedoch auch unter realen Betriebsbedingungen häufig zu beobachten ist. Die hier beobachteten Schlammbelastungen liegen in einem Wertebereich 0,02 – 0,11 kg oTR/(kg oTR · d).

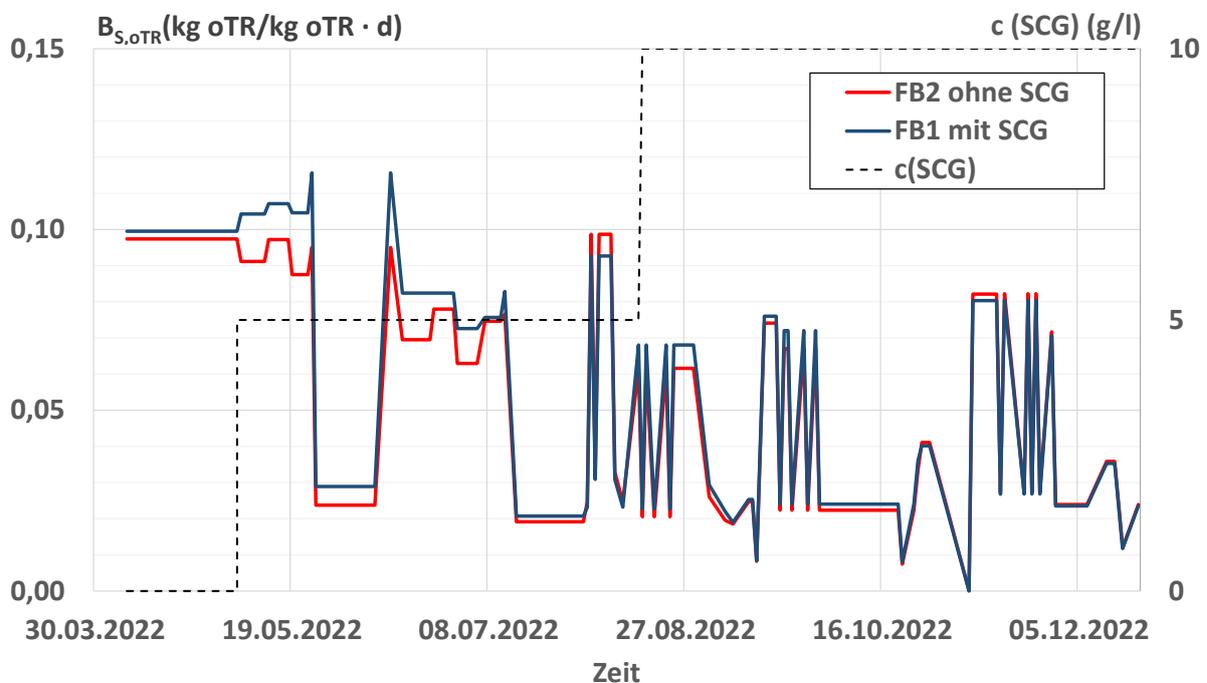


Abbildung 96: oTR-Schlammbelastungen in den Reaktoren während des Versuchszeitraumes

10.2.3 oTR-Konzentrationen und –abbau

Die oTR-Konzentrationen in den Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 97 dargestellt. Demnach liegen die Konzentrationen im Referenzreaktor in einem Bereich von $c(\text{oTR}) = 13 - 17 \text{ g/l}$. Bei SCG-Zugabe werden Konzentrationen bis über 20 g/l verzeichnet.

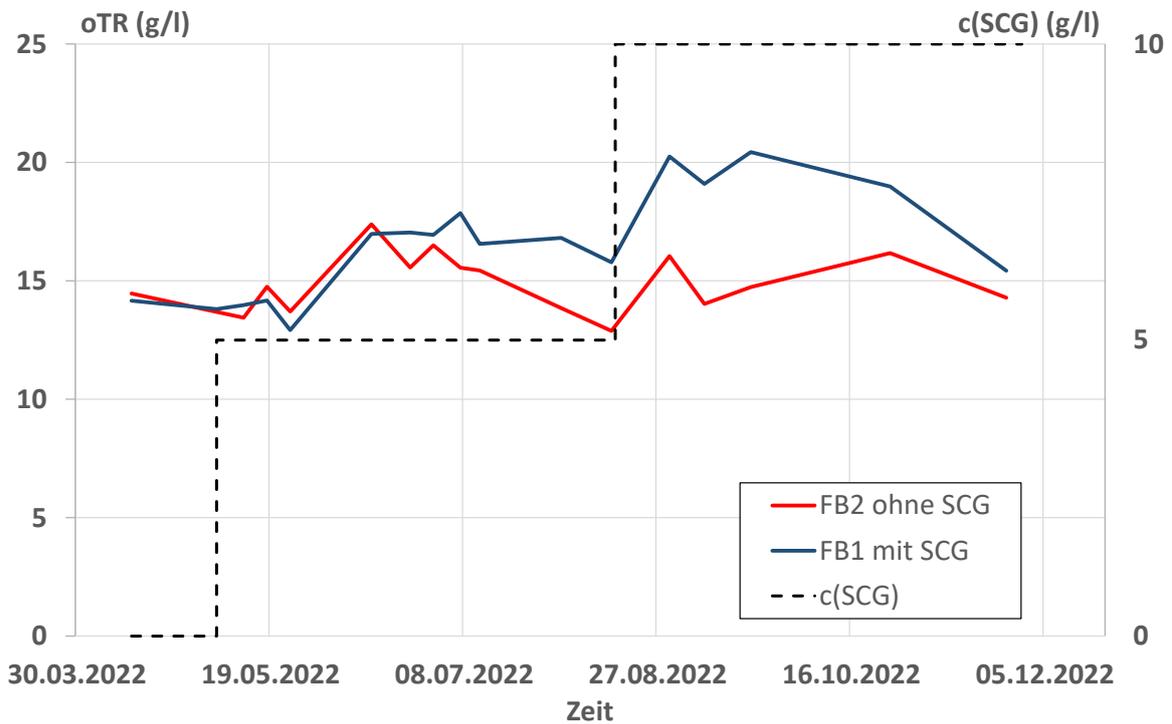


Abbildung 97: oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während des Versuchszeitraums

Eine Auswertung der arithmetischen Mittelwerte für den gesamten Betriebszeitraum sowie ausgewählter Auswerteziträume ist in Abbildung 98 dargestellt. Abhängig von der eingesetzten SCG-Konzentration liegen die oTR-Gehalte um 1,3 g/l ($c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$) bzw. um 3,7 g/l ($c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$) höher als im Referenzreaktor.

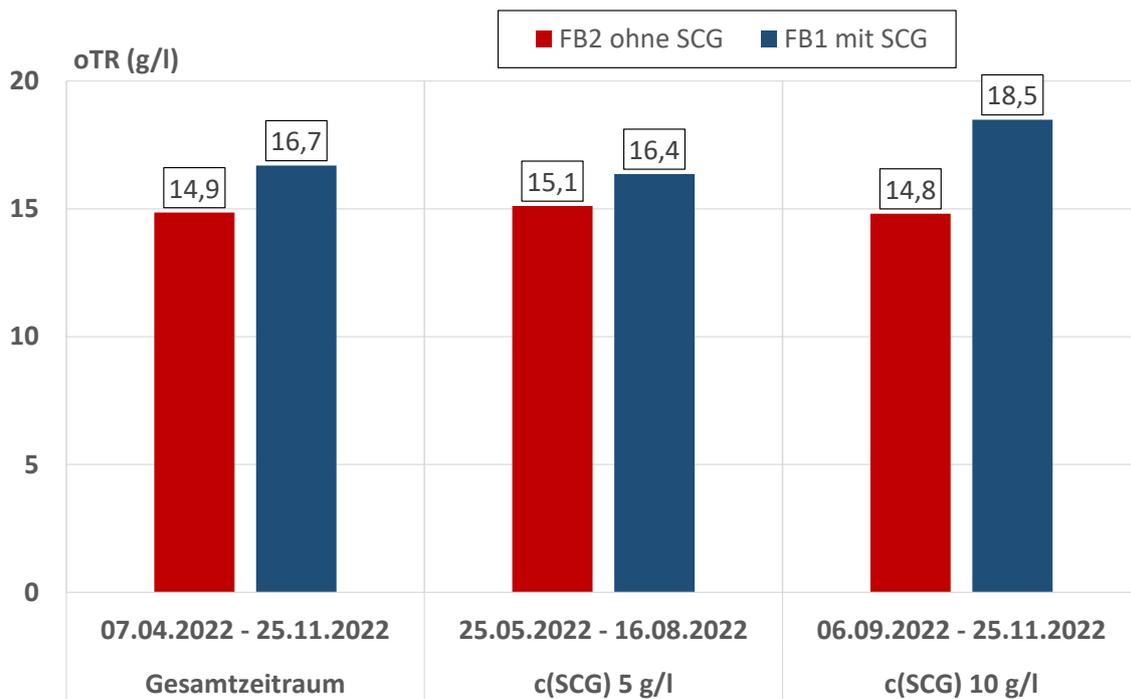


Abbildung 98: mittlere oTR-Konzentrationen in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume

Die Wirkungsgrade für den oTR-Abbau wurden für die einzelnen Auswerteziträume gemäß Formel 11 als Massenbilanz aus der Summe der Einzelproben über deren Volumina und Konzentrationen berechnet.

Die in Abbildung 99 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass in den ausgewerteten Zeiträumen unterschiedliche Abbaugrade erzielt werden, was maßgeblich auf das eingesetzte Substrat zurückgeführt wird. Im Referenzreaktor werden 42,3 – 46,9 % der organischen Stoffe abgebaut, was in der Größenordnung dem im DWA M 386 (2014) angegebenen Wert von $\eta_{oTM} = 47,7 \%$ bei einstufiger Faulung entspricht.

Der Abbau im Reaktor unter SCG-Zusatz gelingt im Vergleich zum Referenzreaktor mit 38,8 – 45,2 % nur geringfügig schlechter.

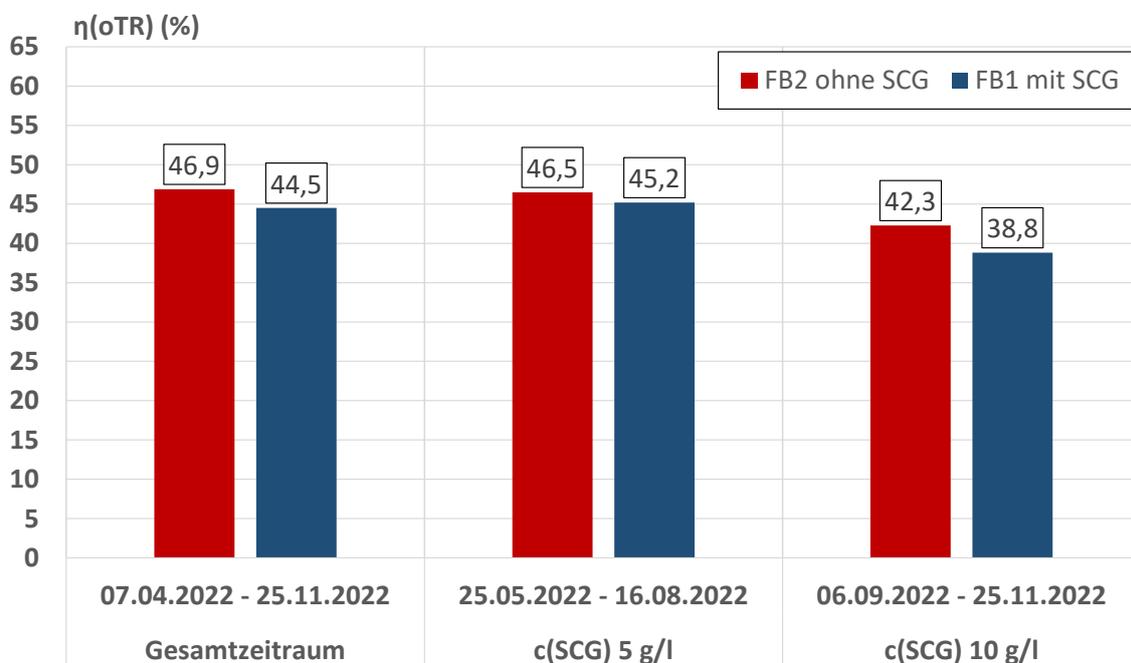


Abbildung 99: Wirkungsgrade für den oTR-Abbau in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume

Eine Auswertung zur Bestimmung der Wirkungsgrade für den oTR-Abbau des eingesetzten SCG führte zu unplausiblen Ergebnissen. Im Gegensatz zu den Laboruntersuchungen, bei denen die Substrate aus Überschussschlamm und Primärschlamm aufgrund der Bevorratung über längere Zeiträume konstante Zusammensetzungen aufwiesen, änderte sich die Qualität der bei den im halbtechnischen Maßstab häufig neu angesetzten Gemischen mit jeder Charge. Bei den Nachfüllvorgängen enthielten die Vorlagebehälter in der Regel noch eine gewisse Menge aus der vorangegangenen Charge, so dass sich keine exakten Zusammensetzungen für die Erstellung einer Bilanz ableiten lassen.

10.2.4 TR-Konzentrationen

Die Trockenrückstände in den einzelnen Reaktoren sind in Abbildung 100 für ausgewählte Auswerteziträume dargestellt. Demnach weisen die Reaktoren bei SCG-Einsatz im Vergleich zum Referenzreaktor erwartungsgemäß höhere TR-Gehalte auf. Die Zunahme beträgt zwischen 5,5 % und 13,9 %, bezogen auf den Einsatz von ÜSS/PS im Referenzreaktor.

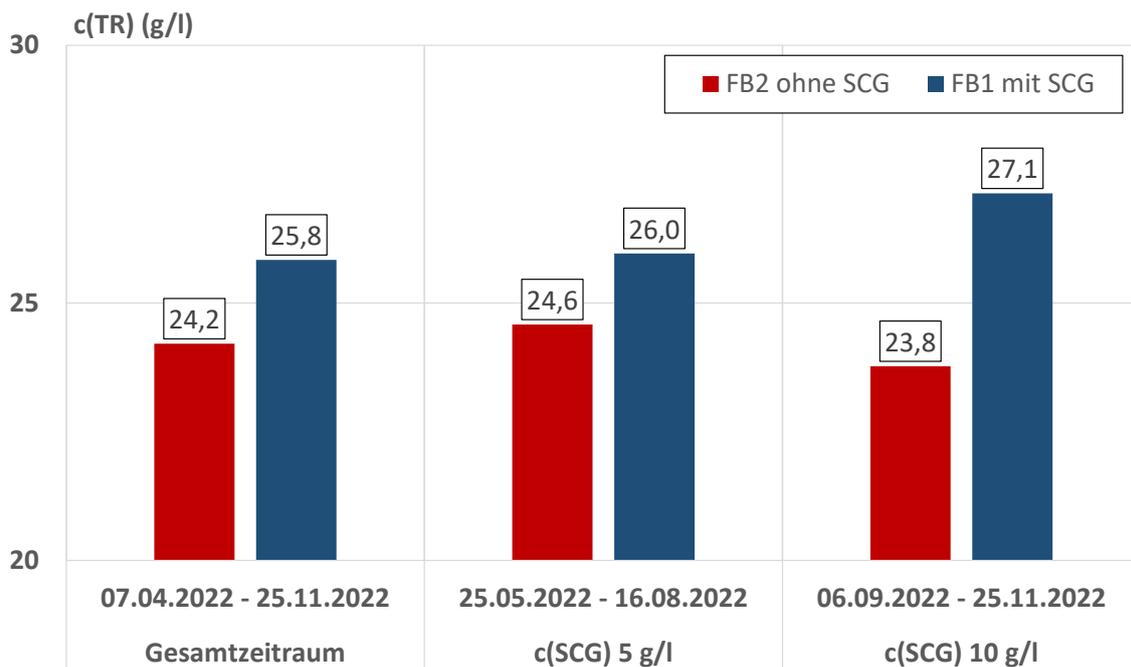


Abbildung 100: Konzentrationen der Trockenrückstände innerhalb ausgewählter Auswerteziträume

10.2.5 pH-Werte

Der zeitliche Verlauf der pH-Werte in den Faulbehältern ist in Abbildung 101 für den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Demnach ist zu Beginn des Versuches eine kurze Phase mit pH-Schwankungen in beiden Reaktoren zu verzeichnen, die jedoch mit rund 0,2 pH-Einheiten als sehr gering einzustufen sind. Danach liegen die Werte in beiden Reaktoren auf einem vergleichbaren Niveau von konstant $\text{pH} \approx 7,2$. Ein Einfluss durch die SCG-Dosierung ist nicht erkennbar. Dies wird auch bei einer Betrachtung innerhalb ausgewählter Zeiträume in Form von arithmetischen Mittelwerten deutlich, die in Abbildung 102 wiedergegeben sind.

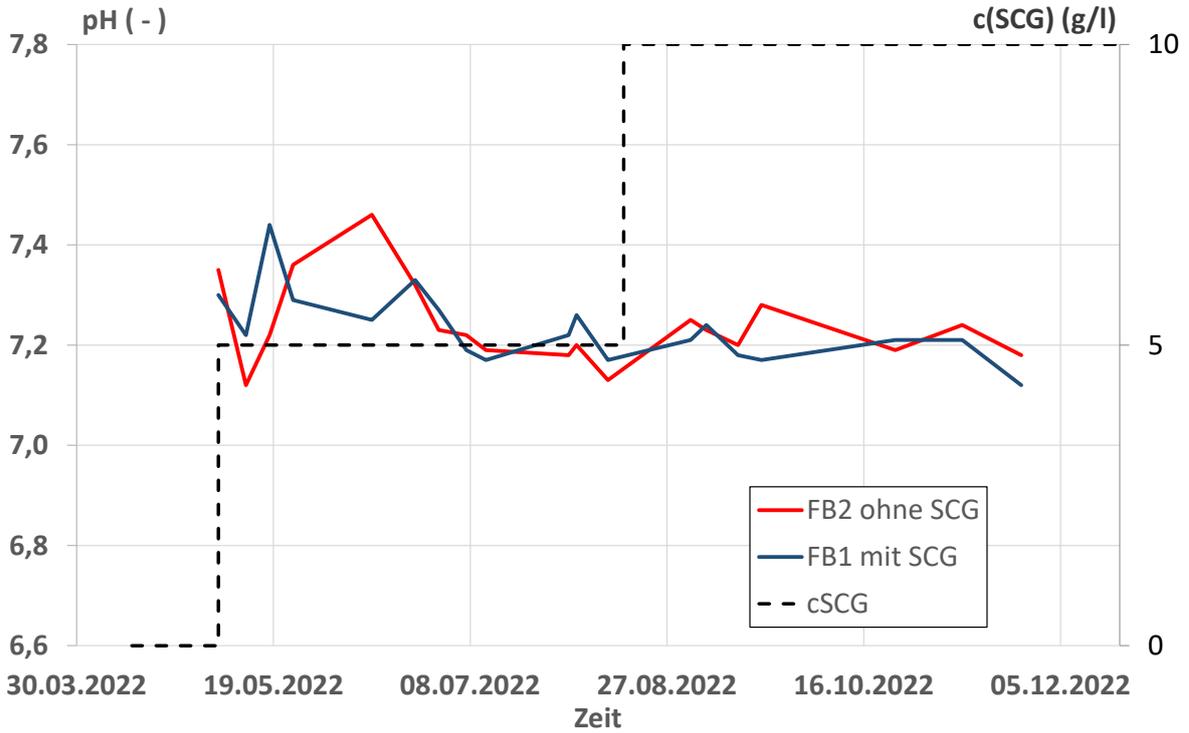


Abbildung 101: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes über den gesamten Versuchszeitraum

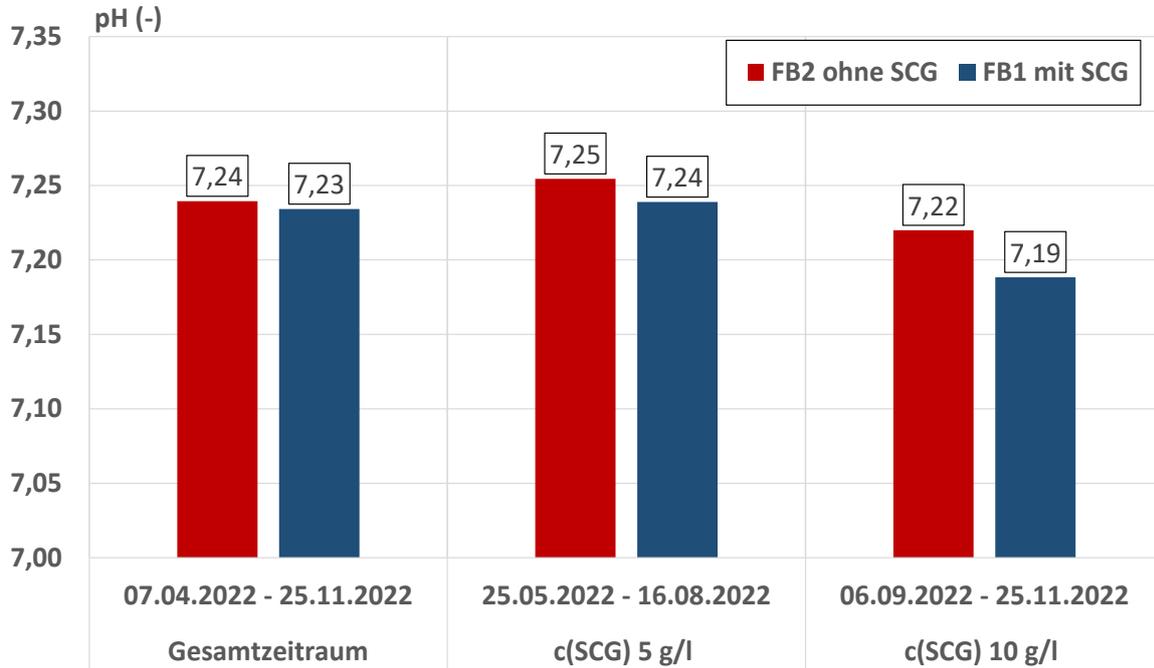


Abbildung 102: pH-Werte in den Reaktoren während ausgewählter Auswerteziträume (arithmetische Mittelwerte)

10.2.6 Leitfähigkeiten

Die Leitfähigkeiten in den Reaktoren für ausgewählte Auswertzeiträume sind in Abbildung 103 in Form arithmetischer Mittelwerte dargestellt. Bei dem Einsatz von calciumbeladenem SCG werden im Vergleich zum Referenzansatz etwas geringere Leitfähigkeiten beobachtet. Der Effekt ist auch im Rahmen der Laborversuche beobachtet worden, jedoch nicht in der hier vorliegenden stärkeren Ausprägung (vgl. 9.2.6).

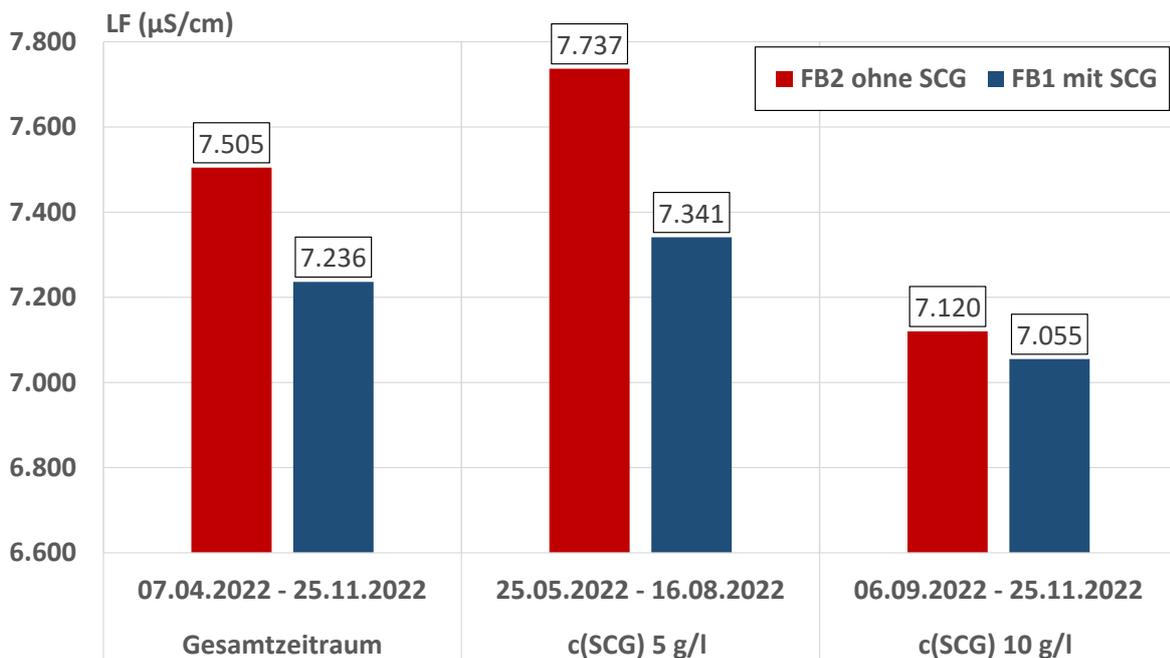


Abbildung 103: Leitfähigkeiten in den Reaktoren während ausgewählter Auswertzeiträume (arithmetische Mittelwerte)

10.2.7 Gasproduktion und –zusammensetzung

10.2.7.1 Allgemeines

Die angegebenen Gasmengen beziehen sich, wie bereits bei der Auswertung der Laborversuche, auf den Normzustand trocken ($T = 273,15 \text{ K}$; $p = 1013 \text{ hPa}$), also nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf. Da keine gesonderte messtechnische Erfassung des Feuchtegehaltes im produzierten Gas erfolgte, wurde der Anteil vereinfacht nach der sogenannten Magnusformel berechnet. Da ebenfalls keine Aufzeichnungen des Luftdrucks am Versuchsstandort vorlagen, erfolgte die Korrektur stets für einen Luftdruck von 1.013 hPa . Die Raumtemperatur im Gebäude wurde mit $T = 20 \text{ °C}$ (konstant) angenommen.

10.2.7.2 Laufende Gasproduktion

In Abbildung 104 sind die laufenden Gassummen für die beiden Reaktoren über den gesamten Betriebszeitraum abgetragen, um einen Überblick über den zeitlichen Verlauf des Versuches zu vermitteln. Zu Beginn des Versuches wurden beide Reaktoren zunächst für einen einmonatigen Zeitraum (07.04. – 05.05.22) parallel ohne SCG-Zugabe betrieben, um synchrone Bedingungen in beiden Systemen bestätigen zu können. Anschließend daran wurde die SCG-Dosierung mit $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ in den Faulbehälter 1 gestartet. Im Kurvenverlauf des Faulbehälters 1 mit SCG-Zugabe ist zunächst im Vergleich zu dem Referenzreaktor (FB2) keine signifikante Steigerung der Gasproduktion zu verzeichnen, da sich die SCG-Konzentration im Reaktor erst aufbauen muss. Nach einer Betriebszeit von ca. 1 Monat unter SCG-Zugabe werden im Vergleich zum Referenzreaktor erste Zunahmen der Gasproduktion verzeichnet. In Tabelle 21 sind die Ergebnisse für die einzelnen Betriebsphasen sowie innerhalb der ausgewählten Auswertezwischenräume dargestellt. Demnach wird bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ im Auswertezwischenraum im Vergleich zum Referenzreaktor 8,2 % mehr Gas produziert. Eine Anhebung der SCG-Konzentration auf 10 g/l führt zu einer weiteren Steigerung auf 15,4 %. Die Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit denen aus den Laborversuchen überein. Die Zunahmen der Gasproduktionen betragen dort 9 % bei $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 16 % bei $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$.

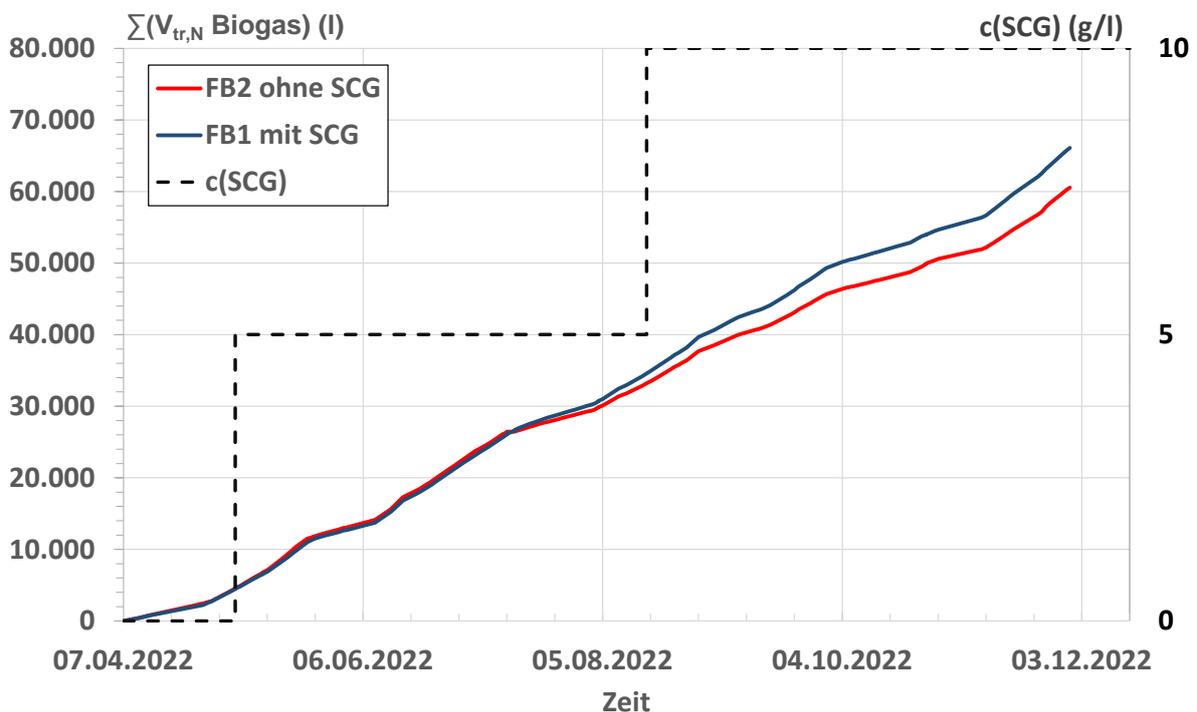


Abbildung 104: Gassummenkurven über den gesamten Betriebszeitraum mit Darstellung der SCG-Dosierung

Tabelle 21: Vergleich der Gasproduktionen in den Reaktoren ohne und mit SCG-Dosierung innerhalb festgelegter Zeiträume

Startzeit	Endzeit	c(SCG)	FB2 ohne SCG	FB1 mit SCG	Differenz	Anmerkung
			$\Sigma(V_{tr,N} \text{ Gas})$	$\Sigma(V_{tr,N} \text{ Gas})$		
		(g/l)	(l)	(l)	(%)	
07.04.2022	05.05.2022	0	4.629	4.539	-1,9	Synchro-Test ohne SCG-Dosierung
05.05.2022	16.08.2022	5	28.645	30.109	5,1	Dosierzeitraum c(SCG) = 5 g/l
16.08.2022	30.11.2022	10	27.348	31.526	15,3	Dosierzeitraum c(SCG) = 10 g/l
07.04.2022	25.11.2022	0 - 10	58.364	63.644	9,0	Gesamtzeitraum
25.05.2022	16.08.2022	5	21.332	23.076	8,2	ausgewählter Auswertzeitraum
06.09.2022	25.11.2022	10	18.851	21.750	15,4	ausgewählter Auswertzeitraum

10.2.7.3 Spezifische Gasproduktionen

Die im Verhältnis zu der zugeführten oTS-Masse produzierten spezifischen Gasmengen sind in Abbildung 105 als Tageswerte über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt. Die Werte schwanken innerhalb eines Wertebereiches von ca. 0,1 – 0,75 l/g oTR_{zugeführt}. Maßgeblich dürfte dies auf die unterschiedlichen Qualitäten der eingesetzten Substratmischungen aus ÜSS/PS zurückzuführen sein. Ein signifikanter Unterschied beim Einsatz von SCG ist nicht zu erkennen. Insgesamt ist eine leichte Zunahme der spezifischen Gasproduktion über den gesamten Versuchszeitraum zu beobachten.

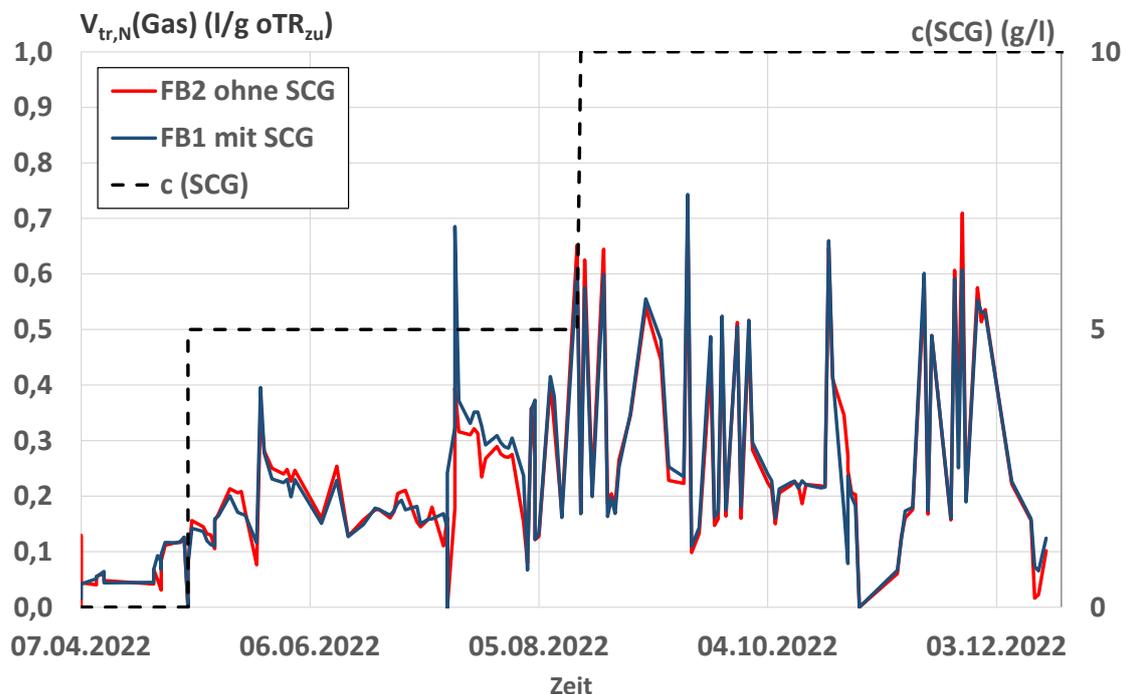


Abbildung 105: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu})

Die in Abbildung 106 dargestellten spezifischen Gasproduktionen, bezogen auf den abgebauten oTR, weisen eine Schwankungsbreite von 0,25 – 2,4 l/g oTR_{abgebaut} auf. Mit fortschreitender Versuchsdauer ist auch hierbei eine Zunahme der Werte zu beobachten, was maßgeblich auf eine Veränderung der Zusammensetzung des zugrundeliegenden

Substrates zurückgeführt wird. Im Zeitbereich September/Oktober 2022 ist im Referenzreaktor ohne SCG-Zugabe im Vergleich zu dem Reaktor mit SCG-Zusatz eine Abnahme der spezifischen Gasproduktion zu beobachten, deren Grund nicht abschließend geklärt werden konnte. Gegen Versuchsende nähern sich die spezifischen Gasproduktionen beider Reaktoren wieder an und verlaufen nahezu synchron.

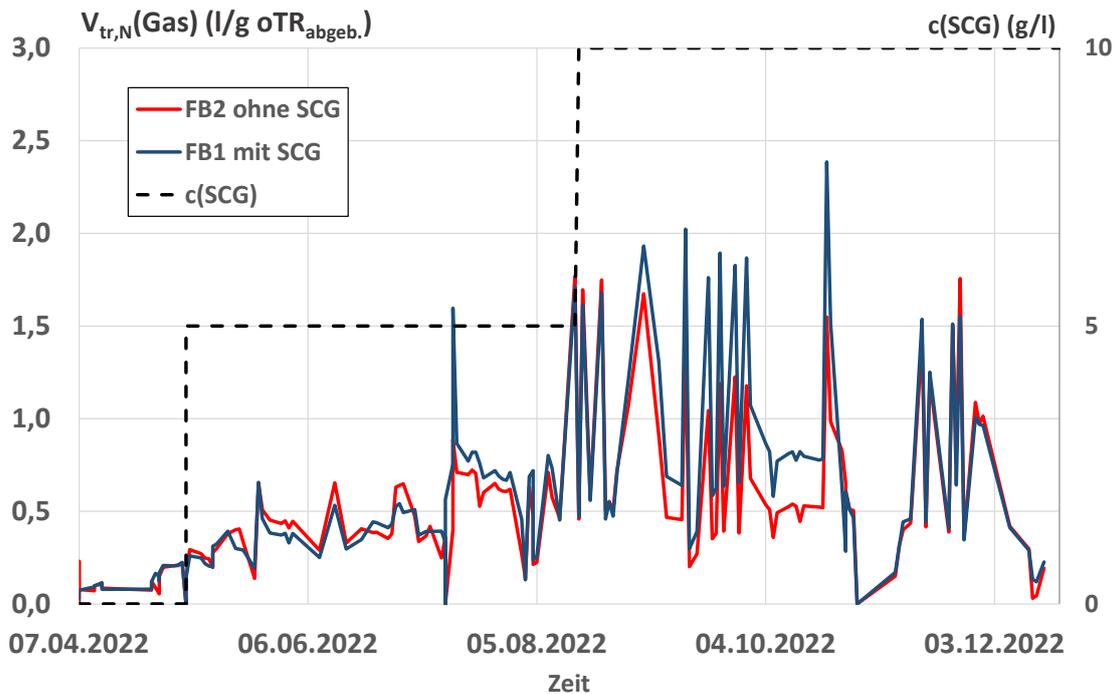


Abbildung 106: Spezifische Gasproduktion in den drei Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand ($\text{oTR}_{\text{abgebaut}}$)

Die mittleren spezifischen Gasproduktionen während ausgewählter Auswertzeiträume sind in Abbildung 107 für den zugeführten oTR zusammenfassend dargestellt. Zur Orientierung ist eine Auswertung des Gesamtzeitraumes mit abgetragen. Bezogen auf den zugeführten oTR werden sowohl im Referenzreaktor als auch bei Zugabe von SCG vergleichbare spezifische Gasproduktionen beobachtet, unabhängig von der Konzentration an zugeführtem SCG. Innerhalb der Auswertzeiträume betragen die spezifischen Gasproduktionen zwischen 0,40 und 0,47 $\text{l/g oTR}_{\text{zugeführt}}$. Im Labormaßstab wurden innerhalb der letzten beiden Auswertzeiträume vergleichbare spezifische Gasproduktionen im Bereich von 0,36 – 0,4 $\text{l/g oTR}_{\text{zugeführt}}$ ermittelt (vgl. 9.2.7.3). Während des ersten Auswertzeitraumes (für $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$) wurden hingegen mit 0,53 – 0,60 $\text{l/g oTR}_{\text{zugeführt}}$ etwas höhere spezifische Gasproduktionen gefunden. Dies wird maßgeblich auf unterschiedliche Zusammensetzungen der eingesetzten Substratgemische aus ÜSS/PS zurückgeführt.

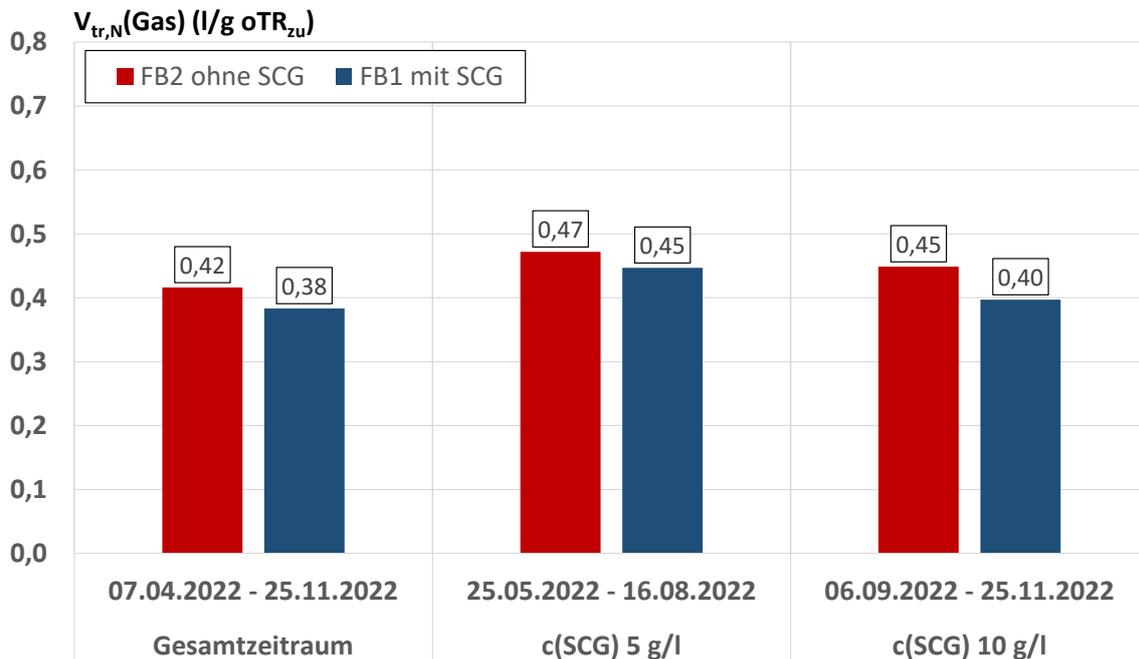


Abbildung 107: Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den zugeführten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswertzeiträume

In Abbildung 108 sind die spezifischen Gasproduktionen, bezogen auf den abgebauten oTR innerhalb ausgewählter Auswertzeiträume und für den Gesamtzeitraum zusammenfassend dargestellt. Bei dem Einsatz von SCG werden im Vergleich zum Referenzreaktor etwas geringere spezifische Gasproduktionen verzeichnet. Bei $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ beträgt die spezifische Gasproduktion $0,91 \text{ l/g oTR}_{\text{abgebaut}}$ während im Referenzreaktor $1,02 \text{ l/g oTR}_{\text{abgebaut}}$ ermittelt worden sind. Eine Steigerung der SCG-Konzentration auf $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ führt zu einem leichten Rückgang der spezifischen Gasproduktion auf $0,85 \text{ l/g oTR}_{\text{abgebaut}}$. Innerhalb des gleichen Zeitraums betrug die Produktion im Referenzreaktor $1,04 \text{ l/g oTR}_{\text{abgebaut}}$, also rund 22 % mehr als unter SCG-Zusatz. Im Vergleich zu den Ergebnissen der Versuche im Labormaßstab, bei denen spezifische Gasproduktionen von $0,72 - 1,05 \text{ l/g oTR}_{\text{abgebaut}}$ ermittelt worden waren, (vgl. 9.2.7.3) werden im halotechnischen Maßstab insgesamt etwas höhere Gasproduktionen beobachtet, was einerseits auf Unterschiede in der qualitativen Zusammensetzung der eingesetzten Substrate aus ÜSS/PS und andererseits auf eventuelle Fehler infolge der vereinfachten Umrechnung der Gasvolumina auf Normbedingungen zurückzuführen ist.

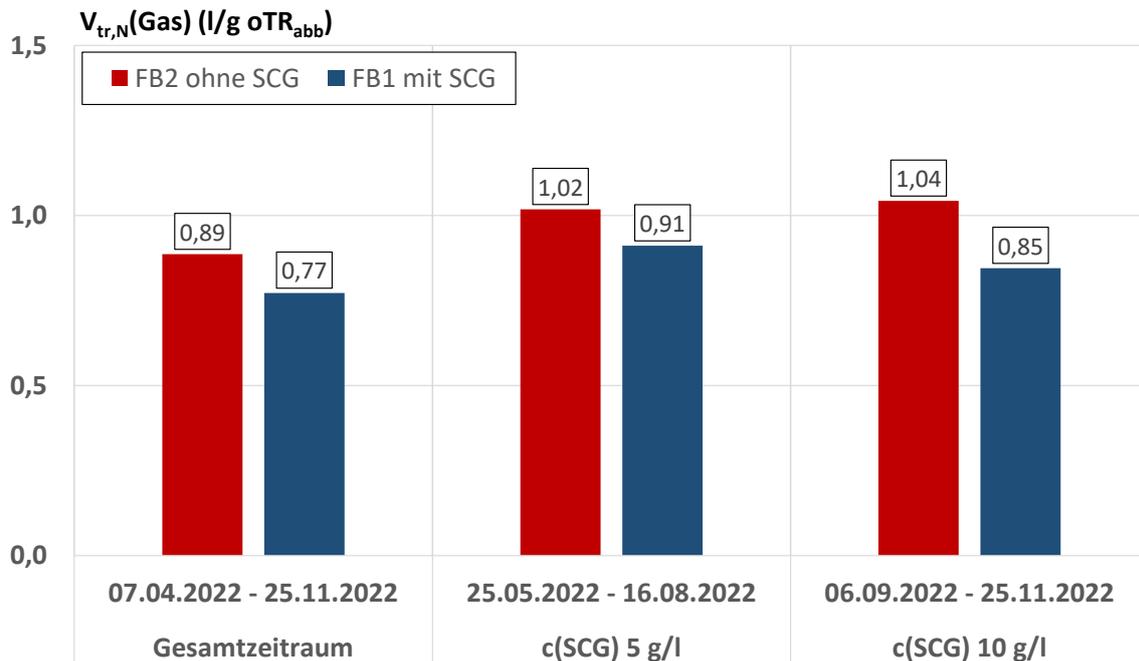


Abbildung 108: Spezifische Gasproduktion, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand (oTR_{zu}) während ausgewählter Auswertzeiträume

10.2.7.4 Gaszusammensetzung

Die Zusammensetzung des Faulgases wurde während der Versuchsdauer mehrfach bestimmt. Hierzu wurde ein kalibriertes Gasmessgerät (Dräger X-am 7000) am Ausgang der Gasuhren der Anaerobreaktoren angeschlossen. Die Ergebnisse der Messungen sind für die beiden Reaktoren in Abbildung 109 dargestellt. Demnach betragen die Methankonzentrationen zwischen 60 und 66 %. Ein signifikanter Unterschied der Gaszusammensetzungen unter SCG-Zugabe kann nicht beobachtet werden.

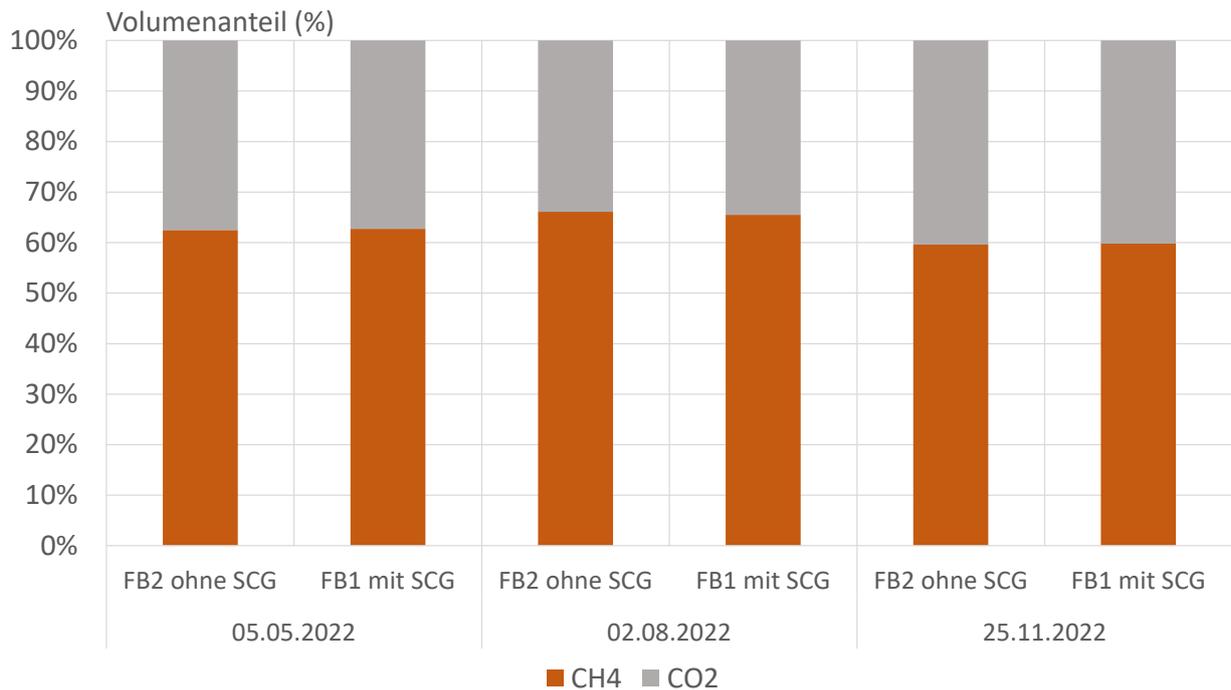


Abbildung 109: Zusammensetzung des Faulgases zu ausgewählten Zeitpunkten

10.2.7.5 Spezifische Methanproduktion

Auf Basis der gemessenen Methangehalte im Faulgas lassen sich spezifische Methanproduktionen berechnen, die bezogen auf den abgebauten oTR in Abbildung 110 für ausgewählte Auswertzeiträume dargestellt sind. Im Referenzreaktor ohne SCG-Dosierung werden mit 0,62 und 0,65 l CH₄/g oTR_{abgebaut} etwas höhere Methanerträge erzielt als im Reaktor mit SCG-Zugabe. Dort betragen die spezifischen Methanerträge 0,51 – 0,58 l CH₄/g oTR_{abgebaut}. Im Vergleich mit den unter 9.2.7.5 dargestellten Auswertungen für die unter Laborbedingungen betriebenen Reaktoren werden im halbertechnischen Maßstab Ergebnisse in der gleichen Größenordnung gefunden wie in den beiden letzten Auswertzeiträumen der Laborversuche.

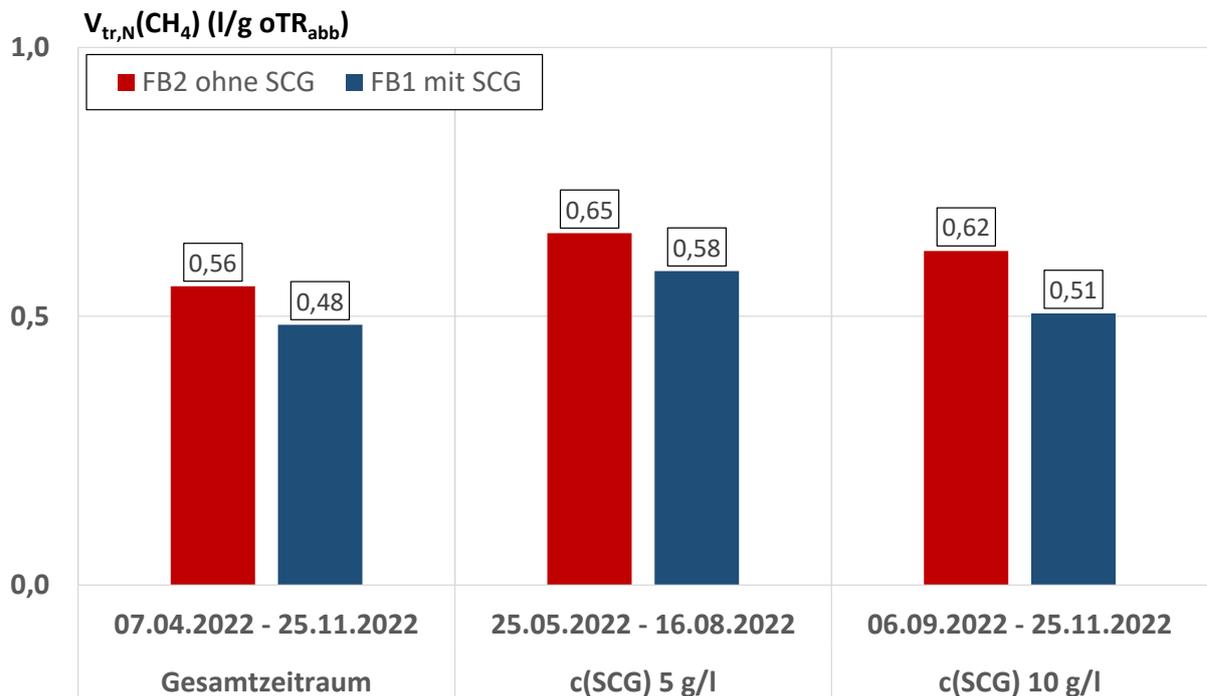


Abbildung 110: Spezifische Methanproduktion in den Reaktoren, bezogen auf den abgebauten organischen Trockenrückstand (oTR_{abgebaut}) während des Gesamtzeitraumes und ausgewählter Auswertzeiträume

10.2.8 Phosphorkonzentration und –reduktion

Die gemessenen Konzentrationen an PO₄-P in den beiden Reaktoren sind für den gesamten Versuchszeitraum in Abbildung 111 dargestellt. Gut zu erkennen ist eine starke Zunahme der Konzentrationen ab Mitte August 2022, was maßgeblich der Steigerung des Bio-P-Verfahrens im Kläranlagenbetrieb aufgrund der zu diesem Zeitpunkt herrschenden Fällmittelknappheit zugeordnet wird. Bei Zusatz von calciumbeladenem SCG werden im Vergleich zum Referenzreaktor durchweg geringere PO₄-P-Konzentrationen verzeichnet. Bei einer SCG-Dosierung von c(SCG) = 10 g/l sind die Unterschiede deutlicher ausgeprägt als dies bei einer Konzentration von c(SCG) = 5 g/l der Fall ist. Hier werden weniger als 50 % der Konzentration des Referenzreaktors gefunden. Anschaulich wird dies bei einer Betrachtung der ausgewählten Auswertzeiträume, deren Ergebnisse in Abbildung 112 dargestellt sind. Bei einer SCG-Konzentration von 5 g/l beträgt die Reduktion an PO₄-P im Vergleich zum Referenzreaktor 24 mg/l bzw. 29 %. Eine Steigerung der SCG-Konzentration auf c(SCG) = 10 g/l führt zu einer Reduktion um 67 mg/l bzw. 50,7 %. Die in diesem Zeitraum erzielte rechnerisch ermittelte Beladung des SCG mit PO₄-P beträgt 6,7 mg PO₄-P/g SCG.

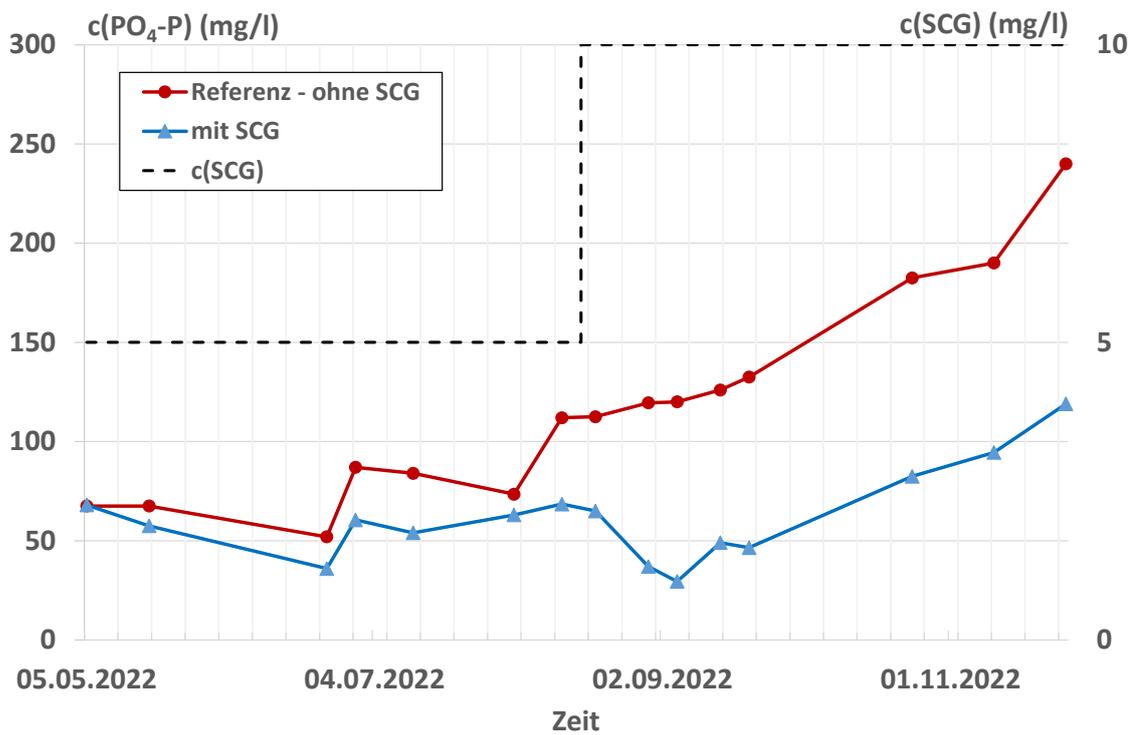


Abbildung 111: PO₄-P-Konzentrationen in den Reaktoren während des gesamten Versuchszeitraumes

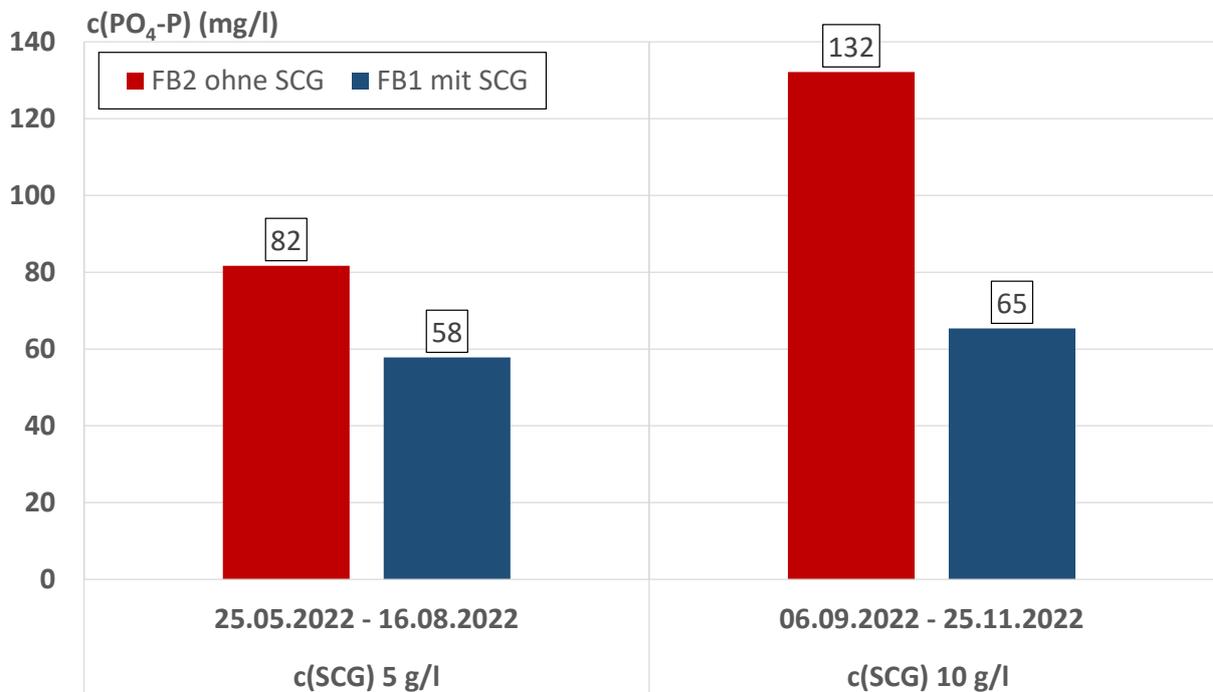


Abbildung 112: Mittlere PO₄-P-Konzentrationen während ausgewählter Betriebszeiträume

Die Konzentrationen an Gesamtphosphor in den beiden Reaktoren sind orientierend versuchsbegleitend bestimmt worden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 113 dargestellt. Demnach ist über den Versuchszeitraum eine Zunahme der Konzentration an $P_{\text{ges.}}$ in beiden Reaktoren von ca. 870 mg/l auf ca. 1.100 mg/l zu beobachten, was maßgeblich dem in diesem Zeitraum stärker etablierten Bio-P-Verfahren zugeschrieben wird.

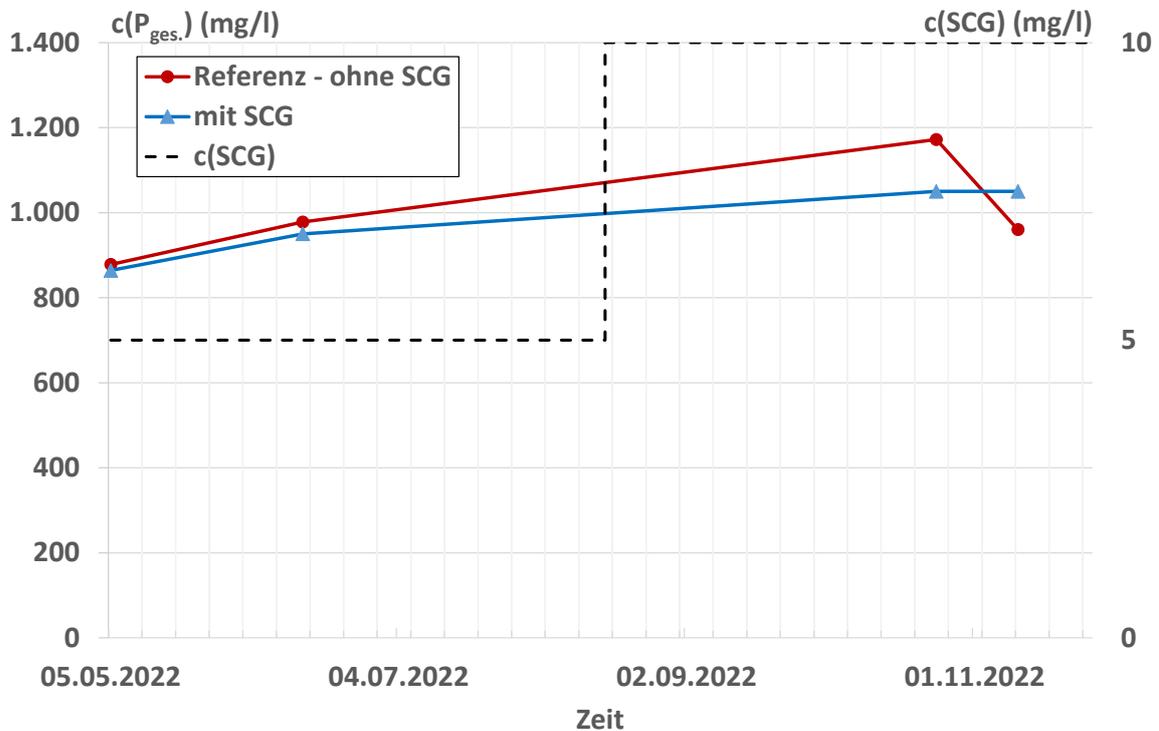


Abbildung 113: Konzentration an $P_{\text{ges.}}$ während des gesamten Versuchszeitraumes

10.2.9 Externe Analytik – Sonderuntersuchungen

Aus den getrockneten Faulschlammern des Referenzreaktors und des Reaktors unter Zugabe von SCG (Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$) wurden Proben bei eurofins Umwelt Nord GmbH analysiert. Die wesentlichen Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt. Die vollständigen Analysenergebnisse sind in Anhang 2 aufgeführt. Wie bereits bei den Analysen aus den Sammelproben der durchgeführten Laborversuche weist der Schlamm aus dem Referenzreaktor ohne SCG-Dosierung einen höheren Aschegehalt auf als der aus dem Reaktor mit SCG-Zugabe (vgl. 9.2.9). Dies wird auf einen höheren anorganischen Anteil im Gemisch aus Überschussschlamm/Primärschlamm zurückgeführt. Bei einem Einsatz von SCG wird durch dessen höheren Anteil an Organik der Ascheanteil im Gemisch, bezogen auf die Trockensubstanz, entsprechend abgesenkt.

Durch den Zusatz von SCG erhöht sich der Heizwert des Schlammes im Vergleich zum Referenzansatz geringfügig, was auch im Rahmen der Laborversuche beobachtet wurde.

Der Schlamm des Referenzreaktors weist mit 39,3 g/kg TS eine höhere Phosphorkonzentration als der Schlamm mit SCG-Einsatz (32,4 g/kg TS) auf. Dies wird auf eine Zunahme der anfallenden Schlammmasse infolge der SCG-Dosierung zurückgeführt, die höher zu gewichten ist als die Masse des daran gebundenen Phosphors. Somit ist von einer gewissen Verdünnungswirkung durch den SCG-Einsatz auszugehen. Auch dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus den Laborversuchen

Tabelle 22: Ergebnisse der Schlammanalysen aus den Versuchen im halbtechnischen Maßstab

Probe	Bezeichnung	Asche (Ma % TS)	Ho (kJ/kg TS)	c(P) (g/kg TS)
Schlamm FB2	Referenzreaktor	33,15	14.800	39,3
Schlamm FB1	c(SCG) = 10 g/l	29,43	15.100	32,4

10.2.10 Schlammmentwässerbarkeit

10.2.10.1 Kammerfilterpresse

Versuchsbegleitend wurden Schlämme aus dem Referenzreaktor und dem Reaktor unter Dosierung von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ für die weitergehenden Untersuchungen zur Aufbereitung als Düngemittel in einem thermischen Verfahren durch EuPhoRe mit Hilfe einer kleinen Versuchs-Kammerfilterpresse vor Ort entwässert. Der feuchte Schlamm wurde anschließend im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Während der Entwässerungsvorgänge wurden die Filtratflüsse bei der Beaufschlagung der Filterpresse mit Schlamm über die Betriebsdauer gemessen und anschließend vergleichend in einem Diagramm abgetragen. Hierdurch soll eine halbquantitative Aussage zu möglichen Unterschieden im Entwässerungsverhalten der Schlämme ohne und mit SCG-Zugabe ermöglicht werden.

Die Betriebsbedingungen bei der Entwässerung sind in Tabelle 23 aufgeführt. Als Flockungsmittel wurde das Produkt eingesetzt, welches auch bei der großtechnischen Entwässerung mittels Dekantierzentrifuge auf der Kläranlage Soest verwendet wird.

Tabelle 23: Daten zu den Schlammmentwässerungen mittels Kammerfilterpresse

Schlamm	V(Schlamm) (l)	TR (g/l)	V(FM) (l)	$c(\text{FM})_{\text{spez.}}$ (kg WS / Mg TR)	$p_{\text{max., Betrieb}}$ (bar)	TS (%)
Referenz	36,6	42,2	2,2	14,2	8	ca. 16
c(SCG) = 10 g/l	36,6	42,0	2,2	14,3	8	ca. 16

FM = Flockungsmittel ZETAG 9218 (kationisches Polymer)

Die gemessenen Filtratflüsse bei der Entwässerung von Referenzschlamm und Schlamm aus dem Reaktor mit SCG-Zugabe sind in Abbildung 114 dargestellt. In beiden Fällen wird innerhalb von 10 Minuten eine rasche Abnahme des Filtratflusses von ca.

4 l/min auf unter 0,5 l/min beobachtet. Die Filtratflüsse aus beiden Schlämmen weisen einen fast identischen Kurvenverlauf auf. Die erzielten TS-Gehalte lagen in beiden Fällen bei ca. 16 %. Ein signifikanter Unterschied im Entwässerungsverhalten der Schlämme ohne und mit SCG-Zugabe konnte nicht festgestellt werden.

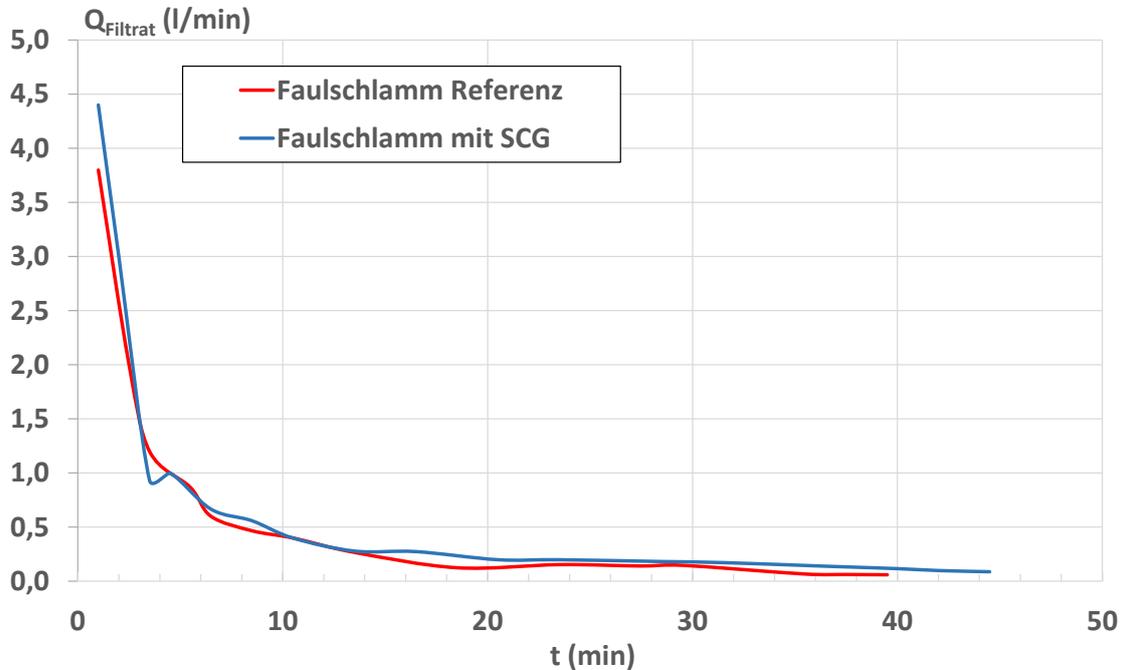


Abbildung 114: Filtratflüsse in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bei der Entwässerung mittels Kammerfilterpresse für die Faulschlämme aus dem Referenzreaktor und dem Reaktor unter SCG-Zugabe bei einer Konzentration von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$

10.2.10.2 Labordekanter

Ergänzend zu den im Rahmen der Schlammentwässerungen mittels Kammerfilterpresse erhobenen Daten wurden orientierende Untersuchungen zum Einsatz einer Dekantierzentrifuge im Labormaßstab durchgeführt.

Schlammproben aus dem Referenzreaktor und dem Reaktor unter Zugabe von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$ wurden hierzu unter identischen Bedingungen geflockt, anschließend über eine kleine Dekantierzentrifuge entwässert und die dabei erzielten Trockensubstanzgehalte für beide Schlämme miteinander verglichen. Die Zielsetzung bestand hierbei nicht in einer Optimierung der Betriebsbedingungen zur Erzielung eines maximalen Trockensubstanzgehaltes, sondern in der Feststellung eventueller Unterschiede im Entwässerungsverhalten. Die wichtigsten Daten der Betriebsbedingungen und der erzielten Trockensubstanzgehalte sind in Tabelle 24 aufgeführt. Demnach werden für beide Schlämme mit 13,6 % und 13,0 % vergleichbare TS-Gehalte erzielt. Ein signifikanter Unterschied im Entwässerungsverhalten ist somit auch bei dem Einsatz einer Dekantierzentrifuge nicht erkennbar. Die hierbei erreichten TS-Gehalte weisen im Vergleich zu den im großtechnischen Maßstab erzielten Werten im Bereich von ca. 20 – 30 % TS jedoch noch erhebliches Optimierungspotential auf.

Tabelle 24: Daten zu den Schlammentwässerungen mittels Dekantierzentrifuge

Schlamm	V(Schlamm)	TR	V(FM)	c(FM) _{spez.}	K _z	TS
	(l)	(g/l)	(l)	(kg WS / Mg TR)	(-)	(%)
Referenz	5,0	37,6	0,29	15,4	3.000	13,6
c(SCG) = 10 g/l	5,0	36,1	0,29	16,0	3.000	13,0

FM = Flockungsmittel ZETAG 9218 (kationisches Polymer)

K_z = Schleuderzahl

10.3 Zwischenfazit

Die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab haben die Ergebnisse aus den Laborversuchen in allen wesentlichen Punkten bestätigt. Der Betrieb der beiden Anaerobreaktoren verlief weitestgehend störungsfrei. Eine negative Beeinflussung des Faulprozesses bei Einsatz von calciumbeladenem SCG konnte nicht festgestellt werden.

Die erzielten Reduktionen an PO₄-P betragen 29 % für die Konzentrationsstufe c(SCG) = 5 g/l und 50,7 % bei c(SCG) = 10 g/l. Damit wurden die im Labormaßstab gefundenen Werte bestätigt.

Die Gasproduktionen konnten in Abhängigkeit der eingesetzten SCG-Konzentration im Vergleich zum Referenzreaktor um 8,2 – 15,4 % gesteigert werden. Auch diese Ergebnisse decken sich mit denen aus den Laboruntersuchungen. Somit erscheint das Verfahren für einen Einsatz im technischen Maßstab als geeignet.

In einer Arbeitssitzung unter Beteiligung von Lippe Wassertechnik GmbH, TIA GmbH und der Technischen Hochschule Ostwestfalen-Lippe wurden die Ergebnisse aus den Labor- und halbtechnischen Versuchen diskutiert und daraus ein Konzept für die Umsetzung in den technischen Maßstab am Beispiel der Kläranlage Soest abgeleitet. Diese umfasst im Wesentlichen die folgenden Punkte:

- Anlieferung des SCG als Schüttgut per LKW mit jeweils 25 t
- Entladung des SCG direkt in das Ansetzbecken mit Kalkmilch zur Vermeidung von Schimmelbildung bei einer Zwischenlagerung
- Abtrennung des mit Calcium beladenen SCG über ein Trommelsieb – Installation des Siebes über einem Zwischenbehälter zur Vermeidung eines Pumpeneinsatzes (Pumpfähigkeit des entwässerten SCG wird als problematisch erachtet)
- Zugabe des calciumbeladenen SCG in den Überschussschlamm (ÜSS) nach der mechanischen Überschussschlammwässerung (MÜSE) in dem Zwischenbehälter
- der SCG-Bedarf beträgt rund 2 t/d (TS)
- der Kalkbedarf beträgt rund 330 kg/d (technische Ware mit 90 % Calciumhydroxid)

Ein entsprechender technischer Verfahrensvorschlag wurde von Lippe Wassertechnik GmbH und TIA GmbH erarbeitet und ist in Kapitel 14 aufgeführt.

11 Ergebnisse aus weitergehenden Untersuchungen

Es erfolgten weitergehende Untersuchungen zur Spezifikation von SCG und zur Abschätzung eines Einsatzes im technischen Maßstab auf den Betrieb der Aerobstufe (Nitrifikation) der Kläranlage. Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Detailangaben sind den zugrundeliegenden Arbeiten zu entnehmen.

11.1 Ergebnisse aus Untersuchungen zur Spezifikation von SCG

11.1.1 Lipidgehalt

Ergänzend zu den Standardparametern des SCG wie z.B. Korngrößenverteilung und Glühverlust wurde der Lipid-Anteil (auch als Kaffeeöle oder Fette bezeichnet) in industriellem SCG aus der Instantkaffeeherstellung und in häuslichem SCG aus der Zubereitung von Filterkaffee mittels Soxhlet-Extraktion unter Einsatz von n-Hexan bestimmt. Im industriellen SCG wurde der Lipid-Anteil mit 12,7 % und im häuslichen SCG mit 5,7 % gefunden. Der Anteil im industriellen SCG entspricht in der Größenordnung den Angaben aus der Literatur (vgl. Tabelle 3), der aus der Extraktion des Haushaltskaffees gefundene Wert fällt jedoch zu gering aus. Als Ursache wird vermutet, dass die Lipide aus dem Haushaltskaffee nur unvollständig extrahiert werden konnten und ggf. vorab ein Säureaufschluss erforderlich gewesen sein könnte. Bei einem Vergleich der nach dem Einengen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstände, die in Abbildung 115 dargestellt sind, zeigen sich die aus dem industriellen SCG gewonnenen Lipide hinsichtlich der Färbung (gelb) heller als die aus dem Haushaltskaffee (braun). Bei Erwärmung beginnen zudem die Lipide aus dem industriellen SCG schneller zu fließen als jene aus dem Haushaltskaffee, was auf eine unterschiedliche Zusammensetzung schließen lässt.

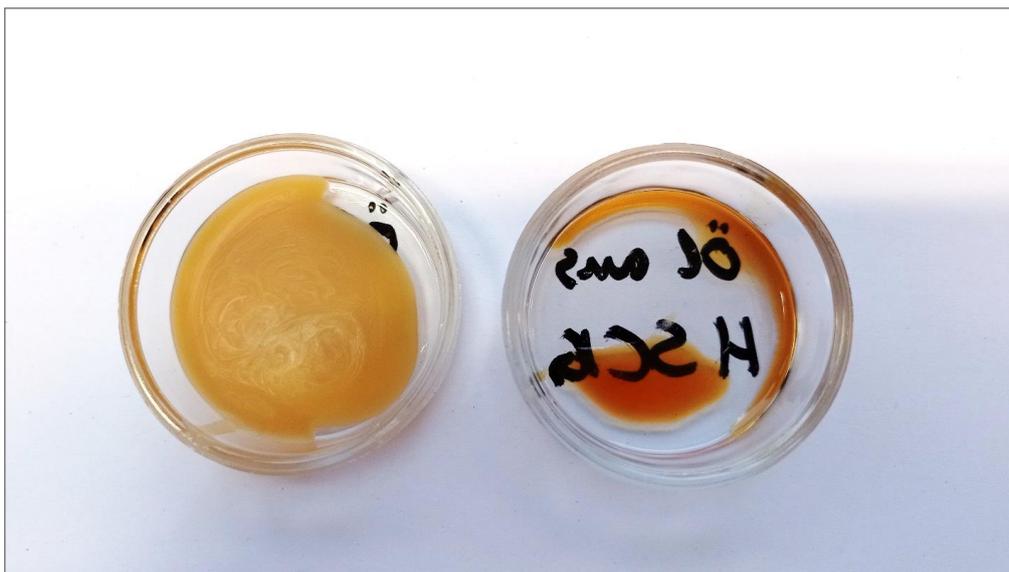


Abbildung 115: Lipide aus der Extraktion mit n-Hexan aus industriellem SCG (links) und SCG aus Haushaltskaffee (rechts) bei nahezu gleicher Trockensubstanzeinwaage

11.1.2 Heizwert

Die Bestimmung des Heizwertes erfolgte in Anlehnung an die DIN 51900-1 (2000) und DIN 51900-3 (2005) über eine Hausmethode im Labor für Kreislaufwirtschaft an der TH OWL. Demnach beträgt der mittlere Heizwert des industriellen SCG 25.407 kJ/kg und der des SCG aus Haushaltskaffee 21.099 kJ/kg. Die Ergebnisse korrelieren mit den Angaben von Johnson (2022).

11.2 Biologische Abbaubarkeit des Schlammwassers

Für eine Abschätzung des Einflusses eines SCG-Einsatzes im Faulprozess auf die aerobe biologische Stufe der Kläranlage durch das zurückgeführte Filtrat/Zentrat aus der Schlammmentwässerung wurden Abbautests nach DIN EN ISO 9888 (Zahn-Wellens-Test) durchgeführt.

Als Inokulum wurde Belebtschlamm der Kläranlage Soest und als Testmedium die Filtrate aus der Faulschlammmentwässerung der halbtechnischen Faulversuche ohne und mit SCG-Einsatz verwendet. Die Durchführung erfolgte zur Absicherung des Ergebnisses in Form von Doppelansätzen. Die Ausgangskonzentrationen des filtrierten CSB vor der Verdünnung für den Testansatz betragen $S_{CSB} = 2.240$ mg/l im Referenzansatz und $S_{CSB} = 2.860$ mg/l im Ansatz mit SCG.

Der Versuch wurde nach einer Dauer von 33 Tagen beendet, da zu diesem Zeitpunkt kein weiterer CSB-Abbau zu verzeichnen war. Der biologische Abbau für beide Testmedien ist in Abbildung 116 dargestellt. Demnach werden in beiden Proben vergleichbare Abbauraten von ca. 63 % erzielt. Ein signifikanter Unterschied bei dem Einsatz von SCG ist nicht zu verzeichnen. Zu berücksichtigen ist jedoch die etwas höhere Ausgangskonzentration an filtriertem CSB im Schlammwasser unter Einsatz von SCG, der einen höheren Sauerstoffbedarf für den Abbau benötigt als dies bei dem Schlammwasser ohne SCG der Fall ist. Zudem erhöht sich der inerte Anteil des gelösten CSB von 829 mg/l auf 1.058 mg/l, was einer Zunahme um rund 30 % entspricht. Da der Volumenanteil des Schlammwassers im Bereich von ca. einem Prozent des Gesamtvolumenstroms einer Kläranlage liegt, ist ein signifikanter Anstieg des inerten, gelösten CSB im Ablauf der Gesamtanlage jedoch nicht zu besorgen. Die Daten der CSB-Konzentrationen sind in Tabelle 25 für beide betrachteten Schlammwässer zusammengestellt.

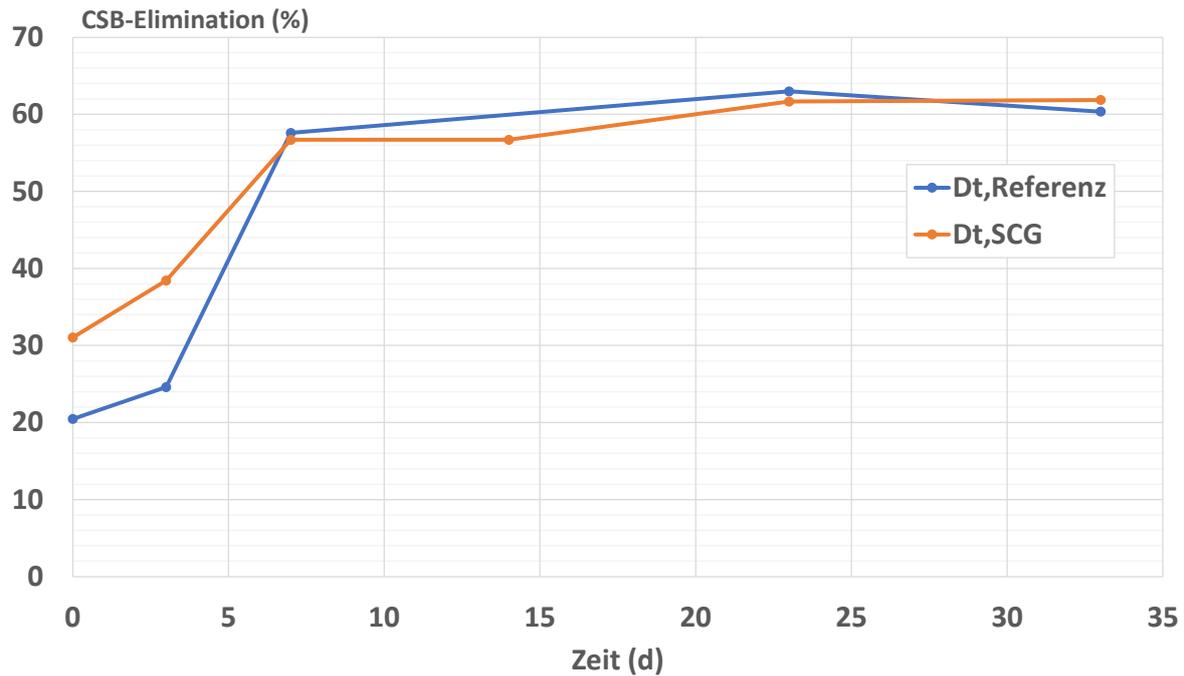


Abbildung 116: Biologischer Abbau der Filtrate aus der Schlammmentwässerung ohne und mit SCG-Einsatz

Tabelle 25: CSB-Konzentrationen in der filtrierten Probe für Schlammwasser aus der Entwässerung von Faulschlamm ohne und mit SCG-Einsatz

Probe	S_{CSB} (mg/l)	$S_{CSB,abb}$ (mg/l)	$S_{CSB,inert}$ (mg/l)
Schlammwasser aus Faulschlamm ohne SCG	2.240	1.411	829
Schlammwasser aus Faulschlamm mit SCG	2.860	1.802	1.058

12 Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell

12.1 Intention des Arbeitspakets

Aufbauend auf den Ergebnissen, die aus den vorherigen Arbeitspakete, wird ein dynamisches Simulationsmodell erstellt, dass die bisherigen, auf stationären Randbedingungen basierenden Ergebnissen, auch unter dynamischen Randbedingungen untersucht werden.

Insbesondere sollen folgende Fragen durch die Simulation beantwortet werden:

- Welchen Einfluss hat die Dosierung von SCG auf die Phosphorablaufwerte im Hauptstrom der Kläranlage?
- Wie verändert sich die Phosphorkonzentration im Trübwasser der Schlammwässerung?
- Wieviel Faulschlamm wird zusätzlich durch die SCG-Zugabe produziert?
- Inwiefern und in welchem Umfang reduziert sich die Zugabe von Fällmitteln bei der P-Elimination durch den Einsatz von SCG.

12.2 Vorgehen

Da sich die vorangegangenen praktischen Untersuchungen an den Gegebenheiten der Kläranlage Soest orientierten, war beabsichtigt, in einem ersten Schritt die Kläranlage in einem dynamischen Simulationsmodell abzubilden und eine Kalibrierung der Anlage mit den dort dokumentierten Werten vorzunehmen. Aufgrund technischer Schwierigkeiten, war ein Zugang auf die im Prozessleitsystem archivierten Daten nicht möglich. Daher wurde ein Simulationsmodell aufgebaut, dass sich in seinem verfahrenstechnischen Aufbau an der Kläranlage Soest orientiert und aus den dort aufgezeichneten Mittelwerten eine Dynamik abgeleitet. Somit bildet das Simulationsmodell nicht mehr den Betrieb der Kläranlage Soest ab; es ist aber ein relativer Vergleich des SCG-Einsatzes mit einem Betrieb ohne dessen Einsatz möglich.

12.3 Aufbau des Simulationsmodells

12.3.1 Simulation einer Abwasserbehandlungsanlage

Die für die Simulation als Grundlage verwendete Verfahrenstechnik orientiert sich an dem der Kläranlage Soest (Abbildung 117). Diese wurde mit den in Tabelle 26 aufgeführten Parametern in das Simulationsmodell integriert.

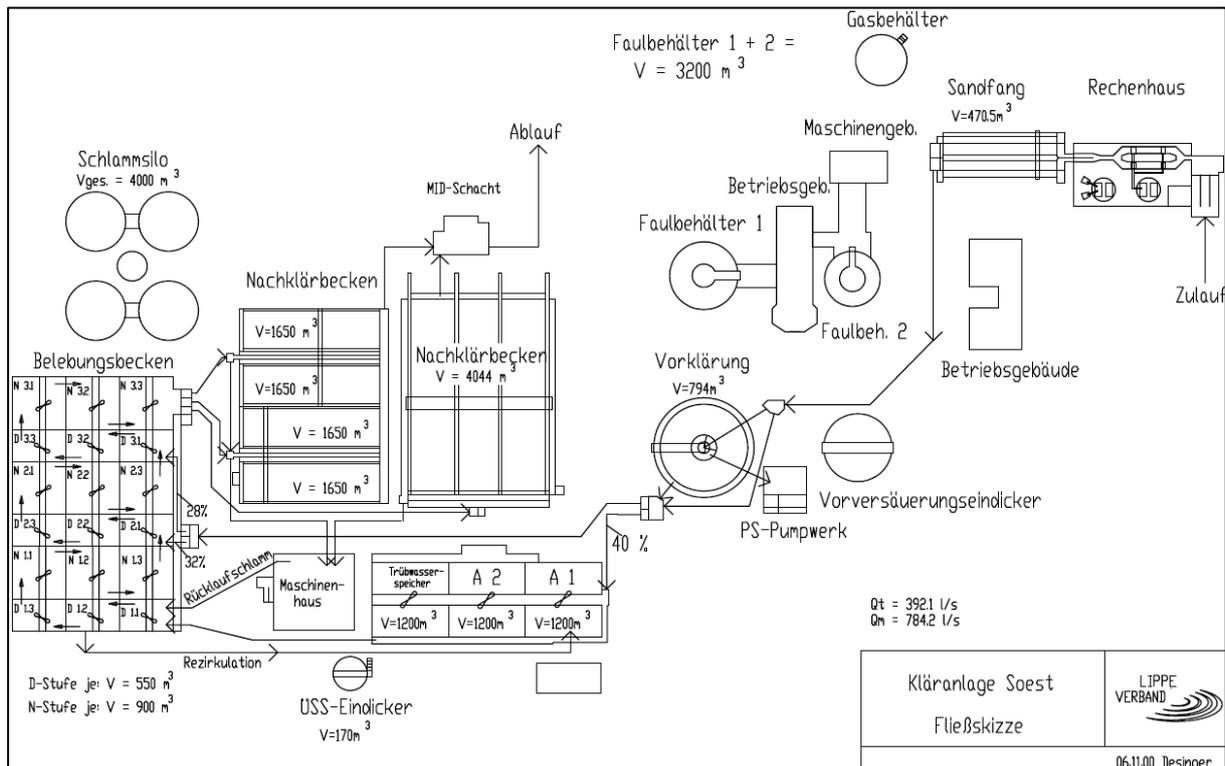


Abbildung 117: Fließschema der Kläranlage Soest

Tabelle 26: Parameter der simulierten Kläranlage

Behandlungsstufe	Wert
Zufluss	
Vorklärung Anzahl Volumen	1 794 m ³
Biologie	Vorgeschaltete Kaskadendenitrifikation
Verfahren	2 x 1.200 m ³
Volumen anaerob	3 x 550 m ³
Volumen Deni 1	3 x 900 m ³
Volumen Nitri 2	3 x 550 m ³
Volumen Deni 2	3 x 900 m ³
Volumen Nitri 2	3 x 550 m ³
Volumen Deni gesamt	4.950 m ³
Volumen Nitri gesamt	8.100 m ³
Nachklärung 1 Volumen Nachklärung	4 x 1.650 m ³ 3 x 1.348 m ³
Schlammbehandlung Eindickung US-Schlamm Volumen Faulbehälter Schlammentwässerung	Trommelsieb 3.200 m ³ Zentrifuge

Für die Modellerstellung werden für den Zulauf die Medianwerte des Zeitraumes vom 01.01.2015 – 31.12.2019 und für die Validierung die Vergleichswerte des Ablaufes als Mittelwerte des zweiten Zeitraumes vom 01.01.2023 – 28.02.2023 verwendet.

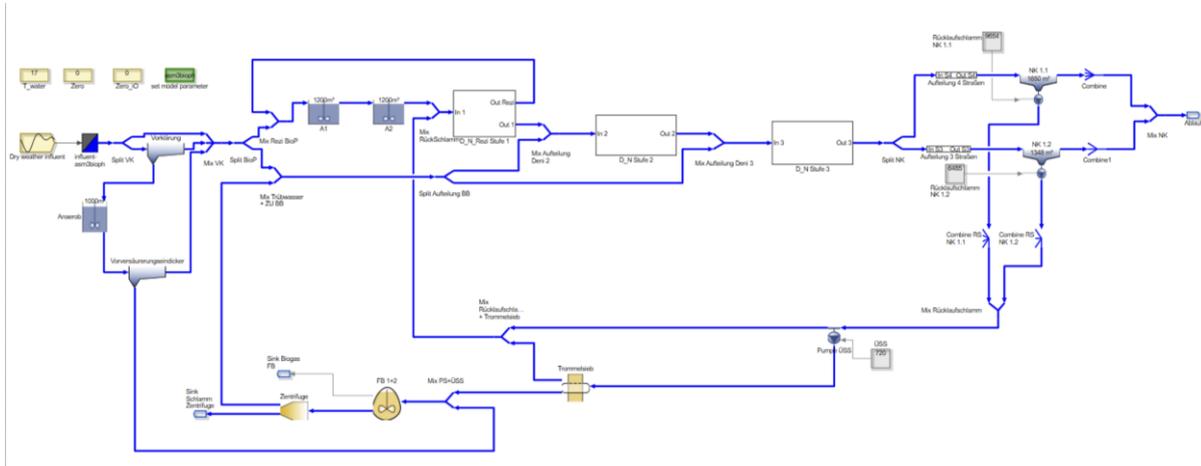


Abbildung 118: Simulationsmodell

Dieses Modell dient als Referenzmodell, bei dem eine Kalibrierung aufgrund nicht verfügbarer zeitlich hoch aufgelöster Daten nicht möglich war. Um eine realitätsnahe Einschätzung der Simulationen zu ermöglichen, wurde eine Angleichung an die mittleren Abflusskonzentrationen (Medianwerte) der Kläranlage Soest vorgenommen.

Der Verlauf der Stickstoffkonzentrationen in der Belebungsstufe ist in Abbildung 119 erkennbar und zeigt einen typischen Tagesverlauf.

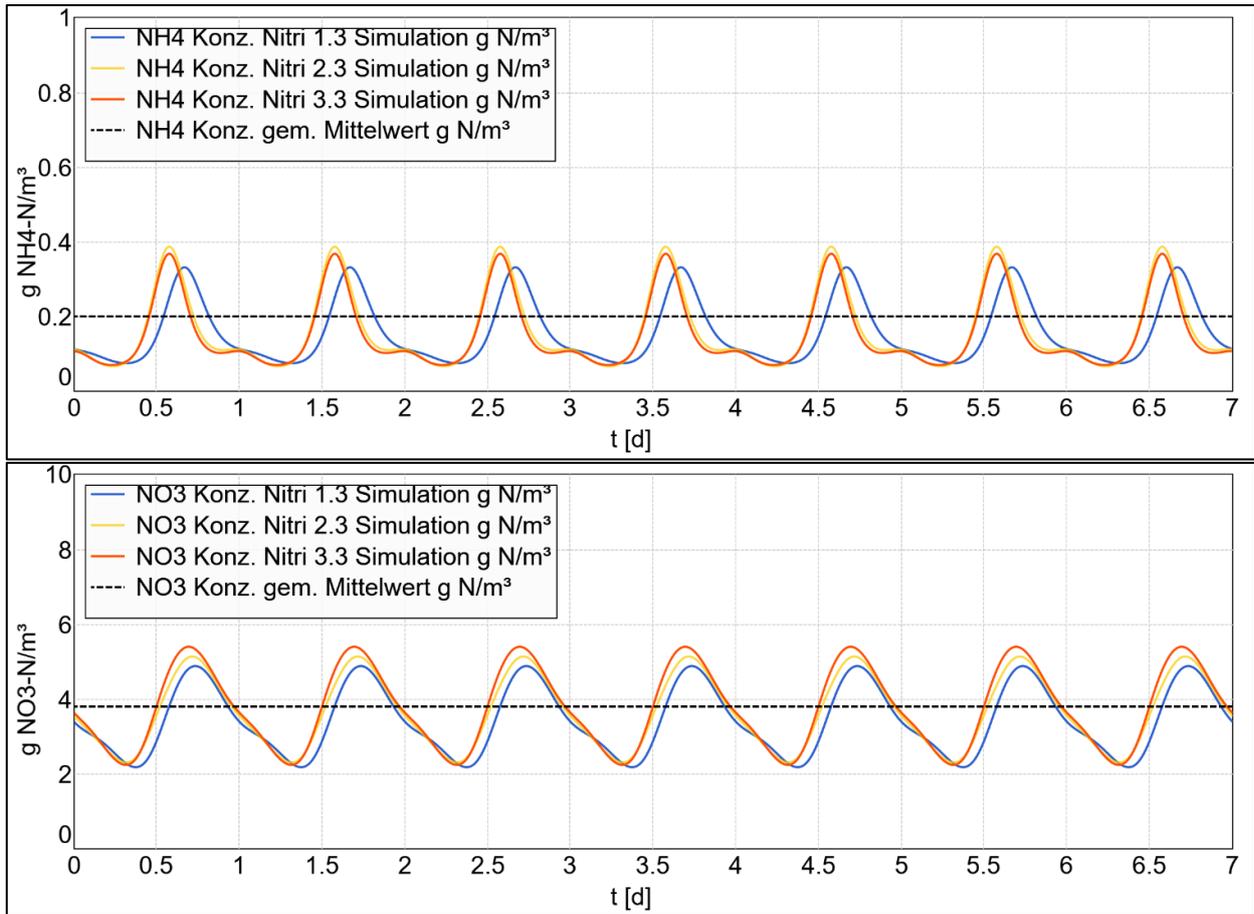


Abbildung 119: Konzentrationsganglinien $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ in den Belebungsstufen als Ergebnis des Angleichungsprozesses

Die Simulation der P-Konzentration gelingt nur mit einer Abweichung von den gemittelten Messwerten (Abbildung 120) von rund $0,15 \text{ g P/m}^3$ gegenüber einem gemittelten Messwert aus der Betriebsdatenauswertung der Kläranlage von $0,65 \text{ g P/m}^3$.

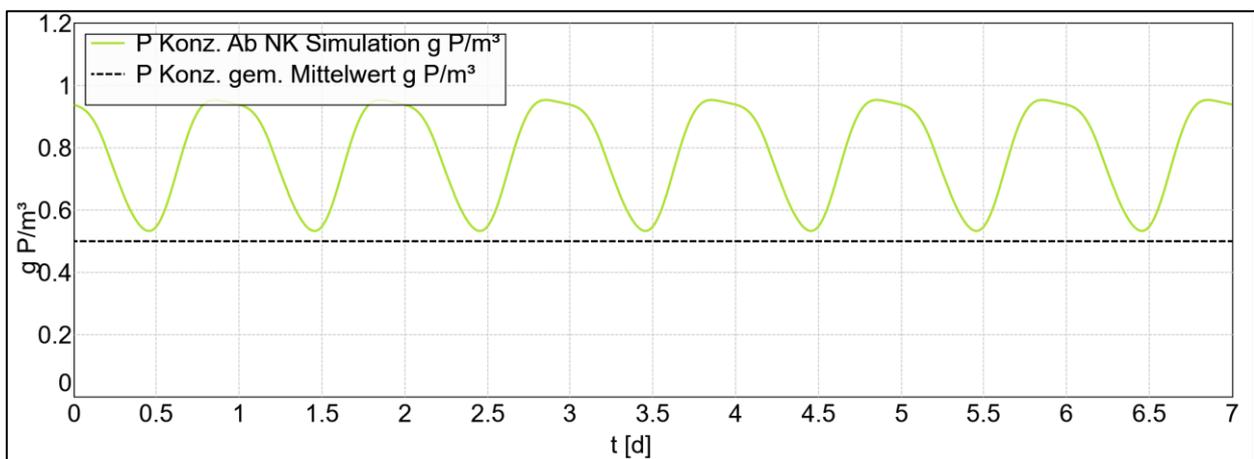


Abbildung 120: Konzentrationsganglinien P_{ges} im Abfluss der Kläranlage

Als Ausgangsmodell zur Bewertung des Einsatzes von SCG und den damit verbundenen Auswirkungen auf den P-Eliminationsprozess wird die Genauigkeit des Referenzmodells unbedingt als ausreichend erachtet.

12.3.2 Einbindung von SCG in das Simulationsmodell

Die Zugabe von SCG in die Schlammbehandlung wird in dem Modellansatz *asm3bioph* durch Modifikation des Moduls der anaeroben Schlammbehandlung *simpdig3ph* berücksichtigt.

In dem Modellansatz *asm3biop* werden die anaeroben Abbauprozesse im Gegensatz zum sehr komplexen ADM1-Modell nicht als explizite Konversion der einzelnen Fraktionen, sondern in einem vereinfachten Ansatz durch einen Konverter dargestellt. Dieses Vorgehen reduziert die Rechenzeit erheblich und ist für die üblichen Anwendungen der Kläranlagensimulation ausreichend.

Die Matrix des modifizierten Moduls *simpdig3ph* ist in Abbildung 121 dargestellt und wird nachfolgend hinsichtlich der Veränderungen kurz erläutert.

Es werden zusätzliche Input-Ströme (u_0 und u_1) definiert, die die Zugabe des SCG in den Faulbehälter beschreiben. Die organische Fraktion des SCG wird in einen inerten Anteil ($X_{I_{SCG}}$) und in einen biologisch abbaubaren Anteil ($X_{S_{SCG}}$) unterschieden, ebenfalls wird durch das beladene SCG Stickstoff (N_{SCG}) und Calcium (C_{Ca}) eingetragen. Diese Parameter werden bei der Beschreibung der Umwandlungsprozesse im Faulbehälter verwendet. Die Zugabe von SCG bewirkt einen zusätzlichen Ertrag an CH_4 ($CH_{4_{SCG}}$) bei gleichzeitiger Erhöhung des inerten organischen Anteils ($X_{I_{SCG}}$). Wesentlicher Faktor ist die Veränderung der P-Konzentrationen infolge der Bindung an das SCG. Durch das beladene SCG wird sowohl die mineralische Fraktion ($X_{MI_{SCG}}$) infolge des eingetragenen Calciums als auch die Säurekapazität ($SALK_{SCG}$) erhöht. Die Bindung des gelösten $PO_4\text{-P}$ an das mit dem SCG eingetragene Calcium wird durch die negative Veränderung des Parameters $SPO_{4_{SCG}}$ ausgedrückt und bei der Berechnung der Ausgangskonzentration an $PO_4\text{-P}$ integriert.

Die Einbindung des anaeroben Konverters mit den beiden Eingangsgrößen für das SCG ist in Abbildung 122 dargestellt. Hierbei ist der Input 2 (In F) nur zur internen Verrechnung des Volumenstroms zur modelltechnischen Vereinfachung eingefügt, während der Input-Strom 3 das zudosierte SCG abbildet. In Abbildung 123 ist die Variante mit der Dosierung von 10 g SCG/m^3 dargestellt.

Converter Model simpdig3ph_Mod Autor: ali, Marvin Meyer (TH-OWL) Description: Abbildung der Faulbehälterprozesse bei SCG-Dosierung State Id:?? (Continous)								
Available flow definitions: Signal iO2 asm3h asm3ht influent influent_afs DigestionGasInfo DigestionReactorInfo placeFlowIn placeFlowOut stateFlowIn stateFlowOut admsieg02d i BiogasReactorInfo BiogasReactorInfo_v2 SubstrateM1 SubstrateM1_v2 SubstrateM2 SubstrateM2_v2 SubstrateQ1 SubstrateQ1_v2 adm1 adm1da adm1c								
IO	Draw	Init	Conti-Code	Action-Code	Parameter sets			
Inputs: u zo ss snh cno sn2 spo4 zalk si xi xs xh xsto xa xpao xpp xpha xmeoh xmep xmi q u0 qs u1 SCG State Inputs: Parameters: V = 1000 fSS = 0.1 fSI = 0.02 fXI = 0.1 fXPP = 0 T ₂ = 6 T ₁ = 5 iSS = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iNSS') iXS = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iNXS') iBM = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iNBM') iSI = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iNSI') iXI = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iNXI') ε _{pc} = 0.01 iPSI = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iPSI') iPXI = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iPXI') iPSS = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iPSS') iPKS = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iPKS') iPBM = ε _{fp} ('asm3bioph', 'iPBM') v = 0.35 K _{C2} = 0.5 M _{C2} = 40 roh _{SCG} = 1120			Static instrumental variables: Variables: $XI_{SCG} = \frac{0.67 \cdot SCG}{qs}$ $XS_{SCG} = \frac{0.33 \cdot SCG}{qs}$ $N_{SCG} = \frac{0.33 \cdot 0.022 \cdot SCG}{qs}$ $C_{C2} = \frac{1.1 \cdot M_{C2} \cdot SCG}{1000}$ $M_{CASPO43OH} = 5 \cdot M_{C2} + 3 \cdot 31 + 16 \cdot 4 \cdot 3 + 16 + 1$ $tF = \frac{V}{\max(qm, \epsilon_{pc})}$ $fdeg = 1 - e^{\frac{-1 \cdot tF}{T_2}}$ $COD_{deg} = ss + xs + xh + xpao + xpha + xa + xsto - so - \frac{40}{14} \cdot zno$ $Nor_{gin} = ss \cdot iSS + xs \cdot iXS + (xh + xpao + xa) \cdot iBM + si \cdot iSI + xi \cdot iXI$ $Pin = iPSS \cdot ss + iPKS \cdot xs + iPBM \cdot (xh + xa + xpao) + iPSI \cdot si + iPXI \cdot xi + xpp$ $sso = COD_{deg} \cdot (1 - fdeg) \cdot fSS$ $xso = COD_{deg} \cdot (1 - fdeg) \cdot (1 - fSS)$ $sio = si + fSI \cdot COD_{deg} \cdot fdeg$ $xio = xi + fXI \cdot COD_{deg} \cdot fdeg$ $Nor_{gout} = sso \cdot iSS + xso \cdot iXS + sio \cdot iSI + xio \cdot iXI$ $xpp0 = xpp \cdot (1 - f_{xpp} \cdot fdeg)$ $Por_{go} = iPSS \cdot sso + iPKS \cdot xso + iPSI \cdot sio + iPXI \cdot xio + xpp0$ $snh0 = Nor_{gin} + snh + N_{SCG} - Nor_{gout}$ $CH4_{SCG} = XS_{SCG} \cdot fdeg$ $CH4 = COD_{deg} \cdot fdeg \cdot (1 - fSI - fXI)$ $spo4_0 = Pin + spo4 - Por_{go}$ $SPO4_{SCG} = \frac{-31.3}{5 \cdot M_{C2}} \cdot v \cdot \frac{C_{C2}}{qs} \cdot \frac{spo4}{spo4 + K_{C2}}$ $XMI_{SCG} = \frac{M_{CASPO43OH}}{5 \cdot M_{C2}} \cdot v \cdot \frac{C_{C2}}{qs} \cdot \frac{spo4}{spo4 + K_{C2}}$ $SALK_{SCG} = \frac{2.71}{5 \cdot M_{C2}} \cdot v \cdot \frac{C_{C2}}{qs} \cdot \frac{spo4}{spo4 + K_{C2}}$ $q_{SCG} = \frac{SCG \cdot 0.67}{1000 \cdot roh_{SCG}}$ Algebraic variables: States: $\frac{d \cdot qm}{dt} = \frac{1}{T_1} \cdot (q - qm)$			Outputs: y $y_{CH4} = (CH4 + CH4_{SCG}) \cdot \frac{qm}{1000}$ y0 SO = 0 SS = sso SNH = snh0 SNO = 0 SN2 = 0 SPO4 = spo4_0 + SPO4 _{SCG} $SALK = zalk + \frac{snh0 - snh}{14} + SALK_{SCG}$ SI = sio XI = xio + XI _{SCG} XS = xso XH = 0 XSTO = 0 XA = 0 XPao = 0 XPP = xpp0 XPha = 0 XMeoh = xmeoh XMEP = xmep XMI = xmi + XMI _{SCG} Q = q + q _{SCG} Static evaluation items: Dynamic evaluation items: Capacity functions: $cf = \frac{30}{qm + 0.01}$		

Abbildung 121: Aufbau des modifizierten simpdig3ph-Konverter

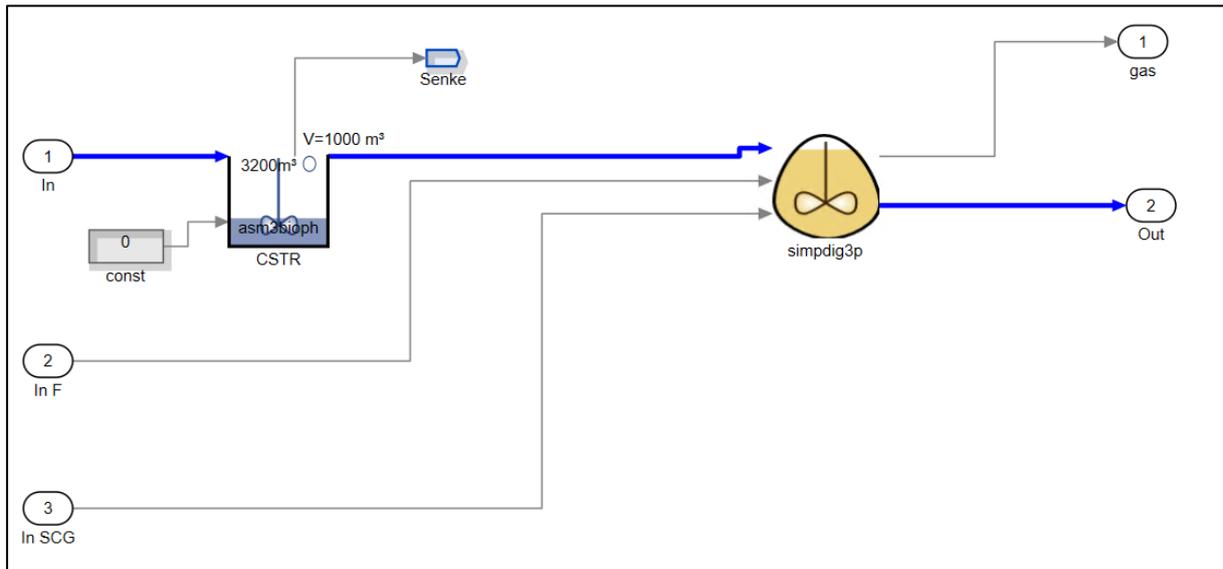


Abbildung 122: Subsystem des modifizierten Faulbehälters

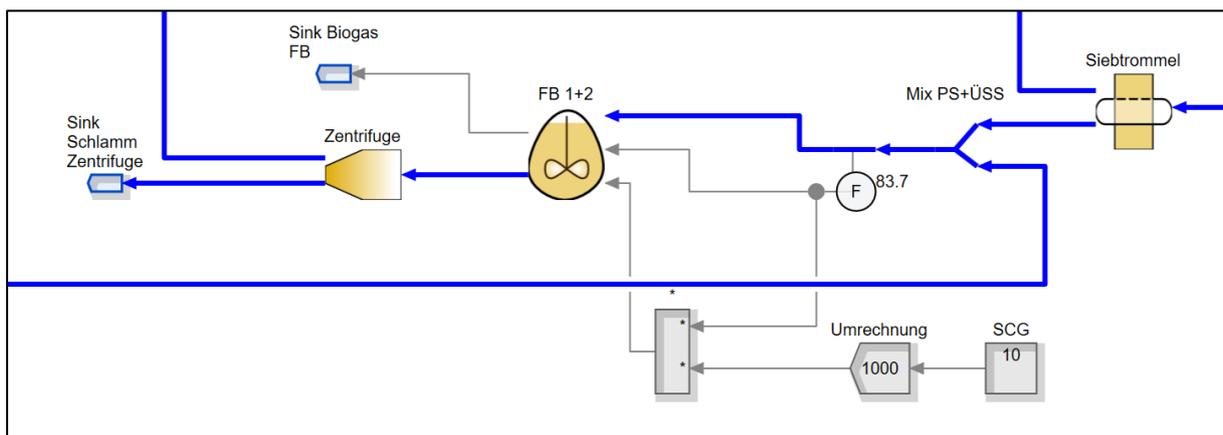


Abbildung 123: Darstellung der Schlammbehandlung im Modell unter Einbindung des modifizierten Konverters

12.4 Simulation von Lastfällen

12.4.1 Beschreibung der Lastfälle

Anhand von drei Lastfällen soll die Auswirkung der SCG-Dosierung auf die Phosphoreliminationsleistung der oben beschriebenen Kläranlage demonstriert werden. Hierfür werden die folgenden Lastfälle berücksichtigt:

Lastfall 1 (Referenz)

In diesem Lastfall findet die Phosphorelimination ausschließlich durch die erhöhte biologische Einbindungsaktivität von Phosphor in den Belebtschlamm statt (Bio-P).

Lastfall 2

Die erhöhte biologische Phosphorelimination wird unterstützt durch eine simultane chemische P-Fällung im Belebungsbecken. Modelltechnisch wird die P-Fällung der biologischen Stufe in einem separaten Fällmodul vorgeschaltet; dies entspricht der üblichen Praxis der Prozessabbildung. Die Zugabe des Fällmittels wird geregelt; der Sollwert der Regelung entspricht dem $\text{PO}_4\text{-P}$ -Ablaufwert des Lastfalls 3, somit ist eine Vergleichbarkeit der Lastfälle 2 und 3 gegeben.

Lastfall 3

In diesem Lastfall wird der erhöhte biologische Phosphorelimination durch die Zugabe von 10 g SCG/m^3 in den Faulbehälter unterstützt.

12.4.2 Simulation der Varianten

Die Simulation der Lastfälle erfolgt über einen Simulationszeitraum von 7 Tagen, die Ergebnisauswertung im folgenden Kapitel wird als Tageswert bzw. Konzentration ausgegeben. Es wird der Trockenwetterzustand simuliert, das Tagesmuster der Zuflusswassermenge entspricht einer typischen Verteilung, die im Simulationspaket simba® hinterlegt ist.

Beispielhaft sind in den beiden folgenden Abbildungen die Ganglinien der Zuflusswassermenge und der Konzentration für den Parameter P_{ges} im Zufluss der Anlage aufgeführt.

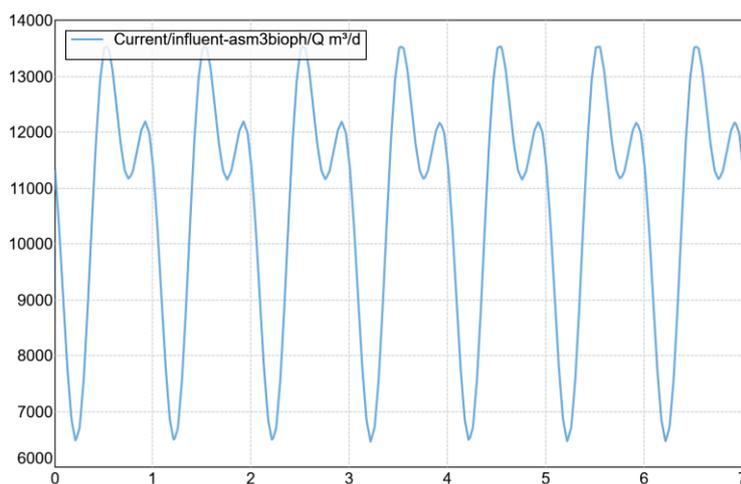


Abbildung 124: Zuflussganglinie für die Simulation der Lastfälle

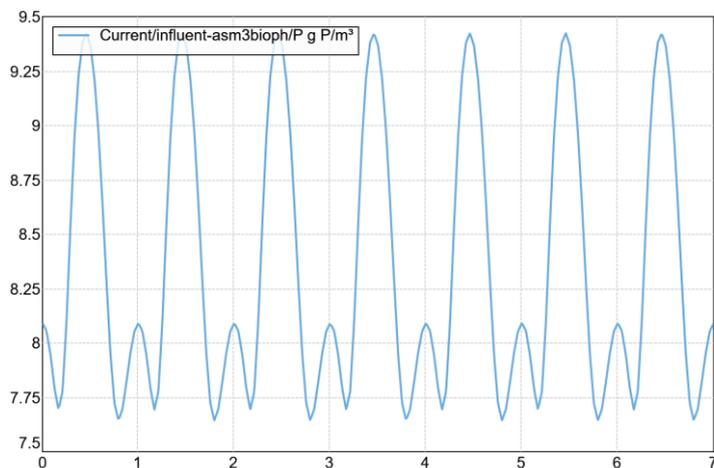


Abbildung 125: Zuflussganglinie für den Parameter P_{ges} für die Simulation der Lastfälle

12.4.3 Ergebnisse

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus der Simulation der Lastfälle erfolgt in der nachfolgenden Tabelle für verschiedene Kenngrößen. Konzentrationsangaben sind als Tagesmittelwerte angegeben.

Tabelle 27: Ergebnis der Simulationen als Mittelwert

Parameter	Einheit	Lastfall 1	Lastfall 2	Lastfall 3
Verfahren erhöhte Bio-P P-Fällung SCG-Dosierung		X	X X	X X
Belebung TS _B B Q _{FM}	kg/m ³ kg/d	2,95 0	2,97 160	2,97 0
Abfluss Nachklärung PO ₄ -P P _{ges} PO ₄ -P P _{ges}	g/m ³ g/m ³ kg/d kg/d	0,60 0,78 6,39 8,30	0,29 0,44 2,61 4,72	0,28 0,46 2,99 4,84
Abfluss Zentrifuge PO ₄ -P	g/m ³	193	183	122
Faulbehälter Q _{Faulschlamm} M _{Faulschlamm} M _{Faulschlamm} Q _{Biogas}	m ³ /d kg TS/d kg oTS/d kg CSB/d	82 2.540 1.598 1.245	95 2.513 1.591 1.170	82 2.920 2.039 1.480

Aufgrund des Einsatzes von SCG durch Zugabe in den Faulbehälter kann die P-Konzentration im Abfluss der Kläranlage von $0,78 \text{ g P/m}^3$ auf $0,46 \text{ g P/m}^3$ reduziert werden, dies entspricht einer Reduktion von 42 %. Würde die gleiche Eliminationsleistung unter dem Einsatz von Fällmitteln erreicht werden, so müsste von einem Fällmitteleinsatz von 160 kg/d ausgegangen werden.

Die Konzentration an gelöstem Phosphor im Trübwasser kann aufgrund der Zugabe von SCG um ca. 30 % von 193 auf $122 \text{ g PO}_4\text{-P/m}^3$ reduziert werden und ist somit etwas geringer, als in den halbtechnischen Versuchen auf der Kläranlage Soest erreicht wurde. Durch die Zugabe des SCG erhöht sich die Masse an Faulschlamm von 2.540 kg TS/d auf 2.920 kg TS/d um ca. 15 %. Bei der Methanproduktion ist eine Steigerung um ca. 19 % zu verzeichnen.

12.5 Zusammenfassung und Bewertung

Die Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen können durch die Simulation bestätigt werden. Durch die Zugabe von SCG in den Faulschlamm kann eine signifikante Reduzierung der Phosphorfracht im Abfluss der Kläranlage erreicht werden, bzw. es kann eine deutliche Menge an Fällmittel eingespart werden. Die deutliche Verringerung der P-Konzentration im Trübwasser zeigt die verringerte Menge an Phosphor, die über diesen internen Strom in den Hauptstrom zurückgeführt wird. Sowohl die Biogasproduktion als auch die Menge an Faulschlamm nehmen durch die Zugabe von SCG zu.

13 Thermische Klärschlammbehandlung und Aufbereitung als Düngemittel

13.1 Allgemeines

Bei der thermo-chemischen Klärschlammbehandlung nach dem EuPhoRe®-Verfahren werden dem entwässerten Klärschlamm vor der thermischen Behandlung geringe Mengen Alkali- und/oder Erdalkalisalze zugegeben. Dann wird der Schlamm in einem Drehrohrreaktor endgetrocknet, pyrolysiert und zuletzt der gesamte Kohlenstoff bei bis zu 1.100 °C verbrannt. Aufgrund der beschriebenen Prozessführung sind im Ergebnis alle Schwermetalle abgereichert, organische Bestandteile sind zerstört und die Phosphate der Asche sind aufgrund der Prozessführung pflanzenverfügbar. Ferner wird durch dieses Vorgehen nahezu der gesamte Phosphor zurückgewonnen.

13.1.1 Arbeitspunkt 5: Aufbereitung der erzeugten Klärschlämme als Düngemittel

Im ersten Schritt wurden die im Rahmen der halbtechnischen Versuche erzeugten entwässerten Faulschlämme (eFS) durch EuPhoRe im Technikum der IBU-tec advanced materials GmbH in Weimar nach Zugabe von Additiven thermo-chemisch behandelt.

Dies erfolgte in einem Batch-Reaktor mit etwa 15 Liter Nutzinhalt, worin der vorgetrocknete Schlamm zunächst unter reduktiven Bedingungen ($O_2 < 1\%$) bei 650 – 750 °C pyrolysiert und nach Abschluss der Gasbildung der Kohlenstoff bei 920 – 1.040 °C verbrannt wurde.

Es folgte die chemische Analyse der erzeugten P-Aschen bei der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt (AGROLAB LUFA GmbH) Kiel auf folgende Parameter:

1. Gesamt-Kohlenstoff
2. Wert bestimmende Bestandteile
Phosphat, Magnesium, Kalium, basisch wirksame Stoffe (CaO), Calcium, Schwefel, Stickstoff
3. Phosphatlöslichkeiten in Mineralsäure, Wasser, Zitronensäure, alkalischem Ammoncitrat,
4. Spurenelemente
Eisen, Kupfer, Mangan, Selen, Zink
5. Schwermetalle
Arsen, Blei, Cadmium, Nickel, Quecksilber, Thallium, Chrom, Chrom VI

In einem weiteren Schritt wurden alle erzeugten P-Aschen nach Vorliegen der chemischen Analysen mittels XRD-Untersuchung auf ihre mineralogische Zusammensetzung untersucht.

Aufgrund der Analysenergebnisse wurden die erzeugten mit $MgCl_2$ -additvierten Aschen jeweils mit und ohne P-Fixierung (Zugabe von Spent Coffee Ground - SCG) dem pflanzenbaulichen Eignungstest im Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Bonn unter Einbindung des Unterauftragnehmers HGoTech GmbH (Ausgründung an der Universität Bonn) unterzogen.

Hierbei wurde die Nutzungseffizienz, d.h. die Düngerwirkung, anhand eines Gefäßversuches mit einem Substrat ohne pflanzenverfügbares Phosphat (P0-Substrat) ermittelt. Unter Nutzung der Resultate aus vorangegangenen Projekten konnten vergleichende und bewertende Aussagen der Effizienz der Maßnahmen getroffen werden.

13.2 Versuchsdurchführung

13.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Der Versuchsaufbau bestand aus dem Drehrohrföfen BDO der IBU-tec advanced materials GmbH in Weimar mit einer Abgasleitung und zusätzlichen externen Absaugungen, welche die austretenden Gase an drehenden Übergangsstellen des Batch-Ofens abziehen. Das gesammelte Abgas wurde in einer thermischen Nachverbrennung behandelt und nachfolgend mit einem Schlauchfilter von anfallenden Stäuben befreit.

Der direkt beheizte Ofen BDO besitzt folgende technische Parameter:

Tabelle 28: Technische Parameter BDO

Ofen / Anlage	BDO
Werkstoff Drehrohr (gewählt)	Metallischer Mantel + Feuerfestbeton (KRONAL 60)
Beheizung	Direkt beheizt, Erdgasbrenner
Hauptabmessungen (D x L)	0,4 m x 0,6 m
Durchsatzbereich (Edukt), je nach Materialeigenschaften	ca. 15 l Füllvolumen
	gewählt
	ca. 3 kg/ Batch
Temperaturbereich	350 – 1.100 °C
Abgasreinigung	TNV, Additive, Staubfilter

Die Versuche wurden durch nachstehende Messungen begleitet:

- Kontinuierliche Temperaturmessungen im Ofenraum
- Kontinuierliche Temperaturmessungen im Abgasweg
(technische Nachverbrennung, vor Filter, vor Abgasgebläse)
- Kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung im Ofen (O₂, CO₂, CO)

Die Aufgabe des vorgetrockneten eFS erfolgte mit einer speziell angefertigten Schaufel aus Schwarzstahl zur Vermeidung von Kontaminationen mit Schwermetallen, direkt in den heißen Ofenraum.

Das Produkt die erzeugten Aschen wurden mit einer schwermetallarmen Schaufel aus dem Ofenraum entnommen und zum Abkühlen auf emaillierte Bleche ausgebreitet. Die Batchtrommel wurde zur Entleerung ausgesaugt, damit weniger Restmaterial im Reaktionsraum verblieb und die Querkontamination zwischen den Versuchen deutlich verringert werden konnte. Es wurde eine Absauglanze aus verzinktem Schwarzstahl eingesetzt, um eine Nickelkontamination auszuschließen.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 126 schematisch dargestellt. Abbildung 127 zeigt den BDO vor dem Start des Projekts.

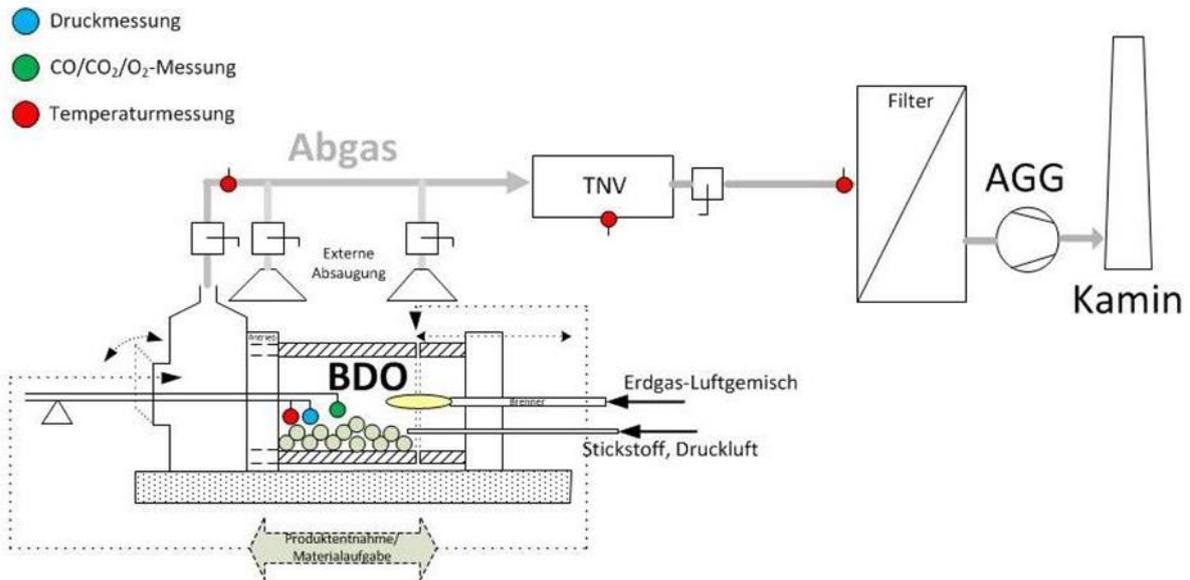


Abbildung 126: Fließschema des BDO

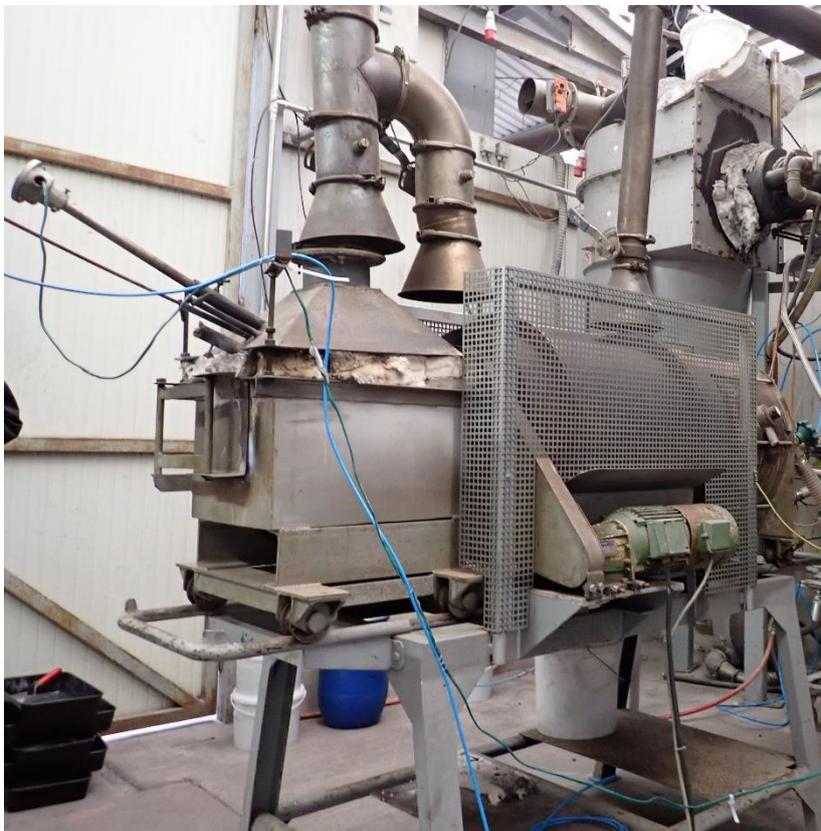


Abbildung 127: BDO während des Projekts. Links: Ofenkopf mit Temperatur- und Gasmessung, Mitte: Batchtrommel (hinter dem Sicherheitsgitter), Rechts: Brennkammer

13.2.2 Beschreibung der thermochemisch zu behandelnde Versuchsglieder

Die im Rahmen der halbtechnischen Versuche erzeugten entwässerten Faulschlämme (eFS), einmal ohne Spent Coffee Ground (SCG) als P-Fixierung und einmal mit, wurden jeweils aus den gleichen Chargen homogenisiert und für den Einsatz in dem vollständig ausgemauerten Versuchsreaktor vorgetrocknet.

Es wurden 6 Versuchsglieder thermo-chemisch behandelt und geprüft:

1. Pr. I 00 - eFS ohne P-Fixierung (SCG) ohne Additive
2. Pr. I 01 - eFS ohne P-Fixierung (SCG) mit Additive 1 (3 % Cl aus $MgCl_2$)
3. Pr. I 02 - eFS ohne P-Fixierung (SCG) mit Additive 2 (3 % Cl aus HCl/ $MgCl_2$)
4. Pr. II 00 - eFS mit P-Fixierung (SCG) ohne Additive
5. Pr. II 01 - eFS mit P-Fixierung (SCG) mit Additive 1 (3 % Cl aus $MgCl_2$)
6. Pr. II 02 - eFS mit P-Fixierung (SCG) mit Additive 2 (3 % Cl aus HCl/ $MgCl_2$)

In Abbildung 128 und Abbildung 129 sind die Proben exemplarisch abgebildet. Optisch erkennt man bei den 6 Proben keinen Unterschied.



Abbildung 128: eFS mit Additive



Abbildung 129: eFS in der Schaufel zur Befüllung

13.2.3 Versuchsablauf

Die thermische Behandlung der vorgetrockneten EFS erfolgte als zweistufiger Batchprozess. In der ersten Stufe wurde eine Pyrolyse unter reduktiven Bedingungen durchgeführt. Hierbei wird die organische Masse zersetzt, alle organischen Schadstoffe eliminiert und die mineralische Fraktion hochreaktiv. Das Chlorid aus den zugeführten Additiven reagiert mit den Schwermetallen und überführt durch Siedetemperaturreduktion die Schwermetalle in die Gasphase. Das Magnesium aus dem Additiv verbleibt vollständig als MgO und eingebunden in die mineralischen Strukturen der Phosphatverbindungen in der P-Asche. Die Verbrennung des Restkohlenstoffs erfolgte dann im zweiten Schritt durch gezielten Eintrag von Luftsauerstoff. Durch die Temperaturerhöhung werden weitere Schermetalle ausgetragen, wodurch auch höher siedende Metallchloride ausgetragen werden.

Der Ablauf war bei den Versuchspunkten nahezu identisch. Die Batchtrommel wurde auf eine Temperatur von ca. 900 - 1000°C vorgeheizt (Temperatur in der Reaktionszone) und eine reduktive Atmosphäre eingestellt (ca. 0 Vol. % O₂- und CO), indem die Primärluftmenge verringert wurde. Das Rohmaterial wurde dann mit einer Schaufel (verzinkter Schwarzstahl, nickelfrei) von vorn durch den Ofenkopf in die Reaktionszone aufgegeben (in Abbildung 130 von links).

Nach der Befüllung wurden das Thermoelement und die Gasmesslanze wieder in Position gebracht und der Ofen verschlossen. Es wurde darauf geachtet, dass die Metalllanzen keinen Kontakt zum Material oder der Ofenwandung hatten, um eine mögliche Nickelkontamination des Materials an dieser Stelle zu vermeiden.



Abbildung 130: Schaufel zur Entleerung (links) sowie zur Befüllung (rechts) des Reaktionsraums

Während der Befüllung sank die Temperatur auf 650 - 720 °C und die CO- und CO₂-Konzentrationen stiegen jeweils an, da die Pyrolyse einsetzte. Die Pyrolysegase wurden in der thermischen Nachverbrennung (TNV) verbrannt. Die Temperatur im Ofen stieg im Verlauf der Pyrolyse zwischen 920 – 970 °C an und konnte nach 20 Minuten als abgeschlossen betrachtet werden, da zu diesem Zeitpunkt die CO- Konzentrationen im Prozessgas (online-Messung) konstant blieben.

Nach Zugabe von Primär- und Sekundärluft in den Brennraum startete die Oxidation des Restkohlenstoffs, deutlich erkennbar an dem Temperatursprung und der Reduktion des CO-Gehalts auf 0 Vol. %. Die Temperaturen stiegen während der Oxidationsphase auf bis zu 1.034 °C an. Nach ca. 40 min war die Oxidation und damit der Versuchspunkt beendet, der Ofen wurde geöffnet und das Material konnte mit einer Schaufel entnommen werden.

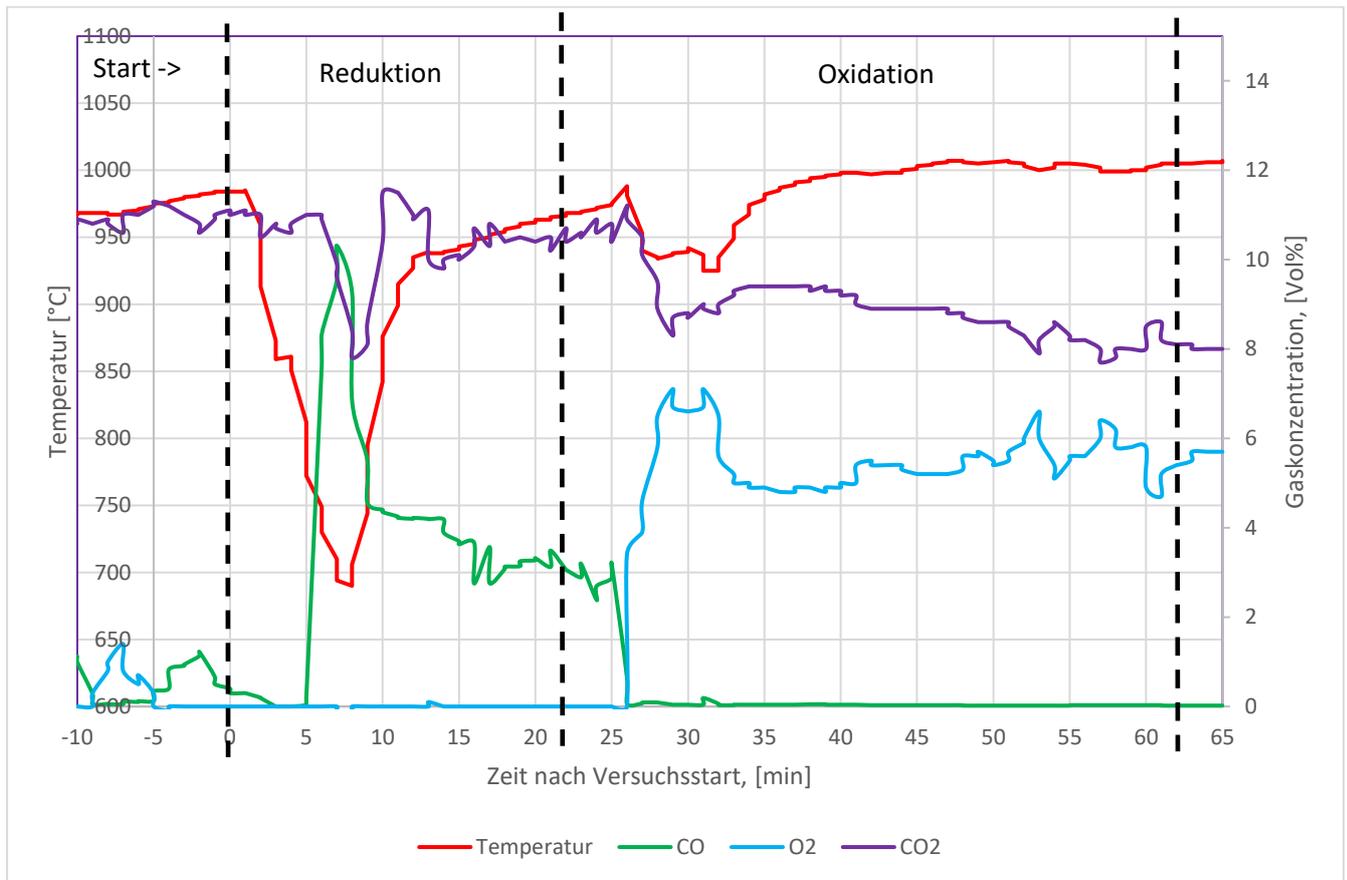


Abbildung 131: Temperatur und Gaszusammensetzung eines typischen Versuchs.

13.2.4 Übersicht über die Versuchspunkte

Eine Übersicht über die Bedingungen, während der Versuchspunkte ist in Tabelle 29 (Pyrolyseschritt) und Tabelle 30 (Oxidation des Restkohlenstoffs) dargestellt.

Tabelle 29: Übersicht über die Bedingungen während der Pyrolyse

Versuch Nr. (IBU-tec)	Material	Dauer Pyrolyse [min]	T min Ofenraum [°C]	T max. Ofenraum [°C]
-	-	[min]	[°C]	[°C]
1	Pr I 00 / Klärschlamm	20	675	930
2	Pr I 01 / Klärschlamm	20	645	926
3	Pr I 02 / Klärschlamm	20	698	938
4	Pr II 00 / Klärschlamm	20	712	973
5	Pr II 01 / Klärschlamm	20	652	938
6	Pr II 02 / Klärschlamm	20	690	968

Tabelle 30: Übersicht über die Bedingungen während der Verbrennung des Restkohlenstoffs (Oxidation)

Versuch Nr. (IBU-tec)	Material	Dauer Oxidation	max. O ₂ - Konz.	T min Ofenraum	T max. Ofenraum
-	-	[min]	[Vol.%]	[°C]	[°C]
1	Pr I 00 / Klärschlamm	40	7,5	930	1014
2	Pr I 01 / Klärschlamm	40	8,3	926	1010
3	Pr I 02 / Klärschlamm	40	8,7	938	1008
4	Pr II 00 / Klärschlamm	40	11,3	973	1034
5	Pr II 01 / Klärschlamm	40	9,1	938	1027
6	Pr II 02 / Klärschlamm	40	6,6	968	1006

Die nachfolgenden Abbildung 132 bis Abbildung 137 zeigen die Produkte nach der Abkühlung.



Abbildung 132: Produkt VP1



Abbildung 133: Produkt VP2



Abbildung 134: Produkt VP3

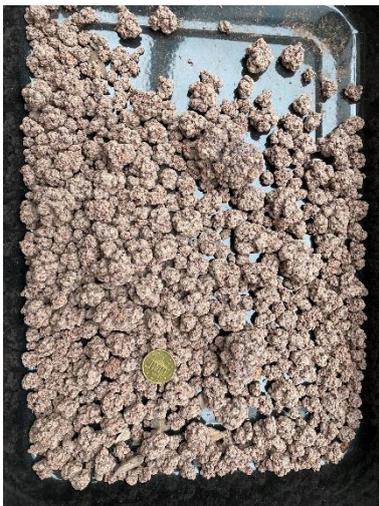


Abbildung 135: Produkt VP4



Abbildung 136: Produkt VP5

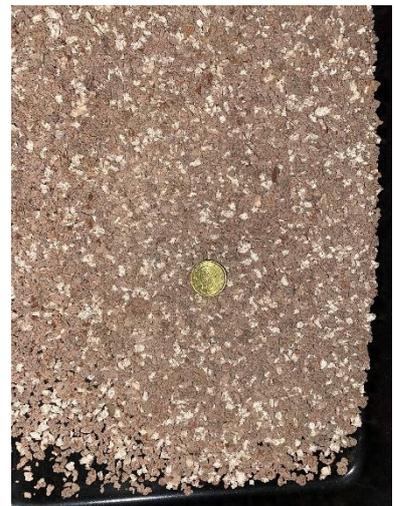


Abbildung 137: Produkt VP6

In den Proben ohne Zugabe des SCG stellte sich das bekannte Bild, dass die Magnesiumchlorid-Additivierung einen deutlichen Farbumschlag ins rotbraun bewirkt, was beim

Polychlorid üblicherweise nicht so ausgeprägt ist. Die Farbgebung kommt vom Eisenoxid, die sehr markant ist.

Während des 4. Versuches stieg die Temperatur im Ofen sehr schnell an und erreichte mit 1.034 °C den insgesamt höchsten Wert. Was zur Bildung der relativ großen Agglomerate geführt hatte. Bei den übrigen Versuchen wurde die max. Ofenraumtemperatur erst gegen Ende des Oxidationsschritts erreicht.

Die Rotationsgeschwindigkeit des BDO betrug während der Pyrolyse ca. 15 U/min und während der Oxidation ca. 36 U/min, um eine höhere Kontaktfläche zu gewährleisten, da keine Mitnahmeschaufeln im BDO vorhanden sind.

Der Sekundärluftstrom wurde während der Oxidationsphase auf ca. 100 l/min eingestellt

13.3 Analysendaten

Tabelle 31: Analysendaten eFS – Probe I ohne SCG

Versuchsvariante	Physikalisch-chemische Parameter	Original 95,9 % TM	Wert i.d. TS	GR	Probe I 00		Probe I 01		Probe I 02		DüMMV-D GW
					0 % Additiv	3% Cl	2 x 1,5% Cl	100,0 % TM	100,0 % TM	100,0 % TM	
	Organische Substanz	60,2	62,8	berechnet							
	Glührückstand	35,7	37,2								
	Kohlenstoff gesamt (TC)										
	Chlorid	0,18									
	Wertbestimmende Bestandteile										
	mineralsäurelösliches Phosphat	9,00	9,4	25,2		18,60	24,8	24,8	24,9		
	2%-Zitronensäure lösliches Phosphat					3,50	10,5	42,3	8,6	34,5	
	neutral-ammonicitratlösliches Phosphat					2,90	7,9	31,9	4,8	19,3	
	wasserlösliches Phosphat					<0,10	<0,10	<0,10	<0,10		
	Kalium-Gesamt	0,62	0,6	1,7		3,7	2,5	1,8	1,8		
	Stickstoff	4,90	5,1	13,7		<0,20	<0,20	<0,20	<0,20		
	Gesamt-Schwefel	0,67	0,7	1,9		0,20	<0,05	<0,05	<0,05		
	Calcium	2,70	2,8	7,6		11,5	8,2	8,2	<8,60		
	basisch wirksame Stoffe	3,40	3,5	9,5		21,1	18,0	18,0	15,7		
	Magnesium	1,20	1,3	3,4		2,3	5,8	5,8	4,0		
	Spurennährstoffe										
	Eisen	9.400	9.802	26.331		30.800	17,0	26.000	27.300	3,7	
	Kupfer	297	310	832		503	-39,5	657	733	-11,9	900
	Mangan	158	165	443		1690	281,9	583	621	40,3	
	Selen	3,9	4	11		<2,0	-81,7	<2,0	<2,0	-81,7	
	Zink	980	1022	2.745		1.070	-61,0	1.270	1.110	-59,6	5000
	Schwermetalle										
	Arsen	3,07	3,20	8,6		12,70	47,7	9,57	5,63	-34,5	40
	Blei	32,5	33,9	91,0		7,6	-91,6	3,05	5,45	-94,0	150
	Cadmium	0,76	0,8	2,1		<0,20	-90,6	<0,20	<0,20	-90,6	1,5
	Nickel	23,20	24,2	65,0		46,1	-29,1	57,7	57,0	-12,3	80
	Quecksilber	0,37	0,39	1,0		<0,050	-95,2	<0,050	<0,05	-95,2	1
	Thallium	0,22	0,23	0,62		0,11	-82,2	<0,1	<0,1	-83,8	1
	Chrom	30,00	31,3	84,0		59	-30,0	62	58	-31,2	1
	Chrom VI	<0,1		<0,3		<0,1		<0,1	<0,1		1

Tabelle 32: Analysendaten eFS – Probe II mit SCG

Versuchsvariante	Original 97,3 % TM	Wert i.d. TS	GR	Probe II 00		Probe II 01		Probe II 02		DüMMV-D GW
				0 % Additiv 100,0 % TM	% P-lösl.	100,0 % TM	3% Cl	100,0 % TM	2 x 1,5% Cl	
Physikalisch-chemische Parameter										
Organische Substanz	65,5	67,3								
Glührückstand	31,8	32,7								
Kohlenstoff gesamt (TC)				<0,1		<0,1		<0,1		
Chlorid	0,18			<0,1		<0,1		<0,1		
Wertbestimmende Bestandteile										
mineralsäurelösliches Phosphat	8,3	8,5	26,1	26,70	26,4	26,8		26,8		
2%-Zitronensäure lösliches Phosphat				8,00	9,1	8,5	34,5	31,7		
neutral-ammonicitratlösliches Phosphat				3,4	6,2	3,9	23,5	14,6		
wasserlösliches Phosphat				<0,10	<0,10	<0,10		<0,10		
Kalium-Gesamt	0,46		1,4	1,7	1,7	1,6		1,6		
Stickstoff	4,90	5,0	15,4	<0,20	<0,20	<0,20		<0,20		
Gesamt-Schwefel	0,59	0,6	1,9	<0,05	<0,05	<0,05		<0,05		
Calcium	3,20	3,3	10,1	10,7	10,7	10,2		10,2		
basisch wirksame Stoffe	2,90	3,0	9,1	17,2	17,4	16,5		16,5		
Magnesium	1,00	1,0	3,1	3,3	4,4	3,8		3,8		
Spurennährstoffe										
Eisen	7.830	8.047	24.623	26.900	26.800	26.100	Reduktion	Reduktion		
Kupfer	259	266	814	750	711	725	8,8	6,0	6,0	900
Mangan	145	149	456	544	554	537	-12,7	-11,0	-11,0	
Selen	3,0	3	9	<2,0	<2,0	<2,0	21,5	17,8	17,8	
Zink	807	829	2.538	843	948	958	-78,8	-78,8	-78,8	5000
Schwermetalle										
Arsen	2,55	2,62	8,0	5,61	3,88	3,84	Reduktion	Reduktion	Reduktion	
Blei	27,7	28,5	87,1	2,8	9,38	8,12	-51,6	-52,1	-52,1	40
Cadmium	0,67	0,7	2,1	<0,20	<0,20	<0,20	-89,2	-90,7	-90,7	150
Nickel	19,20	19,7	60,4	58,2	56,1	51,2	-90,5	-90,5	-90,5	1,5
Quecksilber	0,28	0,29	0,9	<0,050	<0,050	<0,05	-7,1	-15,2	-15,2	80
Thallium	<0,10	0,10	0,31	<0,1	<0,1	<0,1	-94,3	-68,2	-68,2	1
Chrom	24,7	25,4	77,7	56,8	58,3	49	Reduktion	Reduktion	Reduktion	1
Chrom VI	<0,1		<0,3	<0,1	<0,1	<0,1	-24,9	-36,8	-36,8	1

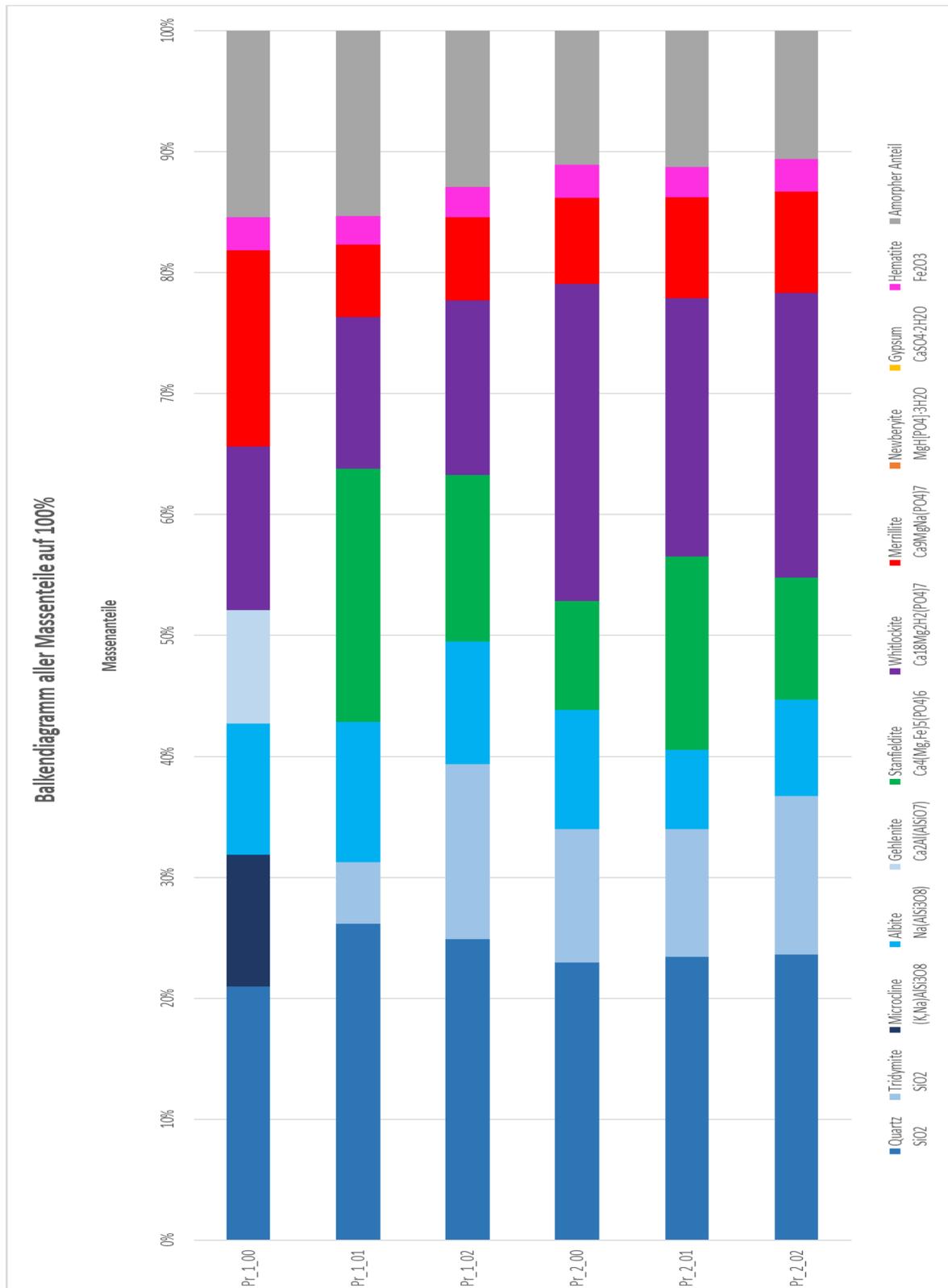


Abbildung 138: Ergebnis der XRD-Analyse

13.3.1 Analysenauswertung – Interpretation der Ergebnisse

Phosphatkonzentration und Kohlenstoffausbrand

Die maximal mögliche P_2O_5 -Konzentration in Höhe von 25 % mit Bezug auf das Rohmaterial wird in allen Varianten, außer bei der Pr. I 00 erreicht. Unterschiede in der 1. Nachkommertstelle sind auf Analysungenauigkeiten zurückzuführen. Mit etwa 25 % P_2O_5 liegen die Werte bereits deutlich über der 10 %-Marke der aktuellen nationalen Verordnung für die landwirtschaftliche Verwertung als Phosphatdünger des Typs 1.2.9 „Phosphatdünger aus ...“. Damit liegen die Werte sogar in der Konzentrationsgröße von Rohphosphat. Dies ist für die Düngerproduktion bereits eine hoch interessante Größenordnung.

Mit einem Kohlenstoffausbrand auf $< 0,1$ % C-fix konnte jeweils die maximal mögliche P-Konzentrationen erreicht werden. Der Kohlenstoff wurde somit auf ein Niveau unterhalb der Nachweisgrenze ausgebrannt und es wurde eine vollständige Mineralisierung erreicht.

Phosphatlöslichkeiten

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Mahlfeinheit/Oberfläche und Löslichkeit von Phosphaten gibt die nationale DüMV Siebdurchgänge für nicht wasserlösliche P-Dünger vor, so auch für die P-Recyclingdünger. Für *Phosphatdünger aus der Verbrennung von Klärschlamm* gilt demnach: Siebdurchgänge bei 0,63 mm (98 %) und 0,16 mm (90 %) vor.

Es zeigt sich in diesem Versuch, dass Additive, hier das Monochlorid ($MgCl_2$), einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Phosphatlöslichkeit haben. Allerdings liegen Sie bei ca. der Hälfte gegenüber vorherigen Versuchen. Des Weiteren hat die Zugabe des SCG zudem eine negative Wirkung auf die Löslichkeiten.

Um speziell bei dieser Zusammensetzung die Löslichkeiten und damit auch die Pflanzenverfügbarkeiten zu erhöhen, empfiehlt sich ein Teilaufschluss. In vorangegangenen Untersuchungen konnten damit erstklassige Ergebnisse erzielen.

Schwermetalle

Verfahrenstypisch wurden bei den relevanten Schwermetallen unter Einsatz von Monochlorid z.T. hoch signifikante Abreicherungen erzielt. Dies trifft bei der geprüften Asche insbesondere für Arsen (As >30 %), Blei (Pb >90 %) und Cadmium (Cd >90 %) zu. Auch Chrom (Cr_{ges} bis zu 30 %) und Nickel (Ni bis zu 30 %) werden in Größenordnungen ausgetragen.

Quecksilber, Cadmium und Thallium sind praktisch vollständig eliminiert (Nachweisgrenze)!

Auch die Spurenelementen Kupfer (Cu bis zu 40 %) und Zink (Zn bis zu 60 %) konnten in Größenordnungen angereichert werden. Damit liegen alle erzielten Werte z.T. sehr deutlich unter den Vorgaben der nationalen DfMV.

13.3.2 Analysenauswertung – XRD-Analyse

In der Auswertung, wie in Abbildung 138 abgebildet, sieht man, dass die Phosphate in den mineralischen Strukturen des Stanfilditen ($\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_5(\text{PO}_4)_6$), Whitlockite ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_7$), und des Merillite ($\text{Ca}_9\text{MgNa}(\text{PO}_4)_7$) eingebunden sind. Im Gegensatz zu vorherigen Versuchen ist der Anteil an Whitlockite, vorallem bei der Probe II mit dem SCG, wesentlich h6her ausgebildet. Des Weiteren kann man bei beiden Proben die Erh6hung des Stanfieldite-Anteil bei den Magnesiumchlorid-additivierten Proben erkennen.

Aus vorangegangenen Versuchen ist bekannt, dass Whitlockite ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_7$) durch den Einfluss verdfnnter Schwefelsfure komplett aufgeschlossen wird und neue Verbindungen entstehen, wie zum Beispiel Newberyite ($\text{MgH}[\text{PO}_4]3\text{H}_2\text{O}$), welche sich als extrem gut pflanzenverfugbar herausgestellt haben.

13.3.3 Auswahl der Proben fdr die Vegetationsversuche

Da die L6slichkeiten bei beiden Proben mit MgCl_2 -Additivierung die h6heren Werte erzielt haben wurden diese fdr die Vegetationsversuche ausgewfhl.

13.4 Vegetationsversuche mit Probe I 01 und Probe II 01

13.4.1 Vorbemerkungen und Versuchsdurchf6hrung

Die Versuche wurden den thermisch aufgeschlossenen eFS-Aschen Probe I 01 und Probe II 01 durchgef6hrt.

Die Versuchsbedingungen waren fdr den ersten Aufwuchs, durch das mitbenutzte S1 Gewfchshaus der Landwirtschaftlichen Fakultf t vorgegeben. Diese Bedingungen k6nnen bezeichnet werden als ausreichend warm fdr eine gute Pflanzenentwicklung.

Als Kontrolle wurde ein nicht mit P gedfngtes Substrat verwendet, als „Goldstandard“ wurde zum Vergleich Tripelsuperphosphat (TSP) eingesetzt. Die Aufwandmenge betrug auf 40 mg P/kg Substrat, umgerechnet 120 kg P/ha, was etwa einer Vorratsd6ngung zur Kompensation des Pflanzenentzugs fber 3 Jahre hinweg entspricht. Das Weidelgras wurde viermal geerntet und nach jeder Ernte wurde eine Ergf nzungsd6ngung mit N und K vorgenommen, um Nfhrstoffmangel (aufer P) vorzubeugen.

Tabelle 33: Versuchsvariantenaufstellung

Versuchsvarianten P-Dünger	P-Gehalt [%]	P-Menge [kg P/ha]	Düngung [mg P/kg Substrat]	Pflanzenart (Sorte)
O-Kontrolle	-	-	-	Weidelgras (AstonEnergy)
PEEV I 01	10,82	120	40	Weidelgras (AstonEnergy)
PEEV II 01	11,52	120	40	Weidelgras (AstonEnergy)
TSP	19,43	120	40	Weidelgras (AstonEnergy)

13.4.2 Versuchslog

- 23.05.2023 Aussaat Lolium perenne (cv. Aston Energy) in Kick-Brauckmann Gefäße HGoTECH „0P“ Testsubstrat (Einwaage 7,5 kg)
- 26.06.2023 1. Ernte, anschließend 5g KNO₃ in zwei Gaben
- 27.06.2023 Pflanzenschutzbehandlung (Thripse) - Mainspring
- 29.06.2023 Pflanzenschutzbehandlung (Läuse) - Tipeki
- 27.07.2023 2. Ernte, anschließend 5g KNO₃ in zwei Gaben
- 29.08.2023 3. Ernte, anschließend 5g KNO₃ in zwei Gaben
- 28.09.2023 4. Ernte + Bodenprobennahme

Wegen starken Befalls mit Thrips mussten am 10.06. und 26.07. Pflanzenschutzmaßnahmen durchgeführt werden. Abb. 1 zeigt die Verläufe von Temperaturen und relativer Feuchte während des Versuchszeitraums auf.

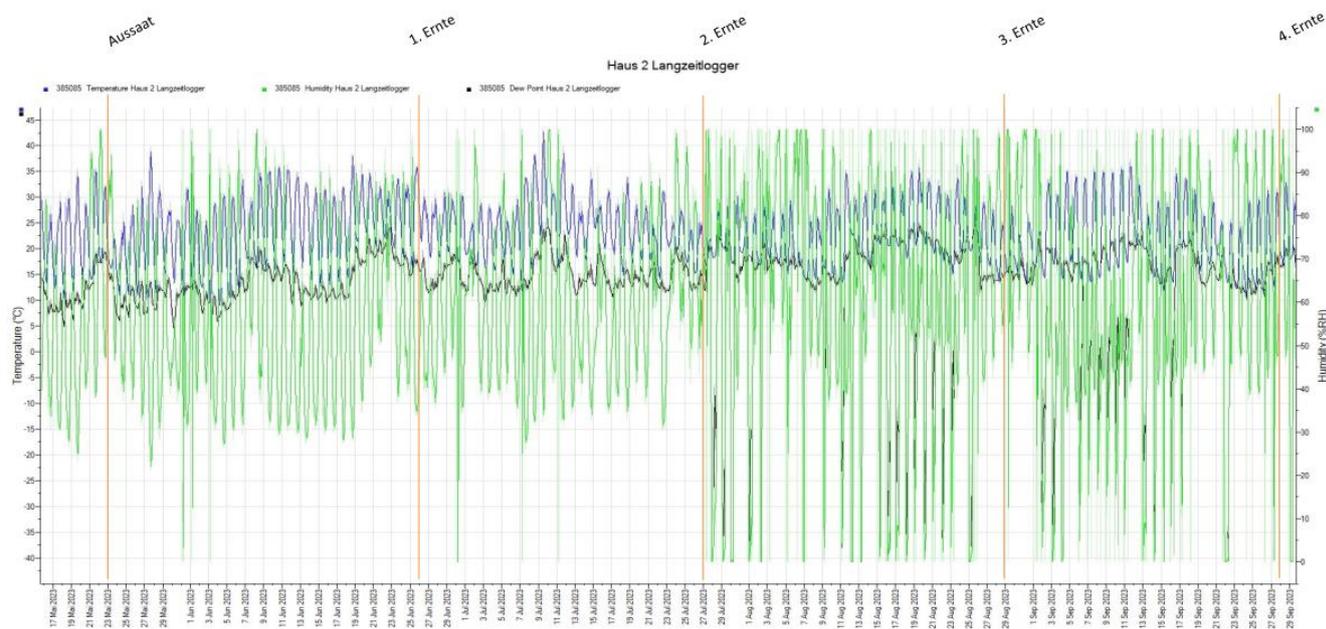


Abbildung 139: Verlauf von Temperatur und relativer Feuchte während des Versuchszeitraums und die zeitliche Abfolge von Aussaat und Ernten

13.4.3 Ergebnisse der Vegetationsversuche

13.4.3.1 Weidelgras

In den Abbildung 140 und Abbildung 141 werden die Frisch- und Trockenmassenerträge von 4 konsekutiven Ernten des Weidelgrasaufwuchses dargestellt.

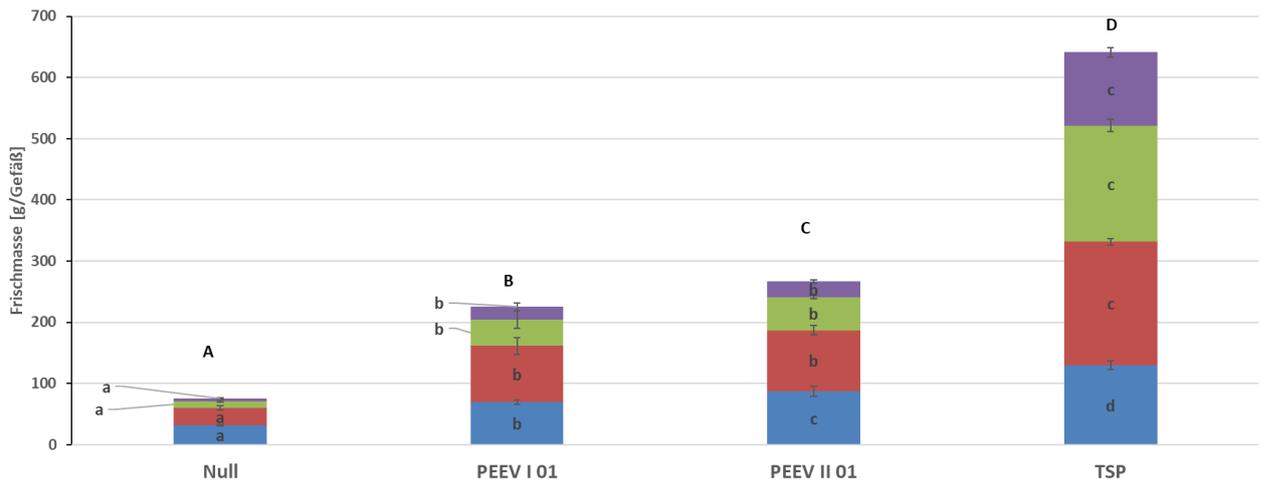


Abbildung 140: Frischmassen des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP und den beiden Rezyklaten PEEV I Und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben oder Gesamtmassen mit dem gleichen Großbuchstaben sind nicht signifikant voneinander verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).

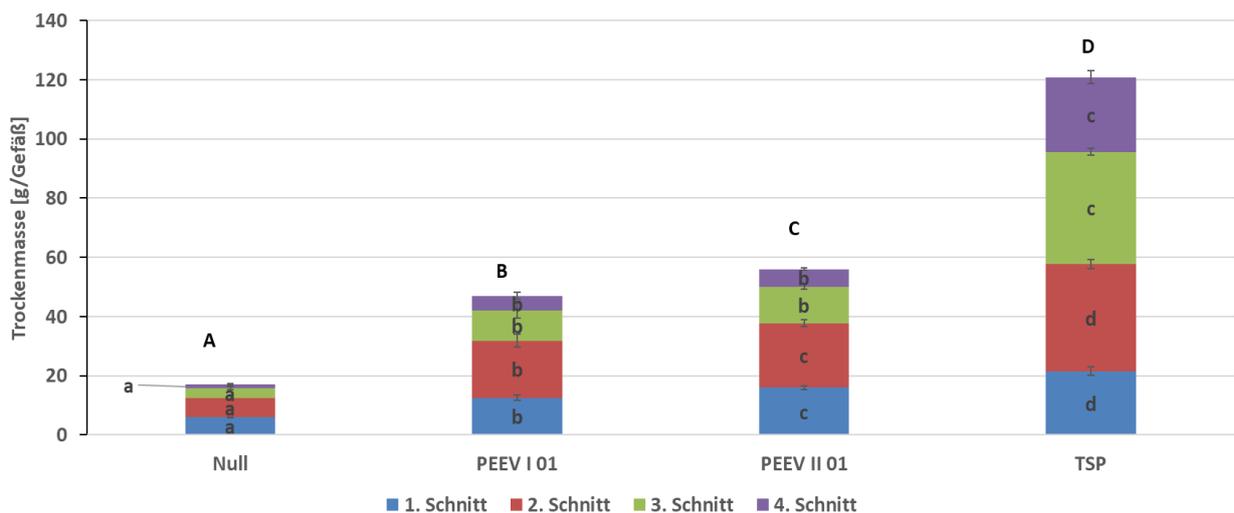


Abbildung 141: Trockenmassen des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP und den beiden Rezyklaten PEEV I Und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben oder Gesamtmassen mit dem gleichen Großbuchstaben sind nicht signifikant voneinander verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).

Die gebildeten Frisch- und Trockenmassen waren bei den beiden Rezyklaten in jeder Ernte deutlich geringer als die von TSP, wobei PEEV II gegenüber PEEV I in den ersten beiden Ernten signifikant höhere Erträge brachte, und die insgesamt gebildete Biomasse für PEEV II insgesamt signifikant höher lag als für Rezyklat PEEV I.

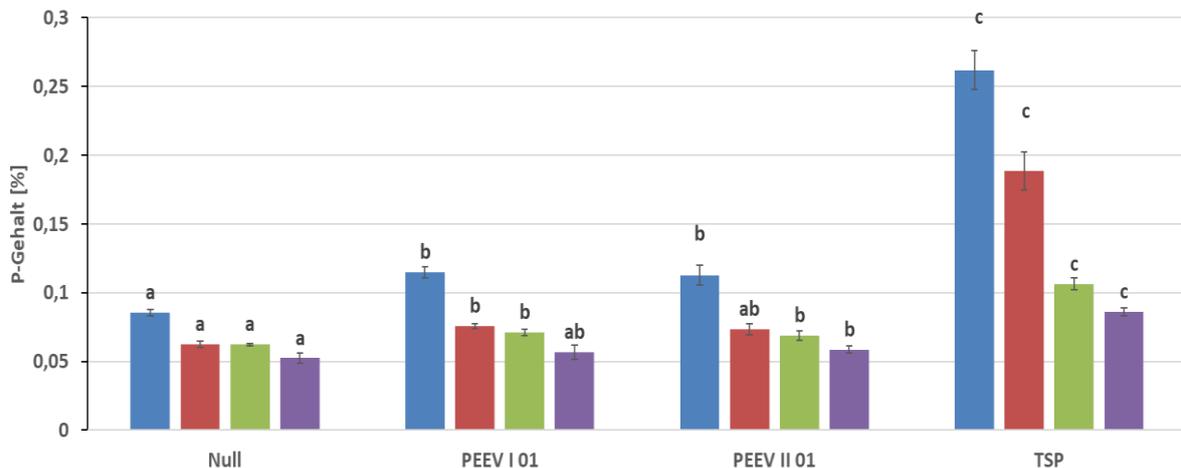


Abbildung 142: P-Gehalte des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit TSP als Goldstandard und den Rezyklaten PEEV I und PEEV II. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die dargestellten Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).

Es zeigt sich anhand der P-Gehalte im Pflanzenmaterial (Abbildung 142), dass die Rezyklate nicht die gleichen Mengen an P unmittelbar zur Verfügung stellen wie TSP. Und es ist auch kein Unterschied festzustellen in den Gehaltswerten der beiden Rezyklate. Dass die Gehaltswerte zwischen der nur sehr gering wachsenden Nullkontrolle und den Rezyklaten z.T. nicht signifikant verschieden sind, ist dem Piper-Steenbjerg Effekt zuzuschreiben, wonach extremer Mangel die gleichen Gehaltswerte zur Folge haben kann wie ein leichter kaum sichtbarer Mangel.

Entsprechend stellen sich die Entzüge dar: durch das „Überangebot“ an verfügbarem P in der TSP - Variante sind hier die P-Entzüge in den einzelnen Ernten wie auch die Gesamtentzüge höher (Abbildung 143). PEEV II erreicht durch die etwas höheren Erträge einen etwas höheren P-Entzug, wobei die Werte für die einzelnen Schnitte zwischen den beiden PEEV Rezyklaten nicht signifikant verschieden sind.

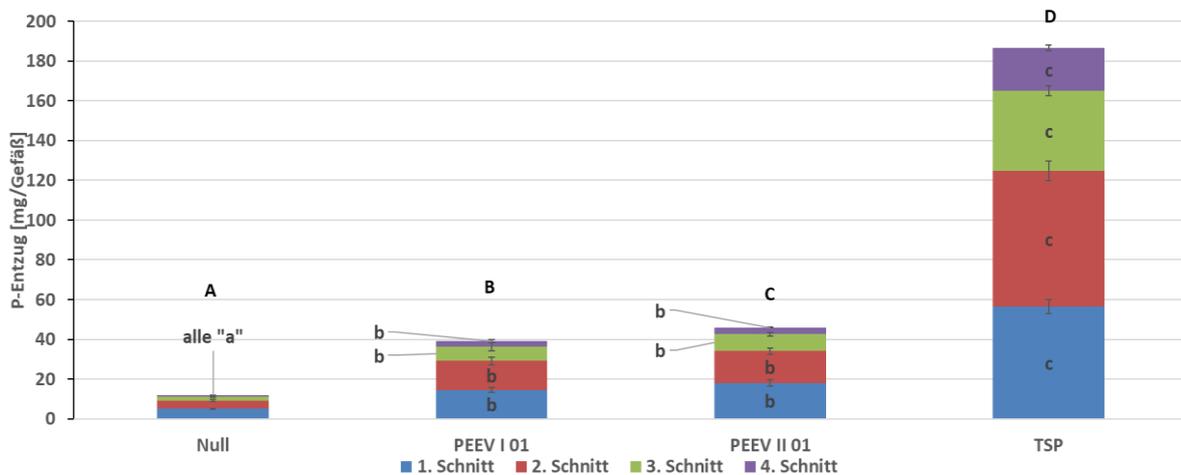


Abbildung 143: P-Entzüge des in vier Schnitten geernteten Aufwuchses von Weidelgras nach Düngung mit PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und dem Goldstandard TSP. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die dargestellten Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. Werte desselben Erntetermins mit gleichen Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha=0,05$).

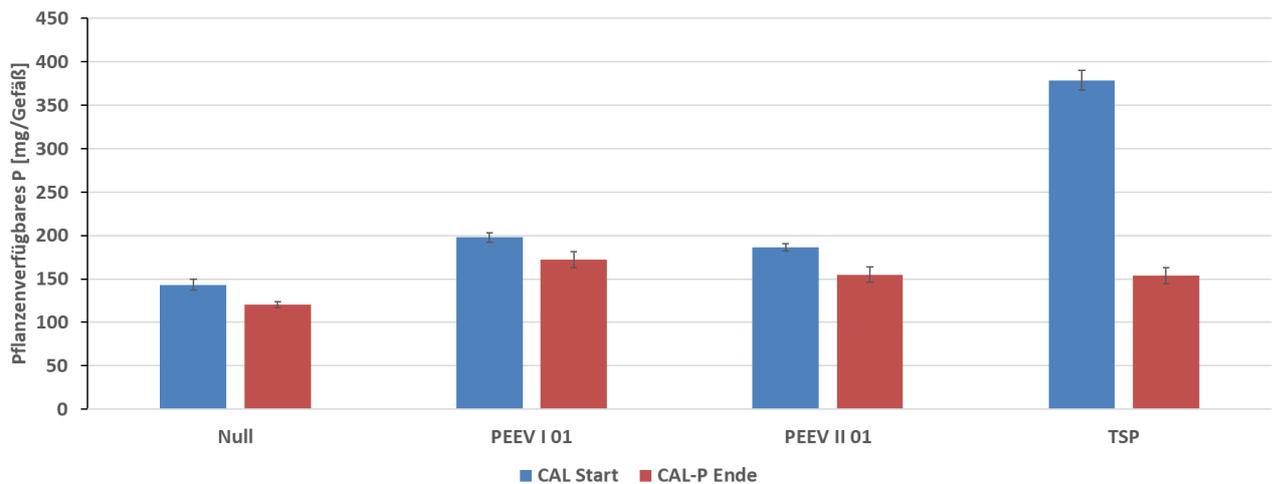


Abbildung 144: CAL-P Gehalte in den Substraten PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und TSP. Die senkrechten Linien geben die Standardabweichungen an.

In Abbildung 144 ist zu sehen, dass CAL (auf Grund des relativ niedrigen pH-Wertes des Extraktionsmittels von 4,2) auch fester gebundenes P extrahiert, selbst wenn es über die Versuchsdauer kaum pflanzenverfügbar wird, wie an der Nullvariante zu sehen ist. Dieser Anteil ist auch bei PEEV I und PEEV II höher, während in der TSP Variante zu Versuchsende noch ein Teil CAL-extrahierbares P vorliegt, von dem jedoch nach allen bisherigen Erfahrungen noch ein Teil pflanzenverfügbar ist und bis auf das Niveau der Nullvariante zum Ende des Versuchs abgereichert wird. In Abb. 7 werden die CAL-Werte zu Versuchsbeginn und die aufgenommene P-Menge aufaddiert. Dabei wird deutlich, dass PEEV I und II zwar einiges an CAL extrahierbarem P, aber unter den Versuchsbedingungen weniger an unmittelbar pflanzenverfügbarem P liefern.

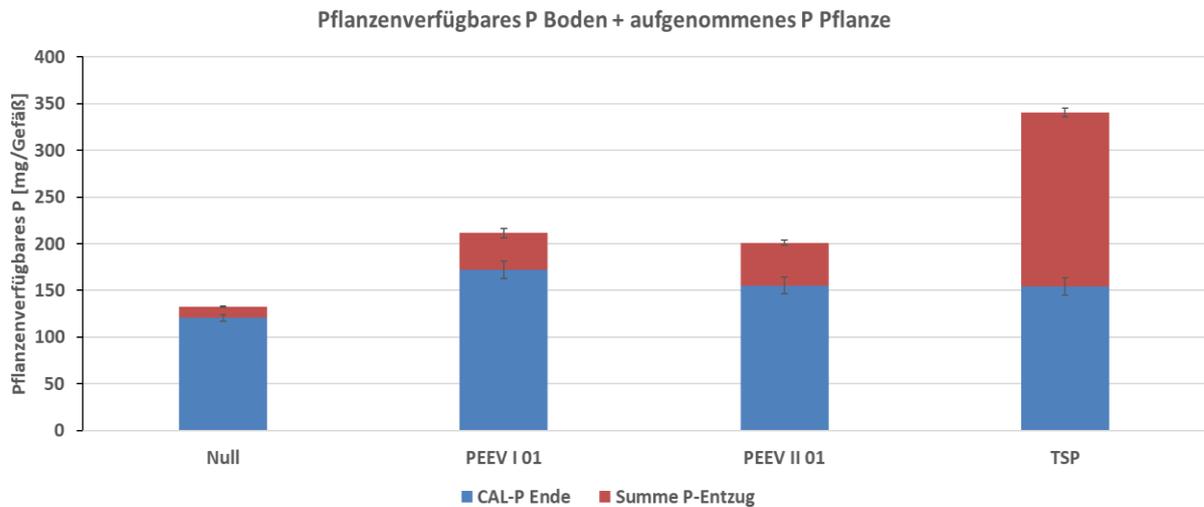


Abbildung 145: Summe aus initialen CAL-P Gehalten im Substrat und die von Weidelgras aufgenommene P-Menge nach Düngung mit verschiedenen PEEV I und PEEV II im Vergleich zur Nullkontrolle und TSP. Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen (n=4). Die senkrechten Linien geben die Standardabweichung an.

Die Wirkung auf die Pflanzenverfügbarkeit lässt sich sehr gut den Abbildungen (Abbildung 145) entnehmen. Auf Grund von Einflüssen der Zusatzbeleuchtung mussten die Abbildungen etwas nachbearbeitet werden – die sichtbare Biomasse ist davon unberührt. Die beiden geprüften Rezyklate schneiden hier eher schlechter ab als sonst bei den nach dem EuPhoRe®-Verfahren aufbereiteten Rezyklate.



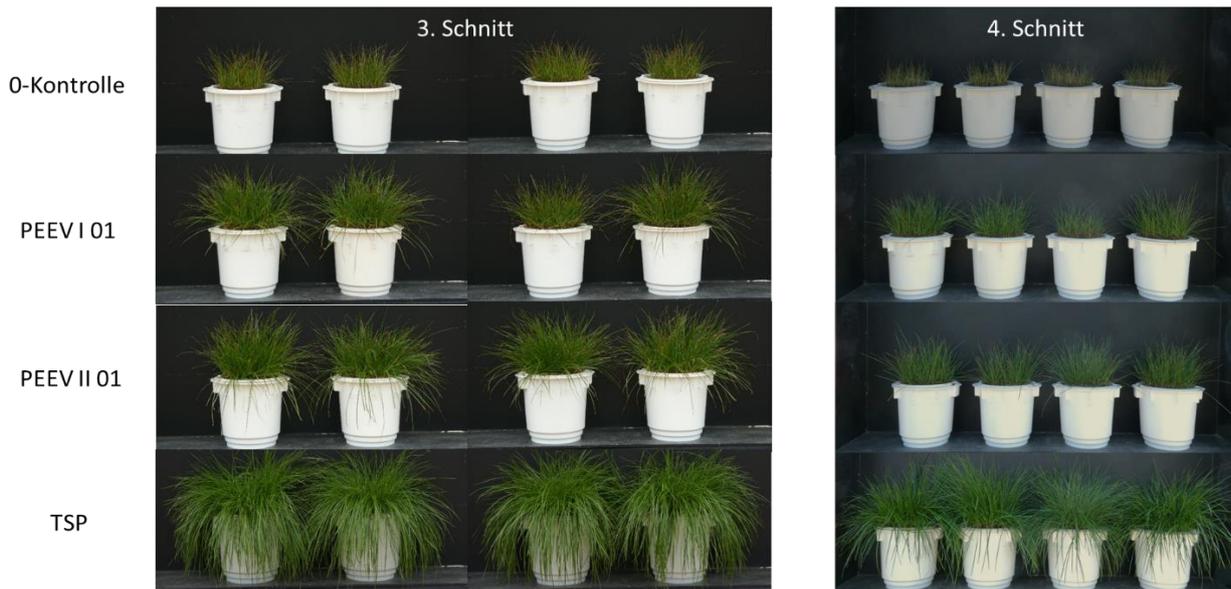


Abbildung 146: Aufwuchs von Weidelgras in den verschiedenen Versuchsvarianten; die Aufnahmen erfolgten unmittelbar vor dem Abschneiden der aufgewachsenen Biomasse zu den jeweiligen Ernteterminen. Die Abbildungen sind nicht maßstabsgerecht.

13.4.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Bereitstellung von pflanzenverfügbarem P ist bei den beiden Rezyklaten PEEV I und II eher unterdurchschnittlich im Vergleich zu anderen Rezyklaten, die nach dem Eu-PhoRe® – Verfahren aufgeschlossen werden.

Hierzu bleibt festzustellen, dass die Verfügbarkeit der Recyclingphosphate nicht nur von den gebildeten P-Verbindungen abhängt, sondern auch vom Überschuss an Fällmitteln. Diese bilden insbesondere bei thermischen Prozessen Fe- Oxide, die dann im feuchten Boden bzw. Substrat Fe-Oxidhydrate bilden, welche Phosphat vglw. sehr stark sorbieren können und damit gegenüber der Pflanze eine starke Konkurrenz um gelöstes Phosphat darstellen können. Zwar findet sich ein solches Verhalten auch für Al-Fällung, jedoch ist die Bindungsstärke bei Al-Oxiden schwächer. Eigene Vorversuche haben hier bereits deutliche Unterschiede zwischen Fe und Al Fällung gezeigt, was auch mit den (wenigen) in der Literatur zitierten Beobachtungen übereinstimmt. Die Festlegung wird umso stärker, je höher der Überschuss an Fällmittel ist. Um die Einleiterrichtwerte einzuhalten, wird sehr häufig eine stark überstöchiometrische Zugabe von Fällmittel gewählt (teilweise über 5 fach!), was insbesondere bei Fe-Fällung die P-Verfügbarkeit stark vermindert. Hier spielt dann die Form des gefällten Phosphates nur noch eine untergeordnete Rolle, da das P aus der Wasserphase sofort in kaum noch pflanzenverfügbarer Form festgelegt wird.

Die zwar signifikanten aber recht geringen Unterschiede im P-Gehalt zwischen der Nullvariante und den PEEV Rezyklaten lassen sich durch den Piper-Steenbjerg Effekt erklä-

ren: Unter extremem Mangel kann die Konzentration in der (verbleibenden) Restbiomasse wieder ansteigen, obwohl sich ein Nährstoff in extremem Mangel befindet (hier: P). Das durch den Mangel beeinträchtigte Wachstum führt dann zu einer „Aufkonzentration“ in der Biomasse, bedingt durch die Stressreaktionen (u.a. klimakterische Atmung, ggf. auch Verlagerung in die nicht untersuchten Pflanzenteile (hier Wurzeln). Somit können ein milder und extremer Mangel die gleichen Konzentrationen aufweisen, aber die gesamte Nährstoffaufnahme (!) ist meist um Größenordnungen verschieden. Die Kurve in Abbildung 147 kann unterschiedlich ausfallen, und nicht bei jedem extremem Mangel ist der Piper-Steenbjerg Effekt zu beobachten. Trotzdem sollte beachtet werden, dass – wie noch zu oft zu lesen – die Konzentration alleine nichts über die Nährstoffverfügbarkeit aussagen muss. Es muss immer die gesamte P-Aufnahme in die Pflanze berechnet und evaluiert werden.

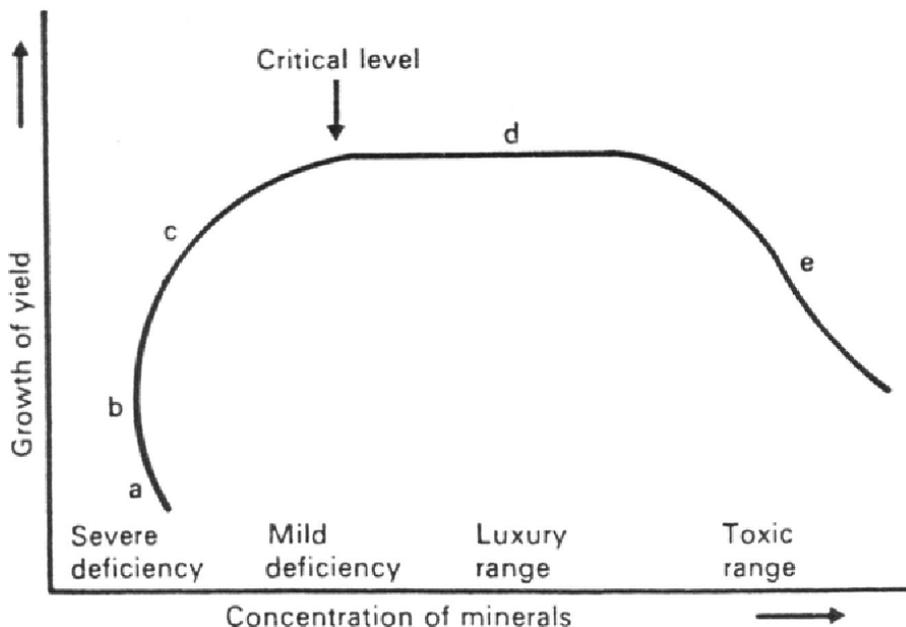


Abbildung 147: Die herkömmliche Darstellung der Beziehungen zwischen Ertrag und Nährstoffgehalten im Pflanzenmaterial bei zunehmender Zufuhr des Manglelements (a-e). Man beachte die „Unstetigkeit“ zwischen Bereich a (extremer Mangel) und c (mäßiger Mangel) (nach Smith 1962)

13.5 Ergebnisse

13.5.1 Auswertung der Leitfragen dieses Arbeitspunktes

Interaktionen zwischen dem gewählten Fällmittel bei der thermo-chemischen Behandlung sind in Bezug auf die Reduktion der Schadstoffgehalte durchaus sichtbar geworden. Aufgrund der geringen Anzahl an Analysen war eine statistisch abgesicherte Auswertung allerdings nicht möglich. Auffällig ist jedoch, dass die Abreicherung bei Kupfer, Nickel und Thallium bei allen Versuchspunkten bei der Probe ohne SCG signifikant höher ausfiel als bei den Proben mit SCG. Beim Arsen war es genau umgekehrt und bei den weiteren Schwermetallen war die Abreicherung vergleichbar.

Zusammenfassend konnte aus dem Ergebnis der Vegetationsversuche kein signifikanter Unterschied bei den Varianten mit und ohne SCG aus den Proben mit Magnesiumadditivierung festgestellt werden. Die Düngewirkung war bei beiden Proben nahezu identisch

Eine Beziehung zwischen der P-Löslichkeit und der P-Nutzungseffizienz konnte nicht wirklich abgeleitet werden. Tendenziell waren die Löslichkeiten bei beiden Proben nicht besonders hoch, was sich mit der eher schlechteren Pflanzenverfügbarkeit deckt. Allerdings waren die Löslichkeiten bei der Probe I ohne SCG etwas besser als die der Probe II mit SCG, aber bei den Massenerträgen war das Ergebnis genau umgekehrt

Tabelle 34: Versuchsvariantenauflistung

001	Ausführungs- und Detailplanung	8.408,00 €	
002	Lieferung zur Baustelle (DAP)	9.959,00 €	
003	Projektleitung und Koordination	8.060,00 €	
004	Bauleitung, Montage, Abnahme	26.560,00 €	
005	Inbetriebnahme und Personalschulung	7.658,00 €	
006	Schaltschrank, Steuerung, Messgeräte, Kabel	41.926,00 €	
007	Rohrleitungen m Spülvorrichtungen	20.537,00 €	
008	Kalkstation, 20 to	35.863,00 €	
009	Ausrüstung Eingabereaktor (ohne Erdbau)	14.636,00 €	
010	Zulauf Doppelpumpstation (ohne Schacht)	16.251,00 €	
011	Sieb 63 mm, Spülg; Auffangtrichter, Schnecke	35.746,00 €	
012	Mischreaktor 3 m ³ , Getriebemischer	10.076,00 €	
013	ÜS-Weiche + Rücklaufpumpe (einfach)	9.832,00 €	
Summe aller ausgewiesenen Leistungen*, netto:		245.512,00 €	+19% USt
			46.647,28 €

14.3 Laufende Kosten für den Einsatz von SCG

14.3.1 Verfahrenstechnische Kennwerte zur Kostenbildung

Die Kostenbetrachtung des SCG wurde analog zu der Kostenbetrachtung von Co-Substraten durchgeführt. Hierbei werden die anfallenden Kosten und Erlöse auf 1 Mg zugeführte organische Trockenmasse bezogen (Mg oTR_{zu}). Dieses hat den Vorteil, dass Schwankungen des Wasser- und Mineraliengehaltes nicht zu einer Verfälschung der Kosten führen.

Um diese Normierung durchführen zu können, müssen im Vorfeld aus den Versuchsdaten verfahrenstechnische Kennwerte gebildet werden, über welche die verschiedenen Teilkosten ermittelt werden können. Die aus dem Versuchsbetrieb des PEEV-Projektes gebildeten Kennwerte sind in Tabelle 35 aufgeführt.

Tabelle 35: verfahrenstechnische Kennwerte

Parameter		Einheit	Anmerkungen
Restschlamm	0,57	kg oTR/kg oTR	Anteil des nicht abgebauten SCG
Gasertrag	2,80	kWh /kg oTR _{zu}	Primärenergie Faulgas
PO ₄ -P-Bindung	9	g/kg oTR _{zu}	An SCG gebundenes Phosphat
Energiegewinn	1,07	kWh _{el} /kg oTR _{zu}	Verstromung des Faulgases im BHKW

14.3.2 Kostenstruktur

Die Betriebskosten pro Mg oTR_{zu} SCG setzen sich aus verschiedenen, nachfolgend spezifizierten Teilkosten zusammen.

14.3.2.1 Beschaffungskosten für das Roh-SCG

Das SCG ist ein Reststoff aus der Herstellung von Instant-Kaffee-Pulver. Da es bisher alternative, etablierte Verwertungswege gibt, wird der Preis der Rohware mit 0,00 €/Mg oTR angesetzt. Inwiefern sich durch die Annahme des SCG Erlöse erzielen lassen bzw. hierfür ein Annahmepreis gezahlt werden muss, muss vertraglich mit dem Erzeuger bei einem großtechnischen Einsatz geregelt werden. In der Co-Vergärung ist es gängige Praxis, dass der entsorgende bzw. abgebende Betrieb dem Betreiber der Kläranlage einen Entsorgungspreis zahlt. Kläranlagenbetreiber nehmen i.d.R. keine Co-Substrate an, für die sie zahlen müssen.

Zusätzlich zu den Kosten für das SCG fallen i.d.R. Transportkosten vom Erzeuger zur Kläranlage an. Für diesen Betrachtungsfall wird davon ausgegangen, dass der Transport vom entsorgenden Betrieb getragen wird und somit keine Transportkosten anfallen. Werden Transportkosten angesetzt, so beeinflussen die Länge der Transportwege, bzw. die Größe der transportierten Gebinde den Anteil der Gesamtkosten.

14.3.2.2 Betriebskosten

Es fallen Betriebskosten für den Betrieb der Kläranlage sowie den Betrieb der Dosierstation für das SCG an.

Die Betriebskosten der Kläranlage werden mit 0,00 €/Mg oTR angesetzt. Das SCG wird über die Dosierstation in den Überschussschlamm eingemischt, die dabei entstehende Mengenmehrung ist vernachlässigbar und wird somit nicht angesetzt. Es wird somit vereinfachend davon ausgegangen, dass in der Schlammbehandlung keine zusätzlichen Betriebskosten anfallen.

Für die Dosierstation fallen Betriebskosten an. Diese setzen sich im Wesentlichen zusammen aus dem erforderlichen Personaleinsatz, der Abschreibung der Anschaffungskosten und bei einer CA-Beladung dem Kalkbedarf zur Konditionierung des SCG. Für die Abschreibung wurde die Kostenschätzung der TIA zugrunde gelegt. Der Aufwand für Strom, Wartung und Instandhaltung für die Dosierstation ist im Kontext der Gesamtanlage vernachlässigbar und wird deshalb nicht explizit aufgeführt.

14.3.2.3 Entsorgung

Der nicht im Faulbehälter abgebaute Anteil des SCG muss als Reststoff zusammen mit dem Klärschlamm entsorgt werden. Der Klärschlamm der Kläranlage Soest wird einer thermischen Verwertung zugeführt. Die Entsorgungskosten ergeben sich anteilig zu der dosierten, nicht abgebauten SCG-Fracht.

14.3.2.4 Fällmitteleinsparung

Der Versuchsbetrieb hat gezeigt, dass das mit Kalk beladende SCG während der Faulung einen Teil des im Schlammwasser gelösten PO₄-P in seiner Stoffmatrix bindet.

Dieses führt zu einer Reduzierung des Fällmittelbedarfs in der Abwasserreinigung der Kläranlage. Die Einsparungen an Fällmittel werden als Erlös den Kosten gegengerechnet.

Die PO₄-P-Bindung an das SCG hat einen weiteren positiven Aspekt, der sich jedoch nicht im Rahmen einer Kostenbetrachtung fassen lässt. Durch die PO₄-P-Bindung sinkt der PO₄-P-Gehalt im Schlammwasser, was wiederum die Gefahr von unkontrollierten Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)-Ausfällungen in den Schlammleitungen reduzieren kann. Da diese zu erheblichen Betriebsstörungen führen können, kann die SCG-Dosierung als ein Beitrag zur Erhöhung der Betriebsstabilität gesehen werden.

14.3.2.5 Verstromung

Das dosierte SCG ist zu über 40% anaerob abbaubar. Bei dem anaeroben Abbau im Faulbehälter wird Faulgas gebildet, welches im BHKW der Kläranlage verstromt wird. Der produzierte Strom wird zur Eigenversorgung genutzt, so dass weniger Strom vom Energieversorgungsunternehmen (EVU) bezogen werden muss. Die Einsparungen im Stromeinkauf werden als Erlös den Kosten gegengerechnet.

14.3.3 Zusammengefasste Betriebskosten

Für die einzelnen Kostenbereiche wurden auf Basis der verfahrenstechnischen Kennwerte (Tabelle 35) und Kostenannahmen (Tabelle 36) die Teilkosten und darauf basierend die Gesamtkosten gebildet. Diese sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Kostenmatrix

Beschaffung Roh-SCG		
Einkauf	0,00	€/Mg oTR SCG
Transportkosten	0,00	€/Mg oTR SCG
Betriebskosten		
Betrieb Kläranlage	0,00	€/Mg oTR SCG
Betrieb Dosieranlage	28,57	€/Mg oTR SCG
ReInvest	70,40	€/Mg oTR SCG
Ca-Beladung	11,48	€/Mg oTR SCG
Fällmitteleinsparung		
Einsparung Fällmittel	-81,00	€/Mg oTR SCG
Verstromung		
Einsparung Strombezug	-319,74	€/Mg oTR SCG
Entsorgung		
Entsorgungskosten	306,30	€/Mg oTR SCG
Gesamtkosten	16,02	€/Mg oTR SCG

Es ergeben sich unter Berücksichtigung der Betriebsergebnisse und der getroffenen Annahmen ein Gesamtkosten von 16,02 €/Mg oTR beim Einsatz des SCG mit Ca-Beladung. Wie bereits erläutert, berücksichtigt dieser Preis nicht die aus der Absenkung des

PO₄-P im Schlammmwasser resultierenden erhöhte Betriebssicherheit infolge der reduzierten MAP-Ausfällungen.

14.3.4 Sensitivitätsbetrachtung

Die in Tabelle 36 aufgeführten Teilkosten wurden entsprechend ihrer Kostengruppen zusammengefasst und in Abbildung 149 dargestellt. Für die weitere Sensitivitätsbetrachtung wird neben dem Ca beladenen SCG der Lastfall einer reinen Co-Vergärung betrachtet, d.h. das SCG wird ohne eine Ca-Beladung der Schlammbehandlung zugeführt. Dadurch entfallen die Kosten der Ca-Beladung aber auch die Einsparungen aus dem reduzierten Fällmittelbedarf.

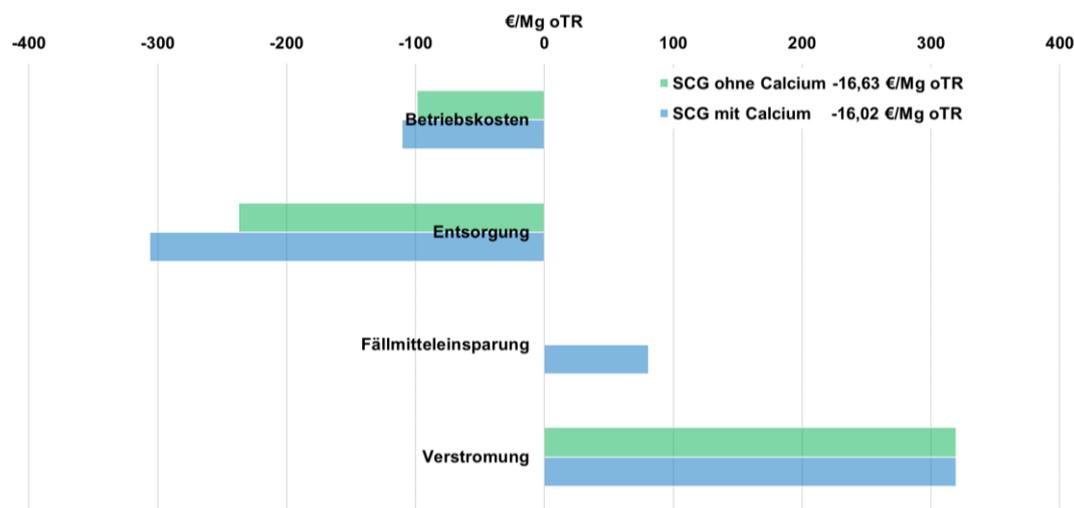


Abbildung 149: Darstellung der Kostengruppen

Aus der Abbildung 149 lassen sich die nachfolgenden Aussagen hinsichtlich des Einflusses der Teilkosten auf die Gesamtkosten ableiten:

Die **Beschaffung des Roh-SCG** und die **Betriebskosten** enthalten Kostenblöcke, die vereinfachend mit 0,00 €/Mg oTR angesetzt wurden. Es ist somit eher mit einem Anstieg als einer Reduktion dieser Teilkosten zu rechnen. Ihr Anteil an den Gesamtkosten ist jedoch eher von untergeordneter Bedeutung, so dass diese Teilkosten nicht ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind.

Die **Entsorgungskosten** des ausgefauten und entwässerten Klärschlammes stellen die größten Teilkosten des Verfahrens dar und sind somit ein sensibler Parameter zur Betrachtung der Wirtschaftlichkeit. Die Entwässerbarkeit des Schlammes hat einen direkten Einfluss auf die Menge des zu entsorgenden Schlammes. Dieses ist besonders dann ausschlaggebend, wenn sich der Entsorgungspreis auf die Nassschlammmenge bezieht. Der erreichbare Feststoffgehalt in der Entwässerung wurde auf Basis der Schlammcharakteristik und von Entwässerungsversuchen am Versuchsstandort auf 23,8 % TR angesetzt. Eine weitere Steigerung des TR-Gehaltes ist mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln für die SCG-enthaltende Schlammmatrix nicht möglich. Der Entsorgungspreis des Schlammes orientiert sich an den aktuellen Marktpreisen zur Monoverbrennung von

Klärschlamm. Eine landwirtschaftliche Verwertung bzw. Co-Verbrennung des Schlammes ist aufgrund der Größe der Kläranlage Soest und des P-Gehaltes im Klärschlamm durch die Klärschlammverordnung (AbfKlärV, 2017) nicht zulässig. Der Marktpreis wird durch die vorhandenen Verbrennungskapazitäten und zu entsorgenden Schlammengen beeinflusst. In Fachkreisen wird eine mögliche Schwankungsbreite von +/-20% diskutiert.

In der nachstehenden Abbildung 150 ist der Einfluss der schwankenden Entsorgungskosten auf die Gesamtkosten für den SCG-Einsatz mit und ohne Ca-Beladung dargestellt. Wie zu erwarten, führen steigende Entsorgungskosten zu steigenden Kosten für den SCG-Einsatz und sinkende Entsorgungskosten lassen den SCG-Einsatz ab einem bestimmten Punkt kostenneutral bzw. wirtschaftlich werden. Der Punkt der Kostenneutralität wird bei dem SCG mit Ca-Beladung bei einem Entsorgungspreis von 94,75 €/Mg OS erreicht. Damit das SCG ohne Ca-Beladung kostenneutral wird, muss der Entsorgungspreis auf 93 €/Mg OS fallen. Ein weiteres Absinken des Entsorgungspreises führt in beiden Fällen zu steigenden Erlösen aus dem SCG-Einsatz.

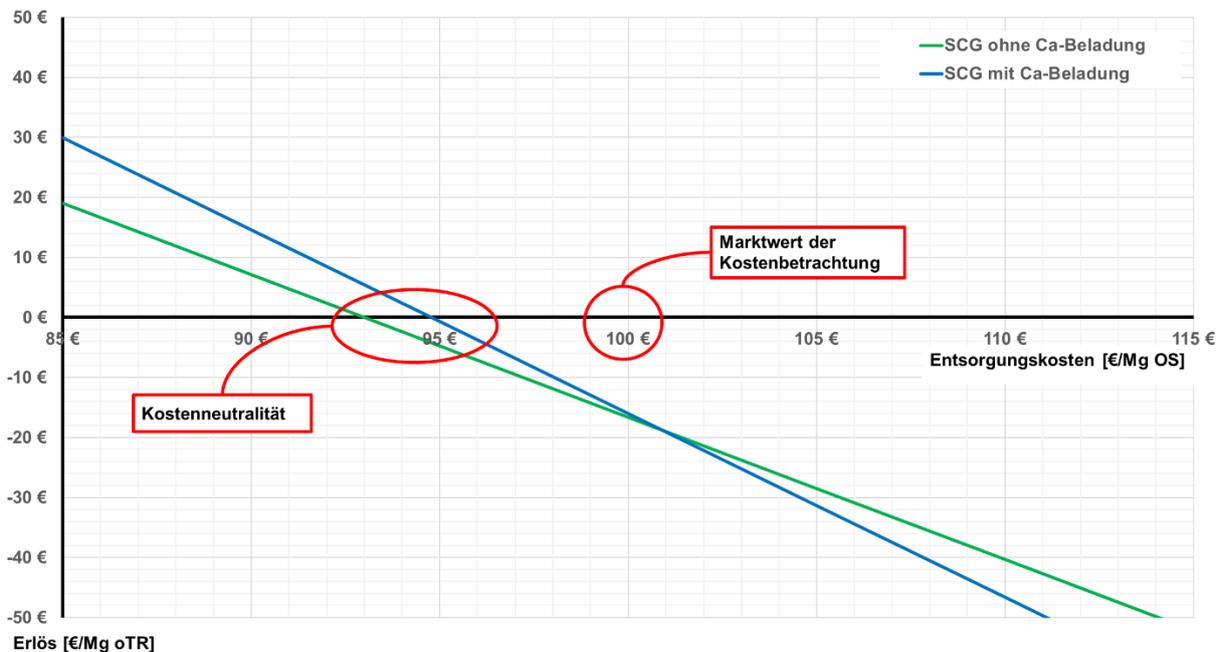


Abbildung 150: Sensitivitätsanalyse der Entsorgungskosten

Die **Einsparungen an Fällmittel** ergeben sich aus der im Versuchsbetrieb gemessenen PO_4 -P-Bindung an das SCG und der daraus resultierenden geringeren erforderlichen Fällmitteldosierung. Aufgrund des Ukraine-Konflikts kam es 2022 zu einer Verknappung von Fällmittel und daraus resultierend eines drastischen Anstiegs des Einkaufspreises. Diese Situation hat sich im Jahr 2023 etwas beruhigt. Aus der Betrachtung Abbildung 149 wird jedoch deutlich, dass auch ein wiederholter Anstieg der Fällmittelpreise nur eine untergeordnete Rolle in der Kostenstruktur des Verfahrens hat.

Die meisten Erlöse lassen sich bei dem Verfahren über die **Verstromung** des aus dem SCG gebildeten Faulgas erzielen. Hierdurch kann der Eigenversorgungsgrad der Kläranlage erhöht und damit der Strombezug vom EVU reduziert werden. Die Menge des

aus dem abgebauten SCG gebildeten Faulgas wurde im Versuchsbetrieb ermittelt. Aufgrund der Zusammensetzung des SCG und dem Verfahren der Schlammfäulung sind größere Abweichungen nicht zu erwarten. Für den Arbeitspreis des eingesparten Stroms wurde mit dem Mittelwert des Sommers 2023 gerechnet. Dieser liegt über den Mittelwerten der letzten Jahre, aber immer noch weit unter den Spitzenpreisen zum Beginn des Ukraine-Konflikts. Mittelfristig ist durch den Ausbau der erneuerbaren Energien eher mit einem Sinken der Strompreise zu rechnen. Für diese Kostenbetrachtung wird von einem stabilen Strompreis ausgegangen.

In der nachstehenden Abbildung 151 ist der Einfluss des Strompreises auf die Gesamtkosten für den SCG-Einsatz mit und ohne Ca-Beladung dargestellt. Wie zu erwarten, führen fallende Strompreise zu steigenden Kosten für den SCG-Einsatz und steigende Strompreise lassen den SCG-Einsatz ab einem bestimmten Punkt kostenneutral bzw. wirtschaftlich werden. Der Punkt der Kostenneutralität wird in beiden Fällen bei einem Strompreis von 0,315 €/kWh erreicht. Ein weiterer Anstieg des Strompreises führt in beiden Fällen zu steigenden Erlösen aus dem SCG-Einsatz.

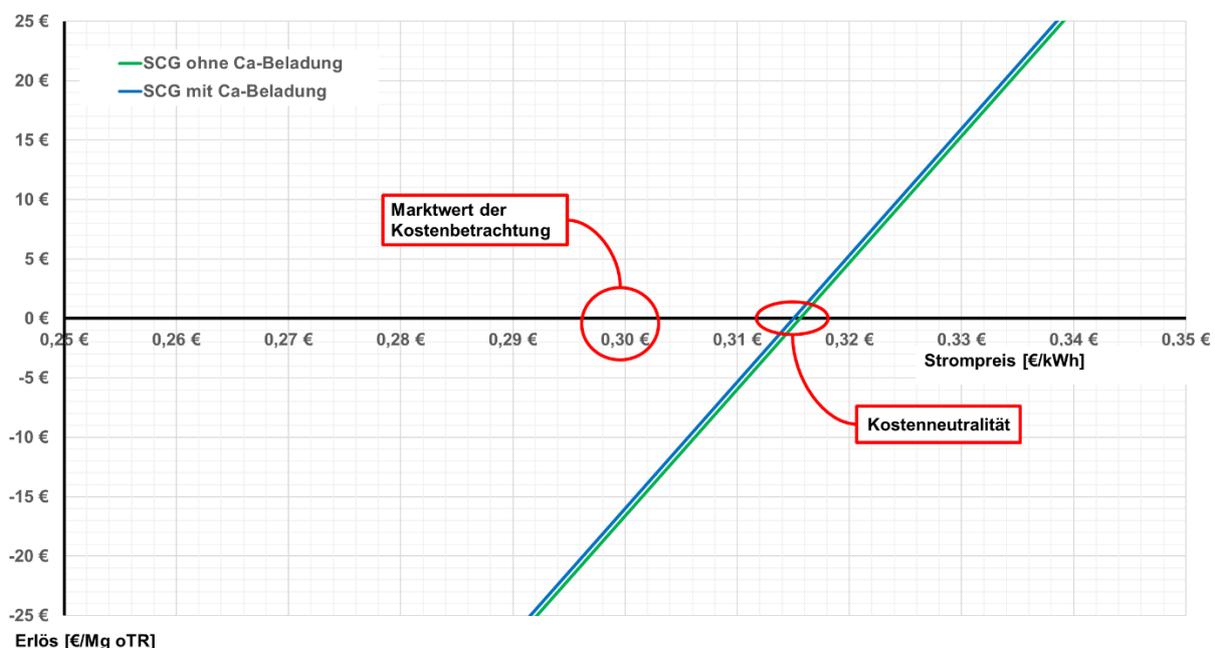


Abbildung 151: Sensitivitätsanalyse des Strompreises

Bei einer zusammenfassenden Betrachtung wird deutlich, dass die Entsorgungskosten und die Verstromung des Faulgases die maßgebenden Teilkosten darstellen. Dieses deckt sich mit den Erfahrungen aus der Co-Vergärung. Aus den Erfahrungen der letzten Jahre im Bereich der Co-Vergärung kann geschlossen werden, dass sich diese beiden Teilkosten ungefähr in der Waage halten werden. Als die sensitivsten Parameter wurden somit die Marktpreise für den zu entsorgenden Schlamm und den Strombezug identifiziert.

14.3.5 Zusammenfassende Betrachtung

Für das Verfahren der SCG-Dosierung wurde eine Kostenbetrachtung durchgeführt. Grundlage dieser Kostenbetrachtung sind verfahrenstechnische Kennwerte, welche aus dem Versuchsbetrieb gewonnen wurden und Kostenannahmen, die auf Erfahrungswerten und Marktwerten des Jahres 2023 basieren.

Es wurden die maßgebenden Kostenstrukturen ermittelt und bewertet. Im Rahmen einer Sensitivitätsbetrachtung wurden die Entsorgung des Restschlammes und die Verstromung des aus dem SCG gebildeten Faulgas als maßgebende Teilkosten bestimmt.

Basierend auf den zu Grund liegenden Daten wird für die SCG-Dosierung von spezifischen Kosten von 16,02 €/Mg oTR SCG ausgegangen. Für eine Kostenneutralität müsste dieser Wert als Annahmepreis vom SCG-Produzenten gezahlt werden. Ab einem Annahmepreis Preis von 16,02 €/Mg oTR SCG wird das Verfahren wirtschaftlich.

Bei dem mittleren Feststoffgehalt und mittleren organischen Anteil der untersuchten Proben entsprechen 16,02 €/Mg oTR SCG einem Preis von 6,41 €/t OS.

14.3.6 Kostenannahmen und Kennwerte

Tabelle 37: Kostenannahmen und Kennwerte

SCG Annahmepreis	0,00	€/Mg TR SCG
TR Roh-SCG	40	%
Glühverlust Roh-SCG	100	%
Transportentfernung	100	km
Transportkosten	0,00	€/(Mg*km)
Betriebskosten Kläranlage	0,00	€/kg Mg TR SCG
Betriebskosten Dosierstation	5,00	€/kg Mg TR SCG
Abschreibung Dosierstation	70,00	€/kg Mg TR SCG
Betriebsstoff Kalk	70,00	€/Mg Kalk
Dosierung Kalk	0,164	Mg/Mg
Fällmittel Fe ₃ Cl	3	g Fe ₃ Cl/ g PO ₄ -P
Wirksubstanz	40%	kg WS/kg Handelsware
Einkaufspreis	1.000,00	€/Mg HW
spez. Preis	2,50	€/kg WS Fe ₃ CL
beta-Wert	1,2	-
Verstromung	0,30	€/kWh
Wirkungsgrad BHKW	0,38	
Entsorgungspreis	100,00	€/Mg OS
TR entwässert	23,8	%

15 Studentische Projekt- und Abschlussarbeiten

Im Zusammenhang mit dem F+E-Vorhaben wurden die in Tabelle 38 aufgeführten studentischen Projekt- und Abschlussarbeiten erstellt, deren Ergebnisse Bestandteil des vorliegenden Abschlussberichtes sind.

Tabelle 38: Projekt- und Abschlussarbeiten

Name	Art der Arbeit	Thema	Jahr
Lüthen, Heiko	Bachelor	Untersuchung zur Eignung verschiedener Fällmittel zur Phosphorelimination	2022
Linnemann, Maximilian	Bachelor	Vergleichende Untersuchungen zur Entwässerbarkeit von Faulschlamm	2022
Gebhardt, Lena-Luisa	Master	Untersuchungen zur Fixierung von Phosphor bei der anaeroben Schlammfäulung	2022
Schoch, René	Bachelor	Untersuchungen von Spent Coffee Grounds (SCG) im Hinblick auf die Adsorptionskinetik von Phosphor und der Entwässerbarkeit	2023
Meyer, Marvin	Master	Erstellung eines Simulationsmodells zur Darstellung der Auswirkungen der SCG-Zugabe zur Phosphorreduzierung im Trübwasser	2023
Hanswillemenke, Maren	Projektarbeit	Einsatzmöglichkeiten von Spent Coffee Grounds in der Kreislaufwirtschaft	2023

16 Zusammenfassung und Empfehlungen

16.1 Projektbeschreibung und Partnerunternehmen

Im Rahmen des durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten F+E-Vorhabens „Phosphor effizient Eliminieren und Verwerten (PeEV)“ wurden im Zeitraum 05/2020 – 09/2023 Untersuchungen, mit der Zielsetzung einer Steigerung der Effizienz bei der Phosphorrückgewinnung aus der Klärschlammasche nach einer thermischen Verwertung, durchgeführt.

Die Bearbeitung erfolgte in Kooperation mit den nachfolgend aufgeführten Partnerunternehmen:

- Technische Hochschule Ostwestfalen-Lippe (TH OWL)
Projektleitung, Grundlagenermittlung und wissenschaftliche Begleitung
- Lippe Verband (LV)
Praxispartner (Beratung, technische Unterstützung)
- Lippe Wassertechnik GmbH (LW)
Beratungs- und technische Unterstützung
- EuPhoRe GmbH (EUP)
Untersuchungen zur P-Rückgewinnung aus der Asche nach einer thermischen Verwertung, Aufbereitung als Düngemittel
- Technologien zur Industrie-Abwasser-Behandlung (TIA)
Verfahrenstechnische Auslegung

Innerhalb der festgelegten Arbeitspakete (AP's) wurden hierbei die folgenden Punkte berücksichtigt:

- AP1: Fällversuche zur Ermittlung des Fällungspotentials sowie Erstellung vereinfachter Phosphorbilanzen für ausgewählte Kläranlagen
- AP2: Faulversuche in einer anaeroben Laborkläranlage
- AP3: Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage
- AP4: Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell
- AP5: Aufbereitung des Schlammes als Düngemittel
- AP6-8: Übertragbarkeit der Ergebnisse in den großtechnischen Kläranlagenbetrieb mit Kostenbetrachtung

Als innovativer Ansatz wurde anstelle der konservativen Phosphorfällung mittels Metallsalzen auf Basis von Eisen-, Calcium- oder Magnesiumverbindungen bzw. der Phosphorbindung an Calciumsilikathydrat (CSH) der Einsatz eines vorbehandelten Reststoffes aus der industriellen Herstellung von Instantkaffe, so genanntes SCG (Spent Coffee Grounds), untersucht. Voraussetzung für die Anwendung des dabei erarbeiteten Vorschlages sind zunächst Kläranlagen, die das so genannte Bio-P-Verfahren anwenden, bei der eine erhöhte Anreicherung von Phosphor in der Biomasse erfolgt und eine zusätzliche chemische Phosphorfällung durch Metallsalze nur der Einhaltung der genehmigten Ablaufkonzentration dient. Hierbei kommt es in der Stufe der Schlammfäulung (anaerobe Stabilisierung) zu einer vermehrten Freisetzung des zuvor biologisch gebundenen Phosphors, vorwiegend in der Form von Ortho-Phosphat ($\text{PO}_4\text{-P}$), der in der Regel über das Schlammwasser aus der Entwässerungsstufe zu einer Rückbelastung der Kläranlage führt.

Das Projektziel lautete, mittels geeigneter Maßnahmen die Rückbelastung der Kläranlage über das Schlammwasser und einhergehend damit auch den Fällmittelbedarf im Bereich der chemischen Fällung zu reduzieren.

Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse aus den einzelnen Arbeitspaketen zusammenfassend dargestellt.

16.2 Phosphorbilanzen ausgewählter Kläranlagen

Basierend auf den Betriebsdaten für die Jahre 2015 – 2019 wurden vereinfachte Phosphorbilanzen für die Kläranlagen Kamen-Körnebach, Soest, Dinslaken und Bönen erstellt. Die Phosphor-Zulauffrachten betragen zwischen 102,5 kg/d (Soest) und 182,1 kg/d (Kamen-Körnebach).

Die Bilanzfehler, jeweils bezogen auf die Zulauffracht, für die Kläranlagen Kamen-Körnebach (3,3 %), Soest (10,0 %) und Dinslaken (11,3 %) fallen relativ gering aus, so dass die aufgestellten Phosphorbilanzen insgesamt als schlüssig einzuordnen sind. Für die Kläranlage Bönen beträgt der Bilanzfehler jedoch 37 %, was auf fehlerhafte Bestimmungen (Trockensubstanz, Konzentrationen) im Bereich des ausgetragenen Überschussschlammes zurückgeführt wird. Der über diesen Pfad ausgetragene Massenstrom an Phosphor erscheint im Vergleich zu den anderen betrachteten Kläranlagen als zu gering. Diese Bilanzen dienen zur Identifikation eines geeigneten Standortes für die Versuche im halbtechnischen Maßstab.

Detailliertere Angaben zu den Bilanzen sind unter 6 aufgeführt.

16.3 Calciumbeladung von SCG (Spent Coffee Grounds)

Vor einem Einsatz des SCG für die Bindung von Phosphor ist eine Vorbehandlung mit Calciumhydroxid erforderlich. Hierzu wurde für die Ermittlung der Beladungskapazität des SCG mit Calcium und zur Bestimmung der spezifischen Phosphorreduktion eine gesättigte und klarfiltrierte Kalklösung verwendet. Das SCG wurde nach dem Beladungsvorgang mit VE-Wasser gewaschen, um anhaftende Kalklösung zu entfernen.

Für den Einsatz unter Simulation realer Betriebsbedingungen einer Kläranlage erfolgte die Beladung in einer übersättigten Kalkmilch ohne eine nachfolgende Wäsche.

Von der Firma Cafea wurden zwei SCG-Qualitäten mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen zur Verfügung gestellt, von denen die gröbere Ware einen d_{50} von 1,5 mm und die feinere Ware einen d_{50} von 0,1 mm aufwies.

Für beide Qualitäten wurden nach einer 24-stündigen Reaktionszeit im Mittel spezifische Beladungskapazitäten von $q(\text{Ca}^{2+}) = 0,75 - 0,95 \text{ mmol/g SCG}$ ermittelt. Bei einem Einzelansatz unter Stickstoffatmosphäre konnte eine Steigerung der Beladung auf 1,44 mmol/g SCG erzielt werden. Tendenziell weist die feine Ware eine etwas höhere Beladungskapazität auf als die grobe.

Die Glührückstände des mit Calcium beladenen SCG fallen mit 7,2 – 15,8 % signifikant höher aus als die der unbehandelten Ware (0,2 %).

16.4 Ermittlung des Fällungspotentials

Die Ermittlung des erzielbaren Fällungspotentials an $\text{PO}_4\text{-P}$ erfolgte zunächst durch den Einsatz unterschiedlicher Metallsalze und diente maßgeblich als Referenz vor den weiterführenden Untersuchungen unter Verwendung von Calciumsilikathydrat und Spent Coffee Grounds.

Eisen-III-salz

In einer ersten Versuchsreihe wurden Faulschlamm- und Trübwasserproben sowie eine Primärschlammprobe der Kläranlagen Kamen-Körnebach und Dinslaken mit Eisen-III-chlorid bei unterschiedlichen β -Werten gefällt. Dabei ergibt sich, bezogen auf die Konzentrationsreduktion, eine signifikant bessere Effizienz bei der Phosphatfällung im Faulschlamm oder Primärschlamm, obwohl die erzielbaren Restkonzentrationen in den Trübwässern bei gleichem β -Wert geringer ausfallen. Dies wird auf das insgesamt geringere Niveau der Ausgangskonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in den betreffenden Trübwässern zurückgeführt. Bei einem β -Wert von 2 wird die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Faulschlamm der Kläranlage Kamen-Körnebach von 90 mg/l auf ca. 20 mg/l reduziert, während im Trübwasser bei gleichem β -Wert eine Abnahme von 35 mg/l auf ca. 5 mg/l erzielt wird. Vergleichbare Ergebnisse zeigen sich bei der Fällung von Proben der Kläranlage Dinslaken: Hier werden bei einer Reaktionstemperatur von $T = 35 \text{ °C}$ im Faulschlamm ($c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 110 \text{ mg/l}$) und Primärschlamm ($c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 85 \text{ mg/l}$) bei einem β -Wert von 2 $\text{PO}_4\text{-P}$ -Restkonzentrationen von ca. 20 mg/l erzielt. Im Trübwasser (Zentrat) wird die Ausgangskonzentration von 60 mg/l auf ca. 5 mg/l reduziert. Für eine weitergehende Reduzierung der Restkonzentrationen sind überproportional höhere β -Werte notwendig.

Die Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die im Kläranlagenbereich eingesetzten Dosiermengen an Eisen-III-salzen zur Fällung von Phosphaten.

Calcium- und Magnesiumchlorid

Die Versuche zur Phosphatfällung mit Calcium- und Magnesiumchlorid wurden analog zur Fällung mit Eisen-III-salzen bei unterschiedlichen β -Werten unter Einsatz von Zentrat- und Faulschlammproben der Kläranlage Dinslaken untersucht. Da die Fällungsreaktionen (Fällprodukte bei Calcium Hydroxylapatit und bei Magnesium Magnesiumammoniumphosphat) eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert aufweisen, wurden Versuchsreihen bei verschiedenen Ausgangs-pH-Werten im Bereich von $\text{pH} = 7,5 - 9,0$ durchgeführt, die durch Zugabe von Natronlauge vor der Dosierung von Calciumchlorid bzw. Magnesiumchlorid eingestellt worden sind. Dabei bewirkt bereits die Anhebung des pH-Wertes eine Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration, z.B. von 68 mg/l bei $\text{pH} = 7,5$ auf 40 mg/l bei $\text{pH} = 9,0$. Dies wird auf eine Bildung von Hydroxylapatit und Magnesiumammoniumphosphat zurückgeführt.

Bei einem vergleichenden Einsatz von Calcium- und Magnesiumsalzen im Zentrat zeigte sich, dass für die Erzielung geringer Restkonzentrationen bei beiden Fällmitteln eine Anhebung des pH-Wertes auf $8,5 - 9,0$ erforderlich ist. Bei dem Einsatz von Calciumsalzen ist aufgrund der Stöchiometrie ein β -Wert von 1,5 notwendig, während bei Magnesiumsalzen ein β -Wert von 1,0 ausreicht. Vergleichend werden bei dem Einsatz von Magnesiumsalzen geringere Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ erzielt als dies beim Calciumsalz der Fall ist. Bei $\text{pH} = 9$ wird die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration bei der Fällung mit Calciumsalz von 56,5 mg/l auf 21,8 mg/l reduziert, während im Vergleichsansatz unter Zugabe von Magnesiumsalz eine Konzentration von 6,8 mg/l verzeichnet wird.

Im Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken werden hingegen, unabhängig vom eingesetzten Fällmittel (Calcium $\beta = 1,5$; Magnesium $\beta = 1,0$), bei $\text{pH} = 8,0$ und einer Reaktionstemperatur von $T = 35^\circ\text{C}$ nach einer kurzen Reaktionszeit von $t = 1,0 - 1,5$ h vergleichbare Konzentrationsabnahmen von $c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 103$ mg/l auf ca. 70 mg/l beobachtet. Bei längeren Reaktionszeiten bis 20 h wurde ein Wiederanstieg der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration beobachtet, der mit einem Anstieg der pH-Werte um eine Einheit einherging. Da die Kläranlage Dinslaken kein Bio-P-Verfahren betreibt, wird hierbei von einer Rücklösung chemisch gebundener Phosphatverbindungen infolge des pH-Anstieges ausgegangen.

Calciumsilikathydrat (CSH)

Der Einsatz von Calciumsilikathydrat zur Bindung von Phosphaten ist unter anderem im Verbundprojekt ProPhos erfolgreich durchgeführt worden (IWAR, 2010). Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurde CSH der Firma Silikalzit mit der Markenbezeichnung Pyrolit (Körnung $d_K = 0 - 1$ mm) im Faulschlamm und Zentrat der Kläranlage Dinslaken in unterschiedlichen Dosiermengen und bei Kontaktzeiten eingesetzt und die dabei erzielbare Reduktion an $\text{PO}_4\text{-P}$ ermittelt. Hierbei zeigt sich mit zunehmender CSH-Konzentration eine nahezu lineare Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Restkonzentration sowohl im Faulschlamm (bei $T = 35^\circ\text{C}$) als auch im Zentrat. Nach einer Kontaktzeit von $t = 2,5$ h werden bei einer Dosiermenge an CSH von 5.000 mg/l im Faulschlamm die Ausgangskonzentration an $\text{PO}_4\text{-P}$ von 102 mg/l auf 78 mg/l reduziert, was einer Abnahme von 23,5 % entspricht, bezogen auf die Ausgangskonzentration. Bei gleicher Dosierkonzentration von $c(\text{CSH}) = 5.000$ mg/l wird im Zentrat nach $t = 2$ h eine Reduktion der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration von 53 mg/l auf 21 mg/l verzeichnet, was einer Abnahme von 39,6 %

entspricht. Demnach wird im Zentrat spezifisch mehr $\text{PO}_4\text{-P}$ durch das CSH reduziert als dies im Faulschlamm der Fall ist.

Bei längeren Reaktionszeiten von $t = 22,5$ h wird im Faulschlamm, wie bereits bei den Untersuchungen zum Einsatz von Calcium- und Magnesiumsalzen, ein Anstieg der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration in allen Ansätzen verzeichnet. In der Nullprobe ($c(\text{CSH}) = 0$ mg/l) wird eine Zunahme von eingangs 102 mg/l auf 145 mg/l beobachtet. Unter Berücksichtigung des Blindwertes zeigt sich nach $t = 22,5$ h dennoch eine weitere Reduktion (ca. 30 %) der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration im Vergleich zu $t = 2,5$ h. Im Zentrat führt eine verlängerte Reaktionszeit von $t = 22,5$ h hingegen zu keiner weiteren Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration.

Die in den Versuchsreihen erzielten maximalen Beladungen des CSH mit $\text{PO}_4\text{-P}$ betragen 14 – 15 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ / g CSH, sowohl für das Zentrat als auch für den Faulschlamm der Kläranlage Dinslaken. Dies konnte auch größenordnungsmäßig für den Faulschlamm der Kläranlage Soest bestätigt werden, die im Gegensatz zur Kläranlage Dinslaken ein Bio-P-Verfahren etabliert hat. Bei einem Einsatz von CSH im Zentrat der Kläranlage Soest werden hingegen erheblich höhere Beladungen von bis zu 25 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ / g CSH erzielt.

Ergänzend erfolgten Untersuchungen zum Einfluss eines Lufteintrages auf die erzielbaren Restkonzentrationen bei der Behandlung des Zentrates der Kläranlage Soest mit CSH. Infolge des Ausstrippens von CO_2 steigt der pH-Wert innerhalb kurzer Zeit von 7,5 auf 9 und es wird eine Abnahme der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration in den Nullproben (ohne CSH-Dosierung) verzeichnet. Unter Berücksichtigung der Blindwerte konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt selbst bei der Dosierung von CSH maßgeblich zur Phosphat-reduzierung beiträgt.

Calciumbeladenes SCG

Parallel zu dem Einsatz in realen Abwasserproben wurden Untersuchungen mit einer Modelllösung aus Di-Kaliumhydrogenphosphat durchgeführt, der unterschiedliche Dosiermengen an calciumbeladenem SCG zugesetzt wurden. Das Vorgehen ist an die Aufnahme von Adsorptionsisothermen zur Bestimmung der Beladungskapazität von Aktivkohle angelehnt und dient zur Feststellung der maximal erzielbaren Phosphorbeladung unter idealen Reaktionsbedingungen. Bei der geringsten Dosiermenge an SCG wird eine Beladungskapazität von 7,6 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ /g SCG erzielt. Die Auswertung der Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ in der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration an SCG zeigt aufgrund des linearen Zusammenhangs auf, dass es sich bei dem zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus eher um eine chemische Fällung als um eine Adsorption handelt. Zur abschließenden Klärung wären daher weitergehende Untersuchungen erforderlich.

Für die Untersuchungen des SCG-Einsatzes in realen Abwässern wurden zwei Zentratproben der Kläranlage Soest mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ verwendet (Probe 1: $c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 119$ mg/l und Probe 2: $c_0(\text{PO}_4\text{-P}) = 65,3$ mg/l). Die eingesetzten Konzentrationen an calciumbeladenem SCG betragen 1, 5, 10 und 20 g/l. In Abhängigkeit von der eingesetzten SCG-Konzentration werden nach einer Reaktionszeit von $t = 120$ h in der Probe 1 Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ von 45 mg/l

($c(\text{SCG}) = 20 \text{ g/l}$) bis 105 mg/l ($c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$) verzeichnet. Ein Gleichgewichtszustand scheint zu diesem Zeitpunkt noch nicht erreicht. Im Blindwertansatz (ohne SCG-Dosierung) beträgt die $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration zum Versuchsende 112 mg/l und hat demnach nicht signifikant abgenommen. Die maximale Beladung wird unter Berücksichtigung des Blindwertes bei der geringsten Dosiermenge an SCG ($c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$) mit $6,5 \text{ mg PO}_4\text{-P/g SCG}$ ermittelt.

In der Zentratprobe 2 betragen die erzielten Restkonzentrationen an $\text{PO}_4\text{-P}$ nach einer Reaktionszeit von $t = 120 \text{ h}$ $7,5 \text{ mg/l}$ ($c(\text{SCG}) = 20 \text{ g/l}$) bis 22 mg/l ($c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$). Im Gegensatz zu der Zentratprobe 1 weist jedoch bereits der Blindwertansatz eine starke Reduktion der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentration auf 29 mg/l auf. Unter Berücksichtigung des Blindwertes wird die maximale Beladung bei der geringsten Dosiermenge an SCG ($c(\text{SCG}) = 1 \text{ g/l}$) mit $7 \text{ mg PO}_4\text{-P/g SCG}$ ermittelt.

Weitergehende Betrachtungen zum Einsatz von calcium- und calcium-/phosphorbeladenem SCG im Faulprozess erfolgten im Rahmen der im Anschluss durchgeführten Anaerobversuche über einen längeren Zeitraum in einer Laboranlage.

16.5 Anaerobversuche in einer Laboranlage

Bei der Durchführung der Anaerobversuche sollten zwei mögliche Szenarien untersucht werden:

1. Zugabe von calciumbeladenem SCG in den Faulprozess
2. Zugabe von calcium- und phosphorbeladenem SCG aus der Behandlung von Schlammwasser in den Faulprozess

Die Laboranlage, bestehend aus drei Reaktoren, wurde nach einer Einfahrphase zur Feststellung eines synchronen Reaktorverhaltens, über einen Zeitraum von insgesamt 157 Tagen betrieben. Die Prozessparameter orientierten sich an der Betriebsweise der Schlammfaulung auf der Kläranlage Soest. Dementsprechend wurde die Betriebstemperatur auf 36 °C und die mittlere Verweilzeit auf einen Zeitraum von $\tau = 20$ Tagen eingestellt. Das in allen Reaktoren eingesetzte Basissubstrat bestand aus einem Gemisch aus 60% mechanisch eingedicktem Überschussschlamm und 40% Primärschlamm aus dem Vorversäuerungseindicker der Kläranlage Soest. Dieses Verhältnis entspricht dem in der großtechnischen Faulstufe der Kläranlage.

Die Reaktoren wurden wie folgt betrieben:

- Reaktor R1 diente als Referenz ohne Zusatz von SCG
- Reaktor R2 wurde zusätzlich mit calciumbeladenem SCG in zwei Konzentrationsstufen betrieben ($c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 10 g/l)
- Reaktor R3 wurde zusätzlich mit calcium- und phosphorbeladenem SCG aus der Zentratbehandlung in zwei Konzentrationsstufen betrieben ($c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 10 g/l)

Die Calciumbeladung erfolgte in Anlehnung an eine technische Betriebsweise unter Einsatz einer übersättigten Suspension aus Calciumhydroxid (Kalkmilch) ohne anschließende Wäsche des abgetrennten SCG.

Für die Bereitstellung von calcium- und phosphorbeladenem SCG wurde nach der Beladung mit Calcium eine Behandlung von Zentrat (Schlammwasser) der KA Soest durchgeführt. Das so hergestellte SCG wies eine mittlere Phosphatbeladung von $q(\text{PO}_4\text{-P}) \approx 2 - 3 \text{ mg PO}_4\text{-P/g SCG}$ auf.

Die wesentlichen Ergebnisse aus den Anaerobversuchen im Labormaßstab lauten wie folgt:

1. Der Zusatz von calcium- oder calcium- und phosphorbeladenem SCG weist innerhalb des Untersuchungszeitraumes keine negativen Effekte auf den Anaerobprozess bzw. die Biozönose auf. Im Gegensatz zum Einsatz von CSH konnte keine Trennung des Zugabemittels von der Schlammmatrix, z.B. durch Absetzen oder Bildung einer separaten Phase, beobachtet werden.
2. Abhängig von der eingesetzten Konzentration an calciumbeladenem SCG werden Reduktionen des gelösten Phosphatphosphors von 31 – 53 % erzielt. Der Einsatz von bereits mit Phosphor beladenem SCG führt ebenfalls zu einer Reduktion von $\text{PO}_4\text{-P}$, die jedoch mit 11 – 24 % geringer ausfällt als bei der Verwendung von calciumbeladenem SCG. Eine Rücklösung des vorab gebundenen $\text{PO}_4\text{-P}$ wurde nicht beobachtet.
3. Konzentrationsabhängig steigen die produzierten Gasmengen bei einem Einsatz von calciumbeladenem SCG um 9 – 16 % und bei einem Einsatz von calcium- und phosphorbeladenem SCG um 6,5 – 13,5 %, ohne dass sich im Vergleich zum Referenzansatz die Zusammensetzung des Gases (Methan / Kohlenstoffdioxid) signifikant verändert. Die spezifischen Methanerträge (Normzustand, trocken) liegen in einem Bereich von 0,5 – 0,6 l $\text{CH}_4/\text{g oTR}_{\text{abgebaut}}$.
4. In den entwässerten Schlämmen werden bei Einsatz von SCG im Vergleich zur Referenz insgesamt etwas geringere Gesamtphosphorkonzentrationen verzeichnet, was auf einen „Verdünnungseffekt“ des Schlammes infolge des SCG-Zusatzes und dessen nur teilweisen Abbaus im Anaerobprozess hindeutet. Dementgegen steigen die Heizwerte bei SCG-Einsatz um 7 – 11 % an und die auf die Trockensubstanz bezogene Aschemenge fällt geringer aus als im Referenzansatz. Dies könnte sich positiv auf eine anschließende Monoverbrennung der Schlämme auswirken.

Somit ist eine Erhöhung des spezifischen Phosphorgehaltes im Schlamm durch die SCG-Zugabe nicht zu erzielen, jedoch ist durch die Reduktion der Rückbelastung der Kläranlage mit einem gewissen Einsparpotential im Bereich der eingesetzten Fällmittel bei der Simultanfällung zu rechnen. Darüber hinaus wird eine Reduktion der unerwünschten MAP-Ausfällung erwartet.

16.6 Faulversuche im halbtechnischen Maßstab auf einer Kläranlage

Die aus den Laborversuchen für den Einsatz von calciumbeladenem SCG gewonnenen Ergebnisse wurden im halbtechnischen Maßstab auf dem Gelände der Kläranlage Soest verifiziert. Die hierbei eingesetzten beheizbaren Reaktoren weisen ein Volumen von jeweils 480 Litern auf und werden aus gerührten Vorlagebehältern über eine Exzenter-schneckenpumpe automatisiert beschickt. Die Randparameter des Anlagenbetriebs (Temperatur, Verweilzeit, SCG-Beladung mit Calcium, SCG-Konzentrationen) orientierten sich im Wesentlichen an denen der Laborversuche. Nach Feststellung eines synchronen Reaktorverhaltens wurde die Anlage für einen Zeitraum von 229 Tagen betrieben.

Die Reaktoren wurden wie folgt eingesetzt:

- Reaktor R1 diene als Referenz ohne Zusatz von SCG
- Reaktor R2 wurde zusätzlich mit calciumbeladenem SCG in zwei Konzentrationsstufen betrieben ($c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 10 g/l)

Die Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab haben die Ergebnisse aus den Laborversuchen im Wesentlichen bestätigt. Die dabei relevanten Resultate lauten wie folgt:

1. Der Zusatz von calciumbeladenem SCG weist innerhalb des Untersuchungszeitraumes keine negativen Effekte auf den Anaerobprozess bzw. die Biozönose auf.
2. Die erzielten Reduktionen an $\text{PO}_4\text{-P}$ betragen 29 % für die Konzentrationsstufe $c(\text{SCG}) = 5 \text{ g/l}$ und 50,7 % bei $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$.
3. Die Gasproduktion kann in Abhängigkeit der eingesetzten SCG-Konzentration im Vergleich zum Referenzreaktor um 8,2 – 15,4 % gesteigert werden.
4. Der Einsatz von SCG führt im Vergleich zu der Referenz (ohne SCG) zu keinem signifikanten Unterschied bei der Entwässerung mittels Kammerfilterpresse oder Dekanterzentrifuge.

16.7 Ergebnisse aus weitergehenden Untersuchungen

16.7.1 Ergänzende Untersuchungen zur Spezifikation von SCG

Mittels Soxhlet-Extraktion unter Einsatz von n-Hexan wurde der Lipid-Gehalt (Kaffeeöle bzw. Fette) in industriellem SCG aus der Instantkaffeeherstellung und in häuslichem SCG aus der Zubereitung von Filterkaffee bestimmt. Das industrielle SCG weist demnach einen Lipidgehalt von 12,7 % auf, während für das häusliche SCG ein geringerer Anteil von 5,7 % ermittelt wurde. Als Ursache für die Differenz der erhaltenen Werte wird eine unvollständige Extraktion der Fette aus dem häuslichen SCG vermutet.

Der Heizwert des industriellen SCG beträgt rund 25.400 kJ/kg, der des häuslichen SCG rund 21.100 kJ/kg.

16.7.2 Biologische Abbaubarkeit des Schlammwassers

Eine Abschätzung des Einflusses eines SCG-Einsatzes im Faulprozess auf die aerobe biologische Stufe der Kläranlage infolge des zurückgeführten Filtrates/Zentrates aus der Schlammwässerung wurde anhand eines Abbautests nach DIN EN ISO 9888 (Zahn-Welles-Test) durchgeführt. Demnach ist im Vergleich zur Referenz (ohne SCG-Zugabe) kein signifikanter Unterschied bei der erzielten Abbaurate zu verzeichnen. In beiden Fällen wurde der CSB zu 63 % abgebaut. Der inerte Anteil des gelösten CSB erhöht sich bei einem SCG-Einsatz um ca. 30 %, was bei einem Volumenanteil des zurückgeführten Schlammwassers von einem Prozent, bezogen auf den Gesamtvolumenstrom im Zulauf der Kläranlage, nicht zu einer signifikanten Zunahme im Kläranlagenablauf führen wird.

16.8 Bilanzerstellung und Einbindung in ein Simulationsmodell

Die Ergebnisse aus den praktischen Untersuchungen dienen als Grundlage für den Aufbau eines dynamischen Simulationsmodells unter Einsatz von simba®, welches in Anlehnung an den Betrieb der Kläranlage Soest erstellt wurde und anhand dessen die Auswirkungen einer SCG-Dosierung in den Faulprozess auf den Kläranlagenbetrieb abgeschätzt werden sollten.

Die wesentlichen Ergebnisse aus der Simulation lauten wie folgt:

1. Aufgrund des Einsatzes von SCG durch Zugabe in den Faulbehälter kann die P-Konzentration im Abfluss der Kläranlage von $0,78 \text{ g P/m}^3$ auf $0,46 \text{ g P/m}^3$ reduziert werden, dies entspricht einer Reduktion von 42 %. Würde die gleiche Eliminationsleistung unter dem Einsatz von Fällmitteln erreicht werden, müsste von einem Fällmitteleinsatz von 160 kg/d ausgegangen werden.
2. Die Konzentration an gelöstem Phosphor im Trübwasser kann aufgrund der Zugabe von SCG um ca. 30 % von 193 auf $122 \text{ g PO}_4\text{-P/m}^3$ reduziert werden und ist somit etwas geringer, als in den halbtechnischen Versuchen auf der Kläranlage Soest erreicht wurde.
3. Durch die Zugabe des SCG erhöht sich die Masse an Faulschlamm um ca. 15 % von 2.540 kg TS/d auf 2.920 kg TS/d .
4. Bei der Methanproduktion ist eine Steigerung um ca. 19 % zu verzeichnen.

Die Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen können somit durch die Simulation bestätigt werden. Durch die Zugabe von SCG in den Faulschlamm kann eine signifikante Reduzierung der Phosphorfracht im Abfluss der Kläranlage erreicht werden, bzw. es kann eine deutliche Menge an Fällmittel eingespart werden. Die deutliche Verringerung der P-Konzentration im Trübwasser zeigt die verringerte Menge an Phosphor, die über diesen internen Strom in den Hauptstrom zurückgeführt wird. Sowohl die Biogasproduktion als auch die Menge an Faulschlamm nehmen durch die Zugabe von SCG zu.

16.9 Thermische Klärschlammbehandlung und Aufbereitung als Düngemittel

Getrocknete Proben der Schlämme aus den halbtechnischen Versuchen (Referenzansatz ohne SCG und Ansatz unter Zugabe von $c(\text{SCG}) = 10 \text{ g/l}$) dienen als Grundlage für weitergehende Untersuchungen zur Rückgewinnung von Phosphor aus der Asche nach einer thermo-chemischen Klärschlammbehandlung. Hierzu wurde das EuPhoRe®-Verfahren angewandt, bei dem der Schlamm nach einem Zusatz geringer Mengen an Alkali- und/oder Erdalkalisalzen in einem Drehrohrreaktor pyrolysiert und anschließend der gesamte Kohlenstoff bei einer Temperatur von bis zu 1.100 °C verbrannt wird. Durch die Prozessführung wird sichergestellt, dass alle Schwermetalle abgereichert, organische Bestandteile zerstört und die Phosphate in der Asche pflanzenverfügbar sind.

Insgesamt war der Anteil an pflanzenverfügbarem Phosphor in beiden Proben (ohne SCG / mit SCG) im Vergleich zu anderen Rezyklaten, die nach dem EuPhoRe®-Verfahren aufgeschlossen worden sind, als eher gering einzustufen.

Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors war im Schlamm ohne SCG-Zusatz geringfügig höher als im Schlamm mit SCG-Zusatz. In den anschließend durchgeführten Vegetationsversuchen wurden hingegen höhere Erträge bei dem Einsatz der Probe mit SCG-Zusatz erzielt.

16.10 Übertragbarkeit auf einen großtechnischen Kläranlagenbetrieb

16.10.1 Investitionskosten Anlagentechnik

Für die Umsetzung in den großtechnischen Maßstab wurde ein Verfahrensschema und eine Kostenbetrachtung unter Zugrundelegung folgender Randbedingungen erstellt:

- Anlieferung des SCG als Schüttgut per LKW
- Direkte Einbringung des (feuchten) SCG in das Ansetzbecken mit Kalkmilch
- Abtrennung des mit Calcium beladenen SCG über ein Trommelsieb
- Zugabe des SCG in den Überschussschlamm (ÜSS) nach der mechanischen Überschussschlammmentwässerung (MÜSE)

Die Investitionskosten für die verfahrenstechnische Umsetzung werden mit rund 250.000 € netto abgeschätzt. Darin nicht enthalten sind eventuelle Kosten für Beton- und Erdarbeiten.

16.10.2 Laufende Kosten für den Einsatz von SCG

Im Rahmen einer Sensitivitätsbetrachtung wurden die Restschlamm Entsorgung und die Verstromung des aus dem SCG gebildeten Faulgas als maßgebende Teilkosten identifiziert. Für die SCG-Dosierung ist demnach von spezifischen Kosten in Höhe von 16,02 €/Mg oTR SCG auszugehen. Für eine Kostenneutralität müsste dieser Preis als Annahmepreis durch den SCG-Produzenten getragen werden. Umgerechnet auf die Originalsubstanz würde dies 6,41 €/t OS entsprechen.

16.11 Offene Fragen – Identifikation weiteren Untersuchungsbedarfes

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Einsatz von calciumbeladenen Spent Coffee Grounds auf Kläranlagen mit einem etablierten Bio-P-Verfahren geeignet ist, die Rückbelastung der Anlage mit Phosphor zu reduzieren und somit entweder Fällmittel bei der Simultanfällung einzusparen und/oder die Phosphorkonzentration im Ablauf zu senken. Zudem wird der Gasertrag in der anaeroben Schlammbehandlung gesteigert. Dem entgegen stehen die zusätzlichen Kosten durch den anlagen- und verfahrenstechnischen Mehraufwand sowie den vermehrten Schlammanfall. Diese Kostenaspekte gibt es aber auch bei einem Einsatz alternativer Stoffe zu berücksichtigen, wie dies z.B. bei der Verwendung von CSH der Fall ist, ohne dass diese einen vergleichbaren nachhaltigen Ansatz durch die Verwertung eines Reststoffes aus der Lebensmittelindustrie erfüllen.

Für eine weitergehende Optimierung des SCG-Einsatzes zur Phosphorbindung wird eine Bearbeitung der nachfolgenden Fragestellungen, die nicht im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen behandelt werden konnten, als sinnvoll erachtet.

- **Marktrecherche zur Absicherung der verfügbaren Mengen**
 Ermittlung der in Deutschland und Europa verfügbaren Reststoffe aus der Instantkaffeeherstellung mit Angabe der derzeitigen Entsorgung/Nutzung für eine Darstellung der real verfügbaren Mengen
- **Optimierung der Calciumbelastung des SCG**
 Gelingt es durch eine Optimierung des Beladungsvorganges mehr Calcium zu binden? Eine Reduktion der im Faulprozess zugesetzten SCG-Menge würde entsprechend auch den Schlammanfall und somit die zusätzlichen Entsorgungs- bzw. Behandlungskosten bei der nachgeschalteten Monoverbrennung senken.
- **Alternativen zur Calciumbelastung des SCG**
 Anstelle von Calcium könnte die Beladung des SCG auch mit Magnesium erfolgen. Die Bildung von Magnesiumammoniumphosphat (MAP) weist auf der Eduktseite einen günstigeren Molquotienten bzw. β -Wert (1,0) auf als die Bildung von Hydroxylapatit unter Einsatz von Calcium (1,5). Ergo müsste bei gleichem SCG-Einsatz eine Steigerung des gebundenen Phosphors zu erzielen sein. Da das Löslichkeitsprodukt von Magnesiumhydroxid im Vergleich zum Calciumhydroxid sehr klein ist, müsste für den Beladungsvorgang ein gesondertes Verfahren entwickelt werden (z.B. SCG in $MgCl_2$ „vortränken“ und in Natronlauge bzw. Kalkmilch geben -> Mg fällt in den Poren des SCG aus). Hinweise auf die Durchführbarkeit dieses Vorgehens werden von Liu (2024)

beschrieben. Durch den Einsatz einer Calciumchlorid-Lösung, in die SCG eingebracht und anschließend Natronlauge zudosiert wurde, ist es nach einer Trocknung und Pyrolyse gelungen, in einer Modelllösung aus Kaliumdihydrogenphosphat ca. 70 mg P/g SCG zu binden. Inwieweit dieses Vorgehen wirtschaftlich durchführbar wäre, sollte durch systematische Versuche ermittelt werden.

- **Untersuchungen unterschiedlicher SCG-Qualitäten aus unterschiedlichen Produktionen der Instantkaffeeherstellung**
 Ermittlung der Beladungskapazitäten mit Calcium für SCG aus unterschiedlichen Herkunftsquellen
- **Klärung des Bindungsmechanismus**
 Derzeit ist nicht abschließend geklärt, auf welchem Mechanismus die Bindung des Calciums in/an das SCG erfolgt. Weitergehende Untersuchungen sollten herausarbeiten, ob es sich hierbei um einen Ionenaustausch, der Bildung von Komplexen oder Fällungsreaktionen im Porenraum handelt.
- **Extraktion von Fetten zur Gewinnung von Wertestoffen vor einer Calcium- / Magnesiumbehandlung**
 Spent Coffe Grounds enthalten eine Vielzahl von Wertstoffen, die beispielsweise extraktiv vor einer Beladung mit Calcium oder Magnesium gewonnen werden könnten und unter Umständen zu einer Verbesserung der Nachhaltigkeit und Rentabilität des Verfahrens beitragen.
- **Einsatz von SCG als Co-Substrat in Biogasanlagen mit unterschiedlichen Hauptsubstraten (Mais, Gülle, Leimleder etc.)**
 Der Einsatz als Co-Substrat von (unbehandeltem) SCG in Biogasanlagen könnte zu einer Stabilisierung des anaeroben Abbaus von Substraten beitragen, die auf den Zusatz von Co-Substraten angewiesen sind. Durch systematische Untersuchungen unterschiedlicher Substrate unter Zusatz von SCG als Co-Substrat sollten mögliche Einsatzszenarien erarbeitet werden.
- **Einsatz von Ca-beladenem SCG im Belebungsbecken einer Kläranlage**
 Bislang wird davon ausgegangen, dass ein Einsatz von calciumbeladenem SCG entweder direkt im Faulprozess oder im Schlammwasser einer Kläranlage mit etabliertem Bio-P-Verfahren erfolgt. Ob ein Einsatz auch im Belebungsbecken, also der Nitrifikationsstufe einer Anlage ohne Bio-P-Verfahren, sinnvoll wäre, sollte anhand einer Versuchsreihe mit einer Laborkläranlage untersucht werden. Neben einer geringfügigen Einsparung an Fällmittel könnten bei Anlagen mit auftretender Blähschlammproblematik (Schwimmschlammabtrieb) positive Effekte zu erzielen sein, da das SCG als Aufwuchskörper für die Biozönose dienen könnte.

17 Literatur

Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitroloulos, A., Kyzas, G. Z.: A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids* 229 (2017), S. 555 – 565

Battista, F., Baramouti, E. M., Mai, S., Bolzonell, D., Malamis, D., Moustakas, K., Loizidou, M.: Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 131 (2020), 110007

Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Kaschka, E., Knoll, G., Nüesch, R.: Phosphorus Removal and Recovery from Waste Water by Tobermorite-seeded Crystallisation of Calcium Phosphate. *Water Science & Technology*, 53 (3): 131-8 (2006), DOI:10.2166/wst.2006.084.

Campos de Bomfim, A. S. et al.: Spent Coffee Grounds Characterization and Reuse in Composting and Soil Amendment. *Waste* 2023, 1 (2022), S. 2 – 20.

Deutscher Kaffeeverband (o.J.): Von der Pflanze zur Bohne, Quelle: <https://www.kaffeeverband.de/de/kaffeewissen/von-der-pflanze-zur-bohne>, Zugriffsdatum: 04.11.2022.

DWA-A 202: Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. ISBN 978-3-941897-87-8. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. Hennef (2011).

DWA-M 368: Biologische Stabilisierung von Klärschlamm. ISBN 978-3-944328-60-7. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. Hennef (2014).

EU: Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen über die kritischen Rohstoffe für die EU 2017. (2017)

European Coffee Federation: European Coffee Report 2022/2023. Brüssel 2023

Fan, L., Pandey, A., Mohan, R., Soccol, C.R.: Use of Various Coffee Industry Residues for the Cultivation of *Pleurotus ostreatus* in Solid State Fermentation. *Acta Biotechnol.* 20 (2000) 1, 41 – 52

Fernandes, A. S. et al.: Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141 (2017); S. 30 – 36.

Gebhardt, L. L.: Untersuchungen zur Fixierung von Phosphor bei der anaeroben Schlammfäulung. Masterarbeit (2022).

Geltz: Entwicklung eines nachhaltigen Verfahrens zur Phosphor- und Kaliumrückgewinnung aus flüssigen Abfällen. Verbundprojekt PhosKa 02WQ1255A. (2014)

Giroto, F., Pivato, A., Cossu, R., Nkeng, G. E., Lavagnolo, M. C.: The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation. *Journal of Material Cycles and Wastemanagement*, 20 (2018), S. 695 – 701; doi:10.1007/s10163-017-0621-5

Gujer, W., Henze, M., Mino, T. und Loosdrecht, M. von (1999): „Activated Sludge Model No. 3“, *Water Science & Technology*, 39. Jg., Elsevier-Verlag, S. 183–193

Guzman, N. E., Cerino-Córdova, F. J., Loredó-Cancino, M., Rangel-Mendez, J. R., Gómez-González, R., Soto-Regalado, E.: Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, Article ID 9413879, S. o.A., <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9413879>

Henze, M., Gujer, W., Mino, T. und Loosdrecht, M. von (2000): Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3, Scientific and technical report / International Water Association, Bd. 9, London. ISBN: 1900222248.

Humayro, A., Harada, H., Naito, K. (2021a): Adsorption of Phosphate and Nitrate Using Modified Spent Coffee Ground and Its Application as an Alternative Nutrient Source for Plant Growth. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 2021, 10, S. 80 – 90

Humayro, A., Harada, H., Naito, K., Hashimoto, A. (2021b): The Effective Adsorption of Phosphate and Nitrate Using Spent Coffee Ground Loaded Iron and the Effect for Plant Growth, *Advances in Biological Science Research*, 2021, Volume 16, S. 409 – 417

ISAH Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (ISAH) der Leibniz-Universität Hannover, Verbundprojekt ProPhos: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung. Teilstudie A, Teilprojekt (TP A 1), Rückgewinnung von Phosphor aus der wässrigen Phase – Erhöhung der P-Konzentration in der Wasserphase und MAP-Fällung. 02WA0784, (2010)

ISAH Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik (ISAH) der Leibniz-Universität Hannover, Verbundprojekt ProPhos: Potential und Grenzen der Phosphorrückgewinnung für Kläranlage mit biologischer Phosphorelimination in Niedersachsen. (2016)

IWAR Institut WAR Technische Universität Darmstadt, Verbundprojekt ProPhos: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung. Teilstudie B, Teilprojekt (TP 1), Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche, 02WA0782, (2010)

Janissen, B & T. Huynh: Chemical composition and value-adding application of coffee industry by-products: A review, *Resources, Conservation & Recycling* (2018), 128, S. 110 – 117

Jardin, N.: Untersuchungen zum Einfluss der erhöhten biologischen Phosphorelimination auf die Phosphordynamik bei der Schlammbehandlung. WAR Schriftenreihe Band 87 (1995)

Johnson, K., Liu, Y., Mingming, L.: A Review of Recent Advances in Spent Coffee Grounds Upcycle Technologies and Practices. *Frontiers in Chemical Engineering* (2022), doi:10.3389/fceng.2022.838605

Kabbe: Overview of phosphorus recovery from the wastewater stream facilities operating or under construction, Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency. Project supported by the European Commission within the Seventh Framework Programme Grant agreement No. 308645 www.p-rex.eu (Homepage derzeit in Überarbeitung), (2017)

Karmee, S. K.: A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites, *Waste Management*, 72 (2018), S. 240 – 254

Knauer, R. (2019): Viele Wildarten auf der Roten Liste – Gefahr für die Kaffeebohnen, *Tagesspiegel*, Quelle: <https://www.tagesspiegel.de/gesellschaft/panorama/gefahr-fur-die-kaffeebohnen-4030579.html>, Zugriffsdatum: 21.11.2022.

Lane, A.G.: Anaerobic Digestion of Spent Coffee Grounds. *Biomass* 3 (1983), 247-268

Liu, Y., Wang, S., Huo, J., Zhang, X., Wen, H. T., Zhang, D., Zhao, Y., Kang, D., Guo, W., Ngo, H. H.: Adsorption recovery of phosphorous in contaminated water by calcium modified biochar derived from spent coffee grounds. *Science of the Total Environment* 909 (2024), 168426

Machado, E., Rodriguez-Jasso, R. M., Teixeira, J. A., Mussatto, S. I.: Growth of fungal strains on coffee industry residues with removal of polyphenolic compounds. *Biochemical Engineering Journal* 60 (2012), S. 87 – 90

Mahmoud, E., Atabani, A. E., Badruddin, I. A.: Valorization of spent coffee grounds for biogas production: A circular bioeconomy approach for a biorefinery, *Fuel* 328 (2022), 125296, S. o.A..

Montag, D., Bastian, D., Pinnekamp, J.: Phosphorrückgewinnung – Eine Übersicht möglicher technischer Ansätze. *DWA Kläranlagentage* (2017)

Nosek, R.; Tun, M. M. & D. Juchelkova (2020): Energy Utilization of Spent Coffee Grounds in the Form of Pellets, *Energies* 2020, 13 1235, S. o.A..

Oestreich-Janzen, S.: *Chemistry of Coffee*. CAFEA GmbH (2013), S. 15

Petzet, S., Cornel, P.: Prevention of Struvite Scaling in Digestors Combined with Phosphorus Removal and Recovery – The FIX-Phos Process. *Water Environment Research*, Vol. 84, No. 3, p. 220 – 226, (2012)

Preibisch, H.: Telefonische Auskunft, Deutscher Kaffeeverband e.V., Hamburg, Januar 2010. In: Pohlmeier, C.: *Untersuchung zur verbesserten energetischen Nutzung von*

Produktionsrückständen der Instant-Kaffee produzierenden Industrie. Projektarbeit an der Hochschule Ostwestfalen-Lippe (2010)

Rohde, R.: Untersuchungen zur Feststoffbildung in Unterdrucksystemen für den Schwarzwassertransport. Schriftenreihe des Bauhaus-Instituts für zukunftsweisende Infrastruktursysteme, Nr. 31, Bauhaus-Universität Weimar (2016)

San Martin, D., Orive, M., Iñarra, B., García, A., Atxaerandio, R., Urkiza, J., Zufía, J.: Spent coffee ground as second-generation feedstuff for dairy cattle. Biomass Conversion and Biorefinery (2021), 11:589-599; doi:10.1007/s13399-020-00610-7

Schuhmann, R., Ehbrecht, A.: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Rückständen thermischer Klärschlammbehandlung. Teilprojekt 2: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser – Kristallisation im Pilotmaßstab. Schlussbericht BMBF/BMU-Förderinitiative „Kreislaufwirtschaft von Pflanzennährstoffen – insbesondere Phosphor“ Verbundprojekt ProPhos, Fkz. 02WA0783, Karlsruher Institut für Technologie KIT (2010)

Schoch, R.: Untersuchungen von Spent Coffee Grounds (SCG) im Hinblick auf die Adsorptionskinetik von Phosphor und der Entwässerbarkeit. Bachelorarbeit (2023).

Seo, H. S., Park, B. H.: Phenolic compound extraction from spent coffee grounds for antioxidant recovery. Korean Journal of Chemical Engineering (2019), 36, S. 186 – 190.

Sisay, G. B., Atisme, T. B., Workie, Y. A., Negie, Z. W., Mekonnen, M. L.: Mg/Zr modified nanobiochar from spent coffee grounds for phosphate recovery and its application as a phosphorous release fertilizer. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 19 (2023) 100766, S. o.A.

Statista (2021 b): Verteilung der Kaffeeproduktion weltweit nach Sorten in den Jahren 2013 bis 2020, Quelle: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/224840/umfrage/anteile-einzelner-sorten-an-der-weltweiten-kaffeeproduktion/>, Zugriffsdatum: 03.11.2022.

Stylianou, M. et al.: Converting environmental risks to benefits by using spent coffee grounds (SCG) as a valuable resource, Environmental Science and Pollution Research, 25 (2018), S. 35776 – 35790.

. (1962). Mineral analysis of plant tissues. Ann.Rev. Plant Biol. 13, 81-108.

Steenbjerg, F. (1951) Yield curves and chemical plant analyses. PlantSoil 3, 97–109.

Tun, M. M. et al.: Spent coffee ground as renewable energy source: Evaluation of the drying processes, Journal of Environmental Management 275 (2020), 111204, S. o.A..

Vítěz, T., Koutný, T., Šotnar, M., Chovanec, J.: On The Spent Coffee Grounds Biogas Production. Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis (2016), 64(4), DOI:10.11118/actaun201664041279.

Welt: Kaffeesatz ist ein wertvoller Rohstoff, Quelle:
<https://www.welt.de/wissenschaft/article240035187/Kaffeesatz-ein-wertvoller-Rohstoff-fuer-viele-Produkte.html>, (2022), Zugriffsdatum: 30.10.2022.

Wild, D. et al.: Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion.
Water Research 31 (9), S. 2300 – 2308, (1997)

Wikstroem, F. (1994) A theoretical explanation of the Piper-Steenbjerg effect.
Plant Cell Environ 17 (9), 1053 -1060.

Anhang 1 – Analysenergebnisse – Anaerobversuche Labormaßstab

Sammelproben aus Laborreaktoren

Probenbezeichnungen:

Sammelproben Zeitraum 03.03.2022 – 12.03.2022 – c(SCG) = 5 g/l

- R1 II = Schlamm Referenzreaktor ohne SCG
- R2 II = Schlamm Reaktor 2 mit calciumbeladenem SCG
- R3 II = Schlamm Reaktor 3 mit calcium-/phosphorbeladenem SCG

Sammelproben Zeitraum 28.04.2022 – 05.05.2022 – c(SCG) = 10 g/l

- R1 VIII = Schlamm Referenzreaktor ohne SCG
- R2 VIII = Schlamm Reaktor 2 mit calciumbeladenem SCG
- R3 VIII = Schlamm Reaktor 3 mit calcium-/phosphorbeladenem SCG

Eurofins Umwelt Nord GmbH - Luttertal 70 - 37075 Göttingen

TH OWL
An der Wilhelmshöhe 44
37671 Hötter

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32219158
Prüfberichtsnummer: AR-22-RJ-001289-01
Auftragsbezeichnung: Untersuchung von Faulschlammproben
Anzahl Proben: 18
Probenehmer: angeliefert vom Auftraggeber
Probeneingangsdatum: 23.05.2022
Prüfzeitraum: 23.05.2022 - 06.07.2022

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Die Ergebnisse beziehen sich in diesem Fall auf die Proben im Anlieferungszustand. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Anhänge:

XML_Export_AR-22-RJ-001289-01.xml
Anhang_32219158

Karola Kaemling
Kundenbetreuung

Digital signiert, 07.07.2022
Dr. Sabrina Lachmann
Prüfleitung

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Stedinger Strasse 45 a
26135 Oldenburg

Tel. +49 441 21830 0
Fax +494412183012
umwelt-oldenburg@eurofins.de
www.eurofins.de/umwelt

GF: Olaf Meyer, Dr. Konstanze Kiersch
Amtsgericht Oldenburg HRB 141387
USt.-ID.Nr. DE 228 91 2525

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
BLZ 207 300 17
Kto 7000001350
IBAN DE38 2073 0017 7000 0013 50
BIC/SWIFT HYVEDEMM17

Probenbezeichnung	R1 II - Original	R1 II - feste Phase	R1 II - flüssige Phase	R2 II - Original	R2 II - feste Phase	R2 II - flüssige Phase	R3 II - Original	R3 II - feste Phase	R3 II - flüssige Phase
Probenart	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser
Probennummer	122073490	122073491	122073492	122073493	122073494	122073495	122073496	122073497	122073498
Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	BG	Einheit				
Allgemeine Summenparameter									
Gesamtstickstoff, gebunden (TNb)	FR/f	RE000 FY	DIN EN 12260 (H34); 2003-12	1,0	mg/l				
Elemente aus dem oxidativen Säure-Aufschluss gemäß AbwV									
Calcium (Ca)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	0,05	mg/l				
Kalium (K)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	0,5	mg/l				
Magnesium (Mg)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	0,05	mg/l				
Phosphor (P)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	0,2	mg/l				
Phosphat, gesamt	FR/f	RE000 FY	berechnet	0,6	mg/l				
Sonderanalytik									
Analyse	FR/f		Hausmethode						
				erledigt	erledigt	-	erledigt	erledigt	-

Probenbezeichnung	R1 VIII - Original	R1 VIII - feste Phase	R1 VIII - flüssige Phase	R2 VIII - Original	R2 VIII - feste Phase	R2 VIII - flüssige Phase	R3 VIII - Original	R3 VIII - feste Phase	R3 VIII - flüssige Phase
Probenart	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser
Probennummer	122073489	122073500	122073501	122073502	122073503	122073504	122073505	122073506	122073507
Parameter	BG Einheit								

Allgemeine Summenparameter

Parameter	Lab.	Akk.	Methode	Einheit	Wert
Gesamtstickstoff, gebunden (TNb)	FR/f	RE000 FY	DIN EN 12260 (H34); 2003-12	mg/l	1,0

Elemente aus dem oxidativen Säure-Aufschluss gemäß AbwV

Parameter	Lab.	Akk.	Methode	Einheit	Wert
Calcium (Ca)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	mg/l	0,05
Kalium (K)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	mg/l	0,5
Magnesium (Mg)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	mg/l	0,05
Phosphor (P)	FR/f	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29); 2017-01	mg/l	0,2
Phosphat, gesamt	FR/f	RE000 FY	berechnet	mg/l	0,6

Sonderanalytik

Parameter	Lab.	Akk.	Methode	Einheit	Wert
Analyse	FR/f		Hausmethode		

Erläuterungen

- BG - Bestimmungsgrenze
- Lab. - Kürzel des durchführenden Labors
- Akk. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von der Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit RE000FY gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAKKS D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

/f - Die Analyse des Parameters erfolgte in Fremdvergabe.

Eurofins Umwelt Ost GmbH - Lindenstraße 11
Gewerbegebiet Freiberg Ost - D-09627 - Bobritzsch-Hilbersdorf

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Niederlassung Göttingen
z. Hd. Frau Karola Kämling
Luttertal 70
37075 Göttingen

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32219158

Auftragsbezeichnung: Untersuchung von Faulschlammproben

Anzahl Proben: 6
Probenart: Klärschlamm
Probenehmer: Auftraggeber
Probeneingangsdatum: 23.05.2022
Prüfzeitraum: 23.05.2022 – 27.06.2022

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Das beauftragte Prüflaboratorium ist durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 akkreditiert. Die Akkreditierung gilt nur für den in der Urkundenanlage (D-PL-14081-01-00) aufgeführten Umfang.


Datum, 06.07.2022

Fr. M. Peterhänsel

Prüfleitung

Tel. +49 3731 2076 543

Niederlassung Freiberg
Lindenstraße 11
D-09627 Bobritzsch-Hilbersdorf
Tel. +49 (0) 3731 2076 500
Fax +49 (0) 3731 2076 555
Info_freiberg@eurofins.de

Hauptsitz:
Löbstedter Straße 78
D-07749 Jena
Info_jena@eurofins.de
www.eurofins-umwelt-ost.de

Geschäftsführer:
Dr. Benno Schneider, Daniel Schreier,
Axel Ulbricht
Amtsgericht Jena HRB 202596
USt.-ID.Nr.: DE 151 28 11997

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
IBAN DE07 2073 0017 7000 0005 50
BIC/SWIFT HYVEDEMM33



Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	Probenbezeichnung		R1 II	R2 II	R3 II
				BG	Einheit	feste Phase	feste Phase	feste Phase
				Probennummer		122073491	122073494	122073497
Anorganische Summenparameter aus der gefriergetrockneten Probe								
Aschegehalt 815 °C	FR	RE000 FY	DIN 51719:1997-07	0,1	Ma.-% TS	36,8	33,8	33,6
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der gefriergetrockneten Probe								
Brennwert (q _{0,v})	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	13300	1400	14300
Heizwert (Hu, p)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	12000	12700	12900
Elemente aus der gefriergetrockneten Probe								
Schwefel, ges.	FR	RE000 FY	DIN 51724-3: 2012-07	0,03	Ma.-% TS	0,73	0,71	0,72
Kohlenstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	10	Ma.-% TS	31	32	33
Wasserstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,1	Ma.-% TS	5,1	5,1	5,3
Stickstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,05	Ma.-% TS	4,2	4,2	4,3
Kjeldahl-N	FR	RE000 FY	DIN EN 16169: 2012-11	0,01	Ma.-% TS	4,2	4,2	4,2
Bestimmung aus dem Königswasseraufschluss - DIN EN 13657:2003-01 (FR-RE000FY)								
Calcium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	20	mg/kg OS	35000	38000	35000
Magnesium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	30	mg/kg OS	6100	5300	5500
Kalium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	50	mg/kg OS	2700	2500	2500
Phosphor	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	100	mg/kg OS	35000	31000	32000

Umwelt

Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	Probenbezeichnung		R1 VIII	R2 VIII	R3 VIII
				BG	Einheit	122073500	122073503	122073506
Anorganische Summenparameter aus der gefriergetrockneten Probe								
Aschegehalt 815 °C	FR	RE000 FY	DIN 51719:1997-07	0,1	Ma.-% TS	37,2	33,4	29,8
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der gefriergetrockneten Probe								
Brennwert (q ₀ ,V)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170:2009-05	200	kJ/kg TS	13100	14200	14500
Heizwert (Hu, p)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170:2009-05	200	kJ/kg TS	11800	12800	13100
Elemente aus der gefriergetrockneten Probe								
Schwefel, ges.	FR	RE000 FY	DIN 51724-3:2012-07	0,03	Ma.-% TS	0,75	0,69	0,68
Kohlenstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732:2014-07	10	Ma.-% TS	31	33	33
Wasserstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732:2014-07	0,1	Ma.-% TS	5,2	5,4	5,6
Stickstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732:2014-07	0,05	Ma.-% TS	4,3	4,1	4,2
Kjeldahl-N	FR	RE000 FY	DIN EN 16169:2012-11	0,01	Ma.-% TS	4,3	4,2	4,0
Bestimmung aus dem Königswasseraufschluss - DIN EN 13657:2003-01 (FR-RE000FY)								
Calcium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29):2017-01	20	mg/kg OS	35000	43000	36000
Magnesium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29):2017-01	30	mg/kg OS	6300	5200	5400
Kalium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29):2017-01	50	mg/kg OS	2900	2500	2400
Phosphor	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29):2017-01	100	mg/kg OS	36000	32000	31000

Erläuterungen

BG - Bestimmungsgrenze

Lab. - Kürzel des durchführenden Labors

Akkr. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

(q₀,V), (Hu, p) - Brenn- bzw. Heizwert bei konstantem Volumen / Druck

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit RE000FY gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 7025:2018 D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

Eurofins Umwelt Nord GmbH - Luttertal 70 - 37075 Göttingen

TH OWL
An der Wilhelmshöhe 44
37671 Hötter

Dieser Prüfbericht ersetzt den Prüfbericht Nr. AR-22-RJ-001289-01 vom 07.07.2022 aufgrund von Änderung der Messergebnisse.

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32219158

Prüfberichtsnummer: AR-22-RJ-001289-02

Auftragsbezeichnung: Untersuchung von Faulschlammproben

Anzahl Proben: 18

Probenehmer: angeliefert vom Auftraggeber

Probeneingangsdatum: 23.05.2022

Prüfzeitraum: 23.05.2022 - 06.07.2022

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Die Ergebnisse beziehen sich in diesem Fall auf die Proben im Anlieferungszustand. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Anhänge:

XML_Export_AR-22-RJ-001289-02.xml
32219158_1_V2

Karola Kaemling
Kundenbetreuung

Digital signiert, 10.08.2022
Dr. Sabrina Lachmann
Prüfleitung

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Stedinger Strasse 45 a
26135 Oldenburg

Tel. +49 441 21830 0
Fax +494412183012
umwelt-oldenburg@eurofins.de
www.eurofins.de/umwelt

GF: Olaf Meyer, Dr. Konstanze Kiersch
Amtsgericht Oldenburg HRB 141387
USt-ID Nr. DE 228 91 2525

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
BLZ 207 300 17
Kto 7000001350
IBAN DE38 2073 0017 7000 0013 50
BIC/SWIFT HYVEDEMM17

Probenbezeichnung	R1 II - Original	R1 II - feste Phase	R1 II - flüssige Phase	R2 II - Original	R2 II - feste Phase	R2 II - flüssige Phase	R3 II - Original	R3 II - feste Phase	R3 II - flüssige Phase
Probenart	Klärschlamm	Klärschlamm	Abwasser	Klärschlamm	Klärschlamm	Abwasser	Klärschlamm	Klärschlamm	Abwasser
Probennummer	122073490	122073491	122073492	122073493	122073494	122073495	122073496	122073497	122073498
Parameter	BG Einheit								

Allgemeine Summenparameter

Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	BG	Einheit
Gesamtstickstoff, gebunden (TNb)	FR/f	F5	DIN EN 12260 (H34): 2003-12	1,0	mg/l

Elemente aus dem oxidativen Säure-Aufschluss gemäß AbwV

Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	BG	Einheit	R1 II - Original	R1 II - feste Phase	R1 II - flüssige Phase	R2 II - Original	R2 II - feste Phase	R2 II - flüssige Phase	R3 II - Original	R3 II - feste Phase	R3 II - flüssige Phase
Calcium (Ca)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,05	mg/l	-	-	38,3	-	-	56,8	-	-	41,1
Kalium (K)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,5	mg/l	-	-	171	-	-	175	-	-	138
Magnesium (Mg)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,05	mg/l	-	-	8,36	-	-	14,7	-	-	9,70
Phosphor (P)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,2	mg/l	-	-	47,3	-	-	47,0	-	-	40,0
Phosphat, gesamt	FR/f	F5	berechnet	0,6	mg/l	-	-	145	-	-	144	-	-	123

Sonderanalytik

Analyse	Lab.	Akkr.	Methode	BG	Einheit	R1 II - Original	R1 II - feste Phase	R1 II - flüssige Phase	R2 II - Original	R2 II - feste Phase	R2 II - flüssige Phase	R3 II - Original	R3 II - feste Phase	R3 II - flüssige Phase
	FR/f		Hausmethode			erledigt	erledigt	-	erledigt	erledigt	-	erledigt	erledigt	-

Probenbezeichnung	R1 VIII - Original	R1 VIII - feste Phase	R1 VIII - flüssige Phase	R2 VIII - Original	R2 VIII - feste Phase	R2 VIII - flüssige Phase	R3 VIII - Original	R3 VIII - feste Phase	R3 VIII - flüssige Phase
Probenart	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser	Klär-schlamm	Klär-schlamm	Abwasser
Probennummer	122073489	122073500	122073501	122073502	122073503	122073504	122073505	122073506	122073507
Parameter	Lab.	AKkr.	Methode						

Allgemeine Summenparameter

Gesamtstickstoff, gebunden (TNb)	FR/f	F5	DIN EN 12260 (H34): 2003-12	1,0	mg/l	-	-	-	1000	-	-	1200
----------------------------------	------	----	-----------------------------	-----	------	---	---	---	------	---	---	------

Elemente aus dem oxidativen Säure-Aufschluss gemäß AbwV

Calcium (Ca)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,05	mg/l	-	-	32,7	-	-	40,1	-	46,2
Kalium (K)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,5	mg/l	-	-	195	-	-	153	-	160
Magnesium (Mg)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,05	mg/l	-	-	6,81	-	-	11,6	-	9,25
Phosphor (P)	FR/f	F5	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	0,2	mg/l	-	-	61,7	-	-	37,0	-	46,2
Phosphat, gesamt	FR/f	F5	berechnet	0,6	mg/l	-	-	189	-	-	113	-	142

Sonderanalytik

Analyse	FR/f		Haushaltmethode			erledigt	-						
---------	------	--	-----------------	--	--	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	---

Erläuterungen

- BG - Bestimmungsgrenze
- Lab. - Kürzel des durchführenden Labors
- Akkr. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von der Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit F5 gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAKKS D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

f/ - Die Analyse des Parameters erfolgte in Fremdvergabe.

Eurofins Umwelt Ost GmbH - Lindenstraße 11
Gewerbegebiet Freiberg Ost - D-09627 - Bobritzsch-Hilbersdorf

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Niederlassung Göttingen
z. Hd. Frau Karola Kämling
Luttertal 70
37075 Göttingen

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32219158_1
Dieser Prüfbericht ersetzt den Prüfbericht Nr. 32219158 vom 06.07.2022 aufgrund der Änderung der Messergebnisse

Auftragsbezeichnung: Untersuchung von Faulschlammproben

Anzahl Proben: 6
Probenart: Klärschlamm
Probenehmer: Auftraggeber
Probeneingangsdatum: 23.05.2022
Prüfzeitraum: 23.05.2022 – 27.06.2022

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Das beauftragte Prüflaboratorium ist durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 akkreditiert. Die Akkreditierung gilt nur für den in der Urkundenanlage (D-PL-14081-01-00) aufgeführten Umfang.



Datum, 09.08.2022
Fr. M. Peterhänsel
Prüfleitung
Tel. +49 3731 2076 543

Niederlassung Freiberg
Lindenstraße 11
D-09627 Bobritzsch-Hilbersdorf
Tel. +49 (0) 3731 2076 500
Fax +49 (0) 3731 2076 555
Info_freiberg@eurofins.de

Hauptsitz:
Löbstedter Straße 78
D-07749 Jena
Info_jena@eurofins.de
www.eurofins-umwelt-ost.de

Geschäftsführer:
Dr. Benno Schneider, Daniel Schreier,
Axel Ulbricht
Amtsgericht Jena HRB 202596
USt.-ID.Nr.: DE 151 28 1997

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
IBAN DE07 2073 0017 7000 0005 50
BIC/SWIFT HYVEDE3311



Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	Probenbezeichnung		R1 II	R2 II	R3 II
				BG	Einheit	feste Phase	feste Phase	feste Phase
				Probennummer		122073491	122073494	122073497
Anorganische Summenparameter aus der gefriergetrockneten Probe								
Aschegehalt 815 °C	FR	RE000 FY	DIN 51719:1997-07	0,1	Ma.-% TS	36,8	33,8	33,6
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der gefriergetrockneten Probe								
Brennwert (q _{o,v})	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	13300	14100	14300
Heizwert (Hu, p)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	12000	12700	12900
Elemente aus der gefriergetrockneten Probe								
Schwefel, ges.	FR	RE000 FY	DIN 51724-3: 2012-07	0,03	Ma.-% TS	0,73	0,71	0,72
Kohlenstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	10	Ma.-% TS	31	32	33
Wasserstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,1	Ma.-% TS	5,1	5,1	5,3
Stickstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,05	Ma.-% TS	4,2	4,2	4,3
Kjeldahl-N	FR	RE000 FY	DIN EN 16169: 2012-11	0,01	Ma.-% TS	4,2	4,2	4,2
Bestimmung aus dem Königswasseraufschluss - DIN EN 13657:2003-01 (FR-RE000FY)								
Calcium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	20	mg/kg OS	35000	38000	35000
Magnesium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	30	mg/kg OS	6100	5300	5500
Kalium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	50	mg/kg OS	2700	2500	2500
Phosphor	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	100	mg/kg OS	35000	31000	32000

Umwelt

Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	Probenbezeichnung		R1 VIII	R2 VIII	R3 VIII
				BG	Einheit	festе Phase	festе Phase	festе Phase
				Probennummer		122073500	122073503	122073506
Anorganische Summenparameter aus der gefriergetrockneten Probe								
Aschegehalt 815 °C	FR	RE000 FY	DIN 51719:1997-07	0,1	Ma.-% TS	37,2	33,4	29,8
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der gefriergetrockneten Probe								
Brennwert (q _o ,V)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	13100	14200	14500
Heizwert (Hu, p)	FR	RE000 FY	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	11800	12800	13100
Elemente aus der gefriergetrockneten Probe								
Schwefel, ges.	FR	RE000 FY	DIN 51724-3: 2012-07	0,03	Ma.-% TS	0,75	0,69	0,68
Kohlenstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	10	Ma.-% TS	31	33	33
Wasserstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,1	Ma.-% TS	5,2	5,4	5,6
Stickstoff	FR	RE000 FY	DIN 51732: 2014-07	0,05	Ma.-% TS	4,3	4,1	4,2
Kjeldahl-N	FR	RE000 FY	DIN EN 16169: 2012-11	0,01	Ma.-% TS	4,3	4,2	4,0
Bestimmung aus dem Königswasseraufschluss - DIN EN 13657:2003-01 (FR-RE000FY)								
Calcium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	20	mg/kg OS	35000	43000	36000
Magnesium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	30	mg/kg OS	6300	5200	5400
Kallium	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	50	mg/kg OS	2900	2500	2400
Phosphor	FR	RE000 FY	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	100	mg/kg OS	36000	32000	31000

Erläuterungen

BG - Bestimmungsgrenze

Lab. - Kürzel des durchführenden Labors

Akkr. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

(q_o,V), (Hu, p) - Brenn- bzw. Heizwert bei konstantem Volumen / Druck

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit RE000FY gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 7025:2018 D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

Anhang 2 – Analysenergebnisse – Anaerobversuche halbtechnischer Maßstab

Schlammproben aus halbtechnischem Versuch

Probenbezeichnungen:

Sammelproben Zeitraum 16.08.2022 – 20.12.2022 – c(SCG) = 10 g/l

I FS Referenz = Schlamm Referenzreaktor ohne SCG
II FS mit SCG = Schlamm Reaktor mit calciumbeladenem SCG

Eurofins Umwelt Nord GmbH - Luttertal 70 - 37075 Göttingen

TH OWL
An der Wilhelmshöhe 44
37671 Hötter

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32304416
Prüfberichtsnummer: AR-23-RJ-000453-01
Auftragsbezeichnung: Untersuchung von Faulschlammproben
Anzahl Proben: 2
Probenart: Feststoff
Probenehmer: Auftraggeber
Probeneingangsdatum: 08.02.2023
Prüfzeitraum: 08.02.2023 - 27.02.2023

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Die Ergebnisse beziehen sich in diesem Fall auf die Proben im Anlieferungszustand. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Anhänge:

XML_Export_AR-23-RJ-000453-01.xml

Karola Kaemling
Kundenbetreuung

Digital signiert, 27.02.2023
Susann Bayer
Prüfleitung

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Stedinger Strasse 45 a
26135 Oldenburg

Tel. +49 441 21830 0
Fax +494412183012
umwelt-oldenburg@eurofins.de
www.eurofins.de/umwelt

GF: Dr. Konstanze Kiersch
Amtsgericht Oldenburg HRB 141387
USt-ID-Nr. DE 228 91 2525

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
BLZ 207 300 17
Kto 7000001350
IBAN DE38 2073 0017 7000 0013 50
BIC/SWIFT HYVEDEMM17

Parameter	Lab.	Akk.	Methode	Probenbezeichnung		I FS	II FS mit
				BG	Einheit	Referenz	SCG
Probenvorbereitung Feststoffe				Probennummer		323020682	323020683
Königswasseraufschluss	ANf	L8	DIN EN 13657: 2003-01			X	X
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der Originalsubstanz							
Trockenmasse	ANf	L8	DIN EN 14346: 2007-03	0,1	Ma.-%	96,9	98,0
Brennwert (Ho)	ANf	L8	DIN EN 15170: 2009-05	200	kJ/kg TS	14800	15100
Heizwert (qp, net)	FRf	F5	DIN CEN/TS 16023, DIN SPEC 19524: 2014-03	200	kJ/kg TS	13700	14000
Allgemeine Summenparameter aus der Originalsubstanz							
Stickstoff, gesamt	FRf	F5	DIN ISO 11261: 1997-05	0,01	Ma.-% TS	4,9	4,8
Elemente aus dem Königswasseraufschluss nach DIN EN 13657: 2003-01[#]							
Calcium (Ca)	ANf	L8	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	20	mg/kg TS	30300	31300
Kalium (K)	ANf	L8	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	5	mg/kg TS	4430	3310
Magnesium (Mg)	ANf	L8	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	30	mg/kg TS	7040	5200
Phosphor (P)	ANf	L8	DIN EN ISO 17294-2 (E29): 2017-01	10	mg/kg TS	39300	32400

Erläuterungen

BG - Bestimmungsgrenze

Lab. - Kürzel des durchführenden Labors

Akk. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

X - durchgeführt

[#] Heizblock-Aufschluss außer bei Untersuchungen im gesetzlich geregelten Bereich.

Die mit AN gekennzeichneten Parameter wurden von der Eurofins Umwelt West GmbH (Vorgebirgsstrasse 20, Wesseling) analysiert. Die Bestimmung der mit L8 gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAkkS D-PL-14078-01-00 akkreditiert.

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von der Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit F5 gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAkkS D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

/f - Die Analyse des Parameters erfolgte in Fremdvergabe.

Eurofins Umwelt Nord GmbH - Luttertal 70 - 37075 Göttingen

TH OWL
An der Wilhelmshöhe 44
37671 Höxter

Titel: Prüfbericht zu Auftrag 32309501
Prüfberichtsnummer: AR-23-RJ-000753-01
Auftragsbezeichnung: Analyse von Faulschlammproben
Anzahl Proben: 2
Probenart: Klärschlamm
Probenehmer: Auftraggeber
Probeneingangsdatum: 20.03.2023
Prüfzeitraum: 20.03.2023 - 06.04.2023

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die untersuchten Prüfgegenstände. Sofern die Probenahme nicht durch unser Labor oder in unserem Auftrag erfolgte, wird hierfür keine Gewähr übernommen. Die Ergebnisse beziehen sich in diesem Fall auf die Proben im Anlieferungszustand. Dieser Prüfbericht enthält eine qualifizierte elektronische Signatur und darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen in jedem Einzelfall der Genehmigung der EUROFINS UMWELT.

Es gelten die Allgemeinen Verkaufsbedingungen (AVB), sofern nicht andere Regelungen vereinbart sind. Die aktuellen AVB können Sie unter <http://www.eurofins.de/umwelt/avb.aspx> einsehen.

Anhänge:

XML_Export_AR-23-RJ-000753-01.xml

Susann Bayer

Niederlassungsleitung
+49 551 389020

Digital signiert, 06.04.2023

Susann Bayer
Prüfleitung

Eurofins Umwelt Nord GmbH
Stedinger Strasse 45 a
26135 Oldenburg

Tel. +49 441 21830 0
Fax +494412183012
umwelt-oldenburg@eurofins.de
www.eurofins.de/umwelt

GF: Dr. Konstanze Kiersch
Amtsgericht Oldenburg HRB 141387
USt-ID Nr. DE 228 91 2525

Bankverbindung: UniCredit Bank AG
BLZ 207 300 17
Kto 7000001350
IBAN DE38 2073 0017 7000 0013 50
BIC/SWIFT HYVEDEMM17

Parameter	Lab.	Akkr.	Methode	Probenbezeichnung		I FS	II FS mit
				BG	Einheit	Referenz	SCG
				Probennummer		323045093	323045094
Physikalisch-chemische Kenngrößen aus der Originalsubstanz							
Gesamtwassergehalt	FR/f	F5	DIN EN 12880 (S2a): 2001-02	0,1	Ma.-% OS	4,1	3,3
Elemente aus der Originalsubstanz							
Stickstoff, gesamt	FR/f	F5	DIN 51732: 2014-07	0,05	Ma.-% OS	5,08	5,09
Stickstoff, gesamt	FR/f	F5	DIN 51732: 2014-07	0,05	Ma.-% TS	5,30	5,26
Elemente aus dem Mikrowellendruckaufschluss nach DIN EN 16174: 2012-11							
Phosphor (P)	FR/f	F5	DIN EN 16171 (S32): 2017-01	10	mg/kg TS	39000	39000
Elemente a.d.Borataufschluss d.Asche 815°C nach DIN 51729-11:1998-11-Bezug Asche							
Calcium als Calciumoxid	FR/f	F5	DIN EN ISO 11885 (E22): 2009-09	0,1	Ma.-% TS	12,3	16,4
Kalium als K ₂ O	FR/f	F5	DIN EN ISO 11885 (E22): 2009-09	0,1	Ma.-% TS	2,5	2,1
Magnesium als MgO	FR/f	F5	DIN EN ISO 11885 (E22): 2009-09	0,1	Ma.-% TS	3,6	3,6

Erläuterungen

BG - Bestimmungsgrenze

Lab. - Kürzel des durchführenden Labors

Akkr. - Akkreditierungskürzel des Prüflabors

Die mit FR gekennzeichneten Parameter wurden von der Eurofins Umwelt Ost GmbH (Lindenstraße 11, Gewerbegebiet Freiberg Ost, Bobritzsch-Hilbersdorf) analysiert. Die Bestimmung der mit F5 gekennzeichneten Parameter ist nach DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAkkS D-PL-14081-01-00 akkreditiert.

/f - Die Analyse des Parameters erfolgte in Fremdvergabe.