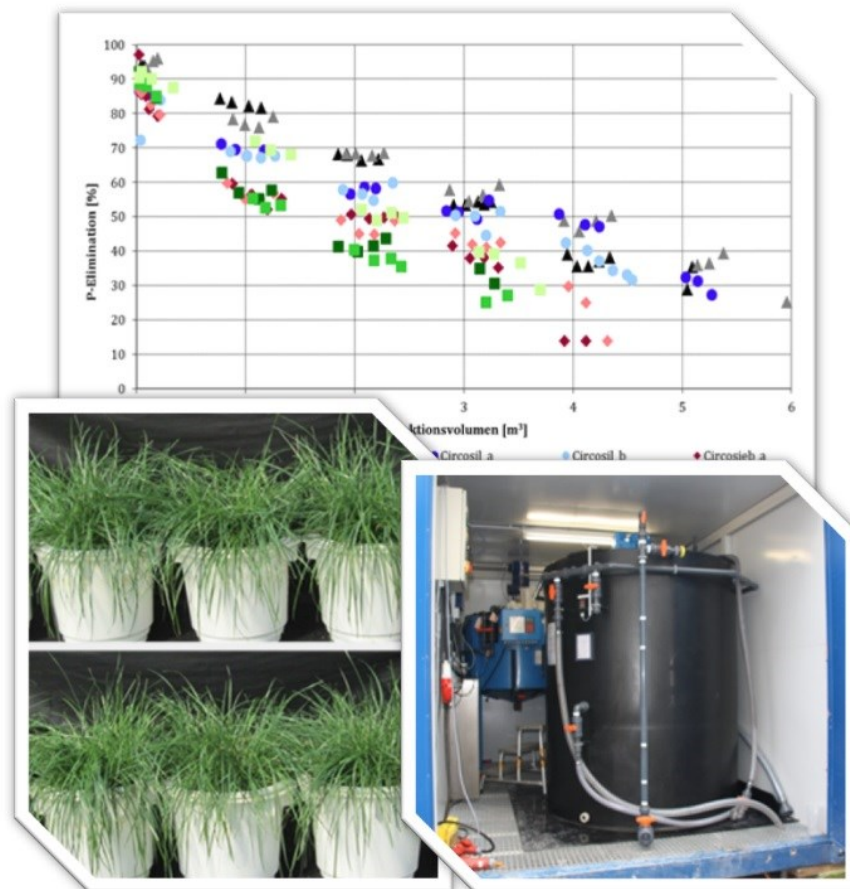


Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von Phosphatdünger aus dem Abwasser- reinigungsprozess mit vollständiger Verwertung der Restphasen in der Zementindustrie

A. Ehbrecht, H.-J. Ritter, S.-O. Schmidt, S. Schönauer,
R. Schuhmann, N. Weber



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 17899 N
Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von
Phosphatdünger aus dem Abwasserreinigungsprozess mit vollständiger Verwertung
der Restphasen in der Zementindustrie**

Forschungsstelle 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft
Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln



Forschungsstelle 2:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) und
Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)
Campus Nord
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen



Gefördert durch:

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen
- auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben AiF 17899 N der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e. V. und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens „Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von Phosphatdünger aus dem Abwasserreinigungsprozesses mit vollständiger Verwertung der Restphasen in der Zementindustrie“ war die Erzeugung hochangereicherter phosphathaltiger Kristallisationsprodukte auf Basis von Magnesiumammoniumphosphat (MAP, Struvit) und Calciumphosphatphasen (Hydroxylapatit etc.). Die Durchführung erfolgte auf der Grundlage des Kristallisationsverfahrens (P-Roc-Verfahren) an Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) Phasen. Das Kristallisationsverfahren wurde in Bezug auf die Steuerung des pH-Wertes und einer definierten Modifikation der CSH-Phasen weiterentwickelt. Die Düngewirkung der phosphathaltigen Kristallisationsprodukte wurde in einem Gefäßversuch an Weidelgras und Luzerne im Vergleich mit Rohphosphat und Superphosphat geprüft. Die Verwendung des phosphatabgereicherten Klärschlammes in der Zementindustrie ist technologisch möglich.

Mit der Durchführung des Forschungsvorhabens auf der Kläranlage der Stadt Gießen konnte gezeigt werden, dass das Zentrat aus der Klärschlammmentwässerung ein geeigneter interner Volumenstrom ist, aus dem sich Phosphor zurückgewinnen lässt. Mit den Versuchen im halbertechnischen Maßstab (Reaktionsvolumen 90 Liter) und Pilotmaßstab (Reaktionsvolumen 1,68 m³) auf der Kläranlage konnte nachgewiesen werden, dass das P-RoC-Verfahren funktioniert und Phosphor aus dem Zentrat rückgewonnen werden kann. Dabei ist die Effizienz des P-RoC-Prozesses in erster Linie von der Qualität des zu behandelnden Zentrates und des zur Kristallisation eingesetzten Substrates abhängig. Es konnte gezeigt werden, dass bei Einsatz eines mit Magnesium dotierten CSH die P-Elimination besser möglich ist. Diese Kristallisationsprodukte weisen einen über 2 % höheren P-Gehalt auf als die mit CSH generierten Produkte. Die Korngrößenverteilungen der beiden Substrate waren gleich. Es konnte mit der bisherigen Verfahrensweise – in semikontinuierlichen Betrieb - ohne den Einsatz von weiteren Hilfsstoffen eine P-Recyclingquote von 50 – 60 % aus dem Zentrat erreicht werden.

Die gewonnenen Substrate können ohne weitere Aufbereitung als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Die Biomassebildung, d.h. der Ertrag, nach Düngung mit den beiden Kristallisationsprodukten auf Basis eines Calcium-Silikat-Hydrates (CSH) und eines mit Magnesium dotierten Calcium-Silikat-Hydrates (Mg-CSH) war bei Weidelgras fast so groß wie bei Superphosphat (91%- 93% der Biomasse), bei Luzerne, die auf P-Unterversorgung stärker reagiert, betrug die Biomasse 78% - 81% des Wertes nach Düngung mit Superphosphat. Die beiden Kristallisationsprodukte zeigten in dem durchgeführten Experiment eine relativ hohe P-Verfügbarkeit, die jedoch die von Superphosphat nicht ganz erreichte. Mg-CSH zeigte dabei eine etwas bessere Wirkung als CSH.

Die Auswertung der Analysendaten des Klärschlammes aus dem Jahr 2015, zeigte, dass der entwässerte und entphosphatisierte Klärschlamm der Kläranlage Gießen in der Zementindustrie verwendet werden kann. Die Gehalte der chemisch-mineralogischen Eigenschaften haben keinen negativen Einfluss auf die Herstellung des Zementes. Eine Trocknung des Klärschlammes, auf eine Trockensubstanz > 90 %, ist für eine Verwendung notwendig.

Da in diesem Projekt gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des Kristallisationsmaterials auf die Wirksamkeit des Verfahrens erheblich ist, besteht weiterer Forschungsbedarf in der Entwicklung eines effizienten Kristallisationsmaterials hinsichtlich Sieblinie und der Zusammensetzung der einzelnen Mineralphasen. Dabei gilt es, die Kosten für das Kristallisationsmaterials im Blick zu halten, damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens darstellbar bleibt.

INHALT

1	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN UND PROBLEMSTELLUNGEN	5
1.1	PHOSPHOR ALS MANGELELEMENT UND PROBLEMSTOFF	5
1.2	ENTSORGUNG UND VERWERTUNG VON KLÄRSCHLAMM	6
2	FORSCHUNGSZIEL	7
3	P-ROC-VERFAHREN	8
3.1	VERFAHRENSBESCHREIBUNG	8
3.2	KRISTALLISATIONSPROZESS	8
4	KLÄRWERK GIEßEN	9
5	MATERIAL UND METHODEN	12
5.1	ANALYTIK	12
5.2	CHARAKTERISIERUNG	13
5.2.1	Abwässer	13
5.2.2	Kristallisationssubstrate	13
5.3	VERSUCHE	16
5.3.1	LABORVERSUCHE	16
5.3.2	HALBTECHNIKVERSUCHE	17
5.3.3	PILOTVERSUCHE	18
6	ERGEBNISSE	19
6.1	CHARAKTERISIERUNG	19
6.1.1	CHARAKTERISIERUNG VERSCHIEDENER ABWÄSSER	19
6.1.2	CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLISATIONSSUBSTRATE	21
6.2	LABORVERSUCHE	23
6.2.1	EINFLUSS DER ABWASSERQUALITÄT VON ZENTRAT	23
6.2.2	EFFIZIENZ DER EINGESETZTEN SUBSTRATE	25
6.3	HALBTECHNIKVERSUCHE	27
6.3.1	VERSUCHE MIT ALLEN SUBSTRATEN	27
6.3.2	VERSUCHE MIT MG-CSH-1 UND CIRCOSIL BEI GLEICHER SIEBLINIE	30
6.4	VERSUCHE MIT DER PILOTANLAGE	33
6.4.1	EFFIZIENZ DER P-ELIMINATION	33
6.4.2	QUALITÄT DER GENERIERTEN PRODUKTE	36

6.4.3	MATERIALBILANZ	37
6.4.4	ENERGIEBILANZ	39
6.5	PRÜFUNG DER DÜNGEWIRKUNG ZWEIER PHOSPHATFÄLLUNGSPRODUKTE	39
6.5.1	Zielsetzung	40
6.5.2	Material und Methoden	40
6.5.3	Boden	41
6.5.4	Grunddüngung	41
6.5.5	Aussaat und Erntetermine	42
6.5.6	Messungen	42
6.5.7	Ergebnisse und Diskussion	43
6.6	Zusammenfassung der Wachstumsversuche	52
6.7	Klärschlamm für Zement	54
7	Diskussion der Ergebnisse	56
8	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	57
9	TABELLENVERZEICHNIS	59
9.1	Anhang 1 Literaturverzeichnis	61
9.2	Anhang 2 Bilder der Pflanzenverfügbarkeitsuntersuchungen	1

1 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN UND PROBLEMSTELLUNGEN

1.1 PHOSPHOR ALS MANGELELEMENT UND PROBLEMSTOFF

Phosphor (P) ist als eines der wichtigsten Nährstoffelemente, u.a. zur Übermittlung genetischer Informationen (RNA und DNA) und des zellulären Energietransportes (ATP) bei allen Organismen, unentbehrlich. Da P nicht substituierbar ist, wird es bei Mangel zum limitierenden Wachstumsfaktor. Phosphorressourcen lagern in der Erdkruste in Form von Phosphaterzen. Die Phosphaterz-Lagerstätten, die über hochkonzentriertes, mit heutigen Technologien wirtschaftlich abbaubares und für die Weiterverarbeitung geeignetes Phosphat verfügen, sind weltweit auf wenige Gebiete begrenzt. Eine Prognose über den Erschöpfungszeitpunkt der Phosphatreserven ist u.a. wegen der Unsicherheiten bzgl. der Entwicklungen im Bereich der Fördertechnologien, unentdeckter Lagerstätten sowie des zukünftigen weltweiten Bedarfs schwierig. Nach aktuellen Schätzungen ist davon auszugehen, dass die Reserven nur noch ca. 100 Jahre reichen (ATV, 2003). Bei weiterer Förderung der Phosphatressourcen muss zunehmend auf Erze mit höheren Schadstoffgehalten zurückgegriffen werden. Derzeit liegen die Cadmiumgehalte im sedimentär gelagerten Rohphosphaterze bei 7 – 375 mg/kg P₂O₅ [ELSNER, 2008]. Auch Uranverunreinigungen spielen mit zunehmender Förder-tiefe eine Rolle. Der Preis für aufbereitetes Phosphaterz stieg auf dem Weltmarkt von 6 US\$ je Tonne in den sechziger Jahren auf heute rund ca. 28 US\$ je Tonne (JASINSKI, 2002). Es sind zukünftig infolge steigender Abraum – Erz - Verhältnisse und Schadstoffgehalte jedoch höhere Phosphatpreise zu erwarten (ATV, 2003).

Eine direkte Verwendung des aufbereiteten Phosphaterzes als Dünger wird aufgrund der geringen Düngewirkung kaum praktiziert. Daher erfolgt üblicherweise eine nasschemische oder thermische Weiterbearbeitung zu Phosphorsäure, dem Hauptzwischenprodukt für die Herstellung von Mineraldüngern (ATV, 2003). Deutschland verfügt über keine eigenen Rohphosphatvorkommen und ist daher auf Importe angewiesen. Nach Angaben der ATV (2003) setzt sich der jährliche Gesamtverbrauch an P₂O₅ aus einem Einsatz von ca. 400.000 t an mineralischen Phosphatdüngern, ca. 660.000 t Wirtschaftsdünger, 70.000 t Klärschlämmen und 6.000 t Kompost (jeweils in P₂O₅ angegeben) zusammen. Somit beläuft sich in Deutschland der Gesamtphosphateinsatz in der Landwirtschaft auf 1,15 Mio. t P₂O₅ pro Jahr.

Aufgrund der eutrophierenden Wirkung in Gewässern ist die Phosphorelimination Stand der Technik und wird auf nahezu allen Kläranlagen >10.000 EW zur Einhaltung der geforderten Grenzwerte betrieben. Die P_{ges}-Reinigungsleistung liegt bei Anlagen der Größenklasse 4 und 5, welche gezielte Maßnahmen zur Phosphorelimination durchführen müssen, bei 90 bis 95%. Detailauswertungen im Rahmen des Bundesleistungsvergleichs 2009 (Umweltdaten 2009, LUBW – Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Umweltministerium Baden-Württemberg) zum Parameter Phosphor zeigen, dass auch bei Kläranlagen der Größenklasse 1 – 3 im Mittel Reinigungsleistungen von

67% bis knapp 80% erreicht werden. Nach dem Stand der Technik wird Phosphat durch Fällung mit Metallsalzen auf Eisen- oder Aluminiumbasis eliminiert. Nach diesen chemisch-physikalischen Verfahren arbeiten ca. 80% der Kläranlagen. Die restlichen 20% verfügen über eine vermehrte Bio-P-Elimination - dabei können auch verstärkt induzierte Fällungen über Calcium und Magnesium erfolgen (WAR Schriftenreihe Band 147, N. Jardin „Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung“). Die jeweils mehr chemisch-physikalische oder mehr biologische Fixierung des Phosphors im anfallenden Klärschlamm führt zu unterschiedlichen Rücklöseverhalten von Phosphaten bei statischer Eindickung bzw. maschineller Schlammentwässerung. Die jeweilige Bindungsart des Phosphors hat großen Einfluss auf dessen Pflanzenverfügbarkeit. Die Pflanzenverfügbarkeit der entstehenden Fällprodukte kann auch je nach Bodenbeschaffenheit und pH- Wert der Böden sehr unterschiedlich sein (DLG- Mitteilungen 7/2012 „Neue Dünger aus Abfällen“ Prof. Dr. W. Römer).

1.2 ENTSORGUNG UND VERWERTUNG VON KLÄRSCHLAMM

Der Bericht vom 13.01.2012 des Ad-hoc-Arbeitskreises der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall empfiehlt dem Gesetzgeber, in Zukunft nur noch P-abgereicherten Klärschlamm zur Mitverbrennung in Zementwerken zu erlauben. Durch das in diesem Forschungsvorhaben beschriebene Kristallisationsverfahren ist der Klärschlamm zur weiteren energetischen und stofflichen Nutzung geeignet, so dass dieser Empfehlung mit diesem Projekt Rechnung getragen wird.

In der Zementindustrie werden neben fossilen Brennstoffen werden in hohem Maße dazu Sekundärbrennstoffe eingesetzt. Ihr Anteil am gesamten Brennstoffenergieeinsatz der deutschen Zementindustrie betrug im Jahr 2011 ca. 61 %. Sowohl aus ökonomischen wie aus ökologischen Erwägungen liegt es im Interesse der Zementindustrie, den Anteil an Sekundärbrennstoffen weiter zu erhöhen. Dazu soll u. a. auch der langfristig gut verfügbare Klärschlamm beitragen, weil er sich aufgrund seiner Eigenschaften i. d. R. qualitätsneutral in Zementwerken einsetzen lässt.

Neben Monoverbrennungsanlagen und Kohlekraftwerken sind die Drehofenanlagen der Zementwerke die bedeutendsten Einsatzorte für die Verbrennung bzw. Mitverbrennung von Klärschlamm.

Der Anteil der organischen Trockensubstanz im Klärschlamm beträgt etwa 50 bis 60 Massen-% und der Anteil seiner anorganischen Bestandteile etwa 40 bis 50 Massen-%. Die wesentlichen mineralischen Bestandteile von Klärschlamm sind nach der einschlägigen Literatur SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und P_2O_5 .

Das folgende Dreistoffdiagramm des VDZ (Abb. 1) zeigt auf seinen drei Achsen die mineralischen Hauptbestandteile des Zementklinkers - CaO , SiO_2 und $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ - auf. Daraus wird erkennbar, dass diese mit Ausnahme von P_2O_5 identisch sind mit den wesentlichen mineralischen Bestandteilen des Klärschlammes. Das P_2O_5 ist zwar auch Bestandteil gängiger Klinker jedoch kein Hauptbestandteil. Sein überhöhter Gehalt im Zementklinker kann im Zement, respektive im Beton eine unerwünschte, verzögernde Eigenschaft entfalten. Die „Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften“ wurden in den

Jahren 2000 bis 2004 am Forschungsinstitut der Zementindustrie im Rahmen einer Forschungsarbeit untersucht.

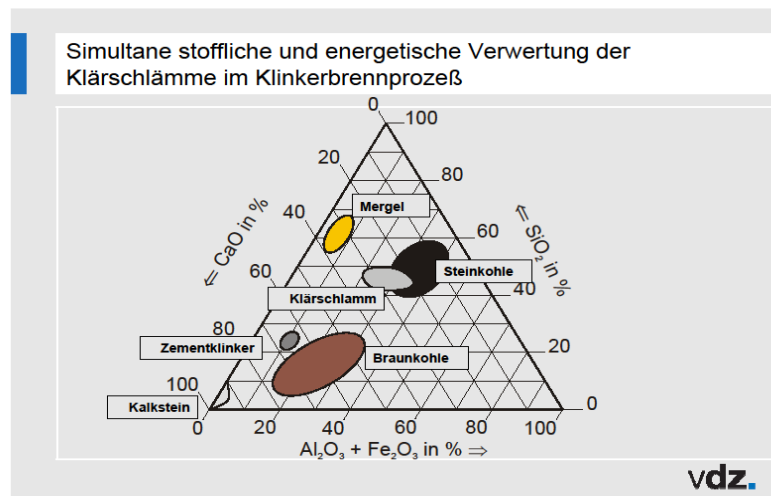


Abb. 1: Dreistoffdiagramm der mineralischen Hauptbestandteile im Zementklinker

2 FORSCHUNGSZIEL

Der Prozess zur Gewinnung von phosphathaltigen Kristallisationsprodukten mit dem P-RoC-Verfahren aus dem Abwasser soll optimiert und weiterentwickelt werden. Dabei wird die gesamte Wertschöpfungskette betrachtet. Als integrativer Ansatz werden sowohl die Vermarktung des Kristallisationsproduktes als Düngemittel und die stoffliche und thermische Verwertung des phosphatarmen Klärschlammes untersucht. Weiterhin ist der Einsatz des Verfahrens über einen längeren Zeitraum im Pilotmaßstab auf einer realen Kläranlage vorgesehen, um die Praxistauglichkeit des Verfahrens zu belegen.

Unterschiedliche Kristallisationssubstrate werden anhand der gängigen Methoden zur Materialuntersuchung analysiert und hinsichtlich ihrer Effizienz zur P-Elimination getestet. Anhand der Versuchsergebnisse können optimale Materialparameter definiert werden. Die definierten Materialeigenschaften gilt es im Weiteren in der Produktion neuer Substrate umzusetzen. Eine Optimierung des Kristallisationsmaterials durch verbesserte mechanische Stabilität und hohe Reaktivität führt zu einer effizienteren Nährstoffelimination aus Abwässern.

Ziel des Forschungsvorhabens sind die Erzeugung hochangereicherter, phosphathaltiger Kristallisationsprodukte auf Basis von Magnesiumammoniumphosphat (MAP, Struvit) und Calciumphosphatphasen (Hydroxylapatit etc.). Die Durchführung erfolgt auf der Grundlage des Kristallisationsverfahrens an CSH-Phasen (P-RoC-Verfahren). Durch die Einbeziehung der Düngerkalkhauptgemeinschaft in das Projekt wird ein Verwertungsweg für das angereicherte Kristallisationsprodukt aufgezeigt.

Weiterhin wird die Zementindustrie (HeidelbergCement AG) mit in das Projekt integriert, um auch die stoffliche und thermische Verwertung des phosphatabgereicherten Klärschlammes sicherzustellen. Insbesondere die stoffliche Verwertung ist nur bei der Zementindustrie vorhanden.

3 P-ROC-VERFAHREN

3.1 VERFAHRENSBESCHREIBUNG

Motivation und Zielstellung des Kompetenzzentrums für Materialfeuchte (CMM) ist, die ökologisch notwendige und gesetzlich geforderte P-Elimination mit einem Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser zu kombinieren, um wiederverwertbare Produkte wie Rohphosphat-Ersatzstoffe und/oder Düngemittel zu generieren.

Aus diesem Grund wurde am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) das P-RoC-Verfahren (Phosphorus Recovery from waste and process water by Crystallization) entwickelt, um in der Abwasserphase gelöstes Phosphat mittels Kristallisation an Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen (CSH) als phosphathaltiges Produkt zurückzugewinnen. Dieses einfache, aber effektive Prinzip der Phosphorrückgewinnung (Abb. 1) wurde im Labor- und Halbtechnik-Maßstab bis hin zu einer Pilotanlage mit kommunalen und industriellen Abwässern im Batchbetrieb erfolgreich erprobt.

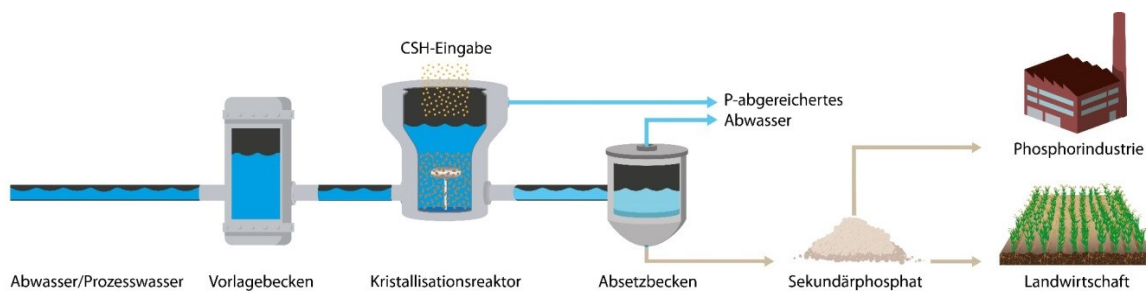


Abb. 2: Fließschema des P-RoC-Verfahrens

Die Kristallisationsprodukte erreichen – in Abhängigkeit von der Abwasserqualität – P-Gehalte von bis zu 30 Gew.-% P_2O_5 (vergleichbar mit dem P-Gehalt von Rohphosphaterz). Mineralogische Analysen weisen in Abhängigkeit der zu behandelnden Abwasserqualität die Bildung von phosphathaltigen Mineralphasen wie z. B. Hydroxylapatit-ähnliche Ca-P-Phasen, Brushit und Struvit nach. Aufgrund der marginalen Schwermetallgehalte des Kristallisationsmaterials und dessen geringe Affinität für Schwermetalle, wurden in den generierten Produkten Schwermetallgehalte (vgl. Tab 7) nachgewiesen, die weit unterhalb der Grenz- und Richtwerte der Düngemittelverordnung, Klärschlammverordnung, RAL Kompost wie auch der Bio-Abfall-VO liegen. Die P-haltigen Produkte erfüllen die Anforderungen seitens der P-Industrie an einen Rohphosphat-Ersatzstoff. Die Düngemitteltauglichkeit wurde in Pflanzversuchen nachgewiesen [GWA 228, 2011].

3.2 KRISTALLISATIONSPROZESS

Der Mechanismus der Kristallisationsreaktion (Abb. 2) beruht zum einen auf der Bereitstellung reaktiver Oberflächen durch das CSH-Substrat, durch welche die Aktivierungsenergie herabgesetzt wird

und somit die kinetische Hemmung der Kristallisationsreaktion aufgehoben werden kann. Daneben bewirkt der Einsatz des reaktiven Substrates eine Erhöhung des pH-Wertes um 1-2 Einheiten, so dass die somit eintretende Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte auf die Seite des Produktes/der Produkte eine Kristallisation begünstigt. Die Kombination aus der Bereitstellung reaktiver Oberfläche und dem Einstellen geeigneter Reaktionsbedingungen (Anhebung des pH-Wertes) ist somit einer reinen Laugenzugabe voraus. Daneben würde eine Zugabe von NaOH zu einer verstärkten Aufsalzung führen, da Natrium nicht an der Kristallisationsreaktion teilhat.

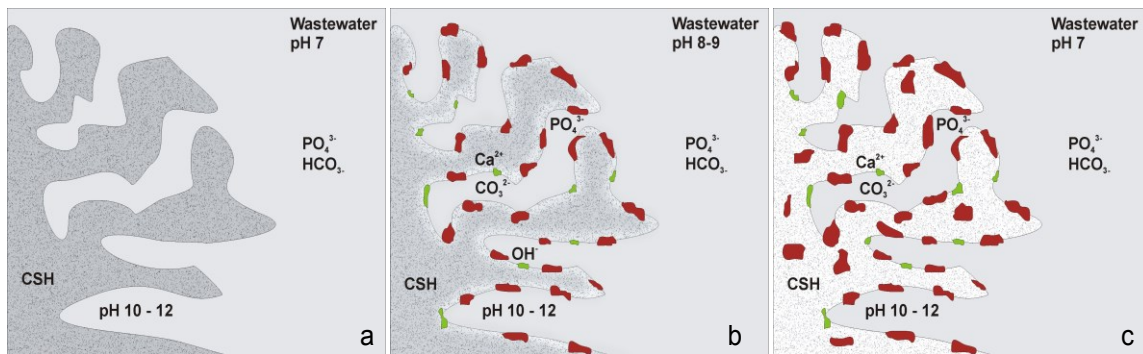


Abb. 3 Darstellung des Reaktionsprinzips a) P-haltiges Abwasser kommt in Kontakt mit CSH-Substrat b) Aufgrund von Lösungsprozessen des CSH-Substrates erhöht sich durch Hydroxid-Ionen der pH-Wert der Suspension c) Mit der Erschöpfung des CSH-Substrates erniedrigt sich der pH-Wert der Suspension und die Kristallisationsreaktion kommt zum Erliegen

4 KLÄRWERK GIEßEN

Bereits 1906 wurde das Gießener Klärwerk in Betrieb genommen und betreibt mittlerweile ein öffentliches Kanalnetz mit einer Länge von fast 500 km. Es gehört zu den Mittelhessischen Abwasserbetrieben, ist ein Eigenbetrieb der Stadt Gießen und wurde auf 300.000 Einwohnergleichwerte ausgelegt. Das gesamte Abwasser aus den einzelnen Einzugsgebieten wird dem Klärwerk über drei Sammelkanäle zugeführt und durchläuft einen mehrstufigen Reinigungsprozess, bevor das Wasser der angrenzenden Lahn zugeführt wird. Modernste Technik, gesteuert durch EDV sowie Mess- und Regeltechnik sorgen dafür, dass ein uneingeschränkter Betrieb sichergestellt, Störfälle rechtzeitig behoben und Überschwemmungsschäden vermieden werden.

In Abb. 3 ist ein einfaches Fließschema dargestellt, das vor allem die für dieses Projekt relevanten Stoffströme aufzeigt (zusätzlich ist der skizzierte Standort des Kristallisationsreaktors der P-Roc-Anlage dargestellt).

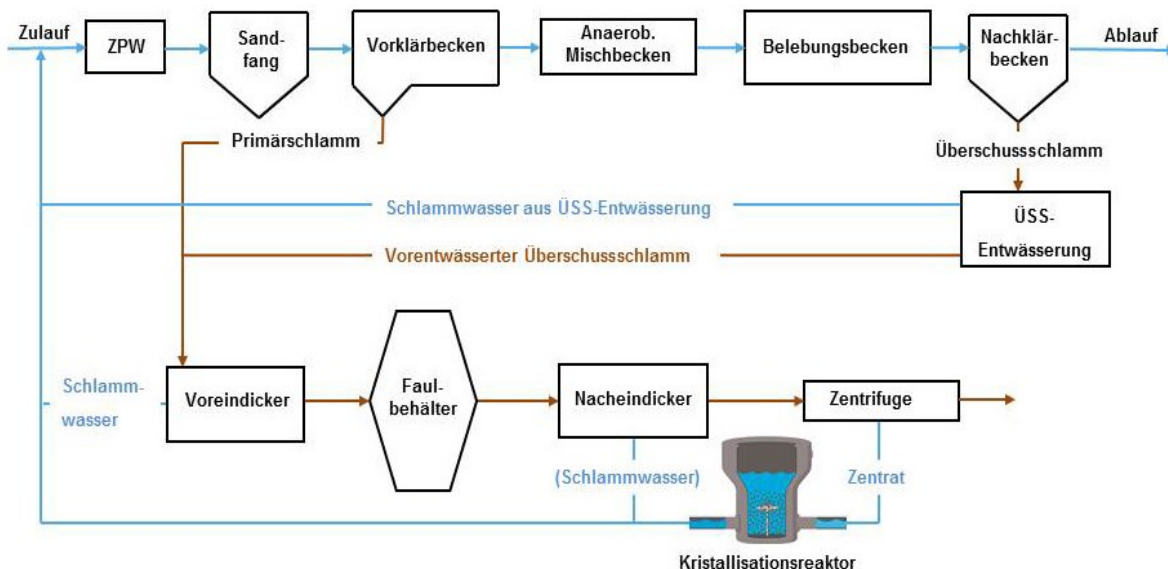


Abb. 4: Fließschema des Klärwerkes Gießen

Das anfallende Abwasser aus Kleebach-, Weststadt- und Hauptsammler (Abb. 4) wird im Rohwasserpumpwerk mittels Schneckenpumpen auf ein einheitliches Niveau gefördert und fließt von dort aus freiem Gefälle der Anlage zu. Die insgesamt 9 Schneckenpumpen können die maximal zu behandelnde Wassermenge (1650 l/s) des Klärwerkes Gießen auf die notwendige Höhe fördern.

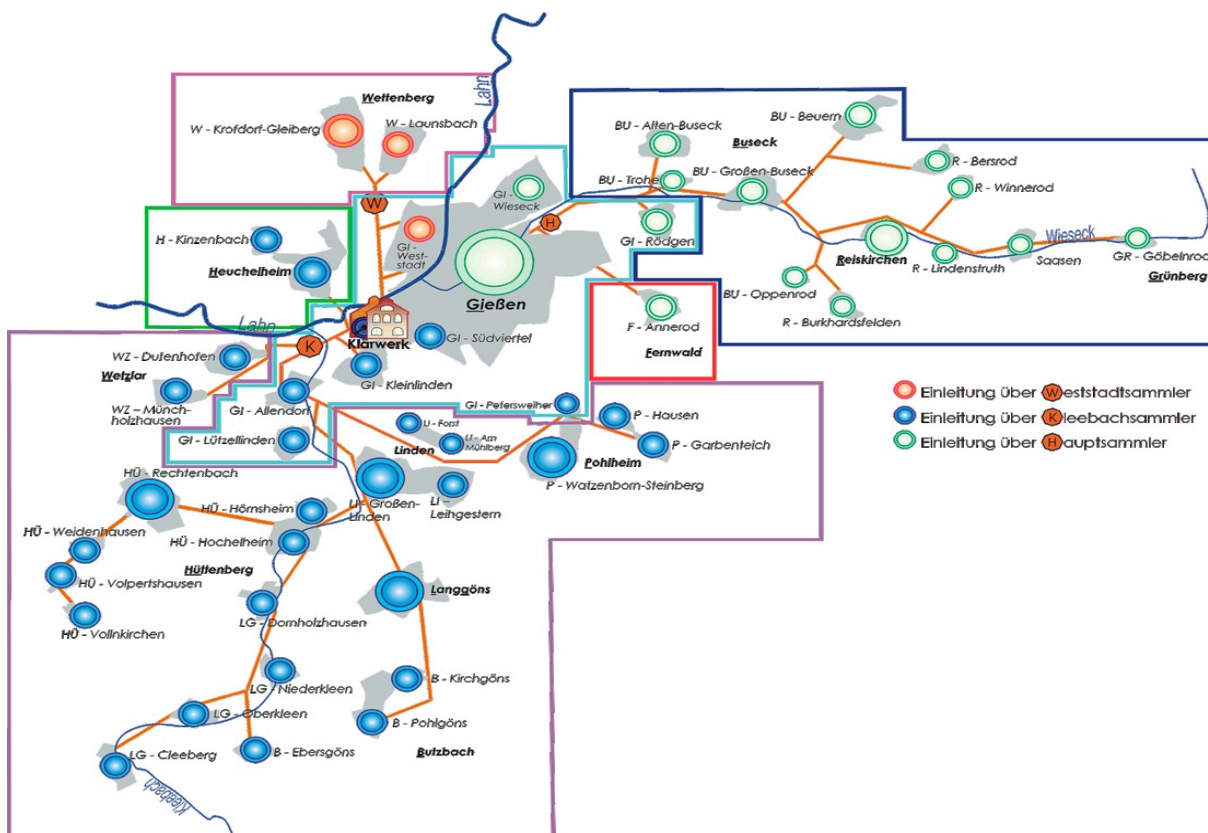


Abb. 5: Einzugsgebiet des Klärwerkes Gießen

Die erste Reinigung ist die mechanische Reinigung (Siebung und Sedimentation). Das anfallende Rohabwasser wird dem Rechengebäude über drei Einzelkanäle zugeleitet und dort über drei Rechenanlagen geleitet, in der grobe Schmutzstoffe wie Papier und Hygieneartikel zurückgehalten werden. Nach der Rechenanlage schließen direkt zwei belüftete Langsandfänge mit Fettfang und zwei Räummern an. Die über die Sandkammern ausgetragenen mineralischen Feststoffe wie z. B. Sand, werden entwässert, in Container abgeworfen und im Straßenbau eingesetzt. In der Fettkammer werden durch die Belüftung aufgetriebene Fette abgetrennt und der Faulung zugeführt.

Das Abwasser gelangt nun in die drei Vorklärbecken, die jeweils ein Volumen von 880 m³ aufweisen. In der Vorklärung findet eine mechanische Reinigung statt, bei der durch Absetzen die ungelösten organischen Stoffe über den Primärschlamm ausgetragen werden. Um das Absetzen zu gewährleisten, wird durch Querschnittsaufweitung die Fließgeschwindigkeit in den Becken auf etwa 1,5 cm/s gesenkt. Der Primärschlamm wird durch Räumer in die Trichterspitzen des Beckens geschoben. Von dort aus wird er in den Voreindicker und anschließend in den Faulurm geleitet.

Bevor das von ungelösten Inhaltsstoffen befreite Abwasser in das Belebungsbecken gelangt, wird es in ein anaerobes Mischbecken geführt, das als Umlaufbecken mit einer Länge von 250 m und einem Nutzquerschnitt von 3 m x 3 m ausgeführt ist. Das Becken dient zur anaeroben Phosphatrücklösung, die die Grundlage der biologischen P-Elimination bildet. Weiterhin dient es der Verteilung des Abwasserstromes inkl. Des Rücklaufschlammes auf die einzelnen Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken. Der Rücklaufschlamm, der aus dem Nachklärbecken abgezogen wird, beinhaltet die Mikroorganismen, die in der Lage sind, die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus dem Abwasser zu entfernen.

Die Belebungsanlage besteht aus acht U-förmigen Umlaufbecken, die über das anaerobe Mischbecken, das an alle Belebungsbecken anschließt, gespeist wird. Die Belebung ist kaskadenförmig aufgebaut und kann mindestens 16.000 m³ und maximal 28.000 m³ Nitrifikationsvolumen bereitstellen.

Ca. 70 % des Phosphatabbaus erfolgt im Klärwerk Gießen durch die erhöhte biologische P-Elimination, die durch das der Biologie vorgeschaltete anaerobe Mischbecken angeregt wird und schließlich in der Belebung zu einer Einlagerung von Phosphor in den Belebtschlamm führt. Die restlichen 30 % des Abbaus werden durch eine Simultanfällung mit Eisensalzen sichergestellt. Durch diese chemische Fällung sollen gelöste Phosphate in schwer lösliche Verbindungen überführt und damit im Schlamm gebunden werden.

Über einen Quellschacht fließt das Abwasser im Freigefälle aus den Belebungsbecken den fünf Nachklärbecken zu. In der Nachklärung wird der Belebtschlamm durch Absetzen vom Abwasser getrennt und abgezogen. Das gereinigte Abwasser wird über Zahnschwellen abgeführt und in die Lahn geleitet. Der abgezogene Überschussschlamm wird zur Weiterbehandlung durch eine Siebbandeindickung vorentwässert und zum Voreindicker gepumpt.

Der Voreindicker besteht aus einem runden Vorlagebehälter mit einem Volumen von 850 m³. In diesem Behälter werden der aus der Vorklärung abgezogene Primärschlamm und vorentwässerte Überschussschlamm (ÜSS) aufgenommen. Während der Verweilzeit kann sich die schwere Schlamm-

fraktion am Boden absetzen. Das Überstandswasser wird diskontinuierlich abgezogen und direkt in den Zulauf geleitet. Im täglichen Betrieb kann der Voreindicker auch die Aufgabe eines Pufferbehälters übernehmen, um die nachgeschaltete Faulung besser steuern zu können.

Über den Voreindicker werden den drei Faultürmen der Primärschlamm und der Überschussschlamm zugeleitet. Im Faulbehälter wird dieses Schlammgemisch (Rohschlamm) durch anaerobe Bakterienstämme zu Faulschlamm und Faulgas umgesetzt. Dabei wird der im Rohschlamm enthaltene organische Anteil von ca. 70 % auf etwa 50 % im Faulschlamm reduziert. Danach gilt der Schlamm als ausgefault und biologisch stabilisiert. Das entstehende Faulgas wird abgezogen und in einem Gasbehälter mit einem Volumen von 1500 m³ zwischengespeichert, bevor es den 2 Blockheizkraftwerken (BHKW) zugeführt und/oder über die Gasfackel verbrannt wird.

Aus der Faulung wird der ausgetragene Faulschlamm zunächst dem Nacheindicker zugeführt, in dem analog zum Voreindicker eine mechanische Entwässerung vorgenommen wird. Dabei setzt sich der Faulschlamm im Bodentrichter des 650 m³ fassenden Rundbeckens ab und wird der Schlammentwässerung zugeführt. Auch hier wird das Überstandswasser wieder in den Zulauf geleitet.

Um den Feststoffgehalt des ausgefaulten Schlammes von 2,6 % auf etwa 24 % zu erhöhen, wird der Schlamm in einer Zentrifuge unter Zugabe eines Flockungsmittels entwässert. Das Flockungsmittel, das aus einer Polymerlösung besteht, wird dem Schlamm vor der Entwässerung zugeführt um eine bessere Koagulation der Schlammflocken und damit eine bessere Entwässerbarkeit zu erreichen. Der entwässerte Schlamm verlässt die Zentrifuge auf Förderbändern und wird vor dem Abtransport auf einem Schlamm lagerplatz zwischengelagert.

Aktuell werden alle anfallenden Klärschlämme nach der Entwässerung durch Entsorgungsunternehmen abgeholt und landwirtschaftlich verwertet.

Die Abwasserbeschaffenheit der verschiedenen Reinigungsstufen wird täglich im eigenen Labor untersucht sowie die Einhaltung der gesetzlich geforderten Grenzwerte überwacht und dokumentiert.

5 MATERIAL UND METHODEN

5.1 ANALYTIK

Der pH-Wert wurde nach DIN 38404-5 bestimmt. Die Proben wurden über 0.45 µm Membranfilter zur Bestimmung der Konzentration an gelöstem Phosphat (o-P) filtriert und nach DIN ISO 6878 anhand des photometrischen Verfahrens zur Bestimmung von Phosphor mittels Ammoniummolybdat analysiert. Der Ammonium-Stickstoff-Gehalt wurde mittels Schnelltest der Fa. Merck bestimmt. Der Trockenrückstand (TS) und Wassergehalt (WS) der generierten Produkte wurden nach DIN 12880 bestimmt. Die getrockneten Feststoffproben der Substrate und den in den verschiedenen Experimenten generierten Produkte wurden nach DIN 13346 (Bestimmung von Spurenelementen und Phosphor – Extraktionsverfahren mit Königswasser) aufgeschlossen und anhand der ICP nach DIN EN

ISO 11885 (Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie) u. a. auf Gesamtphosphat (TP) analysiert. Die qualitative Analyse der Mineralphasen erfolgte an gemörsterten Materialproben anhand der Röntgendiffraktometrie an einem Bruker Diffraktometer D8 Advance im 2-Theta-Bereich von 5 bis 40°. Der Stickstoffanteil im Ammonium (NH₄-N), der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) und der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurden über Küvettentests der Fa. Merck ermittelt. Der organisch gelöste Kohlenstoff (DOC) wurde nach DIN EN 1484 bestimmt.

5.2 CHARAKTERISIERUNG

5.2.1 Abwässer

Um erste Erkenntnisse über die Qualität und die Zusammensetzung des zu behandelnden Fluids zu erhalten, wurden unterschiedliche Abwässer des Gießener Klärwerks auf verschiedene Parameter wie o-P, pH-Wert und TS untersucht.

5.2.2 Kristallisationssubstrate

Die als Kristallisationssubstrate eingesetzten CSH-Phasen wurden von der Firma Cirkel hergestellt (Tab. 1). Sie wurden anhand ihrer Zusammensetzung und Korngrößenverteilung charakterisiert und bewertet.

Substrat	Beschreibung
CIRCOSIL®0.5	Ausgangssubstrat
Circosieb	gesiebte Variante des Ausgangssubstrat
Mg-CSH 1	mit Magnesium dotiertes CSH (Mg inkludiert)
Mg-CSH 2	mit Magnesium dotiertes CSH (Mg aufgesprüht)

Tab. 1: Übersicht der eingesetzten Substrate

Calcium-Silikat-Hydrate (CSH) bestehen aus den drei Komponenten Calcium, Silikat und Wasser. Die einzelnen Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen unterscheiden sich in ihrer Kristallstruktur, wie auch in ihrer Zusammensetzung und dem allgemein zur Charakterisierung verwendeten Verhältnis Calcium zu Silizium C zu S Verhältnis, siehe Tab. 2 (Mineralienatlas)

Nr.	Name	Chem. Zusammensetzung	C/S
1	Okenit	CS ₂ H ₂	0,50
1	Nekoit	C ₃ S ₆ H ₈	0,50
2	Truscottit	C ₆ S ₁₀ H ₃	0,60
3	Gyrolit	C ₂ S ₃ H ₂	0,67
4-a	Plombierit (14 Å-Tobermorit)	C ₅ S ₆ H ₉	0,83
4-b	11 Å-Tobermorit	C ₅ S ₆ H ₅	0,83
4-c	Riversideit (9 Å-Tobermorit)	C ₅ S ₆ H ₀₋₂	0,83
5	Xonotlit	C ₆ S ₆ H	1,00
6	Afwillit	C ₃ S ₂ H ₃	1,50
7	Foshagit	C ₄ S ₃ H	1,67
8	Hillebrandit	C ₂ SH	2,00

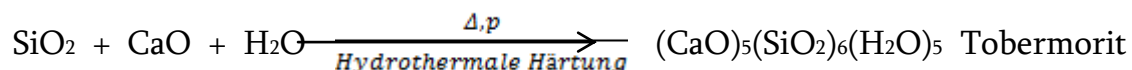
Tab. 2: CSH-Phasen in Abhängigkeit des C-zu S-Verhältnisses

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt üblicherweise im Satttdampf. Hierbei kann - je nach Verhältnis von Calcium zu Silizium und entsprechenden Produktionsbedingungen - das gewünschte Calcium-Silikat-Hydrat erhalten werden.

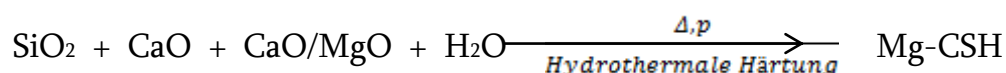
Von technischer Bedeutung sind hier vor allem Xonotlit und Tobermorit zu nennen. Diese beiden Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen, die der nach Taylor beschriebenen Summenformel für Xonotlit, $6 \text{ CaO} \times 6 \text{ SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ bzw. Tobermorit mit $5 \text{ CaO} \times 6 \text{ SiO}_2 \times 5 \text{ H}_2\text{O}$ folgen, sind von wirtschaftlicher Bedeutung (Garbev, 2004). Xonotlite in ihrer monoklinen Kristallstruktur finden breite Anwendungen als Thixotropierungsmittel und aufgrund der hohen Weiße unter anderem in der Papierindustrie. Neben Xonotlit wird der orthorhombische Tobermorit unter anderem aufgrund seines außergewöhnlich hohen Porenvolumens als Wasserretentionsmittel oder als Impfkristall in der Bauchemie genutzt.

CIRCOSIL® ist ein synthetisch hergestelltes Calciumsilikathydrat, welches der Kristallstruktur des natürlich vorkommenden Minerals Tobermorit entspricht. Es besitzt aufgrund seiner Kristallstruktur eine hohe Porosität, eine ausgeprägte funktionale Oberfläche sowie eine alkalische Pufferwirkung.

Die Synthese erfolgt hydrothermal. Hierbei werden ungelöschter Weißkalk und Quarzsand unter Zugabe von Wasser zu einer homogenen Masse vermengt und Aluminium als Porosierungsmittel zugesetzt. Nach wenigen Minuten werden so standfeste Blöcke erhalten, welche im Autoklaven hydrothermal gehärtet werden:



Für die Herstellung des magnesiumdotierten CSHs wurde analog vorgegangen mit dem Unterschied, dass ein ungelöschter Dolomitkalk zugesetzt wurde:



Nach dem Autoklavieren werden die Blöcke gebrochen, granuliert, klassiert und getrocknet.

Herstellung der Substrate für das Forschungsvorhaben

- CIRCOSIL®0.5 ist eine Standardlieferkörnung aus der laufenden Produktion.
- Für Circosieb wurden bei CIRCOSIL®0.5 im Labor durch Siebung die Anteile $< 0,063$ mm und $> 0,5$ mm entfernt.
- Mg CSH 2 wurde hergestellt, indem CIRCOSIL®0.5 mit einer Magnesiumchloridlösung ($MgCl_2$) besprüht wurde.
- Mg CSH 1 wurde in einer Sonderproduktion von der Firma Cirkel großtechnisch hergestellt. Die Blöcke wurden auf eine Fraktion 0/12 mm gebrochen. Für die halbtechnischen Versuche wurde im Labor aus dieser Fraktion die Kornklasse 0,125/0,5 mm gesiebt. Dabei stellte sich eine spezifische Korngrößenverteilung innerhalb der Kornklasse ein, die von der Korngrößenverteilung von CIRCOSIL®0.5 und von Circosieb innerhalb der gleichen Kornklasse abweicht.
- Für die Pilotversuche mit CIRCOSIL® und Mg CSH 1 wurde die beiden Substrate extern bei der UVR-FIA GmbH (09599 Freiberg) aufbereitet um eine Korngrößenverteilung entsprechend der Korngrößenverteilung des Mg CSH 1 für die halbtechnischen Versuche zu erhalten. Für CIRCOSIL® wurden aus ca. 840 kg CIRCOSIL®0.5 und ca. 680 kg CIRCOSIL®0.1 die benötigten Mengen der Kornklassen 0,125/0,250 mm, 0,250/0,315 mm und 0,315/0,5 mm herausgesiebt. Mg CSH 1 wurde in der Fraktion 0/12 mm angeliefert. Die Aufbereitung erfolgte kontinuierlich als Kombination einer Kreislaufmahlung und einer angeschlossenen Siebfractionierung. Das Ausgangsmaterial (1390 kg, Fraktion 0/12 mm) wurde auf eine erste Mehrdecksiebmaschine aufgegeben, wobei das Überkorn $> 0,5$ mm direkt einer Hammermühle zur Nachzerkleinerung zugeführt wurde. Das Zerkleinerungsprodukt der Hammermühle wurde zusammen mit dem Ausgangsmaterial wieder auf die Taumelsiebmaschine aufgegeben (geschlossener Mahlkreislauf).
- Die aus dem Mahlkreislauf abgeführte Fraktion 0,118/0,500 m wurde einer weiteren Siebmaschine (Siebeläge 0,125 mm; 0,250 mm und 0,315 mm) zur weiteren Fraktionierung aufgegeben.
- Zur Erzielung einer besseren Siebgüte wurden die drei erzeugten Fraktionen getrennt nochmals nachgesiebt.
- Aus den hergestellten Kornklassen der beiden Substrate CIRCOSIL® und Mg CSH 1 wurden jeweils vor Beginn der Pilotversuche auf der Kläranlage die benötigten Mengen entsprechend der angestrebten Sieblinie zusammengesetzt.

5.3 VERSUCHE

5.3.1 LABORVERSUCHE

Um den Einfluss der Abwasserqualität auf die Kinetik der Kristallisationsreaktion zu untersuchen, wurden die Substrate in Kurzzeitversuchen im Labormaßstab über mehrere Stunden mit dem Abwasser in Kontakt gebracht und zeitlich kleinskalig beprobt. In Abb. 6 ist die Anordnung der Laborversuche dargestellt. Die eingesetzten Rührreaktoren umfassen ein Reaktorvolumen von 0,5 L. Bei den Versuchen wurden unterschiedliche Mengen an reaktivem Substrat eingesetzt.

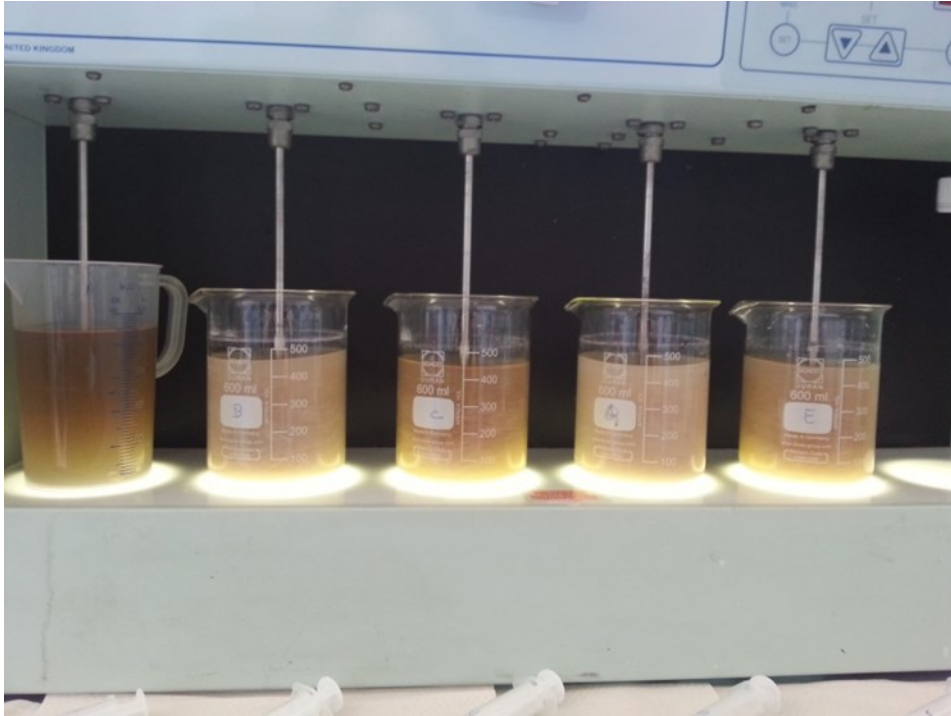


Abb. 6: Anordnung der Laborversuche auf der mehrphasigen Rührbank

5.3.2 HALBTECHNIKVERSUCHE

Die Konfiguration der Versuchsanlage für die halbtechnischen Versuche ist als Fließdiagramm in Abb. 7 und als Bild in Abb. 8 dargestellt. Das Zentrat wurde vor Ort im Schlammwässerungsgebäude in unmittelbarer Nähe der Zentrifuge mittels Tauchpumpe manuell in zwei Vorlagebehälter (1 m³ IBC = Intermediate Bulk Container) gepumpt. Über eine Exzentrerschneckenpumpe wurde es anschließend kontinuierlich mit einem definierten Durchfluss in den Rührreaktor (90 L) gepumpt, in dem es durch Rühren mit dem Substrat (5 Gew.-%) reagieren konnte und letztendlich das System über einen Sedimentationsbehälter verlassen hat. Je Substrat wurden mindestens zwei Versuche zur Validierung der Ergebnisse bei einer hydraulischen Retentionszeit (HRT) von 1 und 2 Stunden durchgeführt.

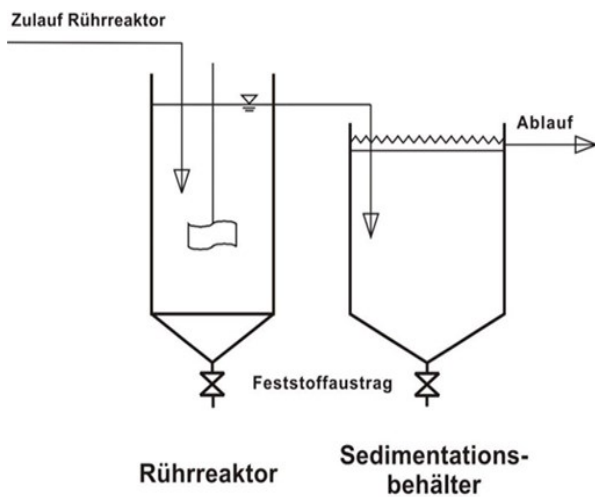


Abb. 7: Fließdiagramm der Halbtechnikanlage



Abb. 8: Bildliche Darstellung der Halbtechnikanlage

5.3.3 PILOTVERSUCHE

Die Pilotanlage (Fließdiagramm in Abb. 9, Bildliche Darstellung in Abb. 10) wurde in Form eines semikontinuierlichen Rührreaktors mit einem Reaktionsvolumen von 1,68 m³ mit integriertem Sedimentationsbehälter (1 m³) betrieben.

Zu Beginn eines Versuches wurde der Behälter zu $\frac{3}{4}$ mit Zentrat gefüllt und anschließend 5 Gew.-% (80 kg) CSH-Substrat in den Rührreaktor gegeben und durch Rühren in Suspension gehalten. Die gewünschte Durchflussmenge an Zentrat wurde kontinuierlich in den Rührreaktor gepumpt und gelangte nach der Reaktion bzw. P-Entnahme über die Durchlauföffnung in den internen Sedimentationsring der Anlage. Von dort wurde es letztendlich über einen nachgeschalteten Sedimentationsbehälter (IBC) über freien Ablauf abgelassen. Nach Versuchsende wurden die Substrate bzw. P-angereicherten Produkte aus den verschiedenen Anlagenkompartimenten geborgen, getrocknet und analysiert.

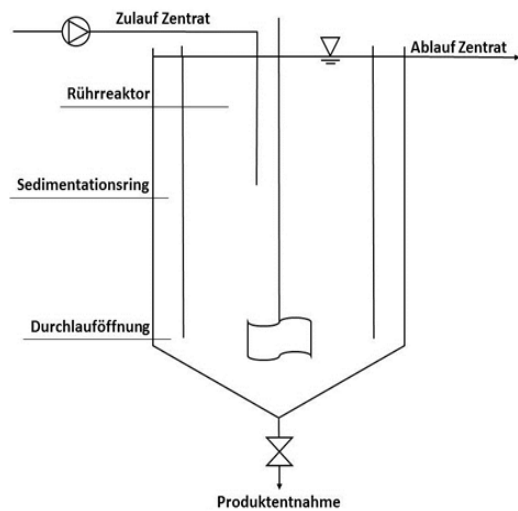


Abb. 9: Fließdiagramm der Pilotanlage



Abb. 10: Bildliche Darstellung der Pilotanlage

6 ERGEBNISSE

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Experimente dargestellt. Zunächst wurde eine Charakterisierung der gelieferten Abwässer anhand der Bestimmung abwassertechnischer Parameter durchgeführt (Kap. 5.1.). Die Reaktionskinetik der zu behandelnden Abwässer wurde anhand von Experimenten im Labormaßstab untersucht, indem die Abwässer mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an CSH-Substrat über 4 Stunden in Kontakt gebracht, zeitabhängig Proben gezogen und analysiert wurden (Kap. 5.3.1.). Halbtechnikversuche (Kap. 5.3.2.) dienten der Ermittlung der verfahrenstechnischen Prozessparameter wie auch der Effizienz des Verfahrens hinsichtlich der P-Elimination. Dazu wurden zunächst kontinuierliche Versuche mit einer HRT von 2 und 5 Gew.-% Kristallisationssubstrat durchgeführt. Aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen wurden weitere kontinuierliche Versuche mit einstündiger Aufenthaltszeit durchgeführt. In Kap. 5.3.3 sind die Ergebnisse der Pilotversuche zur Qualität der generierten Produkte und Berechnung der Wirtschaftlichkeit dargestellt.

6.1 CHARAKTERISIERUNG

6.1.1 CHARAKTERISIERUNG VERSCHIEDENER ABWÄSSER

Bei den von der Kläranlage Gießen gezogenen Abwasserproben handelt es sich um Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜS), das Filtrat aus der Überschussschlammreinigung (Filtrat ÜSS) sowie um Zentrat der Zentrifuge.

Die Zusammenfassung der untersuchten Parameter ist in Tab. 3 dargestellt. Die o-P-Konzentration wurde direkt nach Anlieferung beim Zentrat mit 109 mg/L, beim ÜSS mit 29 mg/L und beim Filtrat des ÜSS mit 9 mg/L bestimmt. Aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit des PS war keine oP-Bestimmung möglich. Die pH-Werte des ÜSS und des Filtrates des ÜSS liegen mit 6,7 bzw. 7,4 im nahezu neutralen Bereich, das Zentrat mit 7,9 ist hingegen leicht alkalisch, der pH-Wert des PS wurde auch hier aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit an der unverdünnten Probe mit 5,78 bestimmt. Bis auf den PS, der einen TS von 4,3 % aufwies, konnte bei den restlichen Abwässern ein TS < 1 % bestimmt werden. Die Tabelle zeigt, dass im Zentrat mit 738 mg/L der höchste Gehalt an Ammonium-Stickstoff vorliegt. Im Vergleich dazu lag dieser Wert beim ÜSS und Filtrat ÜSS bei 2,36 mg/L bzw. 2,04 mg/L. Da der ÜSS aus dem Nachklärbecken stammt und das gereinigte Wasser aus diesem in die Lahn geleitet wird, ist es plausibel, dass die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Werte so gering sind. Durch die Aufoxidierung von Mikroorganismen von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu Nitrat könnte es durch einen hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Eintrag in ein Gewässer zu Sauerstoffmangel und somit zu einer Belastung der Gewässer kommen. Zudem wird deutlich, dass im PS gefolgt vom ÜSS die höchsten Gehalte an Zink, Eisen und Aluminium zu verzeichnen waren. Der Grund ist der, dass im ÜSS diese Metalle zusammen mit Phosphor als unlösliche Verbindungen gefällt wurden.

Im Hinblick auf eine mögliche Magnesium-Ammonium-Phosphat-Kristallisation (MAP) erscheint das Zentrat aufgrund der hohen Konzentrationen an P und NH₄-N, sowie dem für eine Kristallisation geeigneten pH-Wert für die P-Rückgewinnung anhand des P-RoC-Verfahrens am geeignetsten. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit Zentrat der Schlammwässerung durchgeführt.

Parameter	PS	ÜSS	Filtrat ÜSS	Zentrat
pH-Wert	5,78	6,74	7,40	7,89
LF [mS/cm]	2,54	0,94	1,00	6,38
o-P [mg/L]		25,1	9,0	109,3
TS [%]	4,30	0,6	0,1	0,2
WS [%]	95,70	99,4	99,9	99,8
CSB [mg/L]	52200	9670	170	994
NH ₄ -N [mg/L]		2,36	2,04	738
DOC [mg/L]		16,9	14,3	126
TOC [mg/L]	20400	2270	900	1150
Aufschlussresultate				
Mg [mg/L]	25	70,4	26,0	27,8
Ca [mg/L]	744	192,7	68,6	51,8
Na [mg/L]	109	61,6	62,0	126,7
K [mg/L]	281	101,3	42,5	201,0
Si [mg/L]	31,7	43,5	13,2	31,2
P [mg/L]	934,7	273,7	14,0	112,3
Zn [mg/L]	33,4	5,9	n.n.	0,7
Pb [mg/L]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Co [mg/L]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cd [mg/L]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ni [mg/L]	6,8	0,7	n.n.	n.n.
Mn [mg/L]	7,9	1,6	n.n.	n.n.
Fe [mg/L]	1500,0	382,7	7,9	4,8
Cr [mg/L]	2,1	n.n.	n.n.	n.n.
Al [mg/L]	364,0	61,5	1,5	1,2
Cu [mg/L]	3,4	0,7	n.n.	n.n.
Filtrierbarkeit durch 1 Filter (0,45 µm)	1 Tropfen	4 ml	8 ml	3 ml

Tab. 3: Zusammenfassung der untersuchten Abwässer

6.1.2 CHARAKTERISIERUNG DER KRISTALLISATIONSSUBSTRATE

In Tab. 4 ist die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Substrate dargestellt. Alle Substrate weisen mit 210 mg/g - 268 mg/g recht ähnliche Ca-Gehalte auf, unterscheiden sich aber stark in ihrem Mg-Gehalt. Obwohl beide Mg-Substrate in ihrem Herstellungsprozess mit Magnesium angereichert wurden, weist Mg-CSH 1 im Vergleich zu Mg-CSH 2 30 mg/g mehr Magnesium auf.

	Substrat			
	Circosil	Circosieb	Mg-CSH 1	Mg-CSH 2
Ca [mg/g]	233,28	210,64	268,00	210,69
Si [mg/g]	0,12	0,10	0,14	1,75
P [mg/g]	0,03	0,05	0,16	0,11
Mg [mg/g]	1,21	1,33	48,10	18,93
Na [mg/g]	0,20	0,16	0,28	0,36
K [mg/g]	0,29	0,23	1,02	0,64
Zn [mg/kg]	4,48	6,04	7,65	12,45
Co [mg/kg]	0,56	0,62	n.n.	n.n.
Cd [mg/kg]	0,02	0,04	n.n.	n.n.
Ni [mg/kg]	1,46	5,30	2,65	1,62
Al [g/kg]	1,30	1,22	1,43	1,55
Mn [g/kg]	0,09	0,09	0,07	0,07
Pb [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cu [mg/kg]	1,57	2,40	n.n.	1,67
Cr [mg/kg]	2,11	2,03	1,98	2,44
Fe [g/kg]	0,58	0,60	0,84	1,07

Tab. 4: Zusammenfassung der eingesetzten Kristallisationssubstrate

Die Korngrößenverteilung der eingesetzten Substrate ist in Form einer Sieblinie in Abb. 11 dargestellt. Man erkennt, dass die Sieblinie des Mg-CHS 1 nach links verlagert ist, was auf eine feinere Korngröße mit insgesamt größerer Oberfläche zurückzuführen ist.

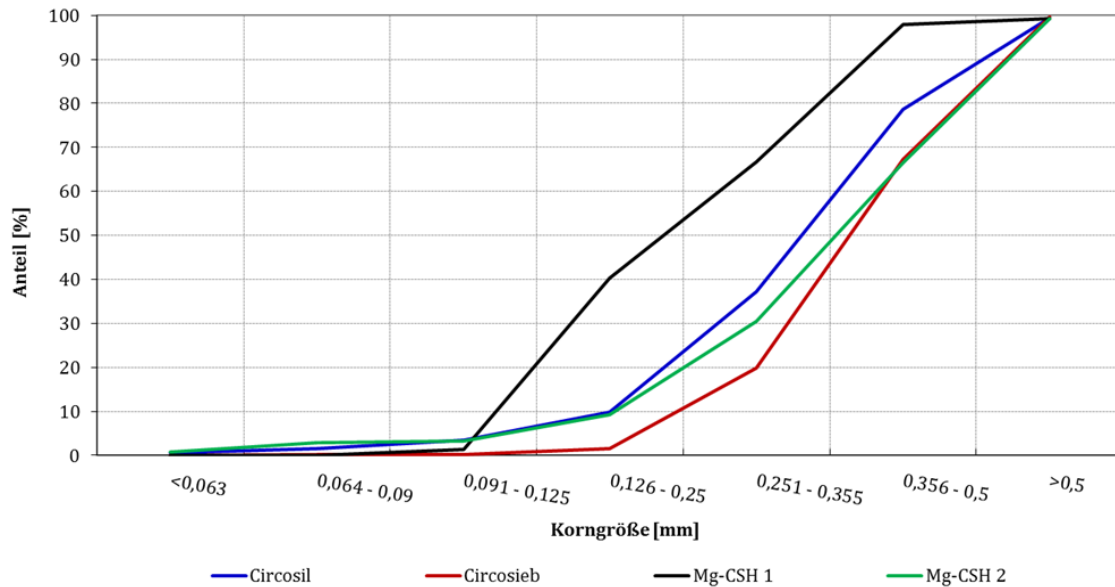


Abb. 11: Sieblinien der eingesetzten Substrate

Zur Verdeutlichung sind zudem die einzelnen Anteile der Kornfraktionen in Abb. 12 als Balkendiagramm aufgezeigt. Bei Mg-CSH 1 ist zu 30 % die Korngröße 0,126 – 0,25 mm vertreten, im Vergleich zu Circosil oder Mg-CSH 2, die nur zu knapp 10 % aus dieser Korngröße bestehen. Die Korngröße 0,251 – 0,355 mm konnte nach der Siebung bei den Substraten Circosieb, Mg-CSH 1 und Mg-CSH 2 zu knapp 20 % wiedergefunden werden, bei Circosil lag der Anteil bei 27 %. Der Anteil der der Korngröße < 0,125 mm lag bei den eingesetzten Substraten bei ca. 5 %.

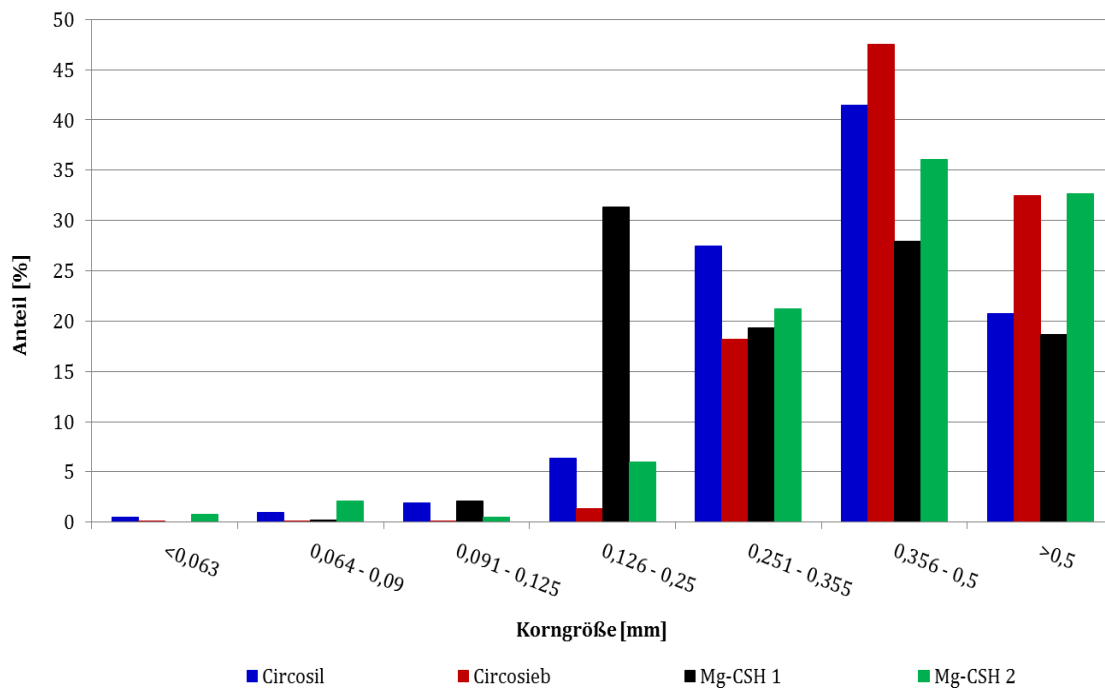


Abb. 12: Korngrößenverteilung der eingesetzten Substrate

6.2 LABORVERSUCHE

6.2.1 EINFLUSS DER ABWASSERQUALITÄT VON ZENTRAT

Um den Einfluss der Abwasserqualität auf die Kinetik der Kristallisationsreaktion zu untersuchen, wurden Laborversuche mit frischem, gekühltem und eingefrorenem Zentrat sowie einer Substrateinwaage von 5 und 10 Gew.-% Circosil durchgeführt.

Abb. 13 veranschaulicht den Verlauf der P-Elimination über die Versuchszeit von 4 Stunden. Es ist deutlich erkennbar, dass eine höhere P-Eliminationsleistung erzielt werden kann, je frischer die Probe ist. Nach halbstündiger Reaktionszeit konnte mit der eingefrorenen Probe mit 5 Gew.-% Substrat eine P-Elimination von 45 % erreicht werden. Im Vergleich dazu lag die P-Elimination mit der frischen Probe bei gleicher Circosil-Menge nach einer halben Stunde schon bei 90 %. Da diese beiden Proben mit 120 mg/L P fast eine identische Zulaufkonzentration (Abb. 14) aufwiesen, kann ausgeschlossen werden, dass dies ein Faktor für die schlechtere P-Elimination ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass aufgrund der Konservierung chemische und biologische Prozesse verzögert ablaufen und somit die P-Elimination gehemmt wird.

Vergleicht man den Einsatz der verschiedenen Circosil-Mengen, erkennt man, dass mit der frischen Probe nach einer halbstündigen Reaktionszeit mit 10 Gew.-% CSH nur eine geringfügig bessere P-Elimination von ca. 5 % erzielt werden kann. Somit kann auf Basis dieser Erkenntnis davon ausgegangen werden, dass im Weiteren mit 5 Gew.-% Kristallisationsmaterial verfahren werden kann.

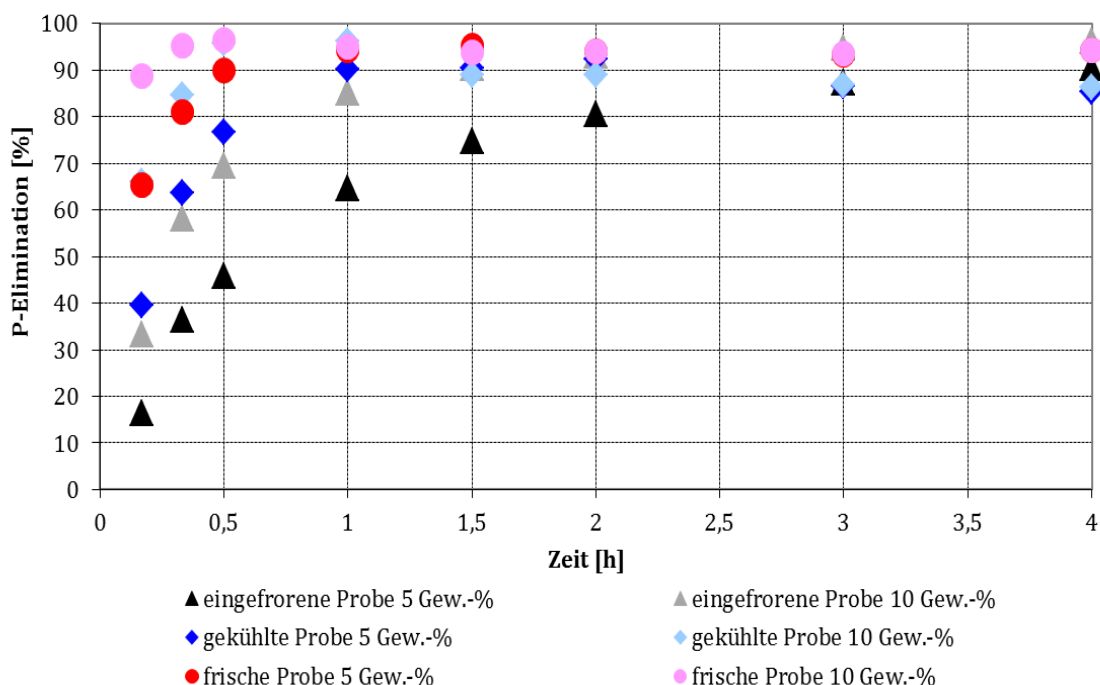


Abb. 13: Verlauf der P-Elimination der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab

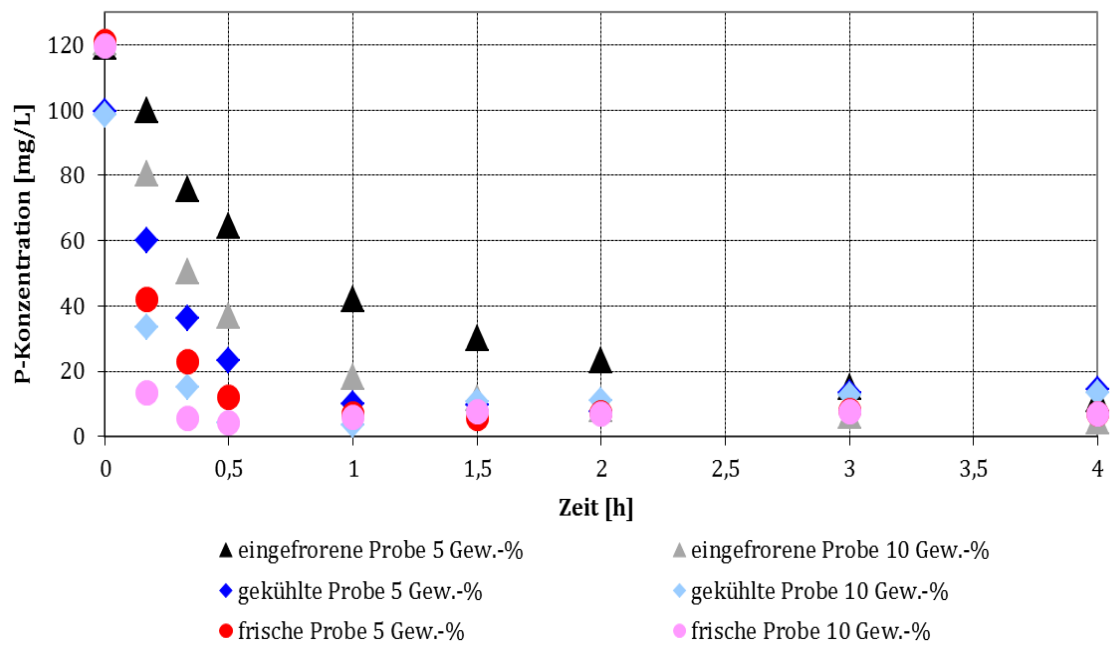


Abb. 14: Verlauf der P-Konzentration der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab

Für eine Struvitkristallisation ist Magnesium neben Ammonium und Phosphat von großer Bedeutung. Abb. 15 stellt den Verlauf der Mg-Konzentration dar und zeigt deutlich, dass sie über die Versuchsdauer abnimmt. Schlussfolgernd ist das Magnesium an der Reaktion bzw. Kristallisation beteiligt. Um der Kristallisation die höchstmögliche Menge an gelöstem Magnesium zur Verfügung zu stellen, wurden für weitere Versuche frisches Zentratabwasser verwendet, um biologische und chemische Prozesse des Abwassers zu vermeiden, die sich nachteilig auf eine Kristallisation auswirken könnten.

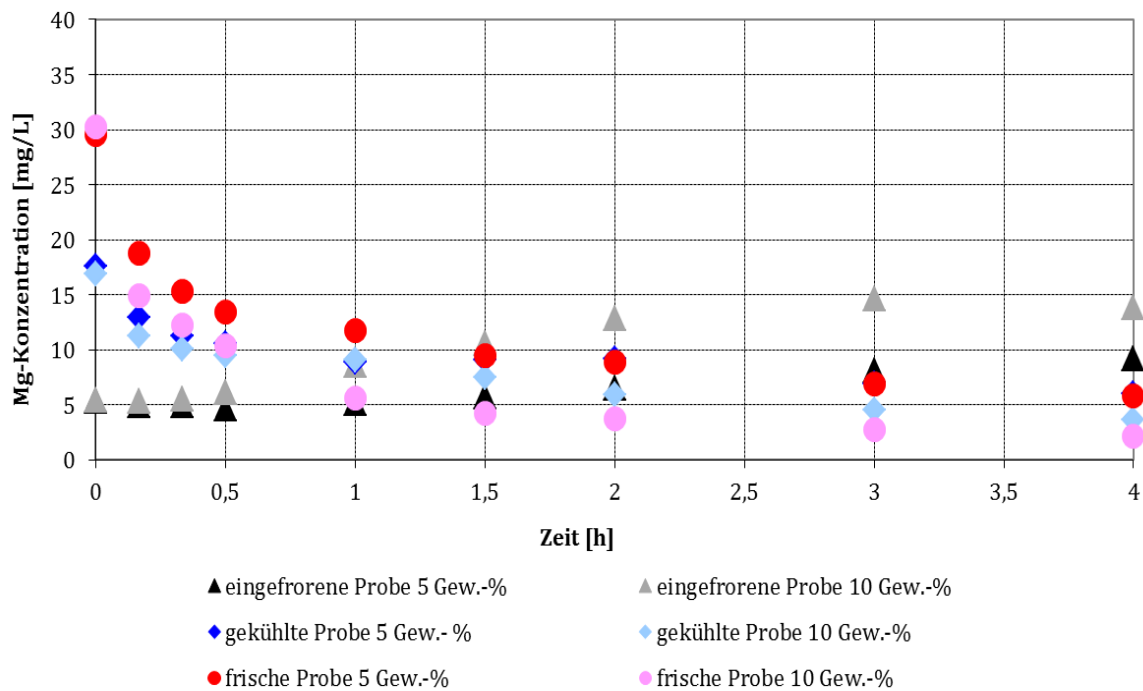


Abb. 15: Verlauf der Mg-Konzentration der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab

6.2.2 EFFIZIENT DER EINGESETZTEN SUBSTRATE

Um die Effizienz der unterschiedlichen Substrate hinsichtlich der P-Elimination zu untersuchen, wurden diese, sowie ein Blindwert (Blank) als Referenz, über vier Stunden mit frischem Zentrat in Kontakt gebracht. Wie in Abb. 16 erkennbar, zeigen sich bei gleicher Qualität des zu behandelnden Zentrates deutliche Unterschiede in der Effizienz. Das Zentrat wies zu Versuchsbeginn eine P-Konzentration von knapp 140 mg/L auf und nahm mit Circosieb nur sehr schleppend ab und lag nach 10-minütiger Reaktionszeit noch bei 95 mg/L. Im Vergleich dazu lag die P-Konzentration nach glei-

cher Zeit mit Circosil schon bei 40 mg/L, bei Mg-CSH 2 bei 30 mg/L und bei Mg-CSH 1 bereits bei 10 mg/L.

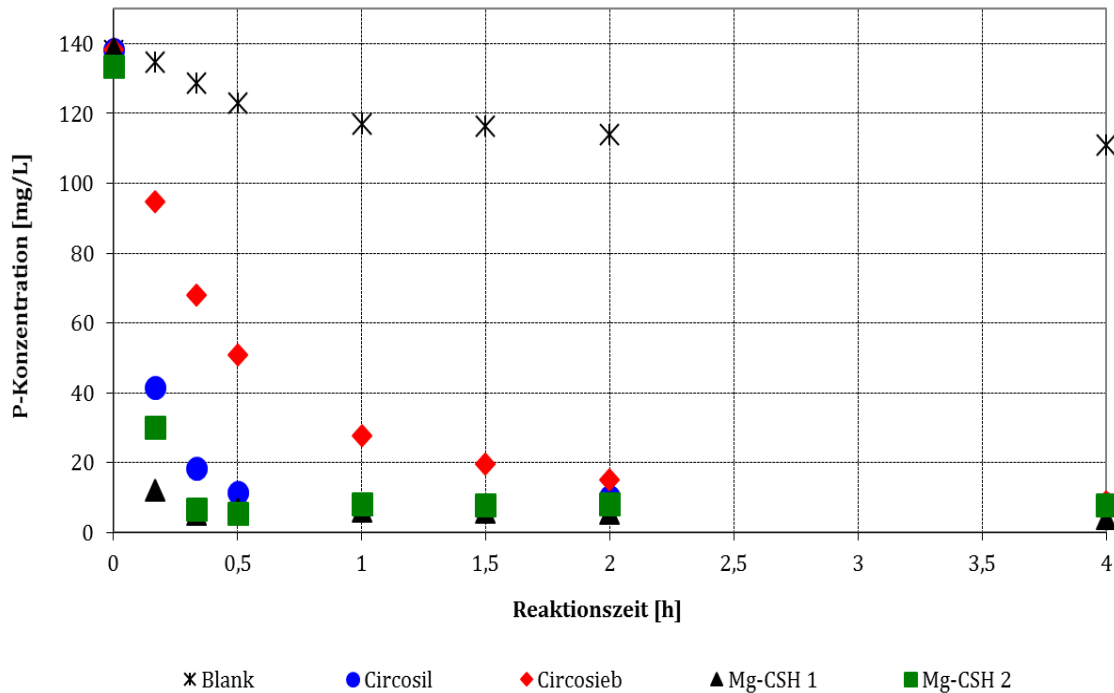


Abb. 16: Verlauf der P-Konzentration der unterschiedlichen Substrate im Labormaßstab

Die Erklärung dazu lässt sich durch den Verlauf des pH-Wertes anhand von Abb. 16 begründen: Der Start-pH-Wert des Zentrates lag zu Versuchsbeginn bei pH 8.6 und ist bei Circosieb nach z.B. ein-stündiger Reaktionszeit lediglich um 0.3 Einheiten auf pH 8.9 gestiegen. Hingegen lag der pH-Wert der Suspension mit Circosil bei pH 9.25 und mit Mg-CSH 2 bei pH 9.4. Bei Mg-CSH 1 konnte nach gleicher Reaktionszeit ein pH-Wert von pH 9.6 verzeichnet werden. In Folge des in Kap. 3.2. be-schriebenen Wirkmechanismus begünstigt ein höherer pH-Wert die Kristallisationsreaktion und erklärt, warum mit diesem Substrat zu Beginn die beste Effizienz zur P-Elimination erzielt werden konnte. Der pH-Wert des Blindwertes ist im Verlauf geringfügig von pH 8.6 auf pH 8.75 angestie-gen. Diese Zunahme beruht auf einer durch das Rühren erfolgter Ausgasung von CO₂.

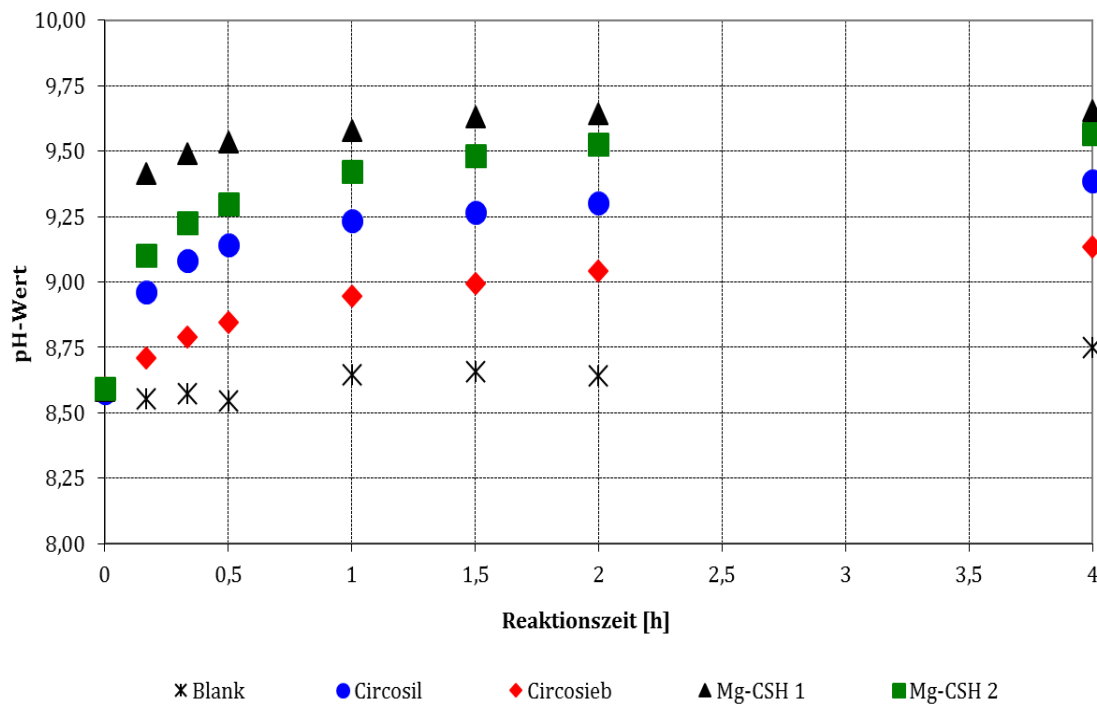


Abb. 17: Verlauf der pH-Werte der unterschiedlichen Substrate im Labormaßstab

6.3 HALBTECHNIKVERSUCHE

6.3.1 VERSUCHE MIT ALLEN SUBSTRATEN

In folgendem werden die Ergebnisse der halbtechnischen Versuche mit den unterschiedlichen Substraten aufgezeigt. Je Substrat wurden mindestens zwei Versuche zur Validierung (a und b) der Ergebnisse bei einer HRT von 1 durchgeführt.

In Abb. 18 ist die P-Elimination über das Volumen des behandelten Zentratabwassers aufgezeigt. Bei allen Substraten ist eine nahezu lineare Abnahme der P-Elimination zu verzeichnen. Bis zu dem vorab definierten Abbruchkriterium von 30 % konnten mit Mg-CSH 1 5 m³ und mit Mg-CSH 2 lediglich 3,7 m³ Zentratabwasser behandelt werden. Da der pH-Wert des Zentrates (vgl. Abb. 19) über die Dauer der Versuche nicht stabil war, sind der Circosieb-Validierungsversuch sowie die beiden Versuche mit Mg-CSH 2 nur bedingt mit den anderen Versuchsdurchläufen vergleichbar. Aus diesem Grund wurde noch ein dritter Versuch (Mg-CSH 2_c), zu Zeiten eines identischen Zulauf-pH-Wertes, mit Mg-CSH 2 durchgeführt. In den ersten 1,5 m³ lag die Elimination nur leicht unter der mit Mg-CSH 1, sank im weiteren Verlauf allerdings schnell ab und war zu Versuchsende auf gleichem Niveau wie die ersten beiden Versuche. Circosil und Circosieb liegen in der Effizienz der P-Elimination zwischen diesen beiden Mg-Substraten.

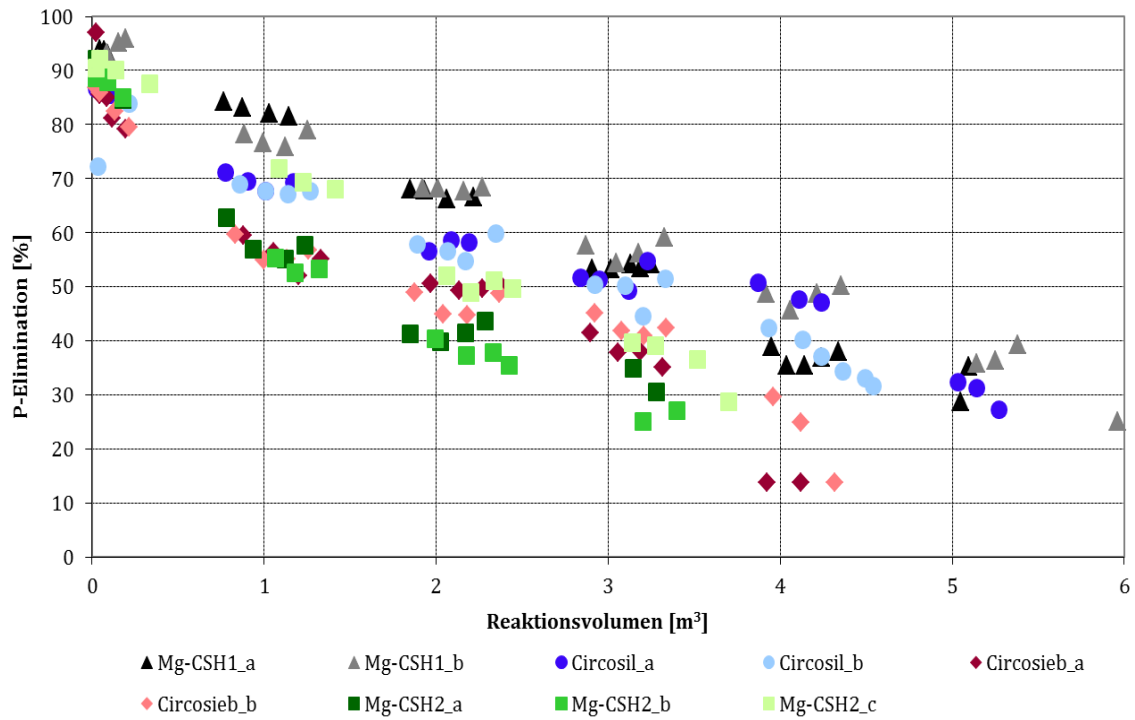


Abb. 18: Verlauf der P-Elimination der eingesetzten Substrate im Halbtechnikmaßstab

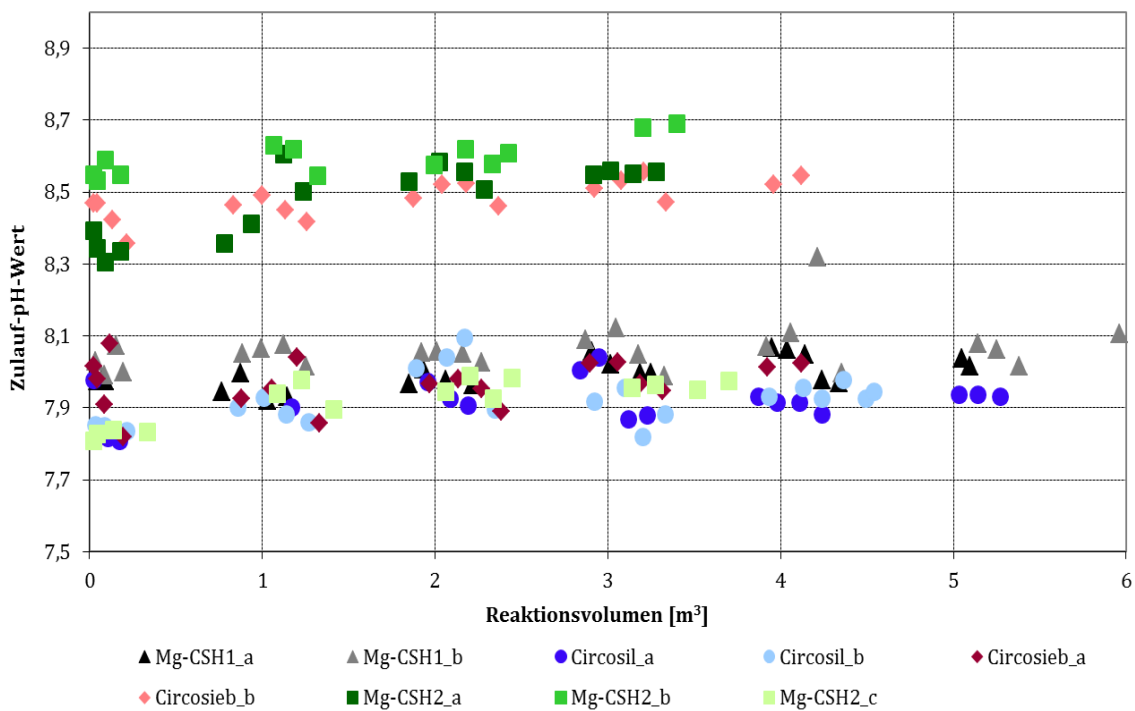


Abb. 19: Verlauf der Zulauf-pH-Werte der eingesetzten Substrate im Halbtechnikmaßstab

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Versuche zusammengefasst. Sie zeigen, dass sich mit höherer P-Zulauf-Konzentration die Versuchszeit reduziert. Grund ist der, dass dem Substrat mehr P als Reakti-

onspartner zur Verfügung steht. Es zeigt außerdem, dass die Produkte der Versuche mit Mg-CSH 1 eine 40 % höhere P-Beladung aufweisen, im Vergleich zu den Produkten von Mg-CSH 2. Dies lässt sich dadurch begründen, dass in den Versuchen mit Mg-CSH 1 eine größere Zentratmenge behandelt und damit mehr P entfernt werden konnte, welches sich im generierten Produkt angereichert hat.

Name	Reaktionszeit [h]	Reaktionsvol. [L]	mittl. P-Zul.-konz. [mg/L]	mittl. P-Elim. [%]	P-Bel. [%]
Mg-CSH 1_a	113	5094	102	61	7,7
Mg-CSH 1_b	141	6091	96	62	9,1
Circosil_a	123	5270	95	58	6,3
Circosil_b	106	4539	95	53	6,8
Circosieb_a	95	4122	111	54	6,3
Circosieb_b	99	4319	116	52	6,1
Mg-CSH 2_a	76	3401	121	59	5,0
Mg-CSH 2_b	75	3283	118	55	4,8
Mg-CSH 2_c	82	3699	102	61	4,5

Tab. 5: Zusammenfassung der halbertechnischen Versuchsparameter der eingesetzten Substrate

Anhand der ersten Halbertechnikversuche lässt sich sagen, dass im Hinblick auf die P-Elimination und die P-Beladung des generierten Produktes die besten Ergebnisse mit Mg-CSH 1 erzielt werden konnten. Doch da die Sieblinie eine nicht unerhebliche Rolle spielt, wurde das Substrat Circosil auf die Korngröße des Mg-CSH 1 gesiebt, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Ebenso werden die Substrate im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit in Versuchen mit einer HRT von 1 untersucht.

In Abb. 20 sind die Sieblinien der Ausgangssubstrate sowie die der Produkte dargestellt. Es ist deutlich, dass das Mg-CSH 1 im Vergleich zu den drei anderen Ausgangssubstraten im Diagramm nach links verlagert ist, was auf eine feinere Korngröße des Ausgangssubstrates schließen lässt. Die Produkte von Mg-CSH 1 sind sogar ein wenig weiter nach links verschoben. Dies deutet darauf hin, dass das Substrat über die Versuchslaufzeit feiner geworden ist. Dieser Effekt ist, allerdings nicht so ausgeprägt, auch bei dem aus Circosieb generierten Produkt zu beobachten. Bei der Umwandlung von Mg-CSH 2 zum Produkt war keine große Korngrößenveränderung festzustellen. Dieses Ergebnis der Sieblinienveränderung lässt sich anhand der Reaktionszeit erklären. Mit höherer Reaktionszeit und damit längerer mechanischer Beanspruchung neigt das Substrat zu einer Verkleinerung der Korngröße, was somit zu einer Verschiebung der Sieblinie führt. Mit dem Produkt von Circosil ließ sich aufgrund des höchsten Anteils an Feinfraktion, der beim Trocknen klumpt, keine repräsentative Sieblinie erstellen.

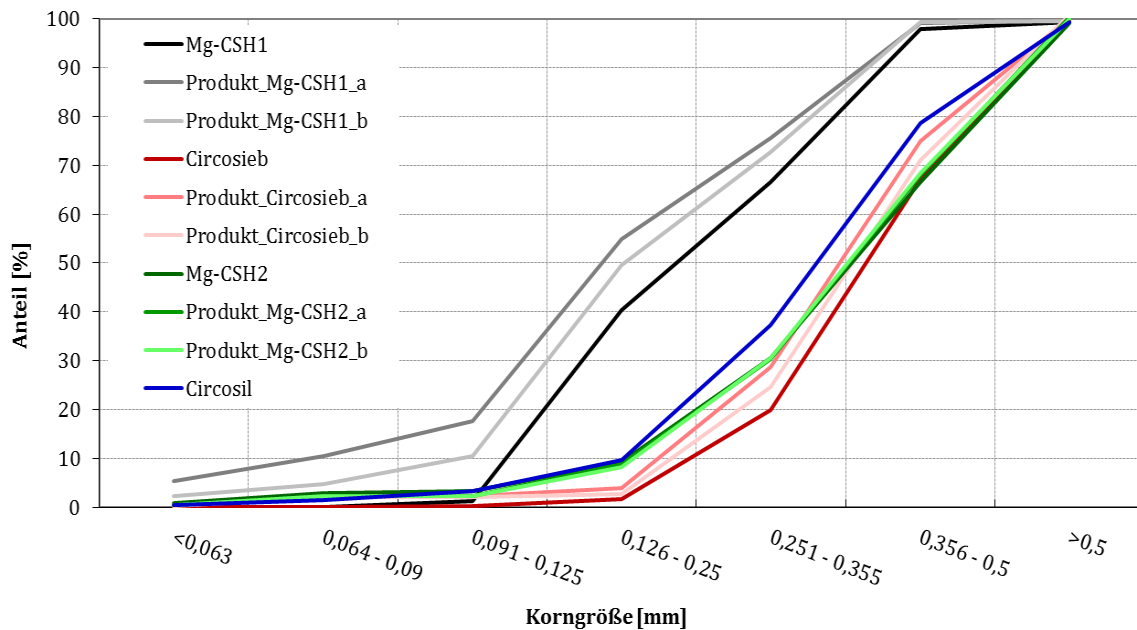


Abb. 20: Sieblinien der Ausgangssubstrate sowie der generierten Produkte im Halbtechnikmaßstab

Anhand der ersten Halbtechnikversuche lässt sich sagen, dass im Hinblick auf die P-Elimination und die P-Beladung des generierten Produktes, die besten Ergebnisse mit Mg-CSH 1 erzielt werden konnten. Doch da die Sieblinie eine nicht unerhebliche Rolle spielt - eine geringere Korngröße bedeutet eine größere Oberfläche und damit eine höhere Reaktivität - wird das Substrat Circosil auf die Korngröße des Mg-CSH 1 gesiebt, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können. Ebenso werden die Substrate im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit in Versuchen mit einer HRT von 1 untersucht.

6.3.2 VERSUCHE MIT MG-CSH-1 UND CIRCOSIL BEI GLEICHER SIEBLINIE

Nachfolgend sind die Ergebnisse der halbtechnischen Versuche mit Mg-CSH 1 und Circosil bei nahezu identischer Korngröße aufgezeigt. Dazu wurden bei Circosil die einzelnen Korngrößen herausgesiebt und anschließend, anteilig den Korngrößenfraktionen des Mg-CSH 1 entsprechend, manuell gemischt.

In Abb. 21 ist die P-Elimination über dem Volumen des behandelten Zentratabwassers aufgezeigt. Bei beiden Substraten ist eine nahezu lineare Abnahme der P-Elimination zu verzeichnen. Bis zum Abbruchkriterium der P-Elimination von 30 % konnten mit Mg-CSH 1 zwischen 6 m³ und 7 m³ Zentrat behandelt werden. Mit Circosil gesiebt hingegen lag das behandelte Reaktionsvolumen nur zwischen 2 m³ und 3 m³. Das Diagramm zeigt zudem, dass es beiden Substraten in Bezug auf die P-Elimination keinen großen Unterschied macht, mit welcher HRT der Versuch gefahren wird.

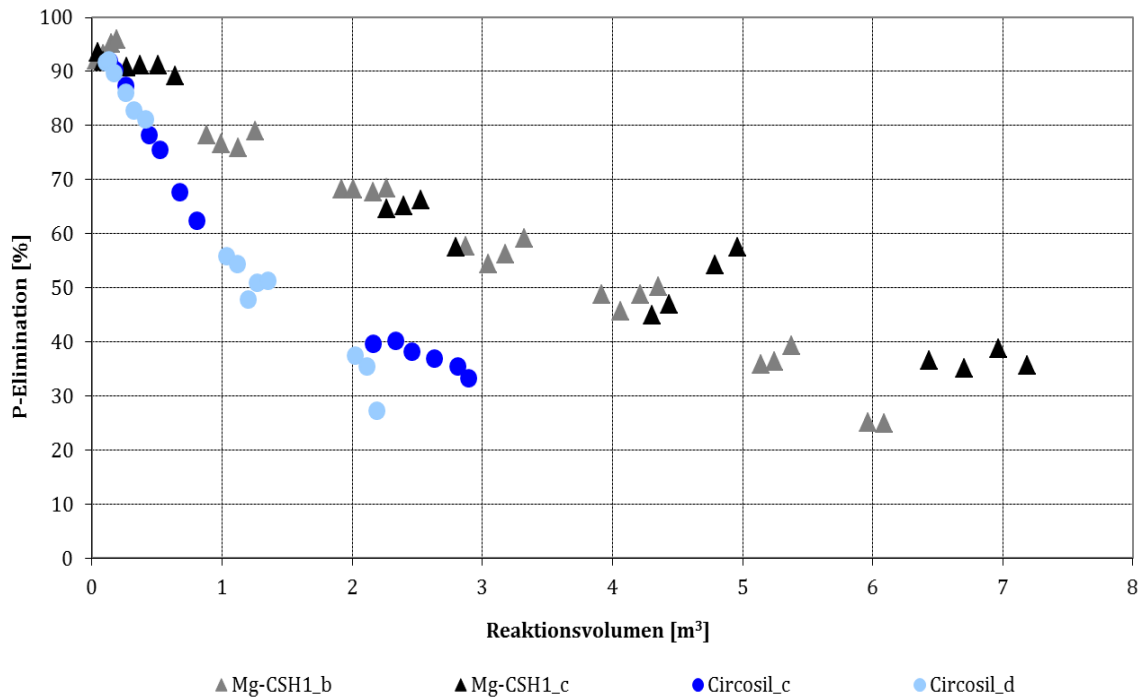


Abb. 21: Verlauf der P-Elimination von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab

Abb. 22 gibt den Verlauf der P-Konzentration wieder. Die Zulaufkonzentration bei den Versuchen mit Mg-CSH 1 lag bei ca. 100 mg/L und war über die Versuchsdauer annähernd stabil. Bei den Versuchen mit Circosil gesiebt lag diese um ca. 40 mg/L höher. Diese Differenz führt dazu, dass ein direkter Vergleich über die P-Elimination nicht möglich ist, da mit einer höheren P-Zulaufkonzentration eine schnellere Ausbelastung des Substrates einhergeht.

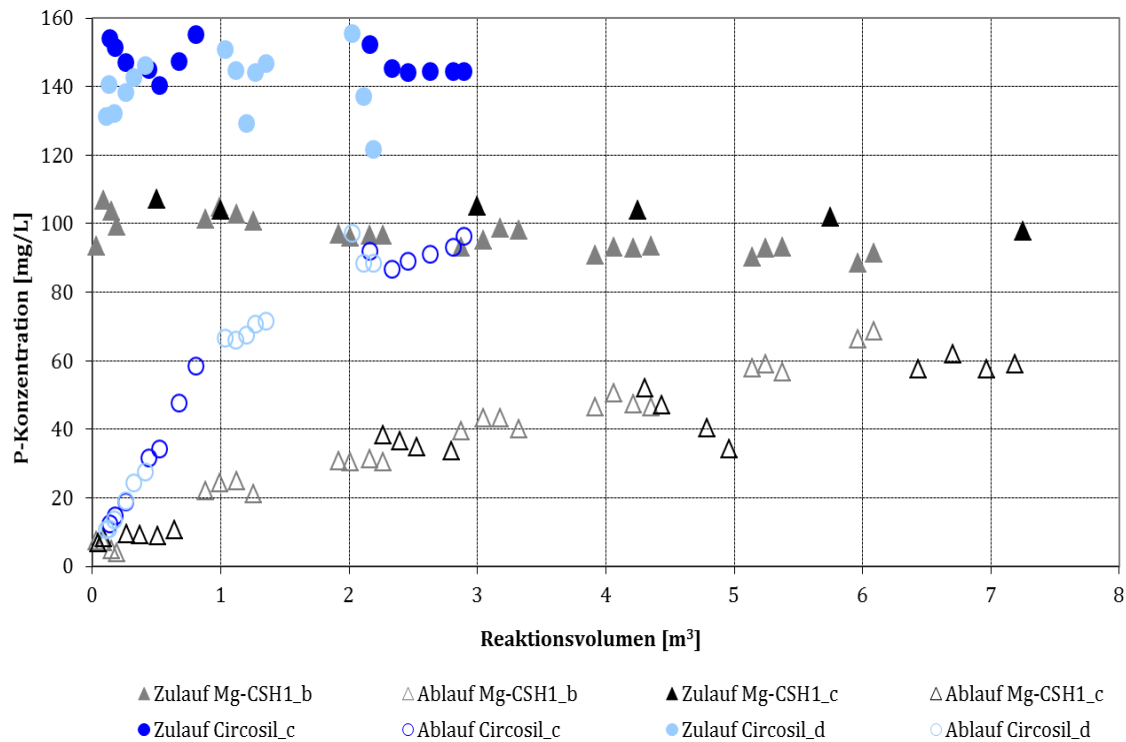


Abb. 22: Verlauf der P-Konzentration von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab

Um dennoch eine Aussage über die Effizienz der beiden Substrate treffen zu können, sind in Tab. 6 die Versuchsergebnisse zusammengefasst. Die mittlere P-Elimination und der pH-Wert im Zulauf waren bei allen Versuchen fast identisch und somit gut vergleichbar. Sie zeigt zudem, dass trotz der niedrigeren P-Zulaufkonzentration bei den Versuchen mit Mg-CSH 1, die P-Beladung dieser Produkte mit 9 und 10 % doppelt so hoch ist, wie bei den Produkten von Circosil gesiebt.

Name	HRT	Reaktions-zeit [h]	Reaktions-volumen [L]	mittl. P-Zul.-konz. [mg/L]	mittl. P-Elim. [%]	P-Gehalt [%]	mittl. pH-Wert Zulauf
Mg-CSH1_a	2	141	6091	107	68	9	8,1
Mg-CSH1_b	1	81	7186	104	64	10	8,0
Circosil_a	1	32	2896	135	62	5	7,9
Circosil_b	2	50	2190	132	63	4	7,9

Tab. 6: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab

Anhand dieser Halbtechnikversuche lässt sich sagen, dass die besten Ergebnisse mit dem Mg-CSH 1 erzielt werden konnten. Um diese Ergebnisse in einem Upscaling zu bestätigen, sollten die Substrate für die Pilotversuche (Mg-CSH 1 und für den direkten Vergleich Circosil) eine annähernd identische Sieblinie aufweisen.

6.4 VERSUCHE MIT DER PILOTANLAGE

6.4.1 EFFIZIENZ DER P-ELIMINATION

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Pilotversuche aufgezeigt. Anhand der Ergebnisse aus den halbertechnischen Experimenten wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Substrate eine identische Sieblinie, nämlich die des Mg-CSH 1 angestrebt. Aus diesem Grund wurden Circosil und Mg-CSH 1 auf drei Kornfraktionen gesiebt und anschließend manuell abgewogen und homogenisiert. Es wurden von jedem Material mindestens 2 Versuche mit HRTs von 1 h bzw. 2 h und einer Substrateinwaage von 5 Gew.-% durchgeführt. Da es bei einigen Versuchen zu Störungen wie z.B. Durchflussschwankungen oder Flockungsmittel im Zentratzulauf gekommen ist, wurde für die Gegenüberstellung je Substrat jeweils ein störungsfreier Versuch mit HRT 1 und 2 ausgewählt.

Abb. 23 gibt die P-Elimination wieder und zeigt, dass bei beiden Substraten zu Versuchsbeginn eine P-Elimination von knapp 90 % erzielt werden konnte. Im weiteren Verlauf nahm diese bei den Versuchen mit Circosil jedoch schneller und fast linear ab, sodass mit diesem Substrat 80 m³ bzw. 110 m³ Zentrat behandelt werden konnte. Die P-Elimination der Versuche mit Mg-CSH 1 nahm zu Versuchsbeginn bis zu einem Reaktionsvolumen von ca. 40 m³ schnell, anschließend bis zu 100 m³ langsamer und bis zu Versuchsende bei 135 m³ bzw. 155 m³ wieder mit größerer Steigung ab.

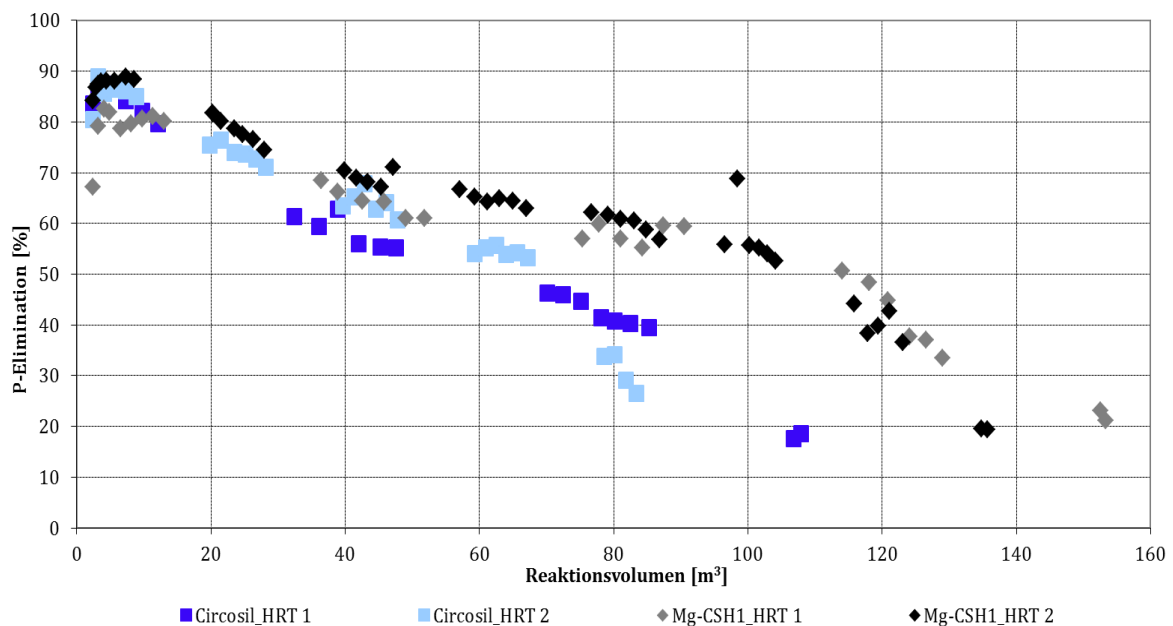


Abb. 23: Verlauf der P-Elimination von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab

In Abb. 24 ist der Verlauf der P-Konzentration dargestellt. Bei den Versuchen mit Circosil lag die P-Zulaufkonzentration zu Versuchsbeginn bei knapp 120 mg/L und nahm bis zu Versuchsende bis auf 100 mg/L stetig ab. Bei den Versuchen mit Mg-CSH 1 lag die Zulaufkonzentration bei 80 mg/L und

blieb über die Versuchsdauer annähernd konstant. Mit einer höheren P-Zulaufkonzentration geht allerdings auch eine schnellere Erschöpfung des Substrates einher, sodass neben dem Verlauf der P-Elimination und P-Konzentration auch weitere Parameter berücksichtigt werden müssen und die Bewertung der Effizienz der Reaktion über den P-Gehalt des generierten Sekundärphosphates erfolgt (vgl.Tab. 6).

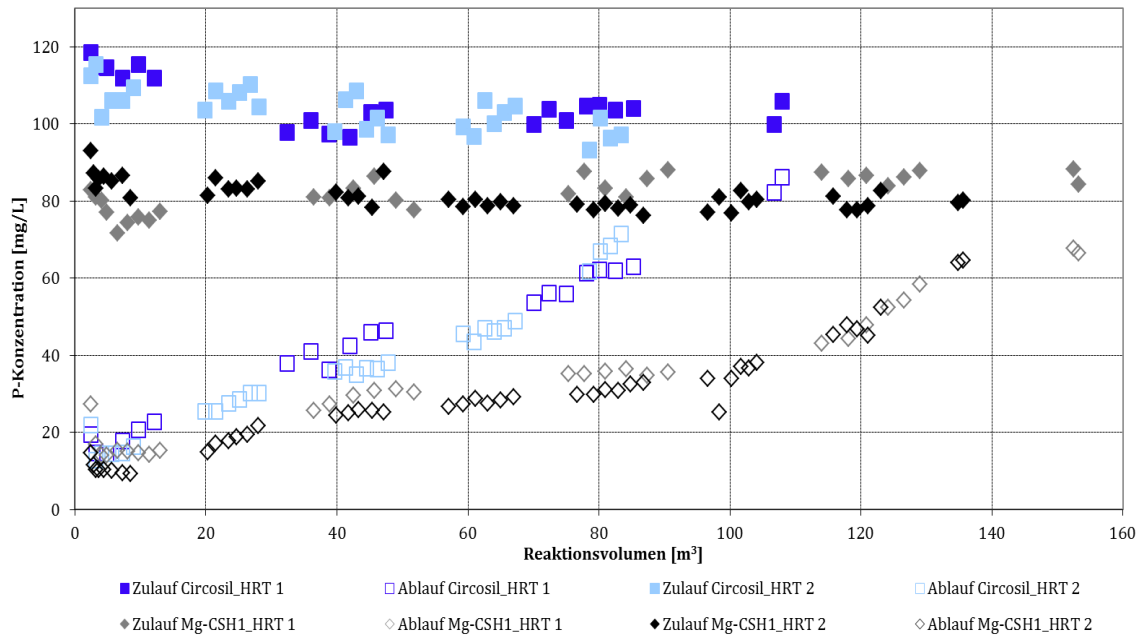


Abb. 24: Verlauf der P-Konzentration von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab

In Abb. 25 sind die pH-Werte der Zu- und Abläufe der Versuche dargestellt. Der pH-Wert der Zulaufe lag bei allen Versuchen bei ca. pH 7,8 und war auch über die Versuchsdauer nahezu konstant. Die Abläufe der Versuche mit Circosil lagen zu Versuchsbeginn bei pH 8,8 und bei Mg-CSH 1 bei pH 8,6. Im weiteren Verlauf lagen die Abläufe der beiden Substrate bis zu einem Reaktionsvolumen von 60 m³ fast deckungsgleich. Bis zu Versuchsende nähert sich aber dann der Ablauf-pH-Wert der Circosil-Versuche schneller dem Zulauf-pH-Wert an, als der Ablauf der Mg-CSH-Versuche.

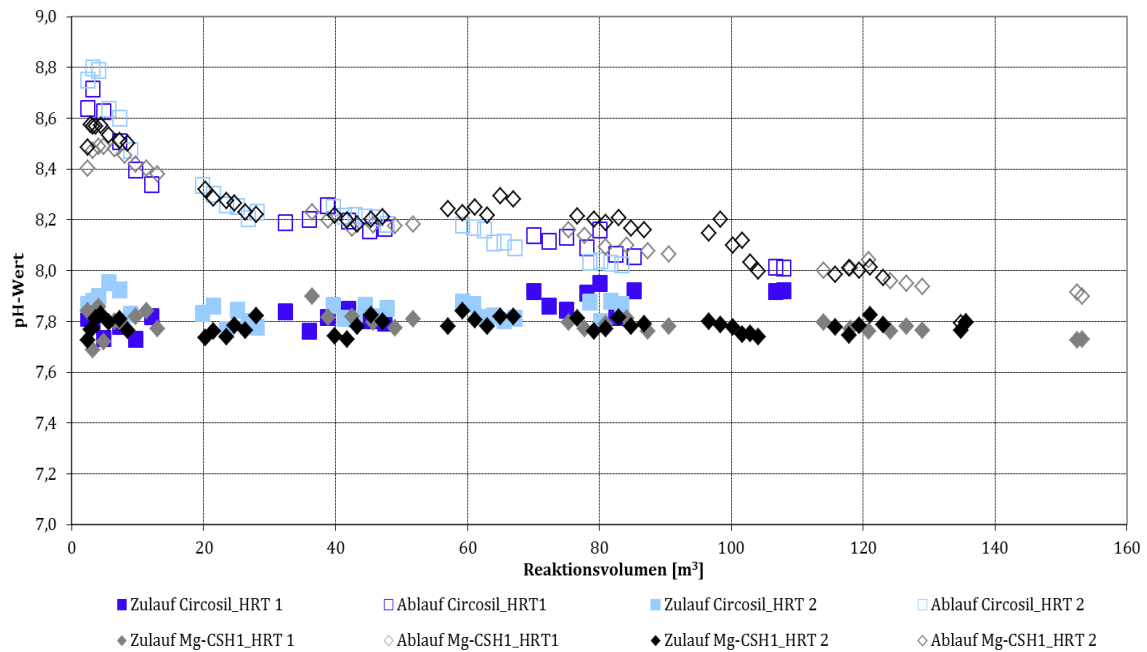


Abb. 25: Verlauf der pH-Werte von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab

In Tab. 7 sind Ergebnisse der Versuche zusammengefasst (die zum Vergleich verwendeten Versuche sind dabei rot markiert). Sie zeigt, dass aufgrund der längeren Reaktionszeit und damit höheren P-Zulaufkonz. mit Mg-CSH eine um 2,3 % höhere P-Beladung des Produktes erzielt werden konnte. Zudem wird deutlich, dass mit beiden Substraten bei einer HRT von 2 h knapp 10 % mehr P eliminiert werden kann im Vergleich zum Betrieb mit HRT 1.

Name	HRT	Reaktionszeit [h]	Reaktionsvolumen [m³]	mittlere P-Zulaufkonz. [mg/l]	mittlere P-Elim. [%]	P-Belad. [%]
I_Circosil (Test)	1	36	59	111	71,2	6,9
II_Circosil	1	67	108	105	48,7	7,9
III_Circosil	2	101	71	102	62,7	8,1
IV_Circosil	2	101	83	104	60,9	7,7
V_Circosil	1	68	107	99	50,2	8,8
I_Mg-CSH1	2	103	85	73	52,0	4,2
II_Mg-CSH1	1	94	153	82	52,8	10,2
III_Mg-CSH1	2	166	136	81	60,5	10,0
IV_Mg-CSH1	1	80	132	75	52,8	8,2

Tab. 7: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab

6.4.2 QUALITÄT DER GENERIERTEN PRODUKTE

Anhand der Röntgendiffraktogramme (Abb. 25 und Abb. 26) kann die Qualität der generierten Produkte eindeutig der Mineralphase Struvit (MAP) zugeordnet werden. Daneben bleiben noch Quarzstrukturen (Qz) als Residualmaterial erhalten. Das Ausgangssubstrat bestand neben Quarz noch in beiden Fällen aus Tobermorit (Tb) und Calcit, die allerdings in den Produkten nicht mehr nachzuweisen waren. Die Abbildungen zeigen zudem, dass das generierte Mg-CSH 1-Produkt (Abb. 25) schärfere MAP-Peaks als das Circosil-Produkt (Abb. 24) aufweist, was auf eine effektivere MAP-Bildung mit dem Ausgangssubstrat Mg-CSH1 zurückzuführen ist.

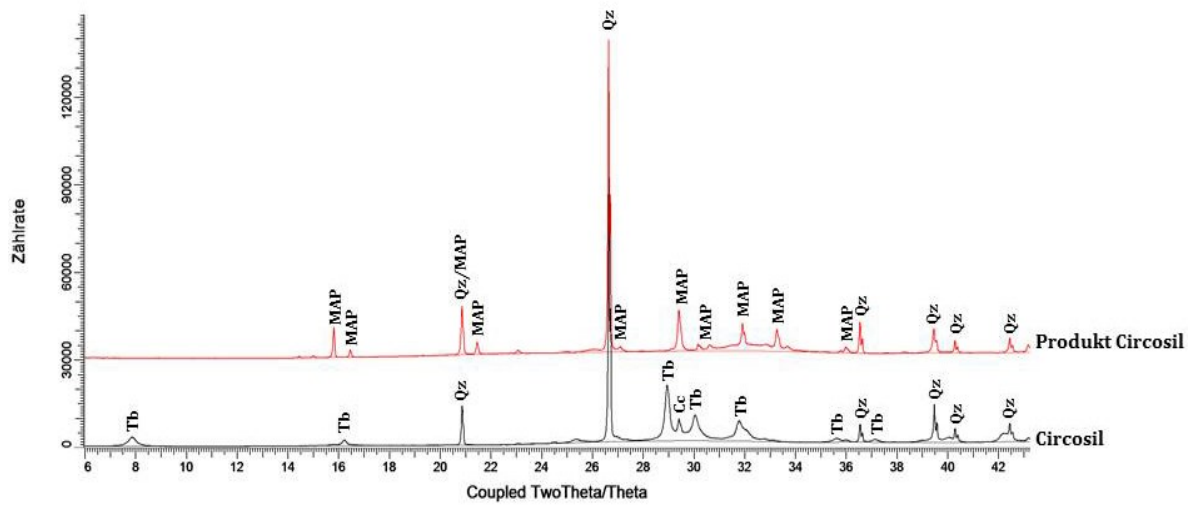


Abb. 26: Diffraktogramme zur Darstellung der Mineralphasen von Circosil und generiertem Produkt im Pilotmaßstab

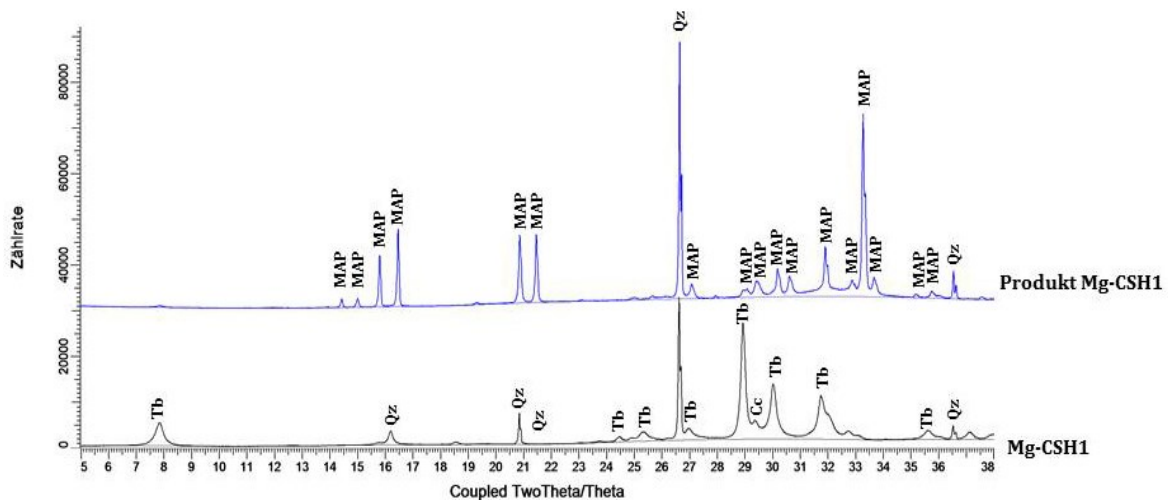


Abb. 27: Diffraktogramme zur Darstellung der Mineralphasen von Mg-CSH1 und generiertem Produkt im Pilotmaßstab

In folgender Tabelle (Tab. 7) sind die Elementgehalte der Produkte nach einem Säureaufschluss aufgezeigt. Im Vergleich dazu sind zudem die Anforderungen an einen mineralischen P-Dünger nach

der DüMV aufgelistet. Da der Ca-Gehalt bei allen Produkten die 50 mg/g-Grenze um mindestens Faktor drei übersteigt, müsste man dieses mit den entsprechenden Ca-Gehalten deklarieren. Der nach der DüMV für diesen Düngemitteltyp erforderliche P-Gehalt von > 100 mg/g konnte mit dem Produkt von Circosil mit knapp 80 mg/g nicht erreicht werden. Produkte, die aus Mg-CSH generiert wurden, erreichen diese Anforderung unter Beachtung der 0.8%-Toleranzgrenze. Die Tabelle zeigt zudem, dass die Schwermetallgehalte bei den generierten Produkten weit unter den Grenz- bzw. deklarationspflichtigen Werten liegen.

Produkt	Circosil	Circosil	Mg-CSH	Mg-CSH	mineralischer P-Dünger
HRT	1	2	1	2	
Ca [mg/g]	190,52	177,50	164,47	175,69	deklarationspflichtig ab 50 mg/g
Si [mg/g]	0,01	0,05	0,11	0,09	k. A.
P [mg/g]	79,08	77,39	102,45	99,58	> 100 mg/g
Mg [mg/g]	17,68	13,75	45,84	40,87	deklarationspflichtig ab 50 mg/g
Na [mg/g]	0,53	0,30	0,48	0,56	deklarationspflichtig ab 50 mg/g
K [mg/g]	1,02	0,44	0,47	0,70	deklarationspflichtig ab 50 mg/g
Zn [mg/kg]	10,13	21,77	10,17	13,69	deklarationspflichtig ab 30 mg/kg
Co [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	deklarationspflichtig ab 20 mg/kg
Cd [mg/kg]	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< 1,5 mg/kg
Ni [mg/kg]	1,51	n.n.	2,18	2,9	< 100 mg/kg
Al [g/kg]	1,09	0,98	1,25	1,6	k. A.
Mn [g/kg]	0,22	0,18	0,26	0,16	deklarationspflichtig ab 1 g/kg
Pb [mg/kg]	1,51	n.n.	n.n.	n.n.	< 150 mg/kg
Cu [mg/kg]	0,53	n.n.	n.n.	2,5	deklarationspflichtig ab 100 mg/kg
Cr [mg/kg]	4,63	4,58	4,44	5,71	< 2500 mg/kg
Fe [g/kg]	1,92	1,31	2,19	1,7	deklarationspflichtig ab 5 g/kg

Tab. 8: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab

6.4.3 MATERIALBILANZ

Im Hinblick auf die Konfiguration im großtechnischen Maßstab ist der Verbleib des Materials in den Produktauswaagen bzw. der Bezug zur Ausgangsmenge aufgeführt. Für die Versuche wurden jeweils 80 kg lufttrockenes Substrat eingesetzt. Man erkennt, dass sowohl die Einwaage als auch die Auswaage bei Mg-CSH immer geringer ist wie bei Circosil. Untersuchungen haben gezeigt, dass dies auf den höheren Quarz-Anteil im Circosil zurückzuführen ist (vgl. 6.3.2. schärfere Quarz-Peaks von Circosil und des daraus generierten Produktes).

	Circosil	Circosil	Mg-CSH	Mg-CSH
HRT	1	2	1	2
Reaktionsvolumen [m ³]	108	83	153	136
Reaktionszeit [h]	67	101	94	166
P-Elimination [g]	6026	5281	6952	6957
Einwaage lufttrocken [g]	80000	80000	80000	80000
Einwaage abzgl. Wassergehalt [g]	77537	77537	74927	74927
Auswaage Rührreaktor [g]	85503	83000	73667	76013
Auswaage Sedi [g]	695	766	603	967
Gesamtauswaage [g]	86198	83766	74270	76981

Tab. 9: Mengerverteilung der Produkte von Circosil und Mg-CSH im Pilotmaßstab

Um eine evtl. Korngrößenveränderung von Ausgangssubstrat zu Produkt beurteilen zu können, wurden auch von den Produkten der Pilotversuche Sieblinien erstellt (Abb. 28). Sie zeigen, dass die Sieblinien der Produkte im Vergleich zum Ausgangssubstrat (vgl. Halbtechnikversuche Kap. 6.3.1 und Abb. 18), geringfügig nach links verlagert sind, was darauf hindeutet, dass das Produkt feinkörniger im Vergleich zum Ausgangssubstrat ist. Diese Veränderung ist sowohl auf chemische Lösungsprozesse als auch auf Abrasionsprozesse zurückzuführen. Mit steigender Reaktionszeit nimmt somit der Anteil feinerer Korngrößen zu.

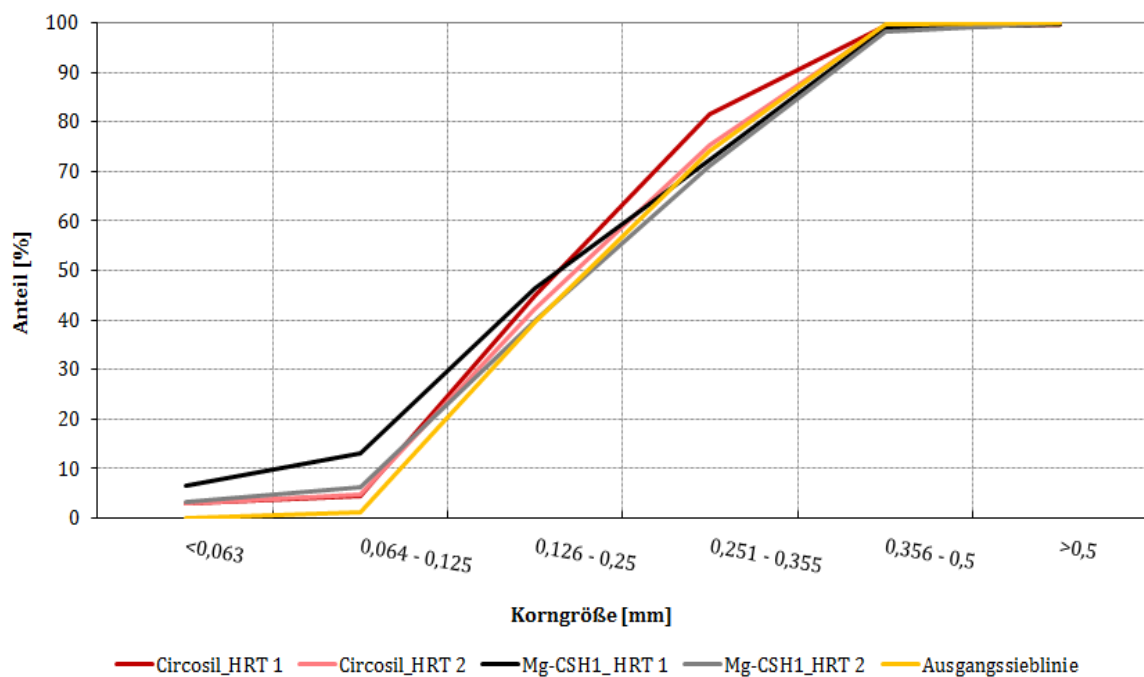


Abb. 28: Darstellung der Ausgangssieblinie sowie die der generierten Produkte von Circosil und Mg-CSH im Pilotmaßstab

6.4.4 ENERGIEBILANZ

Im Folgenden sind die Energiedaten aus dem Betrieb der Pilotanlage dargestellt. Die Berechnung zeigt, dass die Jahresleistung bei HRT 1 im Vergleich zu HRT 2 um 63 MWh/a geringer ist. Da eben auch mit dieser HRT die doppelte Menge Zentrat in gleicher Zeit behandelt werden konnte und es wie Abb. 22 zeigt, es keinen Unterschied auf die Effizienz der P-Elimination macht, sollte für einen großtechnischen Betrieb – vorbehaltlich der Zusammensetzung und Qualität des zu behandelnden Schlammwassers - eine HRT von 1 Stunde gewählt werden.

	HRT 1	HRT 2
Gesamtlaufzeit [h]	345	470
Gesamt-Reaktionsvolumen [m ³]	559	375
abgegebene Leistung Rührer [kW]	0,825	0,825
Stromverbrauch Rührer über Versuchszeit [kWh]	285	388
abgegebene Leistung Pumpe [kW]	0,60	0,30
Stromverbrauch Pumpe über Versuchszeit [kWh]	207	141
Gesamtleistung [KW]	1,43	1,13
Gesamtstromverbrauch über die Versuchszeit [kWh]	492	529
Gesamtleistung je m ³ [kW]	0,88	1,41
Jährliche Zentratmenge [m ³]	120000	120000
Jahresleistung [MWh/a]	106	169

Tab. 10: Basisdaten zur Ermittlung des Jahrestromverbrauchs der Pilotanlage

6.5 PRÜFUNG DER DÜNGEWIRKUNG ZWEIER PHOSPHATFÄLLUNGSPRODUKTE

Wesentliche Voraussetzung für die stoffliche bzw. landwirtschaftliche Verwertung der im Kristallisationsprozess anfallenden Reaktionsprodukte ist deren Prüfung auf Pflanzenverfügbarkeit. Erste Anhaltspunkte ergaben sich diesbezüglich schon Mitte der Achtziger Jahre aus der Dissertationsarbeit von Baran (1985). Dabei wurden speziell die beim Abwasserreinigungsprozess aus der dritten Reinigungsstufe anfallenden eisen-, aluminium- und calciumhaltigen Fällprodukte auf deren Pflanzenverfügbarkeit hin untersucht. Die dabei erfolgten Prüfungen zeigten vergleichbar gute Ergebnisse beim Phosphorentzug zu Super- und Thomasphosphat bei calciumphosphathaltigen und calciumeisenphosphathaltigen Fällprodukten. Die Pflanzenverfügbarkeit der reinen eisen- und aluminiumhaltigen Fällprodukte war deutlich schlechter bewertet worden.

Neuste Untersuchungen zur Verwertung von phosphathaltigen Aschen, Fäll- und Kristallisationsprodukten erfolgten an der Universität Göttingen und wurden in den DLG-Mitteilungen veröffentlicht (Römer, 2012). Dabei wurden Empfehlungen für den Einsatz von magnesiumammoniumphosphathaltigen- (MAP) und calciumphosphathaltigen Produkten ausgesprochen. Von der Verwendung eisenhaltiger Produkte und Klärschlammaschen wurde aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit abgeraten. Die LAGA (Länderarbeitsgemeinschaft Abfall) fordert in ihrem Bericht vom 13.01.2012 „Bewertung und Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven“ u. a.

dringend weitere Untersuchungen zum Thema Pflanzenverfügbarkeit von Sekundärphosphaten aus der Abwasserreinigung. Der Einsatz der biologischen Eliminationsverfahren wird der des Salzeinsatzes aufgrund der schlechten Pflanzenverfügbarkeit deutlich bevorzugt. Neuere Erkenntnisse bezüglich der Phosphorrückgewinnungsquote von bis zu 70 % aus den Wasser- und Schlammphasen geben den niederenergetischen Teilstromprozessen ebenso neuen Auftrieb.

6.5.1 Zielsetzung

Mit den durchgeführten Versuchen sollten folgende Fragen beantwortet werden:

1. Haben die zu prüfenden Phosphatfällungsprodukte eine hinreichende, mit marktüblichen P-Düngern vergleichbare Düngewirkung?
2. Gibt es einen Unterschied zwischen Pflanzen, welche die Rhizosphäre eher ansäuern (Luzerne), und solchen, die dies nicht tun (Weidelgras)?

6.5.2 Material und Methoden

Versuchsdesign

Es wurde ein zweifaktorieller Gefäßversuch mit Weidelgras und Luzerne mit folgenden Faktoren durchgeführt:

A: Pflanzenarten

- Luzerne
- Weidelgras

B: Phosphatdünger-Typ-Vergleich: (P-Produkt)

- Kontrolle (ungedüngter Boden)
- schwer löslicher P-Dünger (Weicherdiges Rohphosphat)
- Prüf-Produkt 1: Phosphatfällungsprodukt aus dem Abwasserreinigungsprozess auf Basis eines synthetisch hergestellten Calcium-Silikat-Hydrates (CSH)
- Prüf-Produkt 2: Phosphatfällungsprodukt aus dem Abwasserreinigungsprozess auf Basis eines synthetisch hergestellten, mit Magnesium dotierten Calcium-Silikat-Hydrates (Mg-CSH1)
- leicht löslicher P-Dünger (Superphosphat)

Somit ergaben sich 2 (Pflanzenarten) \times 5 (P-Quellen) = 10 Faktorkombinationen (Varianten), die in fünffacher Wiederholung geprüft wurden. Der Versuch wurde als Gefäßversuch (Kick-Brauckmann-Gefäße) in einem selbst gemischten Substrat hergestellt (siehe Tab. 1). Die gedüngte P-Menge von 200 mg /Gefäß entsprach ca. 120 kg/ha P_2O_5 .

6.5.3 Boden

Die Versuche mussten mit einem P-armen Boden durchgeführt werden. Dieser wurde durch Mischung geeigneter Ausgangssubstanzen selbst hergestellt (Tab. 11). Die Konzentration des CAL-löslichen P betrug in der Mischung $0,89 \pm 0,04$ mg /100 g, der pH-Wert (CaCl₂) war $6,6 \pm 0,1$.

Bei dem zur Mischung verwendeten Boden handelt es sich um einen sauren, P-armen tropischen Boden (pH: 4,1, CAL-lösliches P: 1,3 mg/100 g). Ca-Bentonit („Edasil“, agrimont GmbH, Abensberg) enthält nach Herstellerangaben 65-70 % Montmorillonit, hat einen pH-Wert von 7,9 und 1,5 mg / 100 g CAL-lösliches P.

Komponente	Menge/Gefäß (kg)	Massenanteil (%)
Trop. Boden	4,0	47,6
Sand (0,5 – 1,0 mm)	3,0	35,7
Ca-Bentonit	1,4	16,7

Tab. 11: Zusammensetzung des im Versuch verwendeten Substrats.

6.5.4 Grunddüngung

Tab. 12 zeigt die Mengen der zur Grunddüngung aller Gefäße mit N, K und Mg verwendeten Salze.

Element	Menge (g/Gefäß)	Salz
N (Weidelgras)	1,5	NH ₄ NO ₃
N (Luzerne)	0,2	NH ₄ NO ₃
K	1,25	K ₂ SO ₄
Mg	1,0	MgSO ₄ · 7 H ₂ O

Tab. 12: Verwendete Düngermengen und -salze

Zusätzlich wurden alle Gefäße mit 1,0 g eines Spurenelementdüngers (Ferty 10, Planta Düngemittel GmbH, Regenstauf) versorgt. Die Gefäße mit Luzerne wurden mit je 3 ml Radicin-Trifol (Jost GmbH, Iserlohn) beimpft, um die symbiotische N-Fixierung zu induzieren.

P-Düngung

Alle Gefäße außer den Null-Kontrollen wurden mit 200 mg P gedüngt. Tab.13 zeigt die aus den P-Konzentrationen der jeweiligen Produkte berechneten Mengen pro Gefäß.

Produkt	P-Gehalt (%)	Menge (g)/Gefäß
Rohphosphat	11,3	1,77
CSH	6,8	2,94
Mg-CSH1	9,1	2,20
Superphosphat	7,8	2,56

Tab. 13: P-Gehalte der getesteten Dünger und verwendete Mengen pro Gefäß.

6.5.5 Aussaat und Erntetermine

Die Zeiten von Aussaat, Schnitten und sonstigen Pflegemaßnahmen sind in Tab. 14 zusammengefasst. Die Erntetermine wurden den unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Pflanzen angepasst. Nach dem dritten Schnitt wurden die Gefäße mit 50% der Anfangsdüngung von N, K und Mg, verteilt auf zwei Gaben, nachgedüngt. Anfang Oktober wurden die Pflanzen mit einem Insektizid behandelt und in ein beheizbares Gewächshaus mit Zusatz-Beleuchtung verbracht.

Datum	Tage nach Beginn	Ereignis
19.06.2015	0	Aussaat
28.07.2015	39	Erster Schnitt
20.08.2015	62	Zweiter Schnitt Weidelgras
26.08.2015	68	Zweiter Schnitt Luzerne
29.09.2015	102	Dritter Schnitt Weidelgras
01.10.2015	104	Dritter Schnitt Luzerne
02.10.2015	105	Nachdüngung mit N, K, Mg, erste Gabe
06.10.2015	109	Nachdüngung mit N, K, Mg, zweite Gabe
07.10.2015	110	Behandlung der Pflanzen mit Confidor, Umzug in ein beheiztes und belichtetes Gewächshaus
04.11.2015	138	Vierter Schnitt Weidelgras
12.11.2015	146	Vierter Schnitt Luzerne

Tab. 14: Zeitlicher Ablauf des Experiments.

6.5.6 Messungen

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- P-Gehalte im Boden vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende nach der CAL-Methode
- Frisch- und Trockenmassen an vier Schnittterminen
- P-Konzentrationen im Aufwuchs an vier Schnitttermine
- pH-Werte des ungedüngten Substrats vor Versuchsbeginn und der Substrate nach Versuchsende.

Aus den gemessenen P-Gehalten und der Biomasse wurden die P-Entzüge und hieraus die P-Bilanzen für die Gefäße berechnet.

Vor jeder Ernte wurden die Gefäße mit Aufwuchs fotografiert (siehe Anhang).

6.5.7 Ergebnisse und Diskussion

Biomasse

Die Trockenmassen des Aufwuchses von Weidelgras sind in Abb. 29 dargestellt. Die beiden Prüfprodukte CSH und Mg-CSH1 führten bei jedem Schnitt zu signifikant höheren Trockenmassen als die Kontrolle und als bei der Düngung mit Rohphosphat. Die Unterschiede zu Superphosphat waren dagegen gering; diese waren nur beim ersten Schnitt signifikant. In der Summe der geernteten Biomasse war kein statistischer Unterschied zwischen den Prüfprodukten und Superphosphat nachzuweisen. Die Trockenmassenerträge bei CSH und Mg-CSH1 betragen 91% bzw. 93% der Trockenmassen nach Düngung mit Superphosphat.

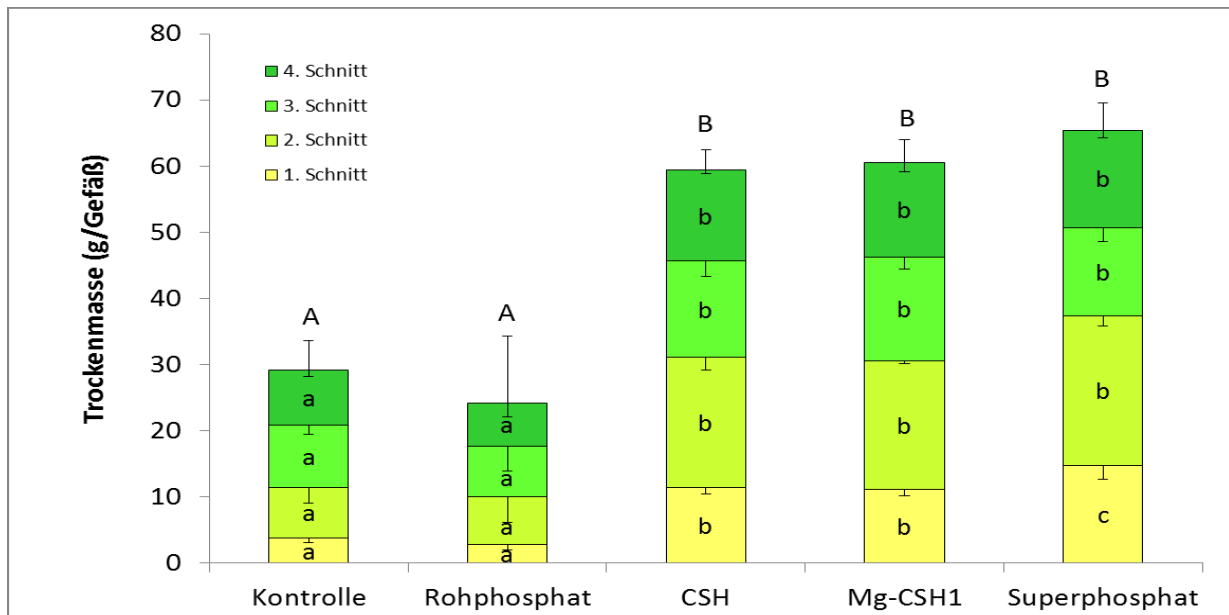


Abb. 29: Trockenmassen des Aufwuchses von Weidelgras bei den vier Schnitfterminen. Werte zum gleichen Schnitftermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

Abb. 30 zeigt die bei den vier Schnitfterminen geerntete trockene Biomasse von Luzerne. Auch hier waren die Trockenmassen bei den Prüfprodukten zu jedem Zeitpunkt signifikant größer als in der Nullkontrolle und nach der Gabe von Rohphosphat. Im Vergleich zu Superphosphat waren die Biomassen bei den ersten drei Schnitfterminen signifikant niedriger. Auch bei der Summe der Biomasse wirkten die Prüfprodukte signifikant schlechter als Superphosphat. Die Werte bei CSH und Mg-CSH1 betragen 78% bzw. 81% der Werte nach Düngung mit Superphosphat.

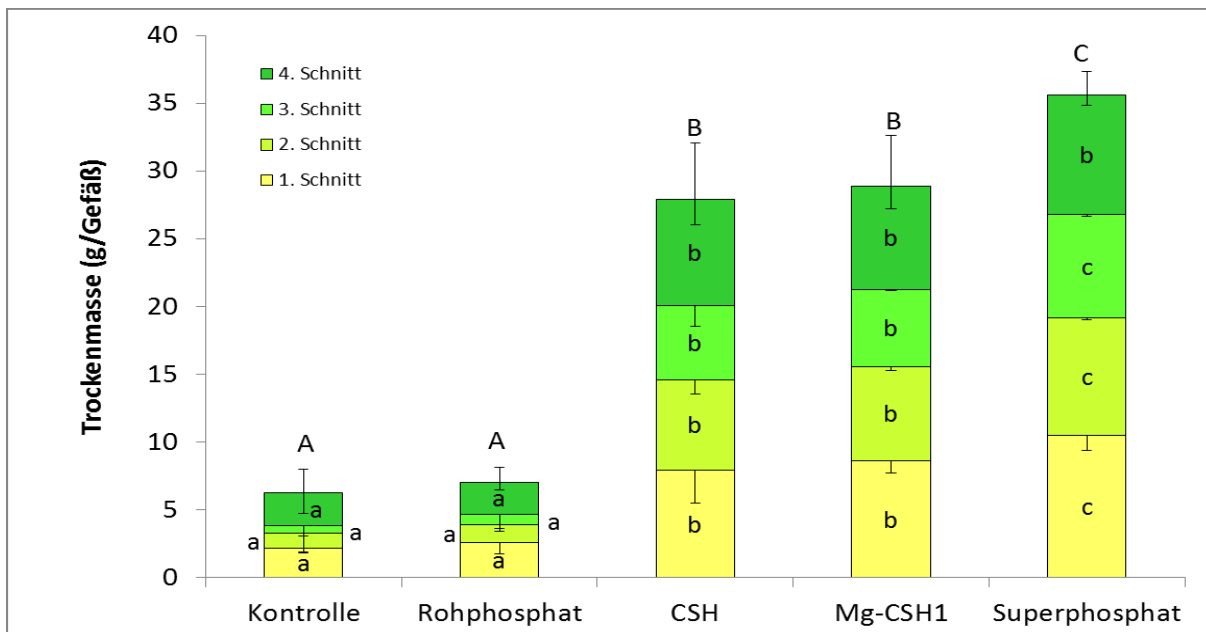


Abb. 30: Trockenmassen des Aufwuchses von Luzerne bei den vier Schnitfterminen. Werte zum gleichen Schnitftermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

Es fällt auf, dass bei der Kontrolle und bei den mit Rohphosphat gedüngten Gefäßen die geerntete Biomasse vom ersten zum dritten Schnitt jeweils deutlich zurückging und zum vierten Schnitte wieder deutlich zunahm. Bei den anderen Varianten war dies nicht so deutlich ausgeprägt, auch wenn auch hier eine leichte Zunahme zwischen drittem und viertem Schnitt zu erkennen ist. Es ist davon auszugehen, dass dies durch die besseren Wachstumsbedingungen im beheizten Gewächshaus sowie durch die Zufuhr von N durch die Nachdüngung verursacht wurde.

P-Konzentrationen im Aufwuchs

Die P-Konzentrationen im Aufwuchs von Weidelgras lagen bei den beiden Testprodukten an allen Schnitfterminen über denen der Kontrolle; diese Unterschiede waren an allen Schnitten außer dem zweiten signifikant (Abb. 31). Signifikante Unterschiede zur Variante mit Superphosphat gab es an keinem Schnitftermin. Die P-Konzentrationen bei der Variante mit Rohphosphat nahmen im Verlauf des Versuchs kontinuierlich zu, während sie in den anderen Varianten stagnierten oder sogar abnahmen.

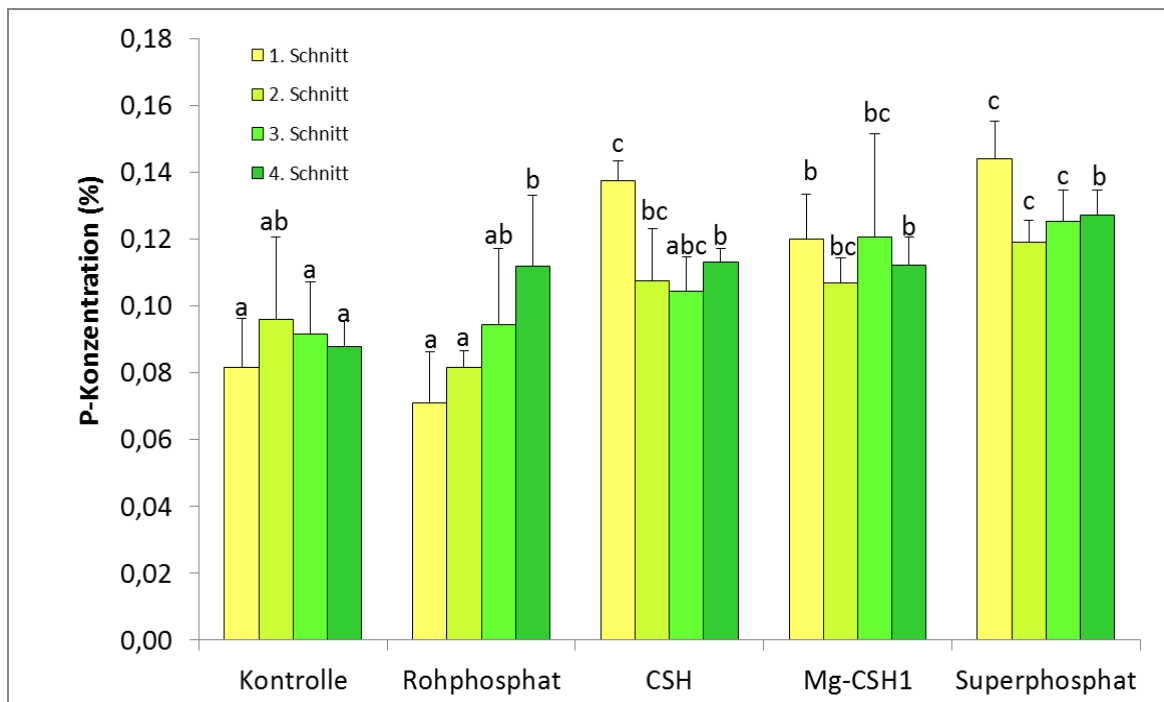


Abb. 31: P-Konzentrationen im Aufwuchs von Weidelgras bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

Bei Luzerne waren die P-Konzentrationen nach Gabe der Prüfprodukte bei den ersten drei Schnitten signifikant höher als bei der Nullkontrolle (mit Ausnahme des zweiten Schnitts bei Mg-CSH1) (Abb. 32). Beim vierten Schnitt gab es dagegen keinen Unterschied mehr zur Kontrolle, genauso wenig wie zur Variante mit Superphosphat. In den Behandlungen mit Rohphosphat waren die P-Konzentrationen im vierten Schnitt dagegen signifikant niedriger als in den anderen Behandlungen.

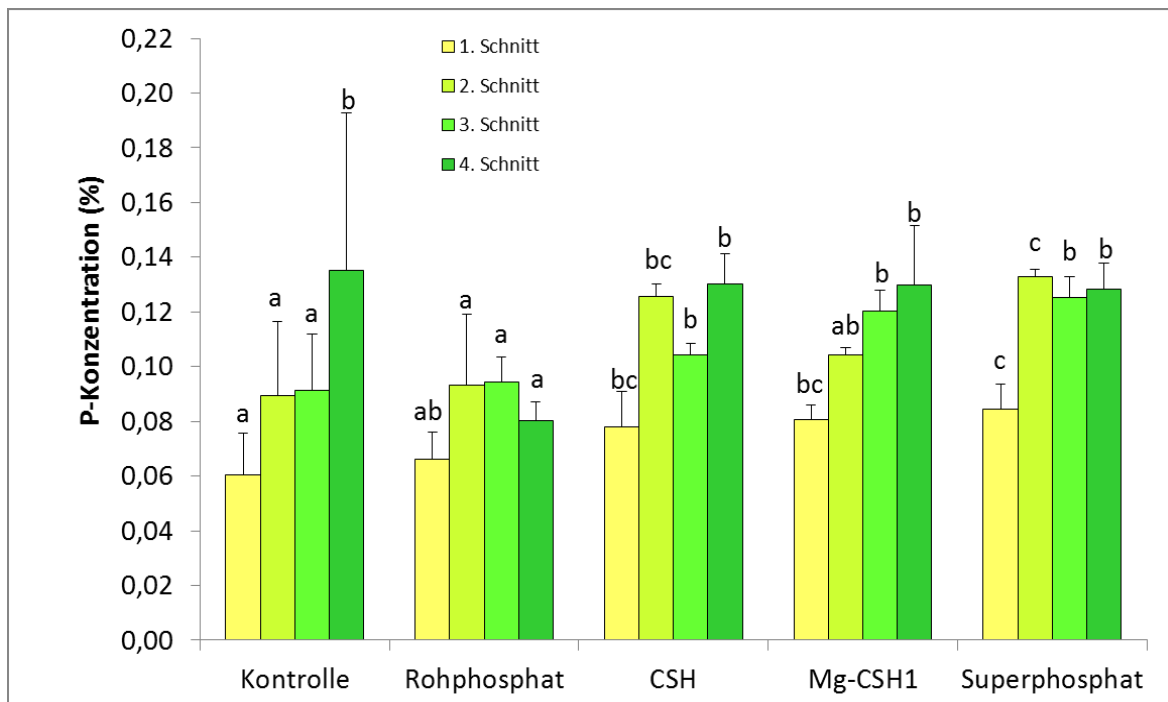


Abb. 32: P-Konzentrationen im Aufwuchs von Luzerne bei den vier Schnitfterminen. Werte zum gleichen Schnitftermin mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

Insgesamt waren die P-Konzentrationen im Aufwuchs bei beiden Kulturen zu allen Terminen mit Werten von maximal 0,15% sehr niedrig, wie auch der Vergleich mit Literaturwerten zeigt (Tab.15). Dies verdeutlicht, dass das Wachstum wie gewünscht durch P und nicht durch andere Nährstoffe limitiert war. Bei Luzerne ist jedoch bei der Kontrolle und bei Rohphosphat anzunehmen, dass das durch P-Mangel reduzierte Wachstum auch zu einer geringen N-Fixierungsleistung geführt hat.

P-Versorgung	gering	normal	hoch
Weidelgras	0,30 - 0,34	0,35 - 0,40	> 0,40
Luzerne	0,21 - 0,25	0,26 - 0,70	> 0,70

Tab. 15: Übliche P-Konzentrationen in Weidelgras und Luzerne (in % der Trockenmasse)¹

P-Entzüge durch den Aufwuchs

Die P-Entzüge durch das Sprosswachstum waren bei Weidelgras (Abb. 33) insgesamt höher als bei Luzerne (Abb. 34), die P-Behandlungen zeigten bei beiden Kulturen jedoch dieselben Tendenzen.

¹ Nach Benton et al. (1991) Plant Analysis Handbook, Micro – Macro Publishing Inc. Athens, Georgia.

Die P-Entzüge waren nach Düngung von Superphosphat jeweils am höchsten und die P-Entzüge nach Düngung der Testprodukte waren etwas niedriger. Die P-Entzüge bei den Testprodukten betragen bei Weidelgras 81% (CSH) bzw. 83% (Mg-CSH1) des P-Entzugs bei Superphosphat, bei Luzerne waren es 76% bzw. 75%. Die Düngung mit Rohphosphat führte zu keiner Steigerung der P-Entzüge im Vergleich zur ungedüngten Kontrolle.

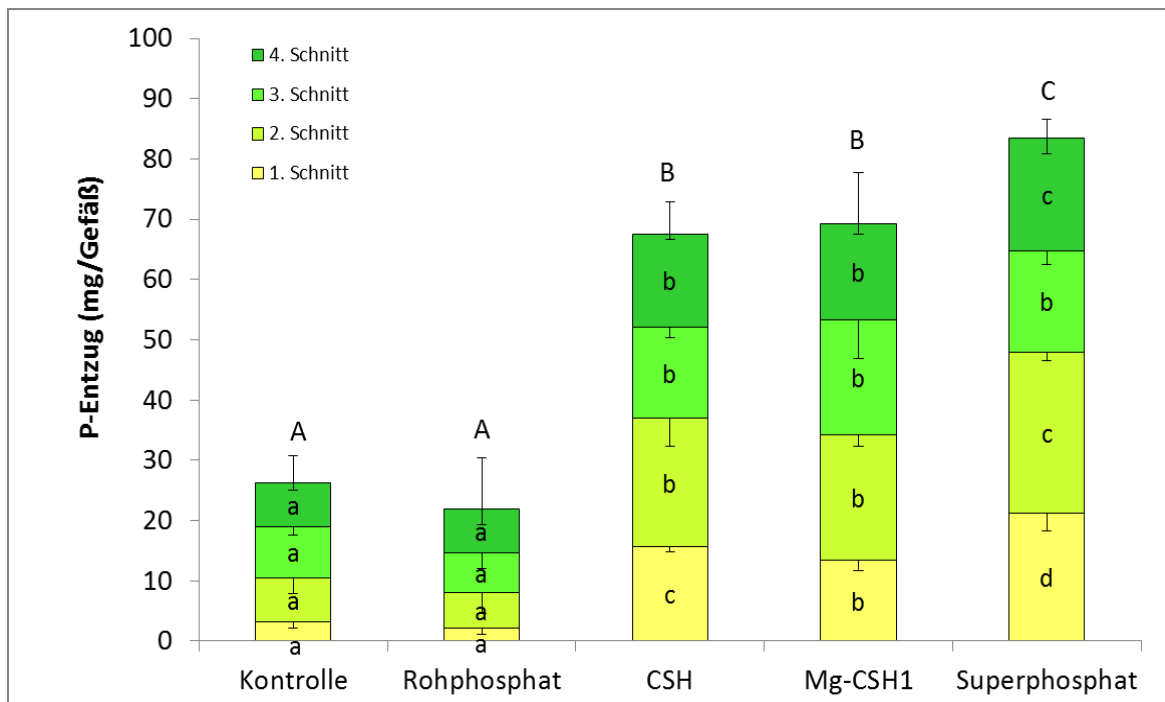


Abb. 33: P-Entzüge durch den Aufwuchs von Weidelgras bei den vier Schnitfterminen. Werte zum gleichen Schnitftermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

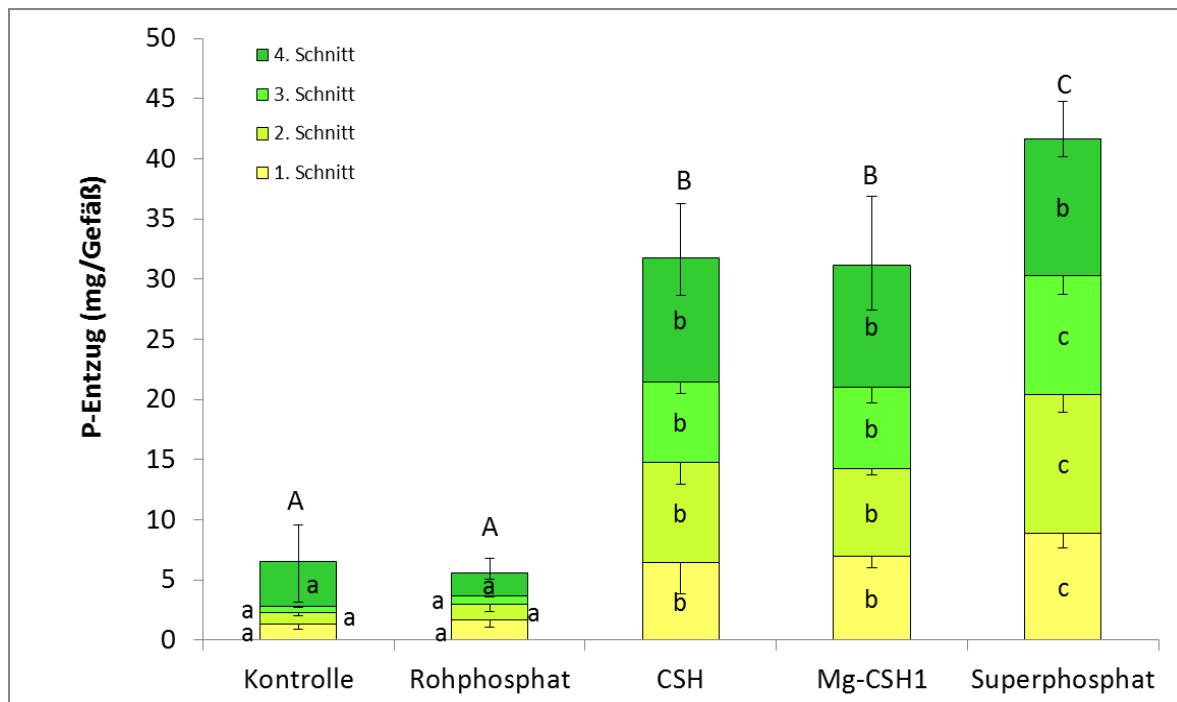


Abb. 34: P-Entzüge durch den Aufwuchs von Luzerne bei den vier Schnitfterminen. Werte zum gleichen Schnitftermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$).

Entwicklung der Konzentrationen von CAL-löslichem P im Substrat

Die Konzentrationen des CAL-löslichen P vor und nach dem Wachstum von Weidelgras oder Luzerne sind in Abb. 35 dargestellt. Vor Versuchsbeginn waren die Konzentrationen des CAL-löslichen P nach Düngung von Superphosphat mit 3,3 mg P/100 g am höchsten. Die Werte waren bei den Testprodukten mit durchschnittlich 2,3 mg P/100 g (CSH) bzw. 2,6 mg P/100 g (Mg-CSH1) deutlich niedriger, während Rohphosphat praktisch zu keiner Erhöhung des Ausgangswerts des ungedüngten Substrats (0,9 mg P/100 g) führte.

Bei Versuchsende waren die Werte des CAL-löslichen P in den mit den Testprodukten oder Superphosphat gedüngten Substraten deutlich abgesunken und lagen nur noch bei 0,7 mg P/100 g (Weidelgras) bzw. 1,0 bis 1,1 mg P/100 g (Luzerne). Die Werte im ungedüngten oder mit Rohphosphat gedüngten Substrat waren jeweils noch niedriger und lagen bei 0,4 bis 0,6 mg P/100 g.

Der Vergleich mit den ungedüngten Kontrollen zeigt, dass der Vorrat an pflanzenverfügbarem P nach Düngung mit den Testprodukten oder mit Superphosphat beim Ende des Versuchs zwar deutlich reduziert, jedoch noch nicht vollständig erschöpft war.

Die bei Rohphosphat im Vergleich zur Kontrolle praktisch unveränderten Werte des CAL-P bestätigen die bisherigen Ergebnisse, die darauf hinweisen, dass P aus dem verwendeten Rohphosphat in der Versuchsperiode so gut wie nicht pflanzenverfügbar war.

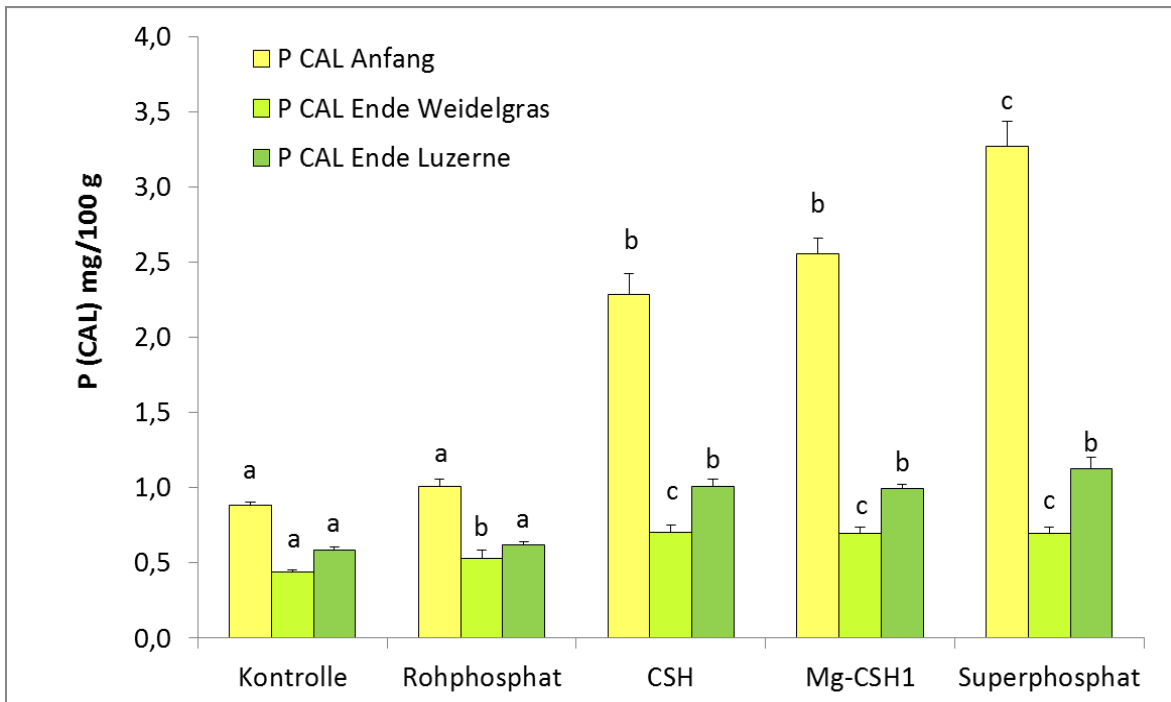


Abb. 35: CAL-lösliches P vor dem Versuch und nach dem Wachstum von Weidelgras oder Luzerne. Werte zum gleichen Zeitpunkt bzw. für dieselbe Kultur mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$ oder 10).

pH-Werte im Substrat

Abb. 36 zeigt die am Ende in den Substraten gemessenen pH-Werte sowie den pH-Wert des nicht gedüngten Substrats zu Beginn des Versuchs. Es gab innerhalb einer Kultur keine Unterschiede zwischen den P-Varianten, die pH-Werte waren bei Luzerne durchgehend um etwa 0,1 pH-Einheiten höher als bei Weidelgras. Der erwartete Unterschied der pH-Werte (Tendenz zur pH-Absenkung bei Luzerne) konnte also nicht beobachtet werden. Dies deutet auf ein hohes Puffervermögen der verwendeten Substratmischung hin, wobei die pH-Effekte in den Rhizosphären sich (noch) nicht in einer Änderung der „bulk“ pH-Werte niedergeschlagen haben.

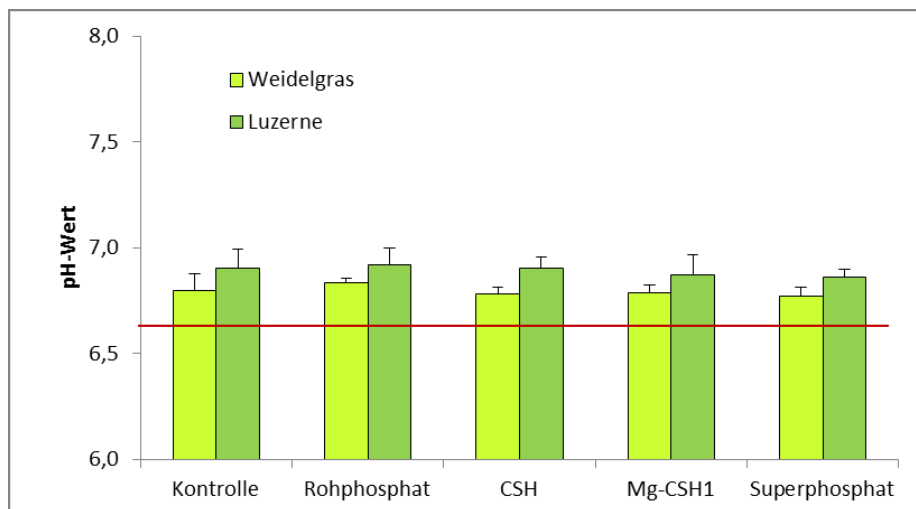


Abb. 36: pH-Werte (CaCl₂) in den Substraten am Ende des Versuchs. Die rote Linie zeigt den pH-Wert im ungedüngten Substrat zu Versuchsbeginn an. Unterschiede zwischen den Varianten waren nicht signifikant (ANOVA).

P-Bilanzierung

Aus den zugegebenen Mengen von Gesamt-P, den gemessenen Werten des CAL-löslichen P und der P-Entzüge wurde für alle mit P gedüngten Varianten eine P-Bilanz erstellt (Abb. 37). Die in der ungedüngten Kontrolle gemessenen Mengen an CAL-löslichem P wurden dazu jeweils abgezogen, um die auf die Düngung entfallenden Anteile zu erhalten². Die in den Abb. 37 angegebenen Werte für die „Differenz“ repräsentieren somit CAL-unlösliches P, das aus dem Düngemittel stammt.

Vor Beginn des Versuchs waren nur 5% des durch Rohphosphat applizierten P in CAL-löslich, bei Superphosphat waren dies erwartungsgemäß 100%. Die Werte für CSH und Mg-CSH1 betragen 59% bzw. 70%.

Am Ende des Versuchs war der CAL-lösliche Anteil nach Weidelgras bei Rohphosphat praktisch unverändert, und 11% des applizierten P wurde entzogen. Bei allen anderen Varianten war der Anteil des CAL-löslichen P auf 11% gesunken. Zwischen 34% (CSH) und 42% des applizierten P wurde durch das Weidelgras entzogen. Ein hoher Anteil des applizierten P wurde während des Versuchs immobilisiert. Der Anteil des immobilen P (also des nicht CAL-löslichen P) stieg bei CSH von 41% auf 55%, bei Mg-CSH1 von 30% auf ebenfalls 55% und bei Superphosphat von 0% auf 48%. Bei Rohphosphat nahm der Anteil des in CAL unlöslichen P am Gesamt-P dagegen von 95% auf 85% ab.

Bei Luzerne waren die Anteile des durch den Aufwuchs entzogenen P insgesamt deutlich geringer als bei Weidelgras. Bei der Rohphosphat-Variante wurden nur 3% des gedüngten P entzogen, bei den anderen Varianten waren es zwischen 16% und 21%, also etwa halb so viel wie bei Weidelgras. Dagegen war der Anteil des nicht CAL-löslichen P bei Luzerne deutlich höher als bei Weidelgras. Bei Rohphosphat blieb dieser Anteil während des Versuchs praktisch unverändert (vorher 95%, am Ende 96%). Bei CSH stieg er von 41% auf 66% an, bei Mg-CSH1 von 30% auf 67% und bei Superphosphat von 0% auf 57%.

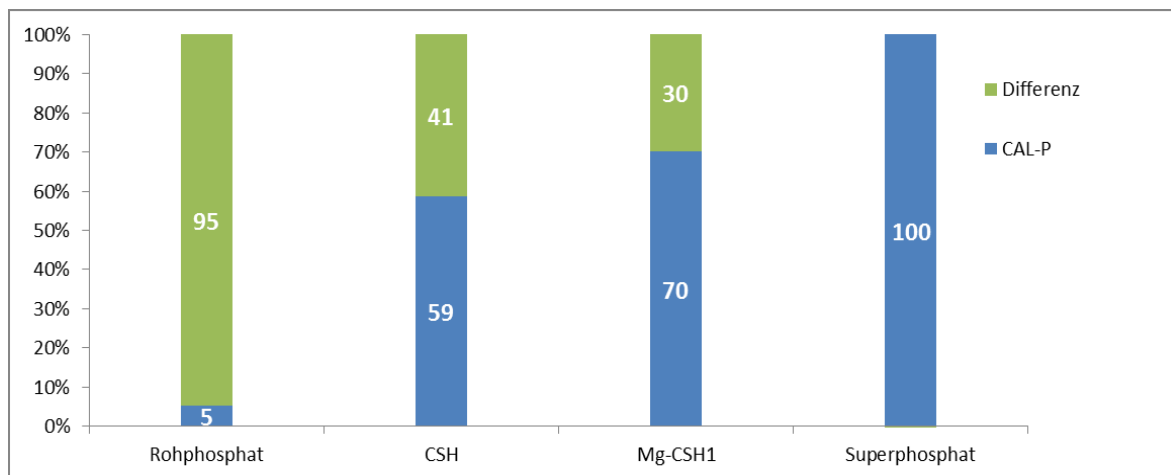
Es kann also festgestellt werden, dass es während des Experiments zu einer Verschiebung der P-Fraktionierung im Boden kam, bei der netto ein Teil des applizierten P in eine nicht unmittelbar pflanzenverfügbare Form überführt wurde. Dieser Anteil des immobilisierten P war bei Luzerne größer als bei Weidelgras. Insgesamt entsprechen oder übertreffen die Werte die kurzfristigen Ausnut-

² Die am Ende des Versuchs gemessenen Werte von CAL-löslichem P in der unbehandelten Kontrolle wurden von den Werten der mit P gedüngten Varianten abgezogen, obwohl davon auszugehen ist, dass die Menge des nativen, aus dem Substrat stammenden P nach der P-Düngung einer anderen Dynamik unterlag als in der ungedüngten Variante. Daraus resultiert zwar ein gewisser Fehler, ohne dieses Vorgehen wäre es jedoch nicht möglich, eine vergleichende Betrachtung der P-Bilanzen vorzunehmen.

zungsraten des zugefügten Phosphats denen vieler Freilandversuche auf P-armen Standorten (vgl. Malhi et al., 2002; Johnston & Syers 2009³)

Der Netto-Fluss in diese immobilisierte Fraktion war am stärksten bei Superphosphat, bei dem 48% (Weidelgras) bis 57% (Luzerne) des applizierten P immobilisiert wurde. Bei CSH und Mg-CSH1 waren bereits zu Beginn 41% bzw. 30% in der nicht-verfügbaren Fraktion zu finden. Bei CSH wurden weitere 14% (Weidelgras) bzw. 25% (Luzerne) des applizierten P in die nicht in CAL-lösliche Fraktion überführt. Bei Mg-CSH1 waren dies 25% bzw. 37%.

Dieser relativ hohe Anteil an Immobilisierung kann durch die Besonderheiten des Substrats erklärt werden: Einerseits können die Anteile des sauren Tropenbodens mikroskalig zur Bildung von Al- oder Fe - Phosphaten geführt haben, in der Umgebung von Ca-Bentonit kann es dagegen zur Bildung und Alterung von unlöslichen Ca-Phosphaten gekommen sein. Dies erklärt auch, dass das weicherdi-ge Rohphosphat unter den Bedingungen dieses Versuchs praktisch keine Düngewirkung zeigen konnte.



³ Malhi et al. 2002: *Better Crops/Vol. 86 (2002, No.4)*, Johnston & Syers 2009: *Better Crops/Vol. 93 (2009, No.3)*

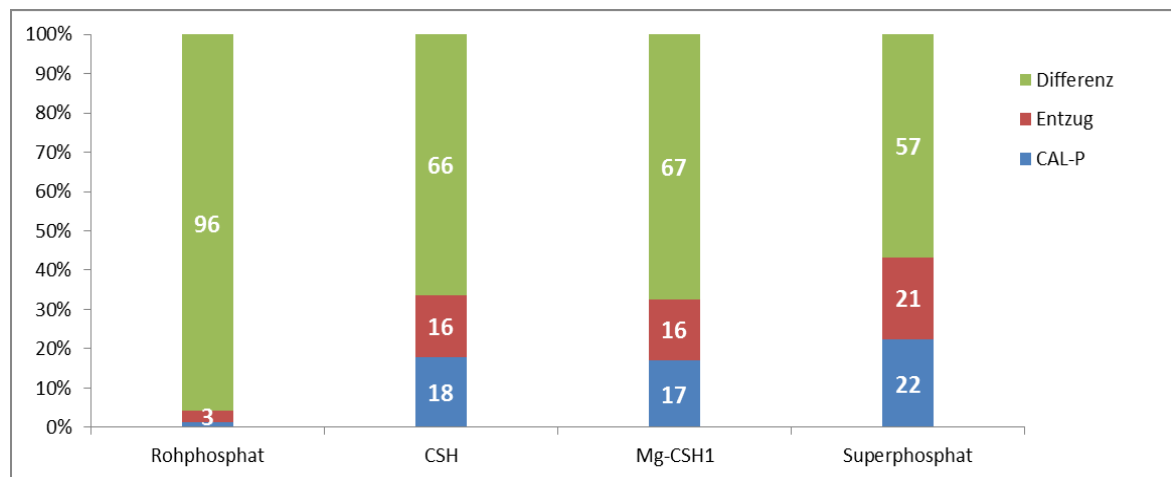
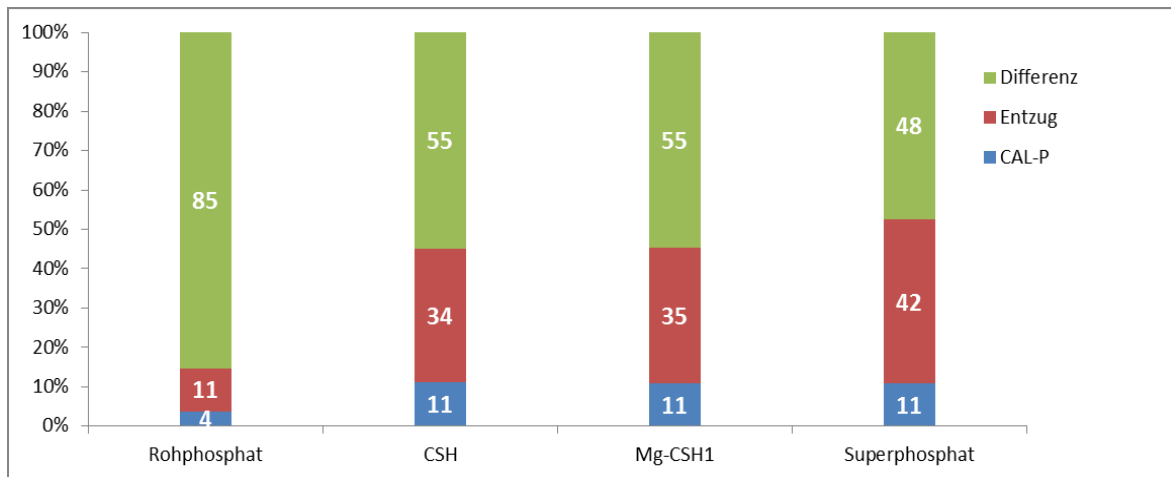


Abb. 37: P-Bilanz zu Versuchsbeginn (oben) und zum Ende des Versuchs bei Weidelgras (Mitte) und Luzerne (unten) Gezeigt ist die prozentuale Verteilung des durch die Düngung eingebrachten P. Die Differenz wurde berechnet aus der Menge des gedüngten P abzüglich des CAL-löslichen P (Beginn) bzw. abzüglich CAL-P und P-Entzug (Ende). Die dargestellte Differenz repräsentiert also den Anteil des applizierten P, der in nicht CAL-löslicher Form im Boden vorlag.

6.6 Zusammenfassung der Wachstumsversuche

Die Düngewirkung zweier Phosphatfällungsprodukte wurde im Gefäßversuch mit Weidelgras und Luzerne untersucht. Verglichen wurden die Produkte mit der Düngewirkung eines weicherdigen Rohphosphats und von Superphosphat. Der Versuch dauerte 146 Tage, in denen der Aufwuchs viermal geerntet wurde. Als Kriterien der Düngewirkung wurden die Entwicklung der Biomasse, die P-Konzentrationen in der Biomasse und der P-Entzug durch die Biomasse herangezogen. Aus P-Entzügen und den Konzentrationen an CAL-löslichem P vor und nach dem Versuch wurde eine P-Bilanz berechnet.

- Die Biomassebildung nach Düngung mit den beiden Testprodukten war bei Weidelgras fast so groß wie bei Superphosphat (91%- 93% der Biomasse), bei Luzerne, die auf P-Unterversorgung stärker reagiert, betrug die Biomasse 78% - 81% des Wertes nach Düngung mit Superphosphat.
- Die P-Konzentrationen in der geernteten Biomasse waren in allen Varianten relativ niedrig, was die P-Limitierung des Wachstums anzeigt. Dies wird durch die Verwendung eines P-armen und

zur P-Fixierung neigenden Substrats erklärt. Gravierende Unterschiede der P-Konzentrationen zwischen den Testprodukten und Superphosphat wurden nicht festgestellt.

- Die P-Entzüge durch Sprosswachstum betragen bei Weidelgras zwischen 81% (CSH) und 83% (Mg-CSH1) der P-Entzüge nach Düngung von Superphosphat, bei Luzerne betragen die Entzüge 76% (CSH) und 75% (Mg-CSH1).
- Die zeitliche Dynamik der Biomassebildung und des P-Entzugs war bei den Testprodukten vergleichbar mit der nach Düngung mit Superphosphat.
- Zu Versuchsbeginn lag der Anteil des CAL-löslichen P im Substrat nach Düngung mit CSH bei 59% des gedüngten P, bei Mg-CSH1 betrug dieser Anteil 70%. Bei Superphosphat lagen im Substrat dagegen 100% der gedüngten P-Menge in CAL-löslicher Form vor.
- Bei den Testprodukten wurden durch Weidelgras 34-35% der gedüngten P-Menge entzogen, durch Luzerne dagegen nur 16%. Bei Superphosphat waren die Entzüge etwas höher, sie betragen 42% bzw. 21%.
- Der Anteil des nicht CAL-löslichen P am gesamten gedüngten P erhöhte sich während des Versuchs deutlich. Bei CSH stieg dieser Anteil von ursprünglich 41% auf 55% (Weidelgras) bzw. 66% (Luzerne) und bei Mg-CSH1 von 30% auf 55% bzw. 67%. Bei Superphosphat wurden 48% des ursprünglich komplett CAL-löslichen P in eine CAL-unlösliche Form überführt.

Die beiden Testprodukte zeigten damit in dem durchgeführten Experiment eine relativ hohe P-Verfügbarkeit, die jedoch die von Superphosphat nicht ganz erreichte. Mg-CSH1 zeigte dabei eine etwas bessere Wirkung als CSH.

Die erwartete Absenkung des Boden-pH-Wertes bei Luzerne konnte auf Grund der hohen Pufferkapazität des Substrates nicht festgestellt werden. Die Unterschiede in der P-Aneignung zwischen beiden Kulturen sind daher eher auf die generellen Unterschiede in den Wachstumsraten zu erklären.

Es konnte eine große Dynamik in der P-Fraktionierung im Boden festgestellt werden, die bei den Testprodukten zum Versuchsende zu ähnlichen Ergebnissen führte wie bei Superphosphat: Ein hoher Anteil lag zu diesem Zeitpunkt als nicht CAL-lösliches P vor. In Böden, die zur Festlegung von P neigen, ist somit damit zu rechnen, dass die mittelfristige P-Wirkung der Testprodukte (Verfügbarkeit des restlichen P für Folgekulturen) sich der von Superphosphat noch mehr annähert als unmittelbar nach der Düngung. Auf Böden mit geringerer Sorptions- und P-Fixierungsneigung dürfte zwischen den beiden Recyclingphosphaten und dem wasserlöslichen Superphosphat kaum Unterschiede bestehen und Ausnutzungsraten ähnlich denen von Johnston & Syers (2009) erwarteten Werten bis über 90% erreicht werden.

6.7 Klärschlamm für Zement

HeidelbergCement nutzt seit Jahren in einigen Werken, u.a. in Deutschland, Klärschlamm als Sekundärbrennstoff. Basierend auf Untersuchungen der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ)

- AiF 13416 N: Auswirkungen des Phosphateintrags auf den Betrieb von Drehofenanlagen der Zementindustrie sowie auf die Produkteigenschaften
- AiF 14884 N: Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von Klärschlamm als Sekundärstoff in der Zementindustrie
- Dissertation Punkte: Auswirkungen des Phosphateintrags in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften

wurden von HeidelbergCement umfangreiche interne Untersuchungen über die Einbindung von P_2O_5 auf die Klinkereigenschaften und auf den Betriebsablauf der Drehrohrofenanlagen durchgeführt. Diese internen Untersuchungen und Ergebnisse von Eingangsprüfungen von in 2 deutschen Werken angelieferten Klärschlämmen wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens zur Verfügung gestellt. Auf der Grundlage dieser Datenbasis wurde von den Forschungsteilnehmern vereinbart, dass weitere Untersuchungen des entphosphatisierten Klärschlammes aus der Kläranlage Gießen im Werklabor der Zementindustrie, vor dem Hintergrund der existierenden Daten aus werksinternen Forschungen und Untersuchungen, nicht erforderlich sind.

Die Kläranlage Gießen lässt monatlich den Klärschlamm (entwässerter Faulschlamm) untersuchen und stellte die Analysendaten 2015 (Tabelle X1) zur Verfügung. Diese Analysendaten decken den gesamten Zeitraum der Untersuchungen mit der Pilotanlage auf der Kläranlage Gießen ab.

2015		externe Labormessungen entwässerter Faulschlamm, Austrag Zentrifuge														
Monat	Trocken- substanz	pH-Wert	Glühverlust	Stickstoff gesamt	Ammonium Stickstoff	Phosphat (P_2O_5)	Kalium (K_2O)	basisch wirksame Stoffe (CaO)	Magnesium (MgO)	Kupfer	Zink	Nickel	Blei	Chrom	Cadmium	Quecksilber
Bezeichnung	%		% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS	mg/kg TS
Spalten-Nr.:	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315
Januar	21,5	7,98	58,65	4,12	1,20	10,40	0,34	4,45	1,59	258,0	1.410,0	45,0	43,0	64,0	2,6	0,7
Februar	23,4	7,84	61,03	4,11	1,09	10,59	0,42	4,87	1,64	254,0	1.197,0	37,0	39,0	62,0	1,3	0,6
März	24,2	7,48	62,21	4,18	1,30	10,87	0,39	3,76	1,64	236,0	1.141,0	41,0	43,0	59,0	1,4	0,6
April	21,7	8,20	58,17	4,10	1,30	11,20	0,41	4,83	1,78	256,0	1.366,0	44,0	43,0	59,0	2,5	1,3
Mai	32,8	7,79	61,76	3,89	1,60	10,70	0,38	4,90	1,66	250,0	1.300,0	43,0	35,0	56,0	1,6	0,7
Juni	23,2	7,47	63,63	4,14	1,40	10,91	0,36	4,95	1,64	232,0	1.112,0	42,0	31,0	56,0	1,4	0,9
Juli	22,2	7,96	55,18	3,45	1,50	9,60	0,45	5,14	1,85	262,0	1.387,0	66,0	50,0	55,0	1,5	0,9
August	24,1	7,73	56,85	3,56	1,60	10,64	0,37	6,51	1,79	247,0	1.320,0	59,0	56,0	54,0	1,7	1,0
September	22,2	8,04	55,48	3,61	0,91	10,00	0,32	5,86	1,59	229,0	1.683,0	55,0	52,0	51,0	1,4	1,0
Oktober	23,8	7,66	57,90	3,67	1,20	10,20	0,34	5,76	1,54	260,0	2.320,0	51,0	57,0	61,0	1,8	0,7
November	20,2	7,71	58,80	3,88	1,20	8,73	0,32	5,61	1,41	194,0	1.362,0	39,0	41,0	54,0	1,1	0,4
Dezember	24,3	7,84	60,40	4,03	1,04	11,10	0,35	5,24	1,50	209,0	1.301,0	52,0	39,0	45,0	1,6	0,9
Maximum	32,8	8,20	63,63	4,18	1,60	11,20	0,45	6,51	1,85	262,0	2.320,0	66,0	57,0	64,0	2,6	1,3
Mittelwert	23,6	7,81	59,17	3,90	1,28	10,41	0,37	5,16	1,64	240,6	1.408,3	47,8	44,1	56,3	1,7	0,8
Minimum	20,2	7,47	55,18	3,45	0,91	8,73	0,32	3,76	1,41	194,0	1.112,0	37,0	31,0	45,0	1,1	0,4
Datenbasis	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W	W
Anzahl Werte	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

Tab. 16: Analysendaten des Klärschlammes der Kläranlage Gießen im Jahr 2015

Um die mögliche Verwendung des entphosphatisierten Klärschlammes in der Zementindustrie zu untersuchen, wurden die vorliegenden Analysendaten ausgewertet und den relevanten Eigenschaftswerten von HeidelbergCement gegenüber gestellt (Tabelle 17). Hierbei wurden die Jahresmittelwerte des Klärschlammes zugrunde gelegt.

Herkunft	Dim.	Gießen 2015			HeidelbergCement			
					Deutschland ¹⁾	Niederlande ²⁾		
		min.	max.	MW		Produkt A	Produkt B	Produkt C
Trockensubstanz	%	20,2	32,8	23,6	> 90	95,0	90,6	92,3
pH-Wert	% TS	7,47	8,20	7,81	--	--	--	--
Glühverlust	% TS	55,18	63,63	59,17	--	51,6	52,4	56,9
Stickstoff gesamt	% TS	3,45	4,18	3,90	--	--	--	--
Ammonium Stickstoff	% TS	0,91	1,60	1,28	--	--	--	--
Phosphat (P ₂ O ₅)	% TS	8,73	11,20	10,41	12 - 20	7,8	9,3	8,4
Kalium (K ₂ O)	% TS	0,32	0,45	0,37	0,8 - 1	1,2	1,1	1,0
basisch wirksame Stoffe (CaO)	% TS	3,76	6,51	5,16	9 - 13	2,7	2,6	2,4
Magnesium (MgO)	% TS	1,41	1,85	1,64	1,5 - 3	1,0	1,0	0,9
Chlor	% TS	--	--	--	0,17	0,12	0,41	0,14
Fluor	% TS	--	--	--	0,19	--	--	--
Schwefel	% TS	--	--	--	1,18	0,9	0,9	1,2
Blei	mg/kg TS	31,0	57,0	44,1	--	--	--	--
Cadmium	mg/kg TS	1,1	2,6	1,7	--	--	--	--
Chrom	mg/kg TS	45,0	64,0	56,3	--	--	--	--
Kupfer	mg/kg TS	194,0	262,0	240,6	--	--	--	--
Nickel	mg/kg TS	37,0	66,0	47,8	--	--	--	--
PCB	mg/kg TS	--	--	--	--	--	--	--
Quecksilber	mg/kg TS	0,4	1,3	0,8	1	0,9	0,8	1,0
Zink	mg/kg TS	1112,0	2320,0	1408,3	--	--	--	--

¹⁾ zusammengefasste Ergebnisse von Eingangsprüfungen der Werke

²⁾ Produkt A - C: 3 verschieden Klärschlämme

Tab. 17: Jahreswerte Klärschlamm Gießen und Eigenschaftskennwerte Zementwerke (HC)

Der Vergleich der Kennwerte des Klärschlammes mit den betriebsbezogenen Daten (HC) zeigt, dass der entwässerte und entphosphatisierte Klärschlamm der Kläranlage Gießen in der Zementindustrie verwendet werden kann. Die Gehalte der chemisch-mineralogischen Eigenschaften haben keinen negativen Einfluss auf die Herstellung des Zementes. Eine Trocknung des Klärschlammes, auf eine Trockensubstanz > 90 %, ist für eine Verwendung notwendig. In einigen Zementwerken wird thermisch getrockneter Klärschlamm (TS > 90%) zur Klinkerherstellung sowohl thermisch als auch stofflich verwertet. Im Fall von langfristigen Lieferbeziehungen kann auch mechanisch entwässerter Klärschlamm eingesetzt werden, sofern es für die Vertragsparteien wirtschaftlich darstellbar ist. Hierbei gibt es 2 Möglichkeiten: Direkte Aufgabe von mechanisch entwässertem Klärschlamm, sofern Überkapazitäten bei der Klinkerherstellung vorhanden sind oder durch Investition in eine Klärschlamm-trocknungsanlage bei der die verfügbare Abwärme des Ofens genutzt wird. Dies muss individuell analysiert und bewertet werden.

7 Diskussion der Ergebnisse

Mit dem Pilotprojekt „Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von Phosphatdünger aus dem Abwasserreinigungsprozesses mit vollständiger Verwertung der Restphasen in der Zementindustrie“ auf der Kläranlage der Stadt Gießen konnte gezeigt werden, dass das Zentrat aus der Klärschlammwässerung ein geeigneter interner Volumenstrom ist, aus dem sich Phosphor zurückgewinnen lässt.

Mit der Hilfe der Versuche im halbtechnischen Maßstab (Reaktionsvolumen 90 Liter) und Pilotmaßstab (Reaktionsvolumen 1,68 m³) vor Ort auf der Kläranlage lässt sich folgendes aussagen:

- a. Die technischen Ergebnisse (siehe Kapitel 6) belegen, dass das P-RoC-Verfahren funktioniert und Phosphor aus dem Zentrat rückgewonnen werden kann.
- b. Dabei ist die Effizienz des P-RoC-Prozesses in erster Linie von der Qualität des zu behandelnden Zentrates und des zur Kristallisation eingesetzten Substrates abhängig. So sollte für eine möglichst gleichbleibende Zulaufkonzentration an gelöstem Phosphat gesorgt werden und das Zentrat möglichst feststoffarm zugeführt werden.
- c. Es konnte gezeigt werden, dass bei Einsatz von Mg-CSH 1 die P-Elimination effektiver möglich ist. Bei diesen Versuchen konnte über einen längeren Zeitraum eine höhere pH-Differenz zwischen Zu- und Ablauf aufrechterhalten werden. Damit wird über die längere Reaktionszeit eine bessere Effizienz der P-Elimination erreicht.
- d. Mit der derzeitigen Verfahrensmodifikation wird unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Zentratqualität eine hydraulische Retentionszeit von einer Stunde empfohlen (siehe Kapitel 6.4.4.).
- e. Die Produkte, die mit Mg-CSH 1 generiert wurden, weisen einen über 2 % höheren P-Gehalt auf als die mit dem herkömmlichen Circosil generierten Produkte. Die Korngrößenverteilung der beiden Substrate wurde manuell angeglichen. So kann eine unterschiedliche Körnung des Substrates als Ursache für die unterschiedliche Effizienz ausgeschlossen werden.
- f. Das gewonnene Substrat kann ohne weitere Aufbereitung als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Mit einem Phosphorgehalt von ca. 23 % P₂O₅ bei dem Produkt von Mg-CSH 1 wird im Hinblick auf die Nährstoffzusammensetzung die Qualität handelsüblicher Phosphatdünger erreicht. Andere Abwasserinhaltsstoffe, wie z.B. Schwermetalle, liegen weit unter den zulässigen Grenzwerten der Düngemittel-Verordnung.
- g. Die Rückgewinnung von Phosphat aus dem Zentrat führt mittelfristig zu einer Entlastung des Hauptstromes der Kläranlage. Eine verringerte Phosphatfracht wiederum ermöglicht betriebliche Einsparungen wie zum Beispiel einen geringeren Einsatz an Fällmittel. Dies resultiert schlussendlich auch in einem geringen Klärschlammfall.
- h. Es konnte mit der bisherigen Verfahrensweise – in semikontinuierlichen Betrieb – ohne den Einsatz von weiteren Hilfsstoffen eine P-Recyclingquote von 50 – 60 % aus dem Zentrat erreicht werden.
- i. Da in diesem Projekt gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des Kristallisationsmaterials auf die Wirksamkeit des Verfahrens erheblich ist, besteht weiterer Forschungsbedarf in der Ent-

wicklung eines effizienten Kristallisationsmaterials hinsichtlich Sieblinie und der Zusammensetzung der einzelnen Mineralphasen. Dabei gilt es, die Kosten für das Kristallisationsmaterial im Blick zu halten, damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens darstellbar bleibt.

- j. Die gewonnenen Substrate sind sehr gut Pflanzenverfügbar und zeigen eine ähnlich hohe Düngewirkung wie Superphosphat. Da die Kalkdünger mit welchen die Phosphatsubstrate gemischt werden sollen fast immer erdfeucht ausgetragen werden ist auch lediglich eine geringe Entwässerung notwendig. Man könnte aber an dieser Stelle eine weitere Verfahrensoptimierung durchführen und die Substrate als Pellets bereitstellen.
- k. Der entphosphatierte Klärschlamm kann nach einer Trocknung weiterhin in der Zementindustrie als Ersatzbrennstoff eingesetzt werden. Da Phosphat nun kein limitierender Faktor mehr ist könnten theoretisch die Mengen erhöht werden. Als limitierender Faktor ist aber der Gehalt an Zink im Klärschlamm zu beachten.

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1: Dreistoffdiagramm der mineralischen Hauptbestandteile im Zementklinker	7
Abb. 2: Fließschema des P-RoC-Verfahrens	8
Abb. 3 Darstellung des Reaktionsprinzips a) P-haltiges Abwasser kommt in Kontakt mit CSH-Substrat b) Aufgrund von Lösungsprozessen des CSH-Substrates erhöht sich durch Hydroxid-Ionen der pH-Wert der Suspension c) Mit der Erschöpfung des CSH-Substrates erniedrigt sich der pH-Wert der Suspension und die Kristallisationsreaktion kommt zum Erliegen	9
Abb. 4: Fließschema des Klärwerkes Gießen	10
Abb. 5: Einzugsgebiet des Klärwerkes Gießen	10
Abb. 6: Anordnung der Laborversuche auf der mehrphasigen Rührbank	16
Abb. 7: Fließdiagramm der Halbtechnikanlage	Abb. 8: Bildliche Darstellung der Halbtechnikanlage
	17
Abb. 9: Fließdiagramm der Pilotanlage	Abb. 10: Bildliche Darstellung der Pilotanlage
	18
Abb. 11: Sieblinien der eingesetzten Substrate	22
Abb. 12: Korngrößenverteilung der eingesetzten Substrate	22
Abb. 13: Verlauf der P-Elimination der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab	23
Abb. 14: Verlauf der P-Konzentration der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab	24
Abb. 15: Verlauf der Mg-Konzentration der unterschiedlich gelagerten Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Circosil im Labormaßstab	25
Abb. 16: Verlauf der P-Konzentration der unterschiedlichen Substrate im Labormaßstab	26
Abb. 17: Verlauf der pH-Werte der unterschiedlichen Substrate im Labormaßstab	27

- Abb. 18: Verlauf der P-Elimination der eingesetzten Substrate im Halbtechnikmaßstab 28
- Abb. 19: Verlauf der Zulauf-pH-Werte der eingesetzten Substrate im Halbtechnikmaßstab 28
- Abb. 20: Sieblinien der Ausgangssubstrate sowie der generierten Produkte im Halbtechnikmaßstab 30
- Abb. 21: Verlauf der P-Elimination von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab 31
- Abb. 22: Verlauf der P-Konzentration von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab 32
- Abb. 23: Verlauf der P-Elimination von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab 33
- Abb. 24: Verlauf der P-Konzentration von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab 34
- Abb. 25: Verlauf der pH-Werte von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab 35
- Abb. 26: Diffraktogramme zur Darstellung der Mineralphasen von Circosil und generiertem Produkt im Pilotmaßstab 36
- Abb. 27: Diffraktogramme zur Darstellung der Mineralphasen von Mg-CSH1 und generiertem Produkt im Pilotmaßstab 36
- Abb. 28: Darstellung der Ausgangssieblinie sowie die der generierten Produkte von Circosil und Mg-CSH im Pilotmaßstab 38
- Abb. 29: Trockenmassen des Aufwuchses von Weidelgras bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 43
- Abb. 30: Trockenmassen des Aufwuchses von Luzerne bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 44
- Abb. 31: P-Konzentrationen im Aufwuchs von Weidelgras bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 45
- Abb. 32: P-Konzentrationen im Aufwuchs von Luzerne bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 46
- Abb. 33: P-Entzüge durch den Aufwuchs von Weidelgras bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 47
- Abb. 34: P-Entzüge durch den Aufwuchs von Luzerne bei den vier Schnittterminen. Werte zum gleichen Schnitttermin mit gleichem Kleinbuchstaben sind nicht signifikant verschieden. Die Summen der geernteten Biomassen mit gleichem Großbuchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$). 48

- Abb. 35: CAL-lösliches P vor dem Versuch und nach dem Wachstum von Weidelgras oder Luzerne. Werte zum gleichen Zeitpunkt bzw. für dieselbe Kultur mit gleichem Buchstaben sind nicht signifikant verschieden (Duncan-Test, $\alpha = 0,05$, $n = 5$ oder 10). 49
- Abb. 36: pH-Werte (CaCl_2) in den Substraten am Ende des Versuchs. Die rote Linie zeigt den pH-Wert im ungedüngten Substrat zu Versuchsbeginn an. Unterschiede zwischen den Varianten waren nicht signifikant (ANOVA). 49
- Abb. 37: P-Bilanz zu Versuchsbeginn (oben) und zum Ende des Versuchs bei Weidelgras (Mitte) und Luzerne (unten) Gezeigt ist die prozentuale Verteilung des durch die Düngung eingebrachten P. Die Differenz wurde berechnet aus der Menge des gedüngten P abzüglich des CAL-löslichen P (Beginn) bzw. abzüglich CAL-P und P-Entzug (Ende). Die dargestellte Differenz repräsentiert also den Anteil des applizierten P, der in nicht CAL-löslicher Form im Boden vorlag. 52
- Abb. 39: 1. Schnitt, Weidelgras 1
- Abb. 40: 2. Schnitt, Weidelgras 2
- Abb. 41: 3. Schnitt, Weidelgras 3
- Abb. 42: 4. Schnitt, Weidelgras 4
- Abb. 43: 1. Schnitt, Luzerne 5
- Abb. 44: 2. Schnitt, Luzerne 6
- Abb. 45: 3. Schnitt, Luzerne 7
- Abb. 46: 4. Schnitt, Luzerne 8

9 TABELLENVERZEICHNIS

- Tab. 1: Übersicht der eingesetzten Substrate 13
- Tab. 2: CSH-Phasen in Abhängigkeit des C-zu S-Verhältnisses 14
- Tab. 3: Zusammenfassung der untersuchten Abwässer 20
- Tab. 4: Zusammenfassung der eingesetzten Kristallisationssubstrate 21
- Tab. 5: Zusammenfassung der halbtechnischen Versuchsparameter der eingesetzten Substrate 29
- Tab. 6: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Halbtechnikmaßstab 32
- Tab. 7: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab 35
- Tab. 8: Zusammenfassung der Versuchsparameter von Mg-CSH1 und Circosil bei gleicher Sieblinie im Pilotmaßstab 37
- Tab. 9: Mengenverteilung der Produkte von Circosil und Mg-CSH im Pilotmaßstab 38
- Tab. 10: Basisdaten zur Ermittlung des Jahrestromverbrauchs der Pilotanlage 39
- Tab. 11: Zusammensetzung des im Versuch verwendeten Substrats. 41
- Tab. 12: Verwendete Düngermengen und -salze 41

Tab. 13: P-Gehalte der getesteten Dünger und verwendete Mengen pro Gefäß.	41
Tab. 14: Zeitlicher Ablauf des Experiments.	42
Tab. 15: Übliche P-Konzentrationen in Weidelgras und Luzerne (in % der Trockenmasse)	46
Tab. 16: Analysendaten des Klärschlammes der Kläranlage Gießen im Jahr 2015	54
Tab. 17: Jahreswerte Klärschlamm Gießen und Eigenschaftskennwerte Zementwerke (HC)	55

9.1 Anhang 1 Literaturverzeichnis

- Abma, W.R., Driessen, W., Haarhuis, R., von Loosdrecht, M.C. (2010): Upgrading of sewage treatment plant by sustainable and cost-effective separate treatment of industrial wastewater. *Water Sci. Technol.* 2010, 61(7), S. 1715-1722
- Ad-hoc-Arbeitskreis unter Vorsitz des Landes Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft: Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven, Stand: 13.01.2012
- ATV (2003): Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.): ATDV-DWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung“: Phosphorrückgewinnung . KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 50 (2003), 6, S. 805-814
- ATV (Abwassertechnische Vereinigung e. V.) ATV-Handbuch Klärschlamm, 4. Auflage 1996
- Baran, E. (1985): Dissertation „Zusammensetzung und Düngewirkung von Phosphat-Fällungsprodukten aus der dritten Abwasserreinigungsstufe“, Göttingen
- Battistoni, P., A. De Angelis, et al. (2001): Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization, *Water Research* 35(9): 2167-2178.
- Berg, U., Knoll, G., Kaschka, E., Kreutzer, V., Donnert, D., Weidler, P.G., Nüesch, R. (2005): P-RoC - Phosphorus Recovery from Wastewater by Crystallisation of Calcium Phosphate Compounds
- Bergs C-G 46. Essener Tagung v.13.3.-15.3.13 Vortr. „Phosphorstrategie der Bundesregierung“
- Brett, S.; Guy, J.; Morse, G.K.; Lester, J.N. (1997): Phosphorus removal and recovery technologies, London
- DWA-Positionen (Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.): Positionen zur Klärschlamm Entsorgung, Stand: Juni 2010
- DWA Arbeitsgruppe KEK 46. Essener Tagung 13.3.- 15.3.13 Vortrag „Phosphorstrategie für Deutschland – Vorschläge der DWA Arbeitsgruppe KEK – 1.1
- Ehbrecht, A. et al. (2011): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser – Kristallisation im Pilotmaßstab. In: Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Schlusspräsentation der Förderinitiative am 14.09.2011 in Berlin. *Gewässer – Wasser – Abwasser*, Hrsg. Pinnekamp, J.
- EP 2 000 519 A2 / Europäisches Patent aus 2008, Anmelder: Techno-Physik Engineering GmbH, Dokumentenidentifikation: DE102007026970A1 11.12.2008
- EUWID (Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH): Report Klärschlamm 2011, 2010, 2009, 2008
- Ewert, W., Lengemann, A.: Phosphor-Rückgewinnung – eine zukunftsorientierte Strategie in der Abwasseraufbereitung, *Zeitschrift Wasserlinse*, 7/2008
- Fantel et al. (1985): zitiert bei Duley, B.: Recycling Phosphorus by Recovery from Sewage (<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/Phos/>)

- Garbev, K. (2004): Forschungszentrum Karlsruhe: Wissenschaftliche Bericht FZKA 6877, Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikat-hydraten (C-S-H-Phasen), S. 29
- GIESEN, A.; DE BOER, R. (2003): Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments. DHV Water BV, Amersfoort, Niederlande. In: Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall. Tagungsband. Symposium vom 6. – 7.2.2003 in Berlin
- Goldberg, B. (2012): Nassschlammverwertung – Vernunft oder Opfergabe für die Schlammverbrennung? WWT - Wasserwirtschaft Wassertechnik 10/2012. Huss-Medien GmbH
- Heinzmann, B.; Engel, G. (2005): Stand der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination der Berliner Wasserbetrieb. In: Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167. 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Hrsg.: Verein zur Förderung des Instituts WAR, Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt
- Jardin, N. (2002): Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, WAR-Schriftenreihe Band 147
- Jasinski, St. M. (2002): Mineral Commodity Summaries, Phosphate Rock, U.S. Geological Survey, January 2002
- Kern, M., Raussen, T. (2011): Biogas-Atlas 2011/2012 – Anlagenhandbuch der Vergärung biogener Abfälle in Deutschland. Witzhausen ISBN 3-928673-59-9
- Kopp, J.: Eigenschaften von Klärschlamm, Tagungsbeitrag VDI-Fachkonferenz Klärschlamm am 27-28.10.2010, Offenbach.
- Kumashiro, K., Ishiwatari, H., Nawamura, Y. (2001): A pilot plant study on using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. Paper presented at Second International Conference on the Recovery of Phosphorus from Sewage and Animal Wastes, Noordwijkerhout, The Netherlands, 12–13 March 2001
- Kuternasinska, J.: CWB-4/2012, S. 250-257
- Mineralienatlas: Summenformel und Kristallstruktur für Tobermorit und Xonotlit, entnommen aus dem Internet, frei verfügbar unter www.mineralienatlas.de
- Nielsen, P., Vrijders, J., Broos, K., Quaghebeur, M.: Recycling of autoclaved aerated concrete (ACC)
- Pinnekamp, J., Montag, D., Gethke, K., Goebel, S., Herbst, H. (2007): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers "Magnesium-Ammonium-Phosphat - MAP" aus Abwasser und Klärschlamm. UBA-Texte 25/07. Forschungsbericht 20233308, Dessau, Juli 2007, ISSN 1862-4804
- Pinnekamp J.: Klärschlamm Entsorgung: Eine Bestandsaufnahme, Aachen/Düsseldorf, April 2006
- Punkte, S.: Auswirkungen des Phosphateintrages in Drehofenanlagen der Zementindustrie auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften, Düsseldorf 2005

- Reifenstuhl, R., Schmelz, K.: Aufkommen, Qualitäten und Entsorgung kommunaler Klärschlämme in Deutschland und Europa, DWA-Tagung „Landwirtschaftliche und landbauliche Verwertung Klärschlamm und Bioabfällen“, 18. - 19.5.2010, Marburg
- Römer, Prof. Dr. W.: Neue Dünger aus Abfällen, DLG- Mitteilungen 7/2012
- Ronteltap, M., Khadka, R., Sinnathurai, A.R., Maessen, S. (2009): Integration of human excreta management and solid waste management in practice. Desalination vol. 248 issue 1-3 November 15, 2009. p. 369-376
- Shimamura, K.; Tanaka, T.; Miura, Y. und Ishikawa, H. (2003): Water Science and Technology Vol 48 No1 pp 163-170, Development of a high-efficiency phosphorus recovery method using a fluidized-bed crystallized phosphorus removal system Ebara Corporation, Japan
- Statistisches Bundesamt: Klärschlammstatistik, Stand 11.12.2012
- Stratful I., Brett S., Scrimshaw, M. B. and Lester J. N. (1999): Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. Environ. Technol. 20, 681–695
- Taylor, H.F.W., Bessey G.E.: Review of hydrothermal reactions in the system lime-silica-water Mag. Concr. Res. (1950) Nr. 4 S. 15, Gundlach Bauverlag, Wiesbaden ISBN 3-7625-0351-6, S. 72
- Thomê-Kozmiensky, K.: Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung, Neuruppin 2001
- UBA (Umweltbundesamt): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Stand: 01.06.2012
- Ueno Y. and M. Fujii. (2001): Three years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. Proceedings of the 2nd International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal wastes. Noordwijkerhout, Holland. March 12-14
- VDZ (Verein Deutscher Zementwerke e. V.): Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2011, Düsseldorf August 2012
- v. Münch, Benesovsky-Scott, A., Josey, J. and Barr, K. (2001): Making a business from struvite crystallization for wastewater treatment, Brisbane Water 240 Donaldson Road, Rocklea, QLD 4106, Australia
- Wagner, H. (1999): Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe – Teilstudie Phosphat. In: BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE; STAATLICHE GEOLOGISCHE DIENSTE DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND (2006) Geologisches Jahrbuch – Reihe H: Wirtschaftsgeologie, Berichte zur Rohstoffwirtschaft. Heft SH 5, Hannover 2006, ISBN 3-510-95827-6
- Waida, C., Gäth, S. (2011): Bewertung verschiedener Behandlungsverfahren von Abwasser und Klärschlamm zur Herstellung von phosphorhaltigen Sekundärrohstoff-Düngern. In: GEWÄSSERSCHUTZ – WASSER - ABWASSER, Aachen 2011, ISBN 978-3-938996-34-8
- Weinfurtner, K. (2011): Bewertung von Sekundärphosphaten aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammmasche hinsichtlich Wirkung auf Bodenparameter und technische Produktqualität. In: GEWÄSSERSCHUTZ – WASSER - ABWASSER, Aachen 2011, ISBN 978-3-938996-34-8
- Werner, Dr. Ing. G. (1992): Das Mehrkammerprinzip bei Flockungs- und Fällungsverfahren, Sonderdruck Wasserkalender

- Ehbrecht, A.; Patzig, D.; Schönauer, S.; Schuhmann, R. [2011]: „Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser – Kristallisation im Pilotmaßstab“. In GWA 228
- Römer, W. [2012]: „Neue Dünger aus Abfällen“, DLG-Mitteilungen, H.7: 66-69
- Jardin, N. [2009:] „Phosphorbilanz bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung“, 66. Darmstädter Seminar, Schriftenreihe WAR Band 147, Darmstadt
- LUBW – Umweltdaten [2009], Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Umweltministerium Baden-Württemberg, , ISBN 978-3-88251-344-8
- ATV-DVWK [2003]: Arbeitsbericht der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphor-Rückgewinnung“. KA – Abwasser, Abfall 2003 (50) Nr. 6, S. 805-814
- Elsner, H. [2008]: „Stand der Phosphat-Reserven weltweit“, BGR – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Braunschweiger Nährstofftage
- Jasinski, St. M. [2002]: Mineral Commodity Summaries „Phosphate Rock“, U.S. Geological Survey

9.2 Anhang 2 Bilder der Pflanzenverfügbarkeitsuntersuchungen



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 38: 1. Schnitt, Weidelgrass



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 39: 2. Schnitt, Weidelgras



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 40: 3. Schnitt, Weidelgras



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 41: 4. Schnitt, Weidelgras



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 42: 1. Schnitt, Luzerne



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 43: 2. Schnitt, Luzerne



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 44: 3. Schnitt, Luzerne



Superphosphat



Mg-CSH 1



CSH



Rohphosphat



Kontrolle

Abb. 45: 4. Schnitt, Luzerne

