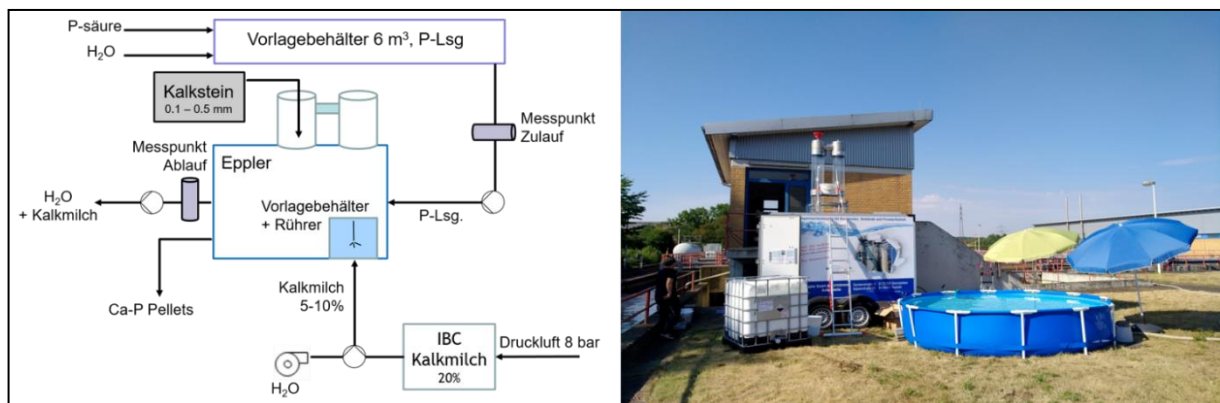


Recycling von Phosphor aus kommunalen Kläranlagen durch gekoppelte Bio-P-Rücklösung und Kristallisation/Pelletierung im Wirbelbettreaktor (Re-BioP-Cycle)

A. Anders, H. Weigand, H. Platen, H. Cakir, S. Hammerschmidt, F. Ohnemüller



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 19746 N
Recycling von Phosphor aus kommunalen Kläranlagen durch gekoppelte Bio-P-
Rücklösung und Kristallisation/Pelletierung im Wirbelbettreaktor (Re-BioP-Cycle)**

Forschungseinrichtung 1:

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



Forschungseinrichtung 2:

Technische Hochschule Mittelhessen (THM)
Wiesenstraße 14
35390 Gießen



Alle Rechte vorbehalten

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

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben AiF 19746 N 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

Kommunale Kläranlagenbetreiber sind durch die neue Abfallklärschlammverordnung (AbfKlärV) zukünftig verpflichtet, Phosphor aus Klärschlämmen zurückzugewinnen. Die Entsorgungswege für Klärschlamm wurden erheblich eingeschränkt. Daher ist die Entsorgungssicherheit für Klärschlamm mit kostengünstigen und einfachen Lösungen Priorität vieler Kläranlagenbetreiber. Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines einfachen, umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Verfahrens zur Rückgewinnung von P, welches in Kläranlagen mit biologischer Phosphorelimination eingesetzt werden kann. Der Fokus lag darin die gesetzlichen Rückgewinnungsanforderungen des Phosphors aus dem Klärschlamm zu realisieren und den gewonnenen Sekundärrohstoff P mittels eines Schnellentcarbonisierungsverfahrens (SEC) für die Landwirtschaft als Düngemittelpellets verfügbar zu machen. Vor diesem Hintergrund wurde zusammen mit der Technischen Hochschule Mittelhessen (THM), der Kläranlage Gießen sowie mit ALWIN EPPLER GmbH & Co. KG, das von der AiF geförderte Vorhaben, entwickelt.

Zunächst wurden erste Vorversuche zur Rücklösung im Labormaßstab von der THM und von der FG Kalk und Mörtel e.V. durchgeführt, um eine optimale P-Rücklösung zu forcieren. Dafür wurde der zu nutzende Belebtschlamm (BS) der Kläranlage Gießen auf seine Zusammensetzung untersucht. Der Trockensubstanzgehalt (TS) im BS beträgt durchschnittlich 6 g/L, mit einem Gesamtposphorgehalt von ca. 39 mg P/g_{TS}. Durch Invertierung des Prinzips der biologischen P Elimination wurde durch Zugabe von Acetat als Kohlenstoffquelle bei anoxischen Bedingungen eine Rücklösung von Phosphat aus der Belebtschlammsubstanz erzielt. Eine P-Freisetzung von etwa 40-50 mg P/L innerhalb von 2-4 h konnte bei pH 7 erzielt werden. In den Belebtschlammproben der Kläranlage Gießen lag die maximale Rücklöseausbeute des Gesamt-Phosphors bei 10-20%. Die hohen Eisengehalte von etwa 40 mg/g_{TS} im BS, das durch den Einsatz von eisenreichen Fällmitteln während der biologischen Reinigungsstufe verursacht wurde, limitieren die P-Rücklösung erheblich. Extraktionsversuche zeigten, dass etwa 70% des Belebtschlamm Phosphors in eisengebundener Form adsorptiv vorliegt und mit großer Wahrscheinlichkeit nur ein geringer Teil von etwa 10-20 % biologisch als Polyphosphat innerhalb von Polyphosphat akkumulierenden Organismen (PAOs) festgelegt ist. Vor diesem Hintergrund wurden weitere Rücklöseversuche an Belebtschlämmen von drei weiteren Kläranlagen durchgeführt, die neben der biologischen P Elimination (i) zusätzlich Na-Aluminat als chemisches Fällmittel einsetzten bzw. (ii) keine zusätzliche chemische Fällung einsetzten. Dabei konnte die prozentual höchste P-Rücklösung bei rein biologischem BS erzielt werden, da hier höchstwahrscheinlich der Großteil des im BS vorhandenen P in Form von Polyphosphat intrazellulär gebunden in (PAOs) vorliegt. Innerhalb von 3 h konnten so bei Zugabe von niedrigen Acetatmengen bis zu 56 % des Phosphors rückgelöst werden.

Im Pilotmaßstab wurden mehrere Versuchsreihen für die Erzeugung von Calciumphosphatpellets durchgeführt. Der überwiegende Teil der Versuchsreihen wurde mit

Rohwasser oder Nachklärwasser mit künstlich angesetzter Phosphorsäure durchgeführt. Zwei Versuchsreihen mit Rücklösewasser konnten trotz der langen P-Rücklösungsdauer aus dem Klärschlamm und den coronabedingten Einschränkungen durchgeführt werden.

Der Versuchsaufbau wurde zunächst als Batchbetrieb geplant, u.a. um verschiedene Versuchsbedingungen zu testen. Während der Versuchsphase hat sich der Batchbetrieb für die Pelletbildung als ungeeignet erwiesen. Daher wurden die ursprünglichen Vorlagebehälter vergrößert, um einen semikontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen. Generell konnte eine Orthophosphatabscheidung von > 99 % bei pH-Werten ab 9,4 nachgewiesen werden. Dies gilt sowohl für Versuche mit Brunnenwasser und Nachklärwasser, welche mit Phosphorsäure künstlich angereichert wurden, als auch für die Versuche mit dem Rücklösewasser aus dem Klärschlamm der Kläranlage Gießen. Zusätzlich zu den Pellets fällt ein feinkristalliner Calciumphosphatschlamm an. Etwa 30 – 40 % des Gesamtphosphors akkumuliert sich im Fällschlamm, während der deutlich größere Anteil des Gesamtphosphors (etwa 60 – 70 %) und nahezu der gesamte Ortho-P-Anteil sich an den neu gebildeten Pellets anreichert. Die kontinuierliche Betriebsdauer spielt eine zentrale Rolle beim Pelletwachstum, welcher/s mittels REM-Aufnahmen und den Laboranalysen bestätigt wurde. Die Pellets der Versuchsreihen mit Rücklösewasser weisen einen geringeren P-Gehalt im Vergleich zu den länger andauernden Versuchsreihen auf, vermutlich bedingt durch die kürzere Betriebsdauer aufgrund der eingeschränkten Mengen von Rücklösewasser. Eine Aussage über mögliche Inhibitoren, wie z. B. DOC oder andere Störstoffe, die das Pelletwachstum möglicherweise auch gehemmt haben, kann daher nicht getroffen werden. Die Versuche haben gezeigt, dass grundsätzlich verschiedene Impfkörner als Impfmateriale in Frage kommen, sobald diese nicht zu weich sind und eine ideale Korngröße aufweisen. Die Analyseergebnisse zu den Pflanzenverfügbarkeitstests durchgeführt von Herrn Keßeler (Julius Kühn-Institut, Braunschweig) zeigen, dass die Pellets mittelfristig innerhalb einer Vegetationsperiode pflanzenverfügbar und somit nahezu vergleichbar mit Struvit sind.

Im Projekt konnte erfolgreich gezeigt werden, dass eine P-Rücklösung von über 50% aus reinem BioP-Belebtschlamm mittels Natriumacetat realisiert werden kann. Ebenso wurden eine effektive Pelletierung und die Erzeugung von pflanzenverfügbaren Pellets im Pilotmaßstab nachgewiesen. Die Ergebnisse bieten somit - besonders mit Blick auf die hervorragende Wirtschaftlichkeit des Verfahrens - branchenübergreifend eine Vielzahl von Perspektiven und Chancen zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit und Erschließung neuer Absatzmärkte für kleine und mittelständische Unternehmen im Bereich des Anlagenbaus und der Vermarktung der Düngemittelpellets.

Es besteht trotz der guten Ergebnisse weiterer Forschungs- und Optimierungsbedarf. Insbesondere sind mehrere Versuchsreihen mit reinem Rücklösewasser erforderlich, um mit Gewissheit inhibierende Faktoren der Pelletbildung auszuschließen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	6
1.1 Phosphorrückgewinnung.....	7
1.2 Biologische Phosphoreliminationen	8
2 Forschungsvorhaben Re-BioP-Cycle.....	9
3 Kläranlage Gießen	10
4 Material und Methoden.....	13
4.1 Charakterisierung von Abwasser und Belebtschlamm	13
4.2 Laborversuche zur P-Rücklösung	13
4.2.1 P-Rücklösung unter variablen Bedingungen.....	14
4.2.2 Untersuchung der Trockensubstanz zur P- Extraktion	14
4.2.3 Laborkläranlage.....	15
4.2.4. Laborversuche.....	16
4.3 P-Rücklösung aus Belebtschlamm unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen	17
4.4 Versuche im Pilotmaßstab auf der Kläranlage Gießen.....	18
4.4.1 Versuche zur P-Rücklösung mit Pilotmaßstab	18
4.4.2 Pelletierungsversuche im Pilotmaßstab	20
4.5 Analytische Methoden.....	23
5 Ergebnisse	25
5.1 Charakterisierung von Abwasser und Belebtschlamm der Kläranlage Gießen	25
5.2 P-Rücklösung aus Belebtschlamm der Kläranlage Gießen	26
5.3 Extraktionsversuche.....	33
5.4 Einfluss des Redoxpotentials und des pH-Wertes auf die P-Mobilisierung.....	34
5.5 Betrieb der Laborkläranlage zur Eisenanreicherung.....	36
5.6 Effizienz der P-Rücklösung aus Belebtschlamm unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen	38
5.7 Versuche im Pilotmaßstab auf der Kläranlage Gießen.....	42
5.7.1 Re-BioP-Rücklösereaktor	42
5.7.2 Pelletreaktor-Betrieb	48
5.8 P-Bilanz CaP-Pellets.....	59
5.9 Pflanzenverfügbarkeit der Düngemittelpellets	63
6 Produkt- und Technologiebewertung	64
6.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	64
7 Fazit und Ausblick	69
8 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten.....	70
9 Angaben zu Zuwendungen und Notwendigkeit.....	72
9.1 Publikation in Fachzeitschriften.....	76
9.2 Fachtagungen.....	76
9.3 Universitäre Lehre , Technische Hochschule Mittelhessen	76
10 Literatur	77

Abbildungsverzeichnis.....	79
Tabellenverzeichnis.....	81

1 Einleitung

Phosphor (P) ist ein Grundbaustein aller biologischen Prozesse und gehört zu den essentiellen Nährstoffen des Pflanzenwachstums. So spielt der Einsatz von Phosphat als Mineraldünger eine zentrale Rolle bei der Steigerung der landwirtschaftlichen Erträge. Diese Düngemittel werden hauptsächlich durch den Abbau von P-Erzen gewonnen (Cordell et al., 2009). Die nach dem heutigen Stand abbaubaren P-Erz Vorkommen sind jedoch limitiert und beschränken sich auf wenige Länder, wie Marokko (inkl. West Sahara), China, USA, Jordanien, Russland und Südafrika (Cordell et al., 2009; Mohr and Evans, 2013). P-Erze werden seit 2014 durch die EU-Kommission zu den 20 kritischen Rohstoffen gezählt (European Commission, 2014). Da Deutschland über keine relevanten P-Erz Vorkommen verfügt, ist der Import von Phosphat zur Sicherung der Rohstoffbasis unabdingbar. Neben dieser geopolitischen und wirtschaftlichen Abhängigkeit ist die zunehmende Belastung von P-Erzen mit Schadstoffen, wie Uran und Cadmium problematisch, da diese Stoffe im Düngemittel verbleiben können (Chien et al., 2011). Aus diesem Grund rückt die Gewinnung von P aus sekundären inländischen Quellen immer weiter in den Fokus. Eine Möglichkeit dazu ist die Kreislaufführung von P aus kommunalem Abwasser, um den Folgen einer Ressourcenverknappung entgegenzuwirken (Cornel and Schaum, 2009). Mit der Nutzung des im kommunalen Abwassers und tierischen Nebenprodukten enthaltenen Phosphates besteht das Potenzial durchschnittlich 40–50 % des bundesweit jährlichen Mineraldüngerbedarfs abzudecken (Hempel and Menz, 2018). Während der Abwasserreinigung wird Phosphat aus dem Abwasser entfernt, um eine Eutrophierung von Gewässern zu vermeiden. So sind nach der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie und hessischen Gesetzgebern Ausleitergrenzwerte von maximal 0,2 mg P/L ortho-P im gereinigten Abwasser für Kläranlagen ab der Größenklasse 4 einzuhalten (HMUKLV, 2015). Daher wird durch biologische und/oder chemische Prozesse während der Abwasserreinigung bis zu 90 % des im Zulauf enthaltenen P in die Schlammsubstanz übertragen (Abbildung 1) und somit aus dem Abwasserstrom entfernt.

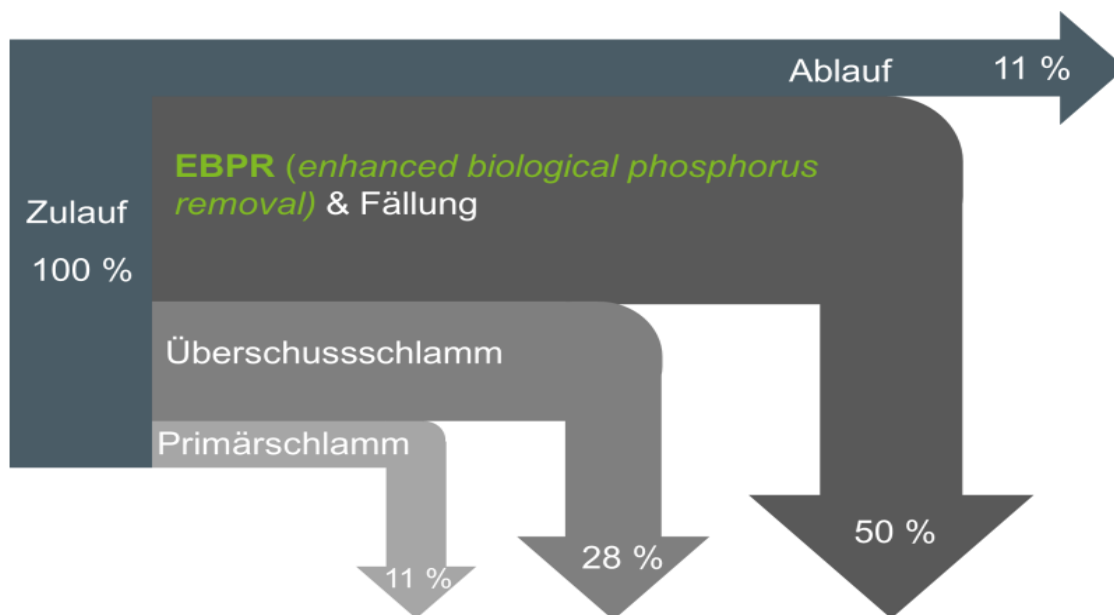


Abbildung 1: Phosphorbilanz für kommunale Abwasserreinigungsanlagen mit biologischer P Elimination (EBPR) und/oder chemischer Fällung. Modifiziert nach (Cornel and Schaum, 2009).

1.1 Phosphorrückgewinnung

Durch die Novellierung der Klärschlammverordnung (Artikel 5 §3, AbfKlärV) besteht für Kläranlagen der Größenklasse 5 (>100.000 EW) ab dem Jahr 2029 sowie Kläranlagen der Größenklasse 4 (>50.000 EW) ab dem Jahr 2032 die Pflicht P aus dem Klärschlamm oder der Klärschlammasche rückzugewinnen (AbfKlärV, 2017). Zukünftig müssen mindestens 50 % des im Klärschlamm vorhandenen P zurückgewonnen werden oder der Gehalt im Klärschlamm auf weniger als 20 g P/kg der Trockensubstanz reduziert werden (AbfKlärV, 2017). In Folge der Belastung von Klärschlämmen mit persistenten organischen Schadstoffen (Dimaczek, 2012) und endokrin wirksamen Substanzen (Harrison et al., 2006) ist eine landwirtschaftliche Verwertung zunehmend untersagt (Franz, 2008).

Als Folge besteht für Kläranlagenbetreiber großes Interesse an der Entwicklung von effizienten Technologien, die eine Rückgewinnung von P ermöglichen. Eine Übersicht von aktuellen erprobten Verfahrensansätzen in unterschiedlichen Maßstäben ist in (Pinnekamp et al., 2013) und (Kabbe and Rinck-Pfeiffer, 2019) zusammengefasst. Bisher existieren verschiedene Verfahrensansätze zur Rückgewinnung, die an unterschiedlichen P-haltigen Stoffströmen während bzw. nach Abschluss der Abwasserreinigung ansetzen:

- (i) Rückgewinnung während der anaeroben Vergärung im Faulturm
- (ii) Rückgewinnung aus Prozesswässern der Schlammbehandlung
- (iii) Rückgewinnung aus Klärschlamm nach der anaeroben Vergärung im Faulturm (eingedickt/entwässert)
- (iv) Rückgewinnung aus Klärschlammasche (Monoverbrennung)

Ausgehend von den unterschiedlichen Ansatzpunkten liegt die Effektivität der P-Rückgewinnung zwischen 40-90 % (Cornel and Schaum, 2009; Egle et al., 2016; Kabbe and Rinck-Pfeiffer, 2019). Dem Vorteil der teils hohen Rückgewinnungsraten (thermo-)hydrolytischer Verfahren steht oftmals der Nachteil eines hohen Chemikalienverbrauchs bzw. des Einsatzes hoher Drücke bzw. Temperaturen gegenüber. Nachteilig ist weiterhin, dass neben P häufig auch toxische Metalle und weitere unerwünschte Stoffe in Lösung gehen können und so ggf. weitere Aufarbeitungsschritte erforderlich machen (Cornel and Schaum, 2009). Mit zunehmendem verfahrenstechnischen Aufwand steigen entsprechend die Kosten für das P-Recycling. Aus diesem Grund ist die Entwicklung von umweltfreundlichen und nachhaltigen Verfahren um P rückzugewinnen und die gesetzlichen Anforderungen zu erfüllen unersetzlich.

1.2 Biologische Phosphoreliminationen

Grundlage der biologischen P-Elimination (EBPR, *enhanced biological phosphorus removal*) ist die Aufnahme von Phosphat durch Polyphosphat-akkumulierende Organismen (PAO, *polyphosphate accumulating organism*). Unter aeroben Bedingungen nehmen PAOs ortho-P aus dem Abwasser auf. Einerseits wird dieses zum Biomasseaufbau genutzt. Andererseits wird überschüssiges Phosphat in Form von Polyphosphat (PolyP) intrazellulär gespeichert (Bunce et al., 2018; Comeau et al., 1986) (Abbildung 2). Das in Granula gespeicherte PolyP besteht aus linearen Phosphatketten mit $2 \cdot 10^4$ Phosphatresten und dient den Organismen als Energiespeicher. Neben PolyP können zudem Proteine, Lipide, RNA und verschiedene Metallionen wie Magnesium, Calcium oder Eisen in den Granula enthalten sein (Kulaev et al., 2005). Unter anaeroben Bedingungen nehmen PAOs kurzkettige Fettsäuren (VFA) wie Acetat aus dem Abwasser auf und wandeln diese intrazellulär in Polyhydroxyalkanoate (PHA) um. Die dafür benötigte Energie wird durch Hydrolyse des PolyP-Speichers gewonnen, wodurch ortho-P ins umgebende Medium freigesetzt wird (Bunce et al., 2018; Comeau et al., 1986). Durch alternierende aeroben, anoxischen und anaeroben Bedingungen und den so entstehenden selektiven Druck kommt es zur Anreicherung von PAOs und zur Aufnahme von Phosphat im Überschuss (Comeau et al., 1986). Die Elimination von Phosphat aus dem Abwasser wird schlussendlich mit Entfernung der PolyP-reichen Biomasse als Überschussschlamm erreicht. Neben PAOs spielt jedoch auch die Anwesenheit von Glykogen-akkumulierenden Organismen (GAO, *glycogen accumulating organism*) eine Rolle, da diese ebenfalls unter anaeroben Bedingungen VFAs metabolisieren (Saunders et al., 2003). Im Gegensatz zu PAOs akkumulieren GAOs unter aeroben Bedingungen kein Phosphat und tragen damit nicht zum EBPR Prozess bei (López-Vázquez et al., 2008). Die Konkurrenz dieser beiden Organismengruppen um verfügbare Nährstoffe ist ein häufiger Grund für eine verringerte Effizienz und Stabilität der biologischen P-Elimination in EBPR Systemen.

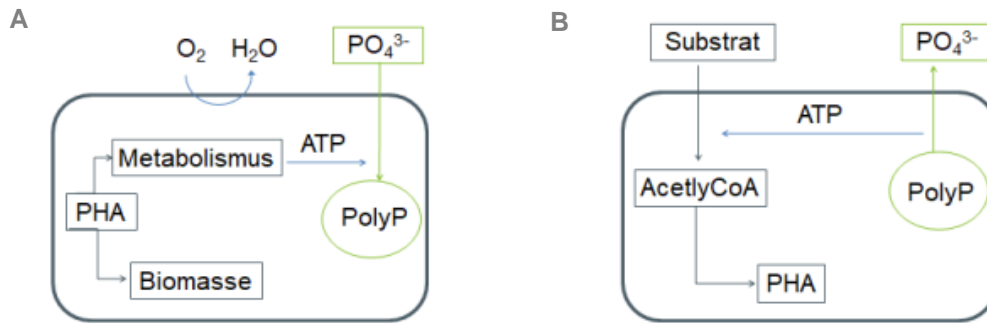


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der biologischen P-Elimination durch Polyphosphat-akkumulierende Organismen. (A) Phosphat-Aufnahme unter aeroben Bedingungen. (B) Phosphat-Freisetzung unter anaeroben Bedingungen. Modifiziert nach (Bunce et al., 2018).

2 Forschungsvorhaben Re-BioP-Cycle

Ziel ist es unter Umkehrung der biologischen P-Elimination Phosphat aus dem PolyP-Speicher im Belebtschlamm (BS) freizusetzen und dieses mittels einer nachfolgenden Kristallisation in einem Wirbelbettreaktor als düngemittelfähiges Fällungsprodukt zu gewinnen (Abbildung 3). Der P-arme Schlamm wird anschließend ins Belebungsbecken rückgeführt oder anteilig als Überschussschlamm in den Faulturm eingebracht.

Ansatzpunkt für die P-Rücklösung ist dabei der BS nach Abschluss der biologischen Reinigungsstufe. Zu diesem Zeitpunkt ist der Hauptteil an Phosphat innerhalb der BS-Substanz gebunden. Durch Zusatz eines geeigneten Substrates soll das intrazellulär gespeicherte Phosphat in die wässrige Phase freigesetzt werden.

Anschließend soll das in die wässrige Phase überführte Phosphat als Calciumphosphatpellets zurückgewonnen werden. Grundlage bildet dabei die Kristallisation von P mit Ca nach dem Prinzip der Schnellentcarbonisierung (SEC). Die SEC ist bei der Trinkwasseraufbereitung Stand der Technik. Im Schwebebettverfahren wird bei der Trinkwasserenthärtung und -entcarbonisierung Kalkmilch ($Ca(OH)_2$) oder Natronlauge (NaOH) eingesetzt und aufgrund der Übersättigung Calciumcarbonat ($CaCO_3$) um die Impfkörner gebildet. Der Kristallisationsprozess wird im Pilotmaßstab an einer realen Kläranlage (Kläranlage Gießen) mit unterschiedlichen Parametern getestet und optimiert, um die Praxistauglichkeit des Verfahrens zu belegen. Verschiedene Impfkornmaterialien werden als Kristallisationssubstrate anhand von mehreren Versuchsreihen getestet. Im Fokus steht die effektive P-Elimination und Erzeugung hochangereicherter, phosphathaltiger Kristallisationsprodukte, welche aufgrund ihrer Eigenschaften als Düngemittel verwertet werden können. Durch Pflanzenverfügbarkeitsversuche werden die transportwürdigen Kristallisationsprodukte auf ihre Verwertungsmöglichkeiten in der Landwirtschaft untersucht. Weiterhin entsteht durch dieses Verfahren eine Verwertungsmöglichkeit der P abgereicherten Klärschlämme in der thermischen

Mitverbrennung für die Zementindustrie. Des Weiteren wird die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bewertet und nach Möglichkeit mit thermischen Verfahren verglichen.

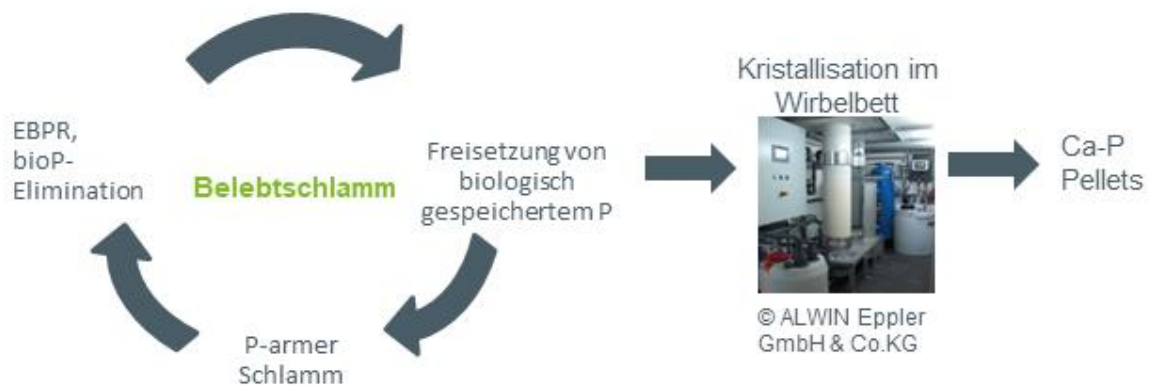


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Re-BioP-Cycle Konzeptes zur Rückgewinnung von Phosphor aus Belebtschlamm.

3 Kläranlage Gießen

Die Kläranlage in Gießen (Abbildung 4) wurde bereits 1906 mit einem Faulbecken und Hochwasserpumpwerk in Betrieb genommen. Nach umfassenden Erweiterungen aller Behandlungsteile wurde das Klärwerk auf insgesamt 300.000 Einwohnerwerte (EW) ausgeweitet. Damit ist es eines der größten Klärwerke in Hessen mit derzeit angeschlossenen 280.000 EW (187.000 davon Einwohner). Das Klärwerk ist für die Abwasserbeseitigung der Stadt Gießen der Gemeinde Wettenberg sowie Gewerbebetrieben und Kliniken zuständig.

Das dem Klärwerk über drei Hauptsammler (Abbildung 5) zufließende Abwasser (23 Mio. m³/a) wird mittels Schneckenpumpen gehoben und durchläuft einen mehrstufigen Reinigungsprozess, bevor das behandelte Wasser in die Lahn eingeleitet wird. Zunächst erfolgt die mechanische Reinigung in Rechenanlage, Sandfang und Vorklärbecken. In der Rechenanlage werden mittels drei Siebrechen alle Störstoffe größer 10 mm, wie z.B. Papier und Hygieneartikel entfernt. Dieses Rechengut wird mit Waschpressen weiterverarbeitet.



Abbildung 4: Luftbild der Kläranlage Gießen

Nach der Rechenanlage wird im belüfteten Sandfangbecken mineralische Feststoffe wie z.B. Sand und andere Schwimmstoffe sowie Fette abgetrennt. Die ausgetragenen Feststoffe finden Einsatz im Straßenbau, die Fette werden zur Faulung weitergeleitet. Das von Fetten und Sand befreite Abwasser wird den drei Vorklärbecken mit einem Volumen von jeweils 880 m^3 zugeführt. Durch Sedimentation werden weitere Grobstoffe und ungelöste organische Stoffe als Primärschlamm ausgetragen. Die Sedimentation wird durch eine langsame Fließgeschwindigkeit von etwa $1,5 \text{ cm/s}$ realisiert. Der Primärschlamm wird eingedickt und anschließend in den Faulturm geleitet.

Nach den mechanischen Reinigungsstufen sind die Großstoffe größtenteils entfernt, so dass das im Abwasser enthaltenden gelösten Stoffe (Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen) im anaeroben Mischbecken und im Belebungsbecken mittels einer biologisch-/chemischen Reinigungsstufe bakteriell umgesetzt, biologisch und/oder auch chemisch im Schlamm eingebunden werden. Das Abwasser wird nach der mechanischen Reinigung zunächst dem anaeroben Mischbecken zugeführt, das als Umlaufbecken mit einer Länge von 250 m und einem Nutzquerschnitt von $3 \text{ m} \times 3 \text{ m}$ ausgeführt ist. Das Becken bildet Grundlage der biologischen P-Elimination. Außerdem wird der Rücklaufschlamm, der aus dem Nachklärbecken abgezogen wird und verschiedene Mikroorganismen enthält, mit Rührwerken

vermischt und zusammen mit mechanisch gereinigtem Abwasser auf die einzelnen Deni- und Nitrifikationsbecken geleitet.

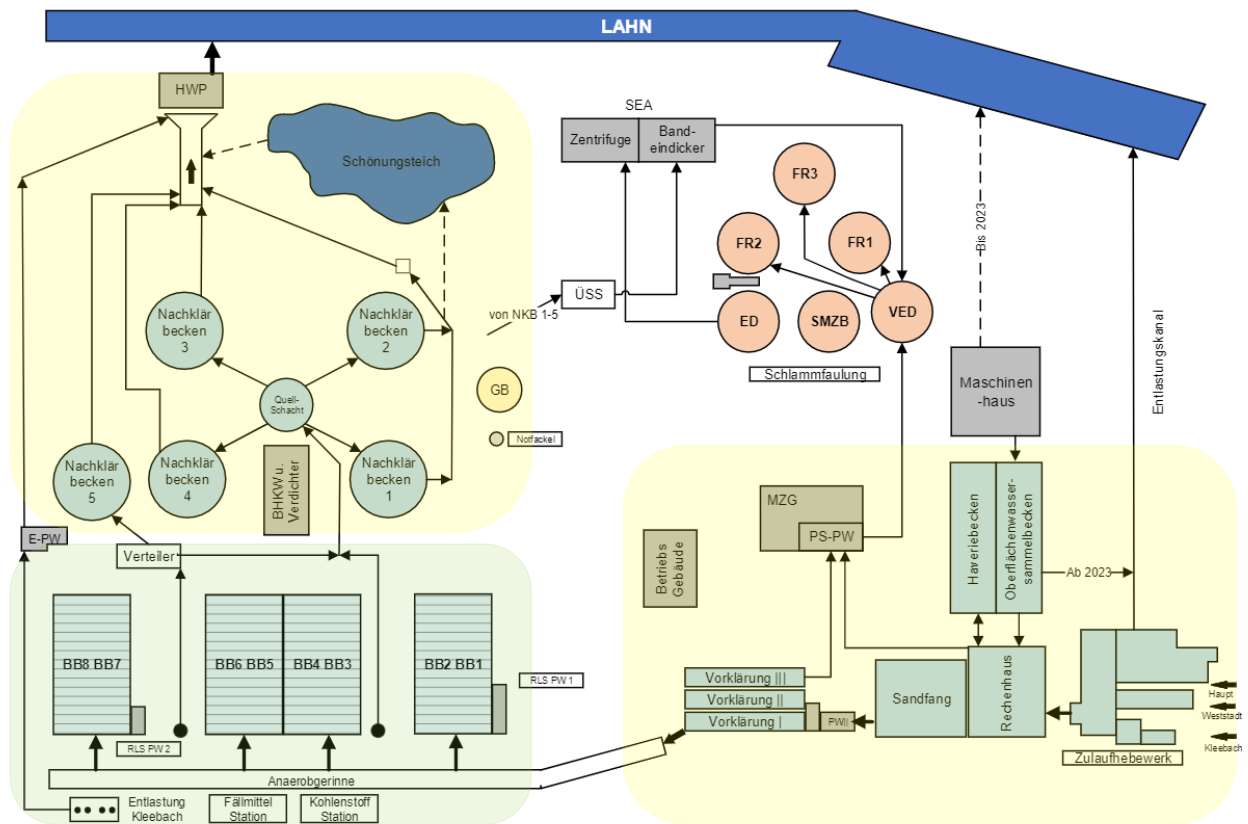


Abbildung 5: Verfahrensfliessbild der Kläranlage Gießen (pers. Komm. Steffen Herbert). Farblich gelb hinterlegt sind die mechanischen Reinigungsstufen, grün hinterlegt die biologisch/chemischen Reinigungsstufen. Im rechten oberen Bereich ist die Klärschlammnachbehandlung dargestellt.

Der Phosphatabbau erfolgt sowohl durch biologische P-Elimination als auch durch die chemische Fällung mit Eisen(III)-Salzen, Eisen(II)-Sulfat oder Eisen(II)chlorid. Jährlich werden dabei ca. 244-264 t an P aus dem Abwasser entfernt. Das Verhältnis der biologischen Phosphorelimination betrug im Jahr 2013 ca. 70 % während die restlichen 30 % durch Simultanfällung mit Eisen sichergestellt wurden (Kallis, 2013). Durch diverse Umbauarbeiten und niedrigeren P-Ausleitergrenzwerten wurde die Anlage so umgestellt, dass das Verhältnis der biologischen P-Elimination deutlich zu Gunsten der chemischen Elimination verschoben wurde (vgl. Kapitel 5). Das Belebungsbecken besteht aus acht U-förmigen Umlaufbecken, die durch das anaerobe Mischbecken an verschiedenen Stellen gespeist wird. Die kaskadenförmige Belegung mit einer Maximalleistung von 28.000 m³ Nitrifikationsvolumen ist mit verschiedenen Tauchrührwerken ausgestattet und zersetzt in den oxischen und anoxischen Beckenteilen die Kohlenstoff-, Stickstoff und Phosphorverbindungen.

Das Wasser-Schlammgemisch wird nach der biologischen Reinigung in den Nachklärbecken getrennt. Die Weiterleitung des Abwassers erfolgt über einen Quellschacht. Im Nachklärbecken wird wieder das Prinzip der Sedimentation im langsam fließenden Gewässer angewendet. Während das gereinigte Abwasser über Überlaufkanten der Lahn zugeleitet wird, wird der abgezogene Überschussschlamm in die Weiterbehandlung gepumpt, wobei ein Teilstrom als Rücklaufschlamm wieder in das anaerob Mischbecken geleitet wird.

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 (Ehbrecht et al., 2016). Der ausgetragene Faulschlamm wird mechanisch mittels Zentrifugen unter der Zugabe von Polymeren als Flockungshilfsmittel entwässert. Dabei wird Trockensubstanz (TS)-Gehalt der Klärschlamm von etwa 3 - 5 % auf etwa 23 – 27 % erhöht. Die Klärschlämme wurden vor einigen Jahren nach der Entwässerung durch Entsorgungsunternehmen abgeholt und landwirtschaftlich oder landschaftsbaulich verwertet. Aufgrund der Veränderung der AbfKlärV sind die Entsorgungswege für die landwirtschaftliche Verwertung derzeit erschwert und eingeschränkt. Daher werden die 12.000 t/a anfallenden Klärschlämme thermisch in Mono- und Mitverbrennungsanlagen verwertet (Klärwerk Gießen Mittelhessische Wasserbetriebe, 2020).

4 Material und Methoden

4.1 Charakterisierung von Abwasser und Belebtschlamm

Das Abwasser des Nachklärbeckens und der BS aus Belebungsbecken, Quellschacht und Rücklaufschlamm (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5) der Kläranlage Gießen auf die Parameter pH-Wert, TS, ortho-P, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Fe in der Flüssigphase sowie auf den P, Fe, Ca, Mg-Gehalt der Biomasse untersucht.

4.2 Laborversuche zur P-Rücklösung

Für alle Versuche erfolgte die Probenahme des BS aus dem Quellschacht der Kläranlage Gießen. Alle Proben wurden innerhalb der ersten Stunde nach der Probenahme untersucht, um Veränderungen der Zusammensetzung und Bakterienaktivität zu vermeiden.

4.2.1 P-Rücklösung unter variablen Bedingungen

P-Rücklöseversuche wurden als Batch-Versuche im 1-2 L Maßstab durchgeführt. Es wurde das Rücklöseverhalten von Phosphat aus BS folgenden Parametern auf untersucht:

- Art der C-Quellen
- Acetat-Konzentration
- pH-Wert
- Redoxpotential

Dazu wurde dem BS neben die C-Quellen Formiat, Acetate, Propionat, Butyrat als Natriumsalz ($\geq 98-99\%$, Merck KGaA, Darmstadt, D und Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe, D), Glukose (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) bzw. Ethanol ($\geq 99,5\%$ Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe, D) mit einer Konzentration von jeweils 200 mg/L zugesetzt und die resultierende P-Freisetzung unter anoxischen Bedingungen über einen Zeitraum von 3 Stunden untersucht.

Analog wurden dem BS variable Konzentrationen an Acetat (0-600 mg/L) in Form von Natriumacetat-Trihydrat (p.a. $\geq 99\%$, Merck KGaA, Darmstadt, D) zugesetzt und unter kontinuierlichem Rühren bei Raumtemperatur inkubiert. Die Phosphatfreisetzung in die wässrige Phase sowie die Acetat-Abnahme wurde über einen Zeitraum von 5 Stunden gemessen. Der pH-Wert, Redoxpotential und der Anteil des gelösten Sauerstoffes im Batch-Ansatz wurde aufgezeichnet (WTW Multi 3630 IDS mit SenTix®940, SenTix®ORP-T900 und FDO®925 Sensoren, Xylem Analytics, Weilheim, D).

In allen Experimenten wurde eine Kontrolle ohne Zusatz von Acetat mitgeführt. Die Reproduzierbarkeit wurde durch biologische Triplikate sichergestellt. Der Einfluss des pH-Wertes auf die P-Freisetzung wurde über eine gezielte Einstellung des pH-Wertes mittels HCl bzw. NaOH (0,2 M, 1 M) im Bereich von pH 2-8 in einem Zeitraum von 2 Stunden betrachtet.

Zusätzlich wurde in 1,5 L Batchversuchen mittels Stickstoff- und Sauerstoffbegasung (Mikrokosmos MRE3, Umweltleistungen, UIT, Umwelt- und Ingenieurtechnik GmbH Dresden, D) des BS gezielte Bereiche des Redoxpotentials (E_H) von -100 mV, -50 mV, 0 mV, 50 mV bzw. 100 mV angefahren und eine die P-Freisetzung in diesen Bereichen mit und ohne Acetat-Zugabe untersucht.

4.2.2 Untersuchung der Trockensubstanz zur P- Extraktion

Zur Differenzierung von Fe-Spezies wurden Extraktionsversuche mittels Ammoniumoxalat-Extraktion nach (Tamm, 1932) und (Schwertmann, 1964) sowie mittels Citrat-Bicarbonat-Dithionit Extraktion nach (Jackson and Mehra, 1960) durchgeführt. Als Probenmaterial wurden die Trockensubstanz des BS der Kläranlage Gießen sowie die Eisenphosphate Strengite ($\text{Fe(III)PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Carl Roth GmbH & Co.KG, Karlsruhe, D) und Vivianit ($\text{Fe(II)}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, BOL) untersucht.

Während bei der Ammoniumoxalat-Extraktion aktive, amorphe Eisenoxide durch Komplexbildung mit Oxalat extrahiert werden können, so wird bei der Citrat-Bicarbonat-Dithionit Extraktion die Gesamtmenge an pedogenen Eisenoxiden (amorph und kristallin) durch Reduktion von Fe(III) mittels Natriumdithionit und anschließender Komplexbildung des Fe(II) bestimmt. Der P und Fe Gehalt in den Extrakten wurde photometrisch mit der Molybdänblau-Methode bzw. mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

4.2.3 Laborkläranlage

Um den Einfluss der hohen Eisenkonzentrationen auf die biologische P-Rücklösung des Gießener BS zu untersuchen wurden zwei Versuchsreihen (Experiment 1 und Experiment 2) durchgeführt, in denen der Abwasserreinigungsprozess ohne chemische Fällung simuliert wurde.

Die Laborkläranlage KLD4N/SR behrotest® wurde mit 10 L BS inokuliert (Tag 0) und kontinuierlich über 7-21 Tage betrieben. In Abbildung 6 ist schematisch das Verfahrensfließbild der Laborkläranlage mit den verschiedenen Reinigungsstufen dargestellt. Zusätzlich wurden der pH-Wert, Leitfähigkeit, und Temperatur erfasst.

Das synthetische Abwasser im Zulauf (CSB ca. 300 mg/L) setzte sich nach Tabelle 1 zusammen und wurde kontinuierlich mit 1,2 L/h der Anlage zugeführt. Die Durchmischung über Rührwerke der Denitrifikationsstufe und das Belebungsbecken verhinderte eine Sedimentation des BS.

Die O₂-Konzentration im Belebungsbecken wurde durch Luft-Begasung auf 2 mg O₂/L geregelt. Bei Bedarf wurde dem Nachklärbecken Flockungshilfsmittel (GWT3278; GWT Gesellschaft für Wassertechnik mbH, Wiesbaden, D) zu dosiert um die Sedimentation des BS zu unterstützen. RS wurde, nach Sedimentation im Nachklärbecken, mit 1,7 L/h ins Denitrifikationsbecken rückgeführt. Um zwischen anoxischen und anaeroben Bedingungen zu variieren wurde ein Teil der BS Suspension aus dem Belebungsbecken in Intervallen dem Denitrifikationsbecken rückgeführt. Das intermittierendes Nitrat-Rückführen erfolgte mit folgenden Parametern: 60 min rückführen mit 2,9 L/h; 30 min kein Rückführen.

Täglich wurden die ortho-Phosphat, Nitrit und Ammonium Konzentration in den Verfahrensstufen bestimmt. Um eine TS-Konzentration von 2-3 g/L im Belebungsbecken aufrechtzuerhalten wurde nach Bedarf Biomasse aus ÜSS aus der Anlage entnommen.

An Tag 1, 3 und 6 (Experiment 1) bzw. 1, 2, 5, 6, 7, 12, 13 und 14 (Experiment 2) wurden Rücklöseversuche unter Einsatz von 200-600 mg/L Acetat durchgeführt. Dazu wurden dem Belebungsbecken der Anlage 2 L BS entnommen, mit Acetat versetzt und unter kontinuierlichem Rühren die P Freisetzung über einen Zeitraum von 1 h untersucht.

Alle Trockensubstanzen wurden mittels Königswasser aufgeschlossen und die Gesamt-P- und Fe-Konzentration bestimmt.

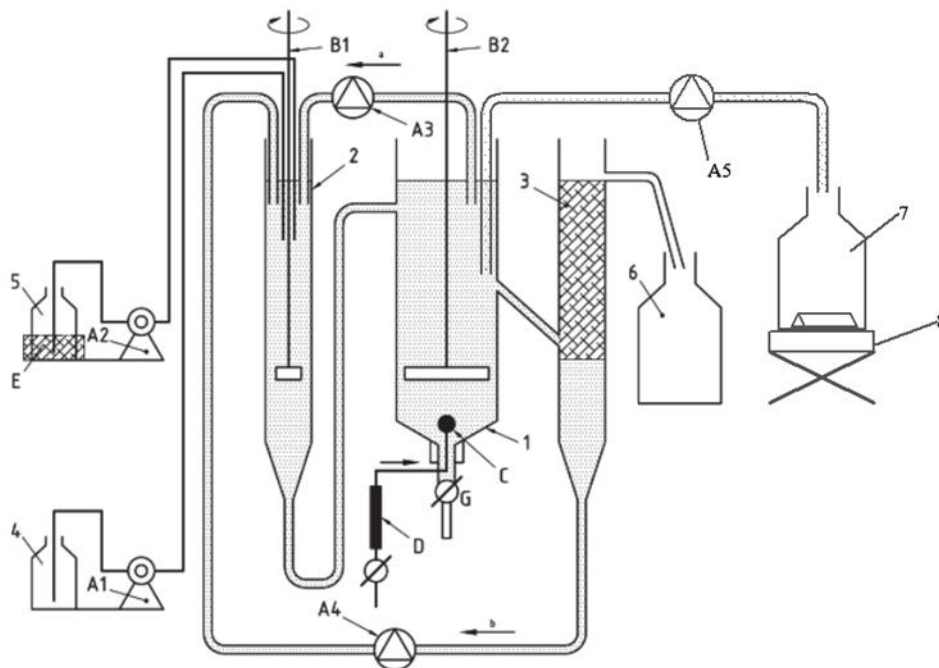


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Laborkläranlage mit Belebungsbecken (1) und vorgeschaltetem Denitrifikationsbecken (2), Nachklärbecken (3), P-Rücklösereaktor (7), Zulauf (synthetisches Abwasser) (4) und Ablauf (6) (modifiziert nach DIN EN ISO 11733, 2004).

Tabelle 1: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers

Pepton	116 mg
Fleischextrakt	110 mg
Harnstoff	30 mg
K ₂ HPO ₄	28 mg
NaCl	7 mg
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	4 mg
MgSO ₄ · 7H ₂ O	2 mg
ad 1 L H ₂ O, pH7	

4.2.4. Laborversuche

Parallel zu den oben beschriebenen Rücklöseversuchen der THM wurden ebenfalls Rücklöseversuche im 1L Maßstab von der FG Kalk durchgeführt. Die Schlämme wurden dabei auf verschiedene Parameter, insbesondere auf die Rücklösungsrate des Orthophosphats (O-P, bezogen auf PO₄-P) aus den Schlämmen, untersucht. Die Konzentration des rückgelösten O-P in mg/l, in der flüssigen Phase, wurde sowohl ohne als auch mit Zugabe von verschiedenen Zusatzstoffen (C-Quellen) analysiert. Folgende C-Quellen wurden eingesetzt: Essigsäure (CH₃COOH), Calciumacetat und CO₂ in Kombination mit Essigsäure. Untersucht wurden

Rücklöseraten von Phosphor in Abhängigkeit der C-Quelle über einen Zeitraum von 150 Minuten. Die Prozessparameter pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential wurde während der Inkubationszeit dokumentiert.

4.3 P-Rücklösung aus Belebtschlamm unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen

Im Rahmen eines Vergleiches der Rücklöseeffizienz aus BS verschiedener Abwasserreinigungsanlagen wurde die P-Rücklösung nach Acetatzugabe aus BS des Klärwerkes Neu-Ulm (ZVK-Zweckverband Klärwerk Steinhäule, 89233 Neu-Ulm, Bayern), des Klärwerks Hildesheim (SEHi-Stadtentwässerung Hildesheim, 31137 Hildesheim, Niedersachsen) untersucht und mit den Rücklöseergebnissen des BSes der Kläranlage Gießen (Hessen) verglichen. In allen drei Anlagen wird kommunales Abwasser behandelt. Das Klärwerk Neu-Ulm besitzt eine Ausbaugröße von 440.000 EW und setzt sowohl die biologische als auch eine chemische P Elimination ein. Die Probenahme erfolgte nach der biologischen Reinigungsstufe bevor der BS in der nächsten Verfahrensstufe mittels Natriumaluminat chemisch gefällt wird. Die Phosphatfreisetzung wurde vor Ort im 1 L Batch-Ansatz unter manueller Durchmischung bei Raumtemperatur und Zugabe von 7 % (w/w) Acetat (Natriumacetat-Trihydrat, p.a. ≥ 99 %, Merck KGaA, Darmstadt, D) bezogen auf den TS Gehalt im BS über einen Zeitraum von 1 h untersucht.

Das Klärwerk Hildesheim besitzt eine Ausbaugröße von 240.000 EW und setzt ausschließlich den EBPR Prozess für die biologische P Elimination ein. Die Probenahme von BS erfolgte nach der biologischen Reinigungsstufe. Die Phosphatfreisetzung wurde vor Ort im 1 L Batch-Ansatz unter manueller Durchmischung bei Raumtemperatur und Zugabe von 7 %, 15 % bzw. 22 % (w/w) Acetat (Natriumacetat-Trihydrat, p.a. ≥ 99 %, Merck KGaA, Darmstadt, D) bezogen auf den TS Gehalt des BS über einen Zeitraum von 4 h untersucht.

Zusätzlich wurde die Rücklöseeffizienz aus BS der gewerblichen Kläranlage in 35423 Lich ermittelt. Bei dieser handelt es sich um eine Brauereikläranlage. Die Probenahme von BS erfolgte nach der biologischen Reinigungsstufe. Die Phosphatfreisetzung wurde innerhalb 1 h nach Probenahme im 1 L Batch-Ansatz unter manueller Durchmischung bei Raumtemperatur und Zugabe von 7 % (w/w) Acetat (Natriumacetat-Trihydrat, p.a. ≥ 99 %, Merck KGaA, Darmstadt, D) bezogen auf den TS Gehalt des BS über einen Zeitraum von 2 h untersucht.

4.4 Versuche im Pilotmaßstab auf der Kläranlage Gießen

4.4.1 Versuche zur P-Rücklösung mit Pilotmaßstab

Der Scale-up der P-Rücklösung erfolgte im Batch-Ansatz von 1 L über 5 L und 30 L auf den Kubikmetermaßstab.

Die Konfiguration der Versuchsanlage zur P-Rücklösung ist in Abbildung 7 dargestellt und wurde in Form von IBC Tanks (*Intermediate Bulk Container*) realisiert. Zunächst wurde die Rücklösung im 1 m³ Maßstab getestet und anschließend auf ein Volumen von 3 m³ (3 Rücklösereaktoren) und später auf insgesamt 8 m³ (3 Rücklösereaktoren und 2 Rücklösebecken) erweitert.

Der zu behandelnde BS wurde vor Ort in unmittelbarer Nähe aus dem Rücklaufschlammstrom mittels Schlauchpumpe (ALH 40RSF Albin Pump Montboucher-sur-Jabron, FRA) mit 1012-2300 L/h der Versuchslange zugeführt. Den Reaktionsansätzen wurden 450-460 g Natriumacetat-Trihydrat (Ph. Eur., USP, E262, WHC GmbH, Hilgerhausen, D) pro 1 m³ BS zugegeben. Während der Inkubation wurden die Prozessparameter pH, Redoxpotential und Trübung kontinuierlich über einen Sc 1500 Controller mittels 1200-S sc digitale pH-Sonde, 1200-S sc digitale Redox-Sonde, SOLITAX t-line sc Trübungs-Prozess-Sonde (Hach Lange, Düsseldorf, D) überwacht. Nach Inkubation erfolgte die Abtrennung der ortho-P-haltigen wässrigen Phase von der BS-Substanz über Sedimentation im Reaktionsansatz. Anhand der Trübungsmesswerte und optischer Kontrolle wurde der Abschluss der Sedimentation abgeschätzt. Bei schlechtem Sedimentationsverhalten wurden dem Reaktionsansatz 500 ml an Flockungshilfsmittel (FHM) zugesetzt. Das FHM (GWT3278; GWT Gesellschaft für Wassertechnik mbH, Wiesbaden, D) wurde als Konzentrat von der Kläranlage bezogen und mit Wasser aus dem Nachklärbecken als gereifte Stammlösung (ca. 1 % Wirksubstanz) eingesetzt. Der Überstand wurde mittels Schlauchpumpe abgezogen und die P-arme BS-Substanz dem anaeroben Mischbecken der Kläranlage wieder zugeführt.

Um die Rücklöseausbeute zu maximieren wurden verschiedene Parameter zur Prozessführung untersucht. Der Einfluss einer kontinuierlichen Durchmischung mittels Konusbecherrührwerk, bzw. einer intermittierenden Durchmischung gegenüber keiner Durchmischung der Ansätze auf die P-Rücklöseausbeute untersucht. Des Weiteren erfolgte ein Vergleich der Rücklösewasser-Ausbeute bei Nutzung von verschiedenen Reaktor-Geometrien (quadratisch, rund) zur Sedimentation (Abbildung 7B; vgl. Rücklösereaktoren ca. 1 m x 1 m x 1 m; Rücklösebecken d=1,59 m, h=0,5 m bzw. d=2,59 m, h=0,8 m).

Zur Produktion von P-haltigem Rücklösewasser für den Betrieb des Pelletreaktors wurden 2 Versuchsreihen über jeweils eine Dauer von 4,5 bzw. 9 Tagen durchgeführt. Die Inkubationszeit des BS für die P-Rücklösung betrug ca. 1 h. Das Überstandswasser wurde je nach Sedimentationsgrad der BS-Substanz mit einer maximalen Pumprate von 1,3 m³/h

(Rücklösereaktoren) bzw. 4,6 m³/h (Rücklösebecken) abgezogen und in zwei Sammelbecken (je 27 m³) aufgefangen. Die P-Freisetzung in den einzelnen Reaktoren wurde stichprobenartig kontrolliert und das Rücklösewasser auf die Parameter pH-Wert, Leitfähigkeit, P_{frei}, Acetat_{frei}, Säurekapazität, Wasserhärte, sowie Ca- und Mg-Gehalt untersucht. Das gewonnene Rücklösewasser wurde bis Abschluss der jeweiligen Versuchsreihe unter Lichtausschluss gelagert und anschließend für den Betrieb des Pelletreaktors genutzt.

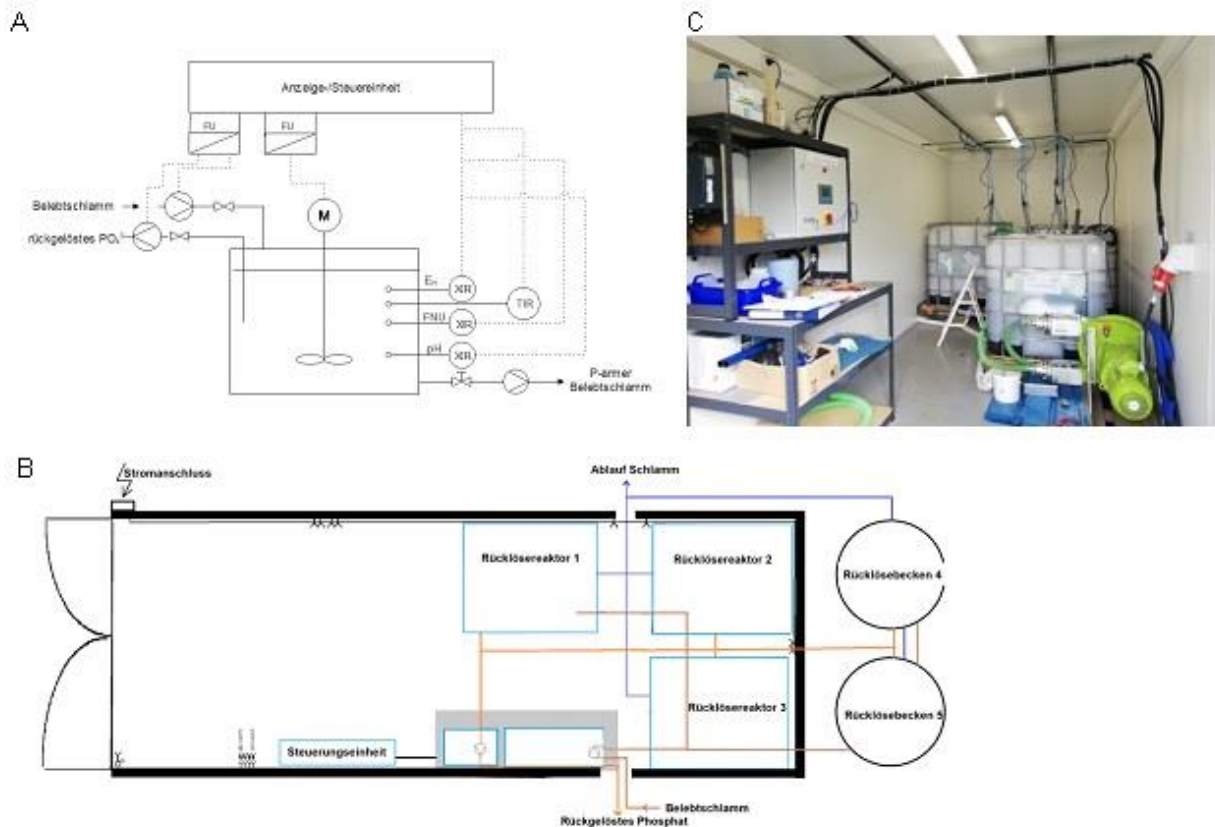


Abbildung 7: A) Verfahrensfliessbild des Rücklösereaktors 1 m³. B-C) Umsetzung des Konzeptes/ Versuchsanlage zur P-Rücklösung mit 3x1 m³ inkl. Erweiterung um zwei Rücklösebecken (1 m³ und 4 m³).

4.4.2 Pelletierungsversuche im Pilotmaßstab

Um die Erfordernisse des Forschungsvorhabens, die Phosphatadsorption an Kristallisationskeimen zu realisieren, wurde ein Wirbelbettreaktor (Abbildung 8) im Pilotmaßstab der Firma *ALWIN EPPLER GmbH & Co. KG* eingesetzt, welcher im Rahmen des ZIM-Forschungsprojektes „EP-132097“ entwickelt und konstruiert wurde.



Abbildung 8: A) Pelletreaktor inklusive Vorlagebecken. B) Pelletreaktor von innen.

Der Aufbau des Versuchsreaktors besteht aus drei vertikal angeordneten, hintereinander geschalteten Reaktionssäulen. Der Anlagenbetrieb ermöglicht einen Durchfluss von ca. 1,5-6 m³/h. Der Durchmesser der ersten beiden transparenten Reaktorsäulen beträgt 250 mm. Die dritte und letzte Säule ist ca. 350 mm breit, um Sedimentation und Prozessstabilität zu gewährleisten. Die daraus resultierende Auftriebsgeschwindigkeit im Reaktor liegt zwischen ca. 30 bis 120 m/h, so dass das „Pelletbett“ in Schwebelage gehalten werden kann. Die verfahrenstechnische Trennung der Rohwasserkammer vom Reaktionsraum gewährleistet ein speziell entwickelter Düsenboden im Unterteil der ersten Reaktorsäule. Das System bietet die Möglichkeit zur Dosierung von Kalkmilch zur gezielten Steuerung und Anhebung des pH-Wertes. Die gesamte Konstruktion des Reaktors und auch die Prozesssteuerung orientieren sich an den bereits erfolgreich für die Teilenthärtung/Entcarbonisierung in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Anlagen. Die Enthärtung des Rohwassers findet durch die Anhebung des pH-Wertes und der somit verbundenen Calcitabscheidung statt. An dem für den Prozess notwendigen Impfkorn bzw. Impfmateriale lagert sich bei der Trinkwasseraufbereitung das aus dem Rohwasser abgeschiedene Calcium an und es entstehen heranwachsende Kalkpellets (Calciumcarbonat – CaCO₃). Für dieses Forschungsvorhaben wurde dieses Prinzip analog mit Phosphat angereichertem Wasser angewendet, um anstelle von Kalkpellets Calciumphosphatpellets zu erzeugen. Von großer Relevanz ist hierbei, dass das Wirbelbett aus Keimungsmaterial (Impfkorn) in Schwebelage

gehalten und der pH-Wert entsprechend angehoben wird. Die herangewachsenen Pellets lagern sich im Prozess aufgrund der zunehmenden Dichte auf dem Düsenboden ab und wurden dann über die bestehenden Pelletabzugsleitungen im Düsenboden bei Bedarf entnommen. Um die Prozessbedingungen zu monitoren wurden die chemisch-physikalischen Parameter pH-Wert, Trübung, Temperatur und Leitfähigkeit kontinuierlich nach der Enthärtung in einem Bypass gemessen.

Die gesamte Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus den folgenden Elementen: Vorlagebehälter (2 x 27 m³) mit künstlich angesetzter und phosphatreicher Lösung, Pelletreaktor, Vorlage-IBC mit 20%iger Kalkmilch, Impfkornmaterialien (0-8mm), Pumpen (Kreiselpumpe oder Tauchpumpe) zur Förderung des Wassers und der Vorlagenlösung, Rücklösereaktor sowie diversen Messinstrumenten.

Die feindisperse Kalkmilch wurde als eine 20%ige Fertigmischung in einem IBC-Container angeliefert und mit einem druckluftbetriebenen Impulsmischer in Suspension gehalten und homogenisiert, bevor sie verdünnt in den Kalkmilchbehälter des Pelletreaktors umgefüllt wurde. Dort wurde die Probe kontinuierlich mit einem Rührwerk gerührt, bevor diese über eine Membrandosierpumpe in den Reaktor geleitet wurde.

Insgesamt 22 Messkampagnen mit einer Versuchsdauer von je 2-4 Tagen pro Kalenderwoche (KW) wurden in der Zeit von KW32 2018 bis zur KW38 2020 durchgeführt. Zusätzlich zu den Versuchen wurden an 7KW Aufbau-, Umbau-, Reinigungs- und Wartungsarbeiten durchgeführt. Der Versuchsaufbau (Abbildung 9) wurde zunächst als Batchbetrieb mit einem Vorlagebehälter von 6 m³ geplant, u.a. um verschiedene Versuchsbedingungen zu testen. Im Kalenderjahr 2018 wurden Reaktorparameter wie Durchflussgeschwindigkeit und Kalkmilchdosierung, verschiedene Impfkornmaterialien und unterschiedliche pH-Werte getestet, da der Fokus auf das Abscheideverhalten und der Prozessstabilität lag. Alle Versuche wurden mit Brunnerwasser durchgeführt, welches mit 85%iger Phosphorsäure angereichert wurde. Die Konzentration des P-Gehalts in der Vorlage wurde variiert.

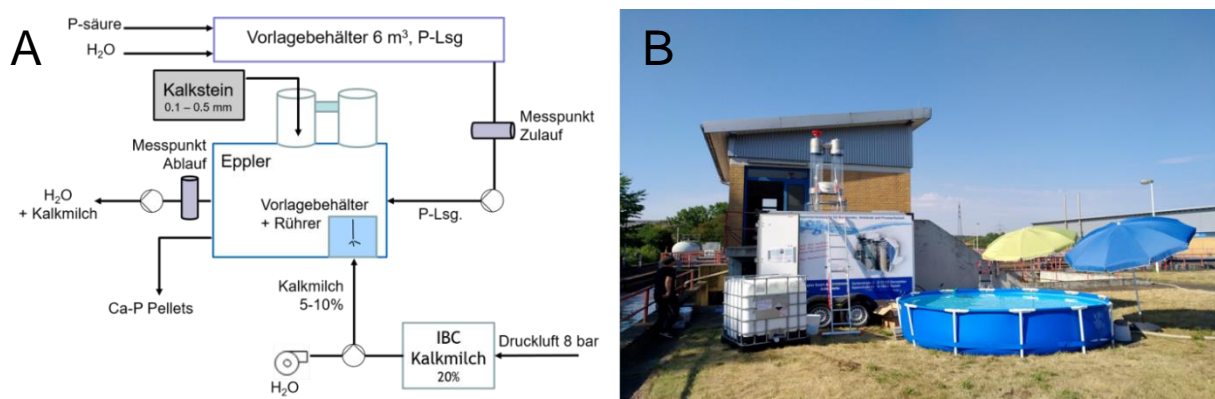


Abbildung 9: A) Einfache Darstellung des Versuchsaufbaus. B) Der Aufbau im Batchverfahren an der Kläranlage Gießen.

Im Jahr 2019 wurde der Reaktor auf einen semikontinuierlichen Betrieb umgestellt, um die Pelletbildung zu fördern. Der Vorlagebehälter mit einem Volumen von 6 m³ wurde durch ein Vorlagebehälter mit einem Volumen von 27 m³ ersetzt. Dadurch konnte eine kontinuierliche Messkampagne von bis zu 60 Stunden durchgeführt werden. Der Fokus in dem Jahr lag auf der Erzeugung von Pellets und der Optimierung der Prozessparameter. Zusätzlich zu der 85%igen Phosphorsäure wurde bei mehreren Versuchsreihen auch Natriumdihydrogenphosphat (NaH₂PO₄*H₂O) für die Dotierung des Vorlagebeckens eingesetzt, um den pH-Wert der Lösung zu puffern. Ab KW42 wurde anstelle von Brunnerwasser das Abwasser aus dem Nachklärbecken für die Versuchsreihen entnommen, mit dem Ziel realistische Bedingungen für die Pelletierungsversuche zu gewährleisten. Außerdem wurde ein zusätzlicher Vorlagebehälter mit einem Volumen von 27 m³ aufgebaut und mit dem bestehenden Vorlagebehälter gekoppelt. Die Messkampagnen im Jahr 2020 starteten coronabedingt erst ab KW 27. Der Fokus lag darin Pelletierungsversuche mit Rücklösewasser durchzuführen. Dem Reaktor wurde eine Fernsteuerung installiert, die zum einen das Monitoring aus der Ferne ermöglichte und zum anderen die Möglichkeit ermöglichte die Kalkmilchdosierung und die Durchflussmenge bei Bedarf von der Ferne anzupassen. Bevor die Versuche mit Rücklösewasser starten konnten, wurden weitere Prozessparameter sowie weitere Impfkornmaterialien in mehreren Versuchsreihen getestet.

Folgende Impfkörner kamen zum Einsatz:

- Kalksteinmaterialien
 - Kreide, Perlkalk fein
 - Lhoist Rheinkalk Krijt
 - Lhoist Rheinkalk
 - Müller Kalk
 - Schäfer Precal
- Dolomite
 - Dolomit Jettenberg
 - Schöndorfer Semidol, halbgebrannt
- Weitere Materialien
 - CSH (aus AiF Vorgängerprojekt Nr. 17899N)
 - Quarzsand

4.5 Analytische Methoden

Nitrit wurde photometrisch nach DIN EN 2677:1993 und Ammonium photometrisch nach DIN 38406:1983 Teil 5-1 bestimmt.

Ortho-Phosphat wurde photometrisch bei 880 nm mittels der Molybdänblau-Methode nach Standardmethoden (APHA, 1999) bestimmt.

Für die Bestimmung von kurzkettigen Fettsäuren (VFA) sowie von Nitrat wurden die Proben über einen 0.2 µm Membranfilter filtriert und anschließend mittels Ionenchromatographen (Metrohm 861 Advanced Compact IC)) mit Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Es wurde eine Metrosep A Supp 5 Säule (150 mm x 4.0 mm, Partikelgröße 5 µm, Metrohm, Herisau, Schweiz) verwendet. Es erfolgte eine isokratische Elution mittels 1.0 mM NaHCO₃ / 3.2 mM Na₂CO₃ bei einer Laufgeschwindigkeit von 0.7 ml/min und chemischer Suppression mit 50 mM H₂SO₄. Die Ermittlung der Konzentration erfolgte durch Kalibrierung mit externen Standards.

Die Trockensubstanz der BS-Proben wurde durch 24-stündiges Trocknen bei 105 °C und anschließendes Mahlen mittels Kugelmühle erhalten.

Getrocknete BS-Proben wurden nach DIN EN 16174:2012-11 mit Königswasser aufgeschlossen. Die Phosphatbestimmung in den Aufschlüssen erfolgte mittels Molybdänblau-Methode und der Eisen-, Calcium-, Magnesium- und Kalium-Gehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAnalyst 100, Perkin Elmer, Waltham, MA) bestimmt. Elementprofile getrockneter BS-Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenzspektrometer (Spectroscout, Spectro, Ametek, Kleve, Deutschland) aufgenommen.

Die Bestimmung der Trockensubstanzkonzentration (TS) erfolgte nach Standardmethoden (APHA, 1999) für jedes Experiment und diente zur Berechnung der spezifischen P-Freisetzung und Substrataufnahme.

Die Messung von pH-Wert, Redox, Temperatur und Leitfähigkeit erfolgte mit einem Multiparameter-Messgerät (Multi 3630 IDSWTW MultiLine®). Die pH-Wert-Sonden von SenTix® 21 und SenTix® 41 wurden in regelmäßigen Abständen kalibriert. Die Trübungsmessung erfolgte mit der Trübungssonde VisoTurb900-P von WTW in einem lichtundurchlässigen Becherglas.

Für die Messungen von wasseranalytischen Parametern, Ortho-Phosphat und Gesamtphosphat, Wasserhärte und Säurekapazität wurde ein Labor-Spektralphotometer der Firma Hach Lange (DR 3900) eingesetzt. Folgende Küvetten-Tests wurden für die Bestimmung des Phosphats eingesetzt: LCK350 Phosphat (ortho/gesamt) Küvetten-Test 2,0-20,0 mg/L PO₄-P, LCK 349 Phosphat (ortho/gesamt) Küvetten-Test 0,05-1,5 mg/L PO₄-P, 25 Bestimmungen und LCK 049 Ortho-Phosphat Küvetten-Test 1,6-30 mg/L PO₄-P.

Die Bestimmung der Säurekapazität KS4,3 (Küvetten-Test 0,5-8,0 mmol/L) erfolgte mit LCK362. Die Wasserhärte 1-20°dH wurde mit Hach Lange LCK327 durchgeführt.

Im hausinternen Labor der FG Kalk und Mörtel wurden an den Pellets chemische Vollanalysen und Spurenelementanalysen, inklusive Bestimmung von Glühverlust und P-Gehalt, durchgeführt.

Im Julius Kühn-Institut (Braunschweig) wurden zudem Pflanzenverfügbarkeitstest/ Löslichkeitstests an den Pellets durchgeführt. Die folgenden Methoden wurden angewendet: Mineralsäure nach DIN EN 15956, entspricht EU-Methode 3.1.1, Wasser nach DIN EN 15958, entspricht EU-Methode 3.1.6, Ameisensäure nach DIN EN 15919, entspricht EU-Methode 3.1.2, Citronensäure nach DIN EN 15920, entspricht EU-Methode 3.1.3 & VDLUFA II1 4.1.3, Neutral-Ammoniumcitrat nach DIN EN 15957, entspricht EU-Methode 3.1.4 und Photometrische P-Bestimmung nach (John, 1970) in Anlehnung an (Murphy and Riley, 1962) und DIN EN ISO 6878:2004.

5 Ergebnisse

5.1 Charakterisierung von Abwasser und Belebtschlamm der Kläranlage Gießen

Es wurden Abwasserproben des Nachklärbeckens (NKB) und der BS aus der aeroben Stufe des Belebungsbeckens (BS_{BB}), Quellschacht (BS_{QS}) und Rücklaufschlamm (RS) der Kläranlage Gießen untersucht. Die Zusammenfassung der untersuchten Parameter ist in Tabelle 2 dargestellt.

Der pH-Wert lag für alle Proben im neutralen Bereich. Bis auf den RS, der eine leicht erhöhte TS-Konzentration von 8,34 g/L aufwies, lagen die TS-Gehalte für den BS (BS_{BB+QS}) zwischen 6-7 g/L. Der erhöhte TS-Gehalt von RS ist durch die Aufkonzentrierung der Schlammsubstanz durch die Abtrennung der wässrigen Phase im Nachklärbecken zu erklären.

Der Gesamt-P-Gehalt für BS_{QS} betrug im Schnitt 39 mg P/g_{TS}, wovon sich <0,05 % in der Wasserphase befanden und >99,95 % in der Schlammsubstanz festgelegt war. Zudem war Eisen mit durchschnittlich 41 mg/g_{TS} in der Schlammsubstanz zu finden. Dies lässt sich über den Eiseneintrag durch die verwendeten chemischen Fällungsmittel (Eisensalze) während der biologischen Reinigungsstufe (Belebungsbecken) erklären. Analog war Eisen auch in den Proben BS_{BB} und RS mit ähnlich hohen Konzentrationen vorhanden. Die Calcium- und Magnesiumkonzentration der Schlammsubstanz lagen zwischen 0,84-16 mg Ca/g_{TS} und 6-9 mg Mg/g_{TS} für BS_{BB} , BS_{QS} und RS. Die leicht erhöhte ortho-P Konzentration der wässrigen Phase des RS deutet darauf hin, dass hier bereits ein Teil des P durch anhaltende anoxische Bedingungen während der Sedimentation im Nachklärbecken und der Rezirkulation freigesetzt wurde. Ebenfalls ist hier die Ammonium Konzentration erhöht, welches auf eine beginnende Desintegration der Zellen der Organismen hindeuten kann.

Für NKB konnte keine TS-Bestimmung sowie Biomasse-Analyse durchgeführt werden, da es sich hier um eine rein wässrige Phase handelt, welches bereits durch Sedimentation im Nachklärbecken von der Schlammphase getrennt ist und im Überlaufprinzip als gereinigtes Abwasser in die Lahn geleitet wird. Der ortho-P liegt innerhalb der gesetzlichen Anforderung der Ausleitergrenzwerte (AbwV, 2020). Im Vergleich dazu lagen die Auslaufkonzentrationen im Jahr 2017 bei 0,09 mg P/L ortho-P, 4,49 mg/L NO_3-N und 0,31 mg/L NH_4-N (persönliche Mitteilung Kläranlage Gießen).

Aufgrund der hohen P-Gehalte in der Biomasse, sowie einer TS-Konzentration, die eine geringe Streubreite über mehrere Probenahmetagen aufwies, wurde BS_{QS} als Ansatzpunkt für die P-Rücklösungsversuche ausgewählt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der untersuchten Abwässer und Schlämme.

Parameter	NKB	BS_{BB}	BS_{QS}	RS
Suspension				
pH	7	6,9	6,9	6,9
TS [g/L]	nv	6,8	6,2	8,34
Wasserphase (Filtrat)				
Ortho-P [mg P/L]	0,04	0,57-2,58	0,07	4,79
Nitrat [mg N/L]	nv	12,69	4,74-18,13	2,49
Nitrit [mg N/L]	0,1	0,05	<0,5	0,02
Ammonium [mg N/L]	nv	8,2	0,12	22,89
Biomasse				
P [mg/g _{TS}]	nv	36,22	38,70	33,45
Fe [mg/g _{TS}]	nv	38,22	40,50	37,71
Ca [mg/g _{TS}]	nv	0,84	15,91	13,46
Mg [mg/g _{TS}]	nv	9,07	5,56	6,46

NKB: Nachklärbecken, BS_{BB}: Belebungsbecken, BS_{QS}: Quellschacht, RS: Rücklaufschlamm, nv: nicht verfügbar, nd: nicht detektiert

5.2 P-Rücklösung aus Belebtschlamm der Kläranlage Gießen

Zur Ermittlung einer geeigneten C-Quelle zur P-Freisetzung wurden dem BS jeweils Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Glukose und Ethanol mit einer Konzentration von jeweils 200 mg/L zugesetzt. Der pH-Wert lag in allen Ansätzen bei 6,8-7,2.

In Abbildung 10 ist die Kinetik der P-Freisetzung dargestellt. Der Einsatz von Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat führte im Vergleich zum Kontrollansatz ohne Substrat-Supplementation zu einer gesteigerten P-Freisetzung. Deutlich zu verzeichnen war eine schnelle und starke Freisetzung (ca. 0,34 mg P/(L*min)) von P in die wässrige Phase, die direkt nach Zugabe von Acetat erfolgte. Im Vergleich dazu verlief die Freisetzung-Kinetik der anderen VFAs mit einer geringeren Rate und die Rücklösung erfolgte verzögert. Die maximal freigesetzte P-Menge sank in der Reihenfolge Acetat>Propionat>Butyrat>Formiat. Durch Zugabe von Acetat wurde eine kumulative P-Menge von 41,85 mg P/L innerhalb von 3 h freigesetzt. Im Vergleich dazu resultierte die Zugabe der anderen VFAs in einer reduzierten P-Ausbeute (6,13-18,83 mg P/L). Durch Acetatzugabe wurde eine bis zu 135-fache gesteigerte P-Freisetzung gegenüber der Kontrolle erreicht. Die Substratausnutzung lag für Acetat bei knapp 100 %, für Propionat bei 47 %, für Butyrat bei 34 % und für Formiat bei 16 %. Bei Zugabe von Ethanol konnte in den Ansätzen keine signifikante P-Rücklösung beobachtet werden. Bei Zugabe von Glukose stieg

der P-Gehalt in der Wasserphase in den ersten 60 min auf 10 mg/L an, blieb danach jedoch konstant.

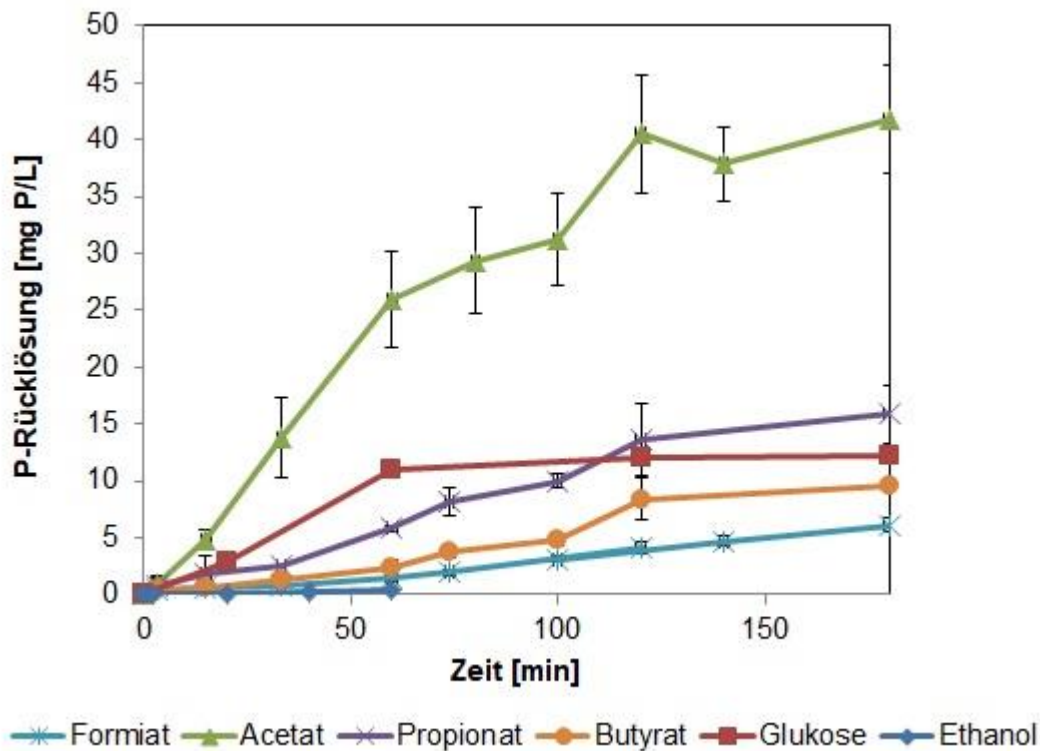


Abbildung 10: P-Rücklösung aus Belebtschlamm ohne (Kontrolle) und mit Zugabe von kurzkettigen volatilen Fettsäuren (jeweils 200 mg/L). Mittelwerte aus biologischen Triplikaten \pm Standardabweichung. (Anders et al. 2021-Publikation in Vorbereitung).

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Präferenz des BS für Acetat in Bezug auf die P-Freisetzung und Substrataufnahme.

BS weist eine dynamische und komplexe Zusammensetzung auf, die den Kläranlageneinflüssen unterliegen. Häufigkeit und Co-Existenz verschiedener Organismengruppen im mikrobiellen Konsortium können daher das Verhalten der P-Freisetzung und VFA Aufnahme beeinflussen. *Candidatus Accumulibacter* (nachfolgend *Accumulibacter*) und *Tetrasphaera* sind zwei PAO-Gattungen, die häufig in großtechnischen EBPR-Anlagen zu finden sind, jedoch unterschiedliche ökologische Nischen innerhalb des EBPR-Konsortiums besetzen (Fernando et al., 2019). Wie *Accumulibacter* assimilierten auch *Tetrasphaera* unter aeroben Bedingungen P als PolyP, wenn in einer vorangegangenen anaeroben Phase organische Substrate zur Verfügung gestanden haben. Im Unterschied zu *Accumulibacter*, sind *Tetrasphaera*-verwandte PAOs jedoch in der Lage anaerob neben Acetat andere Substrate, wie Aminosäuren und Glukose zu nutzen (Kong et al., 2005; Kristiansen et al., 2013; Nguyen et al., 2011). Energie wird hier aus dem Abbau von gespeichertem PolyP sowie der Substratfermentation gewonnen (Kristiansen et al., 2013). Dies erklärt die beobachtete moderate P-Freisetzung nach Supplementierung von Glukose (Abbildung 10).

Der Einsatz von Acetat als kurzkettige VFA war am Effektivsten für die P-Freisetzung, welches auf den typischen *Accumulibacter*-PAO Erhaltungsstoffwechsel mit der Aufnahme von Acetat, Polyhydroxybutyrat (PHB) Bildung und Hydrolyse von PolyP hindeutet. Acetat ist neben Propionat eine häufig im Abwasser zu findende C-Quelle. Dadurch sind BS-Organismen an die Verstoffwechselung dieser C-Quellen angepasst, welches die beobachtete gute Substratausnutzung für Acetat erklärt. Ursprünglich im Abwasser vorhandene Glukose wird dagegen häufig schon während des Transportprozesses in der Abwasserkanalisation abgebaut und ist nicht mehr im Kläranlagenzulauf für die Mikroorganismen verfügbar.

Weiterhin können unter den anaeroben Versuchsbedingungen Vergärungsprozesse auftreten, die einen Abbau von Substraten wie z.B. Butyrat zu Acetat zu Folge haben können. Im zweiten Schritt kann dies eine Acetat-bedingte P-Freisetzung bewirkt haben. Unabhängig davon ist aufgrund der geringen Substratausnutzung von Formiat, Butyrat und Propionat jedoch davon auszugehen, dass Formiat, Propionat und Butyrat nicht so effektiv wie Acetat genutzt werden können.

Unterschiede innerhalb der Substratnutzung und der gebildeten Speicherpolymere sind individuell für den BS, da die Betriebsparameter der Anlage und Eigenschaften des Abwassers das PAO-Konsortium und die hydrolysierbare P-Menge beeinflussen. Aufgrund der innerhalb von kurzer Zeit erzielten hohen P-Freisetzung mit Acetat wurde dieses Substrat als geeignete C-Quelle für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt.

Für ein effizientes P-Recycling ist es vorteilhaft, wenn möglichst viel Phosphat unter minimalem Ressourceneinsatz und maximaler Substratausnutzung rückgelöst wird. Aus diesem Grund wurde der Einfluss von verschiedenen Acetatkonzentrationen auf die Rücklösung von P aus BS untersucht. Dazu wurden die P-Freisetzung und die Acetat-Aufnahme im Batch Ansätzen mit BS aufgezeichnet. Der Verlauf der P-Rücklösung aus BS über 5 h mit unterschiedlichen Acetat-Konzentrationen wird in Abbildung 11 veranschaulicht. Es wird deutlich, dass in allen Fällen ein ähnlicher Verlauf der P-Freisetzungskinetik zu verzeichnen ist, wobei sich die in Summe an rückgelöstem P einem Maximum annähert. Die maximale Rate der P-Freisetzung war dabei vergleichbar in allen Ansätzen. Abweichungen innerhalb der biologischen Replikate sind dadurch zu erklären, dass der BS natürlichen Schwankungen während des Kläranlagenprozess unterliegt, die die Komposition und Aktivität der Organismen beeinflussen können.

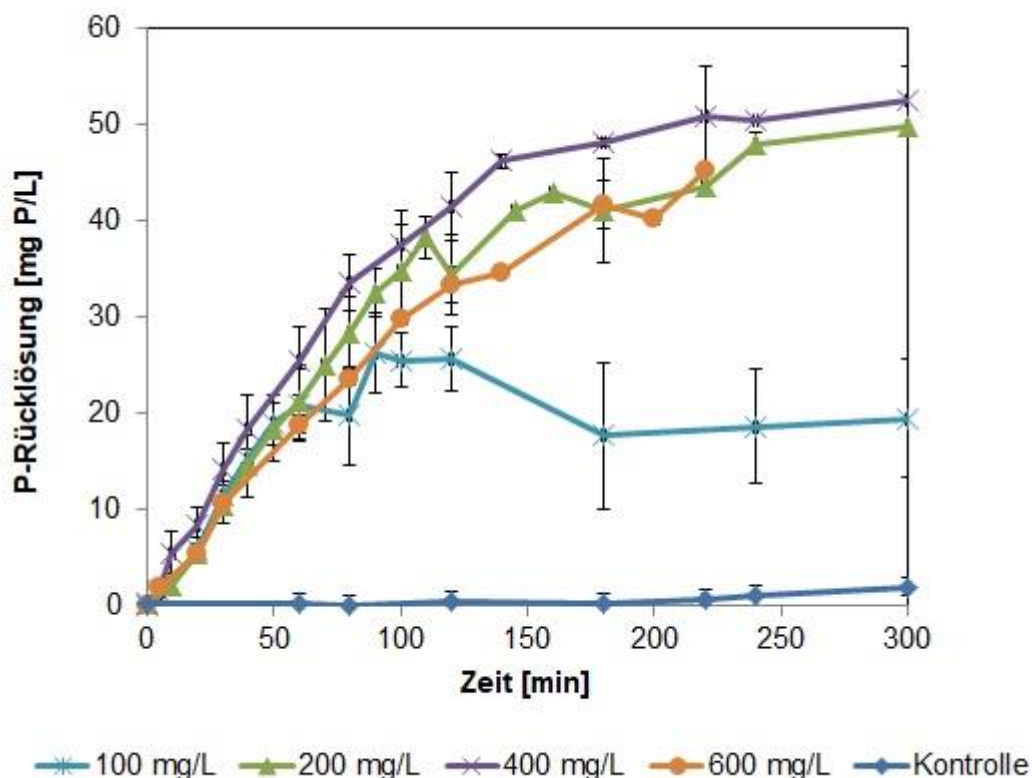


Abbildung 11: P-Rücklösung aus Belebtschlamm ohne (Kontrolle) und mit Zugabe von 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, bzw. 600 mg/L Acetat. Mittelwerte aus biologischen Triplikaten \pm Standardabweichung (Anders et al. 2021-Publikation in Vorbereitung).

Bei einer Zugabe von 100 mg/L Acetat konnten maximal 26 mg P/L in die wässrige Phase freigesetzt werden (Abbildung 11). Die Kinetik der Acetat-Aufnahme verlief ähnlich für Supplementation von 100 mg/L bzw. 200 mg/L Acetat. Die Acetat-Aufnahme war linear, bis das Substrat nach 60 min bzw. 100 min vollständig aufgenommen war. Da nach den metabolischen Modellen die P-Freisetzung im Austausch mit der Acetat-Aufnahme erfolgt, lässt sich die begrenzte Menge an rückgelöstem P im Ansatz mit 100 mg/L Acetat mit der schnellen und vollständigen Aufnahme der verfügbaren Acetate erklären. Mit Verdopplung der Acetat-Konzentration auf 200 mg/L wurde erwartungsgemäß eine erhöhte P-Freisetzung erzielt, die erst nach ca. 300 min ein Maximum von 50 mg P/L erreichte, wobei zu diesem Zeitpunkt das supplementierte Acetat ebenfalls vollständig aufgebraucht war (Abbildung 12).

Im Gegensatz dazu führt eine weitere Erhöhung der initialen Acetat Konzentration auf 400 mg/L bzw. 600 mg/L zu keiner verstärkten P-Freisetzung aus dem BS. Zudem verblieb mehr als 50 % des supplementierten Acetats in der wässrigen Phase (Abbildung 12). Dies lässt vermuten, dass die maximale Menge an P freigesetzt wurde. Ob teilweise inhibierende Effekte, aufgrund eines Überangebots von Acetat, zu tragen kommen, kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mit einer Supplementation von 200 mg/L Acetat für den untersuchten BS bereits das Maximum der biologisch freisetzbaren Menge an P erreicht wurde.

Da unter anaeroben Bedingungen kein Zellwachstum für PAOs sondern der Erhaltungsstoffwechsel der Organismen erfolgt (Nguyen et al., 2011; Smolders et al., 1995), sind der PolyP Speicher sowie die Aufnahme und Speicherkapazität für Acetat in Form von PHB begrenzt. Es ist anzunehmen, dass bereits eine Zugabemenge von 200 mg/L Acetat den Großteil an verfügbarem PolyP aus den Zellen unter 100 %iger Ausnutzung des zugesetzten Substrates freisetzt. Dadurch wird der gesamte Prozess, der eine höhere Dosierung obsolet macht, wirtschaftlicher.

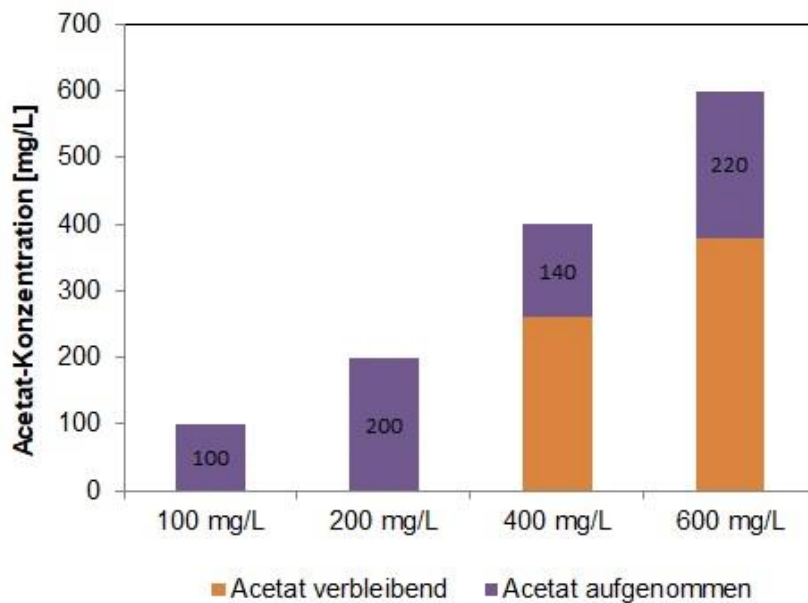


Abbildung 12: Aufteilung des zu Versuchsbeginn supplementierten Acetats mit (100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L bzw. 600 mg/L) der Rücklöseversuche nach 300 min. Lila: Durch Belebtschlamm aufgenommenes Acetat. Orange: In Suspension verbleibendes Acetat (Anders et al. 2021- Publikation in Vorbereitung).

Inkubationszeiten von mehr als 5 h führten ebenfalls zu einer P-Freisetzung aus den Kontrollansätzen ohne Substratgabe. Hier ist davon auszugehen, dass es bei Inkubation des BS unter anhaltenden anoxischen/anaeroben Bedingungen zur (i) Zelllyse und (ii) Gärprozesse kommt, wodurch (i) zum einen Phosphat aus organischen Verbindungen direkt freigesetzt werden kann oder (ii) indirekt als Rücklöseprozess durch vorherige anaerobe Produktion von VFAs im Ansatz. Auch wenn so eine P-Freisetzung von bis zu 40 mg P/L erreicht werden kann, sind dafür deutlich längere Inkubationszeiten von 24 h nötig.

In Tabelle 3 ist die Zusammensetzung des BS vor und nach der Rücklösung mit 200 mg/L Acetat nach 1 h dargestellt. Das molare Verhältnis von P:Fe:Ca:Mg in der Biomasse betrug vor der Rücklösung 1:0,6:0,4:0,3. Deutlich wird der hohe Eisen Gehalt der Biomasse vor (40,83 mg/g_{TS}) und nach der P-Rücklösung (39,35 mg/g_{TS}). Während P freigesetzt wird, bleibt der Großteil an Eisen in der Biomasse gebunden. In Bezug auf die Gesamt-P Konzentration im

BS konnten 9-15 % an P rückgelöst werden. Das molare Verhältnis von P:Fe in der Biomasse nach der Rücklösung lag bei 1:0,7.

Mikroskopisch war der BS zudem von einer dichten Flockenstruktur gekennzeichnet, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch den Einsatz von Eisenchlorid als Fällmittel begünstigt wurde. Die für biologische P-Elimination bzw. P-Rücklösung verantwortlichen Mikroorganismen, sprich PAOs, zumeist in Zellclustern in den Schlammflocken angeordnet sind (Buchan, 1981; Crocetti et al., 2000; Fuhs and Chen, 1975; Nielsen et al., 2009). Chemische Fällmittel können eine dichte Struktur um diese Cluster bilden. Dies kann dazu führen, dass Transportprozesse zwischen Zellen und Medium sowie die mikrobielle Aktivität negativ beeinflusst oder inhibiert werden (Röske and Schönborn, 1994). So ist es möglich, dass die Acetataufnahme bzw. P-Freisetzung behindert wurde. Zudem kann ein hoher Anteil an verfügbarem Eisen als Senke für P fungieren, sodass biologisch freigesetztes P an Eisen rückgebunden oder adsorbiert wird und nicht mehr gelöst als ortho-P vorliegt.

Eine Freisetzung von Schadstoffelementen, wie Blei, Quecksilber, Nickel und Chrom aus der BS Substanz wurde nicht festgestellt. Ein Großteil der Schadstoffe bleibt voraussichtlich in der BS-Matrix gebunden.

Tabelle 3: Zusammensetzung des Belebtschlammes vor und nach der Rücklösung mit 200 mg/L Acetat. Mittelwerte aus biologischen Triplikaten bei Probenahme an drei unterschiedlichen Untersuchungsstagen \pm Standardabweichung.

Parameter	Vor der P-Rücklösung	Nach der P-Rücklösung
Wasserphase		
P [mg/L]	0,04 \pm 0,005	29,38 \pm 7,91
Fe [mg/L]	nd	0,23 \pm 0,05
Ca [mg/L]	42,32 \pm 12,83	41,43 \pm 17,11
Mg [mg/L]	14,68 \pm 5,04	21,69 \pm 6,9
Biomasse		
P [mg/g _{TS}]	35,61 \pm 5,91	33,07 \pm 6,67
Fe [mg/g _{TS}]	40,83 \pm 10,84	39,35 \pm 6,61
Ca [mg/g _{TS}]	16,69	16,22
Mg [mg/g _{TS}]	5,98	6,64
Al [mg/g _{TS}]	8,97 \pm 0,63	9,10 \pm 0,05
Cr [mg/g _{TS}]	0,082 \pm 0,017	0,081 \pm 0,014
Ni [mg/g _{TS}]	0,038 \pm 0,01	0,038 \pm 0,007
Cu [mg/g _{TS}]	0,148 \pm 0,008	0,149 \pm 0,003
Zn [mg/g _{TS}]	0,712 \pm 0,052	0,725 \pm 0,006
As [mg/g _{TS}]	0,004 \pm 0,001	0,004 \pm 0,001
Cd [mg/g _{TS}]	0,003 \pm 0,001	0,004 \pm 0,002
Hg [mg/g _{TS}]	<0,001	<0,001
Tl [mg/g _{TS}]	<0,001	<0,001
Pb [mg/g _{TS}]	0,007 \pm 0,001	0,008 \pm 0,000

nd.: nicht detektiert

Zusätzlich als Teil der Voruntersuchungen wurden Rücklöseversuche im Becherglas von der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel am Belebtschlamm und Überschussschlamm durchgeführt. Die Schlämme wurden dabei auf verschiedene Parameter, insbesondere auf die Rücklösungsrate des Orthophosphats (O-P, bezogen auf PO₄-P) aus den Schlämmen, untersucht. Die Konzentration des rückgelösten O-P in mg/l, in der flüssigen Phase, wurde ohne als auch mit Zugabe von verschiedenen Zusatzstoffen (C-Quellen) analysiert. Folgende C-Quellen wurden eingesetzt: Essigsäure (CH₃COOH), Calciumacetat und CO₂ in Kombination mit Essigsäure. Unterschiedliche Rücklöseraten von Phosphor in Abhängigkeit der C-Quelle sowie in Abhängigkeit mit der Zeit wurden festgestellt (Abbildung 13). Untersucht wurden u.a. pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxpotential.

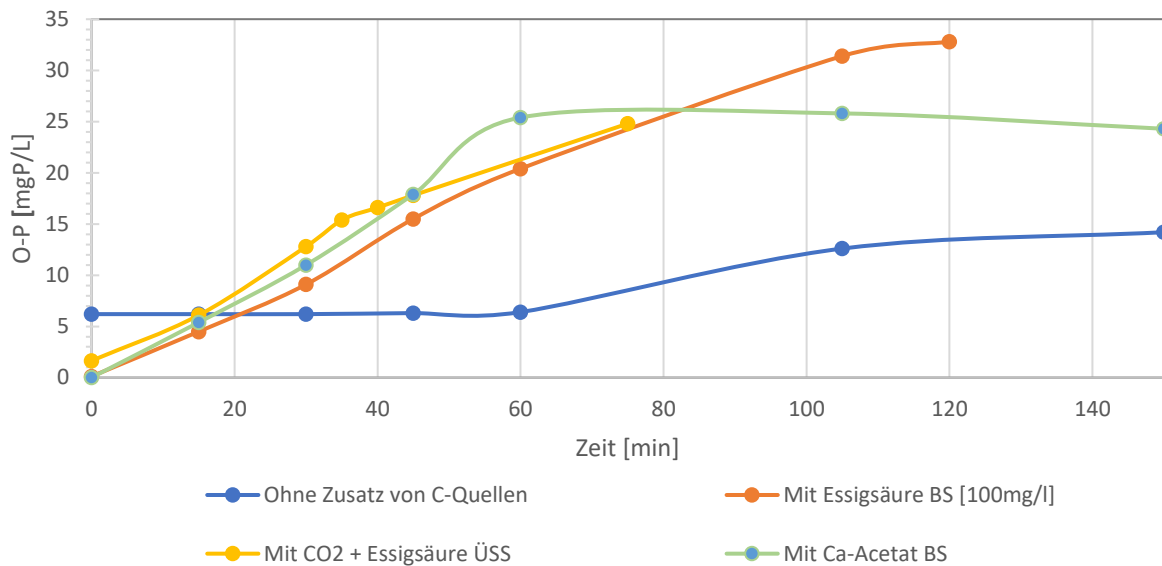


Abbildung 13: Rücklösung von Orthophosphat (PO₄-P) in Abhängigkeit mit der Zeit (BS: Belebtschlamm; ÜSS: Überschussschlamm).

Mit allen eingesetzten C-Quellen lag die Konzentrationen des rückgelösten PO₄-P im Bereich von 25-35 mgP/L. Bei allen Versuchen nahm die Konzentration des rückgelösten O-P mit der Versuchsdauer zu. Keine signifikanten Unterschiede bei den Rücklöseraten von O-P zwischen Überschussschlamm (ÜSS) und dem Belebtschlamm konnten festgestellt werden. Die Rücklöseversuche im Becherglas konnten mit den eingesetzten Kohlenstoffträgern lieferten weniger effiziente Ergebnisse im Vergleich zu den Versuchen mit Na-Acetat.

Die Höhe der Rücklösekonzentration von O-P ohne Zugabe von C-Quellen ist ebenfalls abhängig von der Zeit, jedoch erwartungsgemäß niedrig. Nach 180 Minuten wurde eine Konzentration von ca. 19 mg P/L gemessen.

5.3 Extraktionsversuche

Im Fall der Kläranlage Gießen wird in der Belebungsstufe die biologische P-Elimination durch Zugabe von Eisensalzen zur chemischen P-Fällung unterstützt. Die führt zu den beobachteten hohen Eisen Gehalten in der BS-Substanz (Tabelle 3). Die genauen Mechanismen, durch die Eisen(III)- oder Eisen(II)-Salze im Abwasser enthaltenes P entfernen, ist bisher nicht vollständig aufgeklärt (Wilfert, 2018). Durch die simultane Zugabe von Eisen wird die mikrobielle P-Elimination (Röske and Schönborn, 1994) und rückwirkend die biologische P-Rücklösung aus dem BS höchstwahrscheinlich erheblich limitiert. Daher wurden Extraktionsversuche durchgeführt, um die Form des an Eisen gebundenen Anteils an P zu identifizieren. Zum Vergleich des BS wurden die Eisenphosphate Strengit (Fe(III)[PO₄]₂·2H₂O) und Vivianit (Fe(II)₃[PO₄]₂·8H₂O) untersucht, die sich während der chemischen P-Fällung bilden könnten. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Extraktionsversuche dargestellt. Mittels der Ammoniumoxalat-Extraktion konnten zwischen 74-100 % P sowie mehr als 100 % Fe (in

Relation zum Gesamt P- und Fe-Gehalt der Probe auf Basis der Gesamtgehalte nach Königswasseraufschluss bzw. RFA-Analyse) aus der BS-Substanz gelöst werden. Dagegen konnte aus dem Eisen(II)phosphat Vivianit und dem Eisen(III)phosphat Strengit so gut wie kein P aber 55 % bzw. 127 % des Eisens extrahiert werden. Wiederfindungsraten >100% sind durch die unterschiedlichen Analysemethoden sowie die Probenmatrix begründet.

Mit der Citrat-Bicarbonat-Dithionit Extraktion wurden unter stark reduzierenden Bedingungen in allen untersuchten Proben sowohl P als auch Fe gelöst. Bei Behandlung Eisenphosphate wurde vor allem bei Strengit die Gesamtmenge an vorhandenem P freigesetzt.

Basierend auf den Ergebnissen liegt der Großteil des im BS vorhandenen P adsorbiert an Eisenverbindungen, wie z.B. Eisen(hydr)oxide, vor. Diese Eisenoxide, -hydroxide oder -oxyhydroxide können durch Oxidation von zweiwertigem Eisen, der Hydrolyse von dreiwertigen Eisenlösungen oder der Interkonvertierung zwischen verschiedenen Eisenoxidtypen als Resultat der Eisendosierung entstehen (Cornell and Schwertmann, 2003). Dies erklärt die geringe P-Ausbeute der Rücklöseversuche mit Acetat bei neutralem pH. Zum einen ist vermutlich weniger P in den PAO Zelle als PolyP festgelegt und zum andern können vorhandenen Eisenoxide auch als Senke für rückgelöstes P fungieren, sodass dieses nicht mehr gelöst vorliegt.

Tabelle 4: Anteil des extrahierbaren P und Fe aus Belebtschlamm, Strengit und Vivianit mittels Ammoniumoxalat-Extraktion (AO) und Citrat-Bicarbonat-Dithionit Extraktion (CBD).

	Belebtschlamm	Strengit	Vivianit
P-Gesamt [mg/g_{TS}]	39-42	139	95
Fe-Gesamt [mg/g_{TS}]	44-53	279	289
AO			
P [%]	74-100	0,002	0,001
Fe [%]	116-128	127	55
CBD			
P [%]	68-76	110	84
Fe [%]	96-119	123	92

5.4 Einfluss des Redoxpotentials und des pH-Wertes auf die P-Mobilisierung

Absenken des Redoxpotentials

Während der Abwasserbehandlung ist der BS unterschiedlichen Redoxbedingungen sowie mikrobiellen und chemischen Prozessen ausgesetzt. Dadurch können sich die gebildeten FeP-Fällprodukte verändern (Wilfert, 2018). Eine Mobilisierung von P aus FeP-Verbindungen als Reaktion auf Änderungen des Redoxpotentials ist in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen bekannt (Borch et al., 2010; Lukkari et al., 2007). Basierend darauf wurde

geprüft, ob Veränderungen des Redoxpotentials eine Reduktion von Eisen aus Eisenoxiden sowie eine gesteigerte P-Freisetzung aus dem BS zur Folge haben kann.

Ein beschleunigtes Absenken des E_H auf 50 mV, 0 mV bzw. -50 mV wurde durch eine kontinuierliche Stickstoff-Begasung erzielt. Eine Reduktion des Redoxpotentials auf E_H von -100 mV war erst durch 24 h kontinuierlicher N_2 -Begasung möglich und wurde damit als nicht zielführend bewertet. Sowohl mit als auch ohne Acetat Zugabe war trotz niedrigen E_H -Werten keine vermehrte P-Freisetzung im Vergleich zu Kontrollexperimenten zu beobachten.

Zusammenfassend war im Rahmen der Untersuchungen keine deutliche Mobilisierung von potentiell chemisch gebundenen bzw. adsorbiertem P in die Wasserphase möglich. Der Grund für die nicht erfolgte Fe bzw. P Freisetzung ist bisher nicht bekannt.

Induzieren von pH-Änderungen

Der pH-Wert von BS liegt typischer Weise zwischen 6-8. Bei der Untersuchung der P-Freisetzung bei pH Änderungen wurde zwischen der P-Freisetzung aus dem PolyP-Speicher der PAOs durch Umkehrung des EBPR Prinzips und der P-Freisetzung aus der Anorganik unterschieden.

Nach Smolders et al., 1994 ist nach den metabolischen Modellen für Accumulibacter PAOs ein höherer Energiebedarf in Form von ATP für die Acetat-Aufnahme und Überwindung des Membranpotentials (Protonengradienten) bei pH 8 im Vergleich zu pH 6 nötig. Dies würde bedeuten, dass bei einer pH-Änderung auf pH 8 vermehrt PolyP hydrolysiert wird und damit mehr P in die Wasserphase freigesetzt wird, um Acetat aufzunehmen. Entgegen dieser Erwartung konnte durch Erhöhung des pH-Wertes von pH 7 auf pH 8 sowie Acetatgabe keine gesteigerte P-Freisetzung aus dem BS erzielt werden.

Eine Absenkung des pH-Wertes auf pH 2 bzw. pH 5 hatte eine verstärkte Freisetzung von P zur Folge, die unabhängig vom Einsatz von Acetat war. Vermutlich ist die beobachtete Rücklösung daher durch die Freisetzung von P aus FeP-Verbindungen und der Organik zu begründen. Bei sehr hohem (>12) und niedrigem pH-Wert (<2) sollte Phosphat aus den meisten FeP-Verbindungen gelöst werden, unabhängig davon, ob Phosphat an Eisenoxiden adsorbiert ist oder in mineralischer Form vorliegt (Korving et al., 2019).

Eine pH-Änderung in stark saure/basische Bereiche wurde für dieses Forschungsvorhaben als nicht zielführend bewertet, da der BS in mikrobiell aktiver Form nach der P-Rücklösung der Kläranlage zur erneuten P Aufnahme wieder zugeführt werden soll.

5.5 Betrieb der Laborkläranlage zur Eisenanreicherung

Ziel des Laborkläranlagenbetriebes war die Reduzierung der Eisenkonzentration in der Belebtschlammsubstanz, um festzustellen ob eine nachträgliche Eisenanreicherung sich positiv auf die P-Rücklösung auswirkt. Es wurden 2 Versuchsreihen: Experiment 1 und Experiment 2 durchgeführt. Der TS Gehalt innerhalb der Versuchszeiträume lag bei 2,7-3,5 g/L, der pH zwischen 7,0-7,6, Leitfähigkeit bei 435-551 $\mu\text{S/cm}$ und die Temperatur bei 20-21 $^{\circ}\text{C}$.

Das im Zulauf enthaltene Phosphat (5 mg P/L) wurde in beiden Versuchsreihen während der Belebungsstufe aus dem Abwasser entfernt, sodass im Nachklärbecken gelöst P Konzentrationen von < 1 mg P/L erzielt wurden (Tabelle 5). Es war keine Zunahme der ortho-P Konzentration im Überstandswasser (Ablauf) zu verzeichnen. Dadurch lässt sich eine ungewollte P-Rücklösung aus dem Belebtschlamm ausschließen, die durch anhaltende anoxische Bedingungen im Nachklärbecken entstehen kann. Die tägliche P-Elimination [%] schwankte zwischen 80 und 90 %, wobei eine reduzierte Eliminationsleistung nach 9 bzw. 13 Tagen zu erkennen war. Diese Verschlechterung kann potentiell durch eine sich ungünstig verändernde Mikroorganismen Population im System zu erklären sein.

Dennoch wird deutlich, dass trotz Verzicht auf Einsatz von chemischen Fällmitteln eine effiziente P-Elimination in der Belebungsstufe erfolgte. Zeitgleich lag die $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration in der Belebungs- sowie Nachklärbecken unter 0,5 mg/L. Eine erhöhte $\text{NO}_2\text{-N}$ (0,5-1,4 mg/l) Konzentration war durchschnittlich in den ersten vier Tagen zu beobachten. Danach lag die $\text{NO}_2\text{-N}$ Konzentration unterhalb von 0,2-0,4 mg/L.

Tabelle 5: Tägliche P-Elimination in der Laborkläranlage.

	Zeitraum [d]	P-Konzentration Zulauf [mg P/L]	P-Konzentration Ablauf [mg P/L]	P-Elimination [%]	
Experiment 1	0	5,39	nv	nv	
	1	5,18	1,21	76,64	
	2	5,25	0,24	95,42	
	3	5,34	0,45	91,58	
	7	5,1	0,23	95,51	
	8	5,32	0,9	83,08	
	9	5,48	2,8	48,86	
	Experiment 2	0	5,56	nv	nv
		1	5,29	0,9	83,1
2		5,52	2,75	50,2	
5		5,23	0,82	84,4	
6		20,27	0,3	98,5	
7		5,22	0,51	90,3	
8		5,20	0,84	83,8	
12		4,79	0,3	93,7	
13		4,61	0,94	79,7	
14		4,29	0,92	78,6	

nv: nicht verfügbar

Der Gesamt P-Gehalt im BS nach der Belebungsstufe der Laborkläranlage betrug über den Versuchszeitraum von 6 bzw. 14 Tagen zwischen 30- 40 mg/g_{TS} (Abbildung 14). Innerhalb der ersten 5-6 Tage ist eine leichte Erhöhung der Gesamt-P Konzentration des BS zu verzeichnen, in der sich der BS innerhalb der Anlage akklimatisierte. Zeitgleich trat eine starke Abnahme der Fe-Konzentration in der Biomasse auf. Insgesamt konnte der Eisenanteil innerhalb von 6 bzw. 14 Tagen maximal 39 % und 68 % reduziert werden. Die Reduzierung des Eisengehalts in der BS-Substanz erfolgte in beiden Experimenten mit einer vergleichbaren Rate. Dies ist durch Verdünnungseffekte durch den Abzug von ÜSS Schlamm aus der Laborkläranlage und der Zunahme der BS Substanz durch Wachstum der Mikroorganismenpopulation zu erklären. Da der Anlage kein Eisen zugeführt wurde und eine reine biologische P Elimination eingesetzt wurde, reduzierte sich der Eisenanteil stetig.

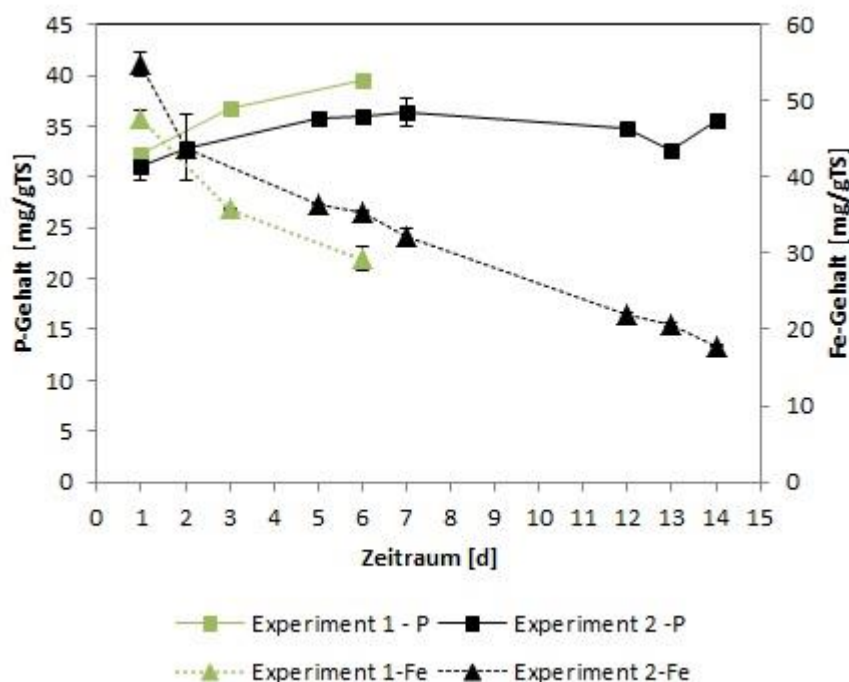


Abbildung 14: Verlauf der Gesamt-P und Gesamt Fe-Gehalte in der Biomasse während der Behandlung in der Laborkläranlage nach der Belebungsstufe, Mittelwerte \pm Standardabweichung; n=4.

Für Experiment 1 wurden an drei Tagen (Tage 1,3,6) Rücklöseversuche mit Zusatz von 200 mg/L Acetat durchgeführt. Trotz eines reduzierten Eisengehalts in der BS Substanz lag die Rückgelöste Menge P zwischen 2,8 und 5,22 mg P/g_{TS} (Abbildung 15). An Tag 3 wurde eine 1,8-fach höhere Menge an P rückgelöst, die 14 % des Gesamt-P Gehaltes betrug.

In Experiment 2 wurden Rücklöseversuche mit 200 mg/L Acetat (Tag 1+2), 400 mg/L Acetat (Tag 5,6,12,13,14) und 600 mg/L Acetat (Tag 7) durchgeführt. Bei Betrachtung der Rücklöseausbeute in Abbildung 15 wird hierbei deutlich, dass ab Tag 5 eine Zunahme zu verzeichnen ist. Dies kann jedoch auch durch die gesteigerte Menge an supplementierten Acetat im Vergleich zu den Vortagen begründet sein. Die maximale an rückgelöstem P lag bei

8,1-8,6 mg P/g_{TS}. Bezogen auf den Gesamt-P Gehalt des BS ergibt sich eine Rücklöseausbeute von 23-24 %. Trotz der auf ca. 20 mg/g_{TS} reduzierten Fe-Konzentration in der Biomasse konnte die Rücklöseausbeute (mit 16-18 % des Gesamt-P) an Tag 12-14 nicht weiter gesteigert werden. Der Grund für diese Limitierung nicht noch nicht bekannt und muss weiter untersucht werden. Diese Beobachtungen unterstützen die Hypothese, dass eine Zugabe von Eisen als Fällmittel die P-Rücklösung erheblich erschwert. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Zugabe von Eisen als Fällmittel die P-Rücklösung erheblich erschwert. Daher ist eine rein biologische P-Elimination wie sie in Hildesheim stattfindet vorzuziehen.

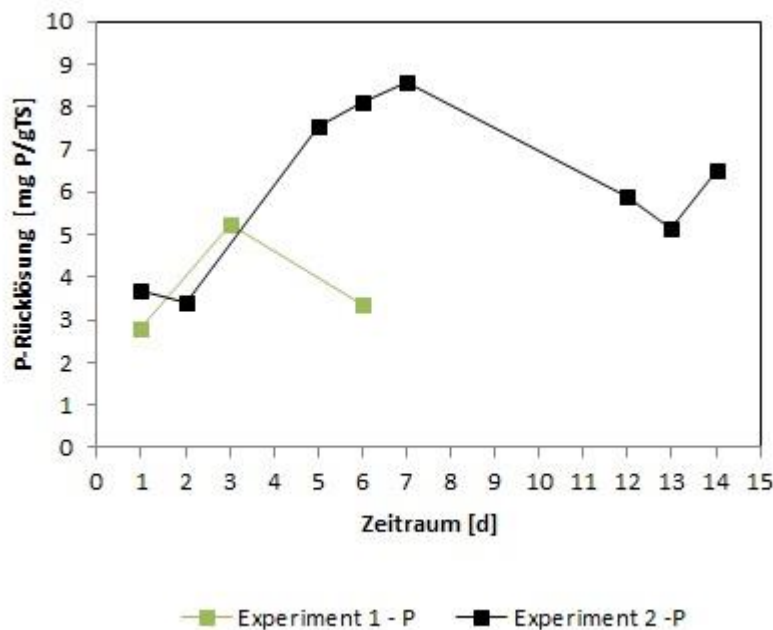


Abbildung 15: P-Rücklösung aus Belebtschlamm der Laborkläranlage nach Zugabe von Acetat.

5.6 Effizienz der P-Rücklösung aus Belebtschlamm unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen

Zum Vergleich der Rücklöseeffizienz mittels Acetat wurde BS aus unterschiedlichen kommunalen Abwasserreinigungsanlagen der Größenklasse 5 sowie einer Brauereikläranlage untersucht.

In Tabelle 6 ist die Zusammensetzung der untersuchten BS-Suspension vier Abwasserreinigungsanlagen (Kläranlagen Gießen (BS1), Neu-Ulm (BS2), Hildesheim (BS3) und Lich (BS4)) gegenübergestellt. Die drei Belebtschlämme BS1-3 wiesen einen Gesamt-P-Gehalt von mehr als 20 mg/g_{TS} auf. In BS4 wurde ein P-Gehalt von weniger als 20 mg/g_{TS} festgestellt, wodurch dieser BS nicht unter die Rückgewinnungspflicht fällt. Entsprechend des Einsatzes von chemischen Fällungsmitteln zur Unterstützung der biologischen P-Elimination

wies die Trockensubstanz von BS1 größere Mengen an Eisen (40,39 mg/g_{TS}) auf. In BS2 wurde Aluminium mit 27,53 mg/g_{TS} festgestellt, welches auf den Einsatz von Natriumaluminat als Fällmittel nach der Belebungsstufe und Eintrag über den RS-Strom zurückzuführen ist.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Belebtschlamm-Suspension unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021))

Parameter	BS1	BS2	BS3	BS4
BS-Suspension				
TS [g/L]	6,0	3,0	2,7	2,78
pH	6,9	7,0	7,0	7,96
Wasserphase				
Ortho-P [mg P/L]	0,07	0,25	0,06	0,67
Biomasse				
P [mg/g _{TS}]	37,59	24,81	36,83	18,72
Fe [mg/g _{TS}]	40,39	7,45	9,45	61,19
Al [mg/g _{TS}]	9,01	27,53	15,42	7,88

In Abbildung 16 ist die P-Freisetzungskinetik und die Acetat-Aufnahme BS1, BS2, BS3 und BS4 bei Zusatz von jeweils 7 % Acetat dargestellt. Unter anoxischen Bedingungen wurde in allen drei Ansätzen P innerhalb von 1-4 h freigesetzt während Acetat im Gegenzug aufgenommen wurde. Die Rate der P-Freisetzung sowie die maximal freisetzbare P-Menge (20,7 mg P/g_{TS}) war für BS3 am Größten. Acetat wurde innerhalb 4 h vollständig aufgenommen. In nachfolgenden Versuchen wurde eine initial Acetat-Supplementation von 15 % bzw. 22 % eingesetzt, um die Limitierung der P-Freisetzung durch zu wenig verfügbares Acetat zu untersuchen. Anhand Abbildung 17 wird deutlich, dass eine Erhöhung der verfügbaren Acetat-Menge jedoch keine weitere Zunahme der maximal freisetzbaren P Menge innerhalb des Untersuchungszeitraumes zur Folge hatte. Mit Annäherung an das Maximum der P-Freisetzung wurde in diesen Ansätzen, trotz Verfügbarkeit kein weiteres Acetat aufgenommen. Die Approximation der Rücklösekinetiken an ein Maximum von 21-22 mg P/g_{TS} lässt vermuten, dass maximale Menge an P aus dem PolyP-Speicher der PAO Zellen freigesetzt wurde.

Für BS2 konnte eine P-Freisetzung von 4,76 mg P/g_{TS} erzielt werden. Acetat wurde innerhalb des begrenzten Untersuchungszeitraumes von 1 h zu knapp 50 % aufgenommen. Für BS1 wurde eine maximale P-Freisetzung von 7,8 mg P/g_{TS} erreicht, die sich nach 100 min nicht weiter steigern ließ. Acetat wurde ab diesem Zeitpunkt nicht weiter aufgenommen und war gegen Ende der Versuche noch in der Suspension vorhanden (Abbildung 16). Dies lässt darauf schließen, dass die geringe P-Freisetzung nicht durch die verfügbare Menge an Acetat limitiert war, sondern durch die Menge an intrazellulär gespeichertem PolyP begrenzt wurde. Mit größer

Wahrscheinlichkeit ist die Menge an biologisch gespeichertem P durch den Einsatz von Eisensalzen zur unterstützenden chemischen Fällung der Kläranlage Gießen reduziert. Dies führt nachfolgend zu einer geringeren Rücklöseausbeute. In BS4, der Brauereikläranlage, ließ innerhalb von 100 min keine P-Rücklösung beobachten, obwohl Acetat mit einer ähnlichen Rate zu BS1 aufgenommen wurde. Grund für die nicht vorhandene P-Rücklösung kann der hohe Eisengehalt (61 mg/g_{TS}) der BS Biomasse durch die Eisenzugabe während der Vorversäuerungsstufe der entsprechenden Kläranlage sein.

Bezogen auf den P-Gehalt der jeweiligen Biomasse konnten in BS1 22 % und in BS3 56 % innerhalb von 4 h freigesetzt werden. In BS2 wurden 19 % innerhalb von 60 min bzw. 100 min freigesetzt. In BS2 und BS4 war anhand der P-Freisetzungskinetik keine Annäherung an ein Maximum zu erkennen. Anhand BS3 wird jedoch deutlich, dass eine P-Freisetzung, die die Anforderungen der 50 % Rückgewinnungsquote der Novellierten Klärschlammverordnung einhält, erreicht werden kann, wenn BS aus reinen EBPR Abwasserreinigungsanlagen eingesetzt wird (Tabelle 7).

Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zugabe von Acetat eine P-Freisetzung innerhalb einer kurzen Zeit erreicht werden kann, die Potential für eine Implementierung der Rückgewinnungsstrategie in den Kläranlagenprozess bietet. Die biologische Rücklösung erlaubt zudem eine Rückführung des P-armen Schlammes in den Abwasserreinigungsprozess.

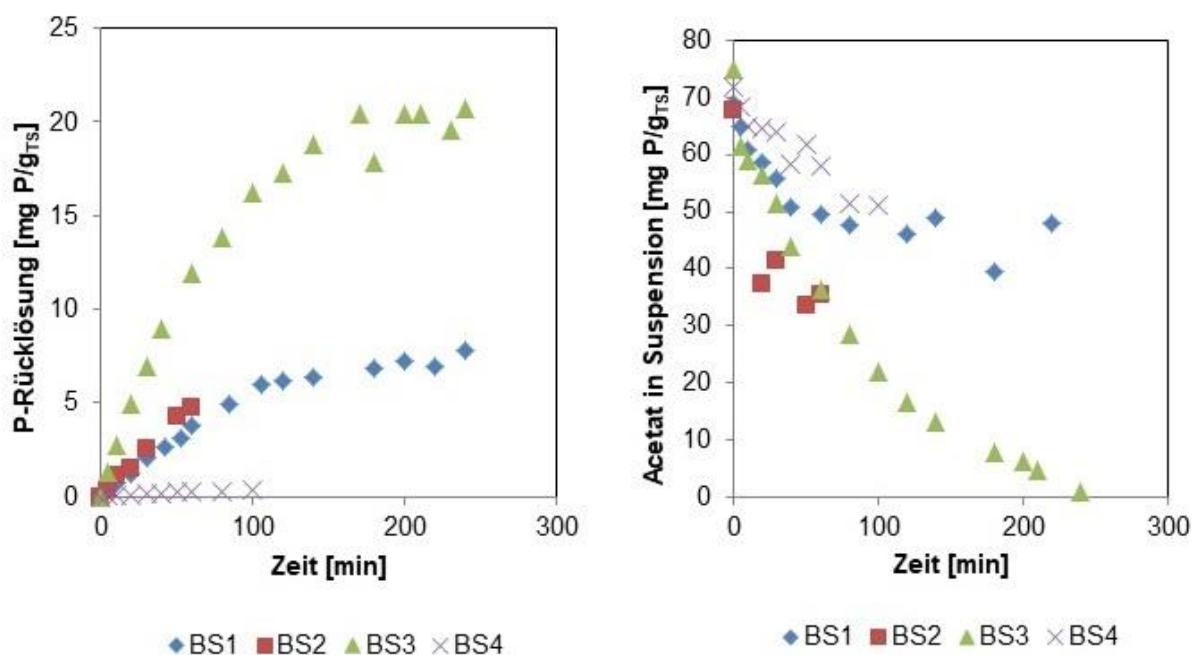


Abbildung 16: Untersuchung von Belebtschlamm unterschiedlicher kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (BS1-3) und einer Brauereikläranlage (BS4). Links: P-Rücklösung nach Zugabe von Acetat. Rechts: Acetat-Konzentration in Belebtschlamm-Suspension nach Zugabe von Acetat. (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021).

Tabelle 7: Übersicht der Rücklöseeffizienz aus Belebtschlamm verschiedener Abwasserreinigungsanlagen unter Acetat-Zugabe (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021)). In grün hinterlegt, erreichen der gesetzlichen 50 % Abreicherungsmarke.

	BS1	BS2	BS3
Anlagentyp	EBPR+Eisensaltze	EBPR+Na-Aluminiat	EBPR
Maximale P-Rücklösung [%]	22**	19*	56**

*Untersuchungszeitraum von 1 h, **Untersuchungszeitraum von 4 h

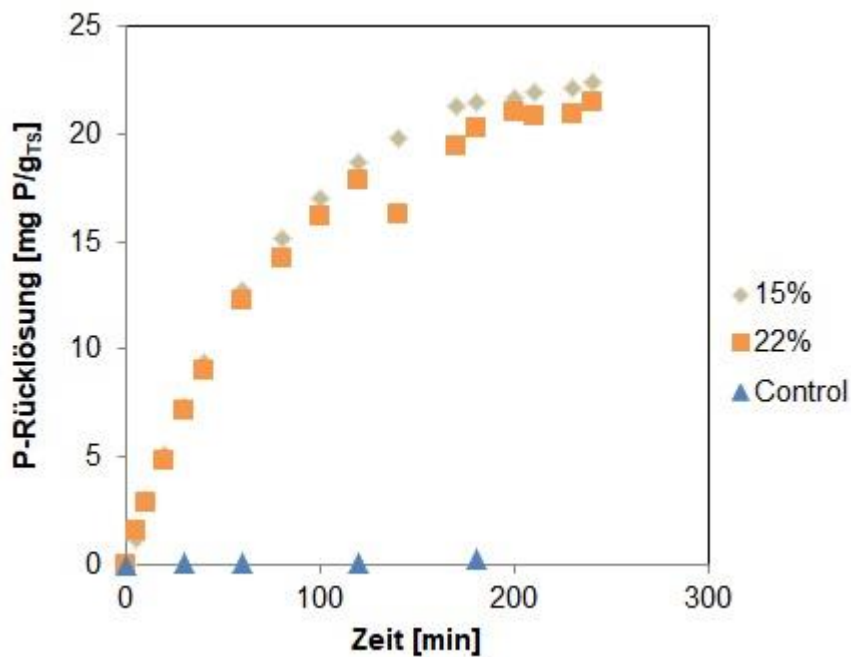


Abbildung 17: P-Rücklösung aus BS3 nach Erhöhung der Acetat-Konzentration auf 15% bzw. 22% (w/w) bezogen auf den Trockensubstanzgehalt der Suspension und Kontrolle ohne Acetat-Gabe (Control).

5.7 Versuche im Pilotmaßstab auf der Kläranlage Gießen

5.7.1 Re-BioP-Rücklösereaktor

Aus logistischen Gründen musste eine BS-Entnahme für den Betrieb des Rücklösereaktors aus dem RS-Strom (Zusammensetzung siehe Kapitel 5.1 Charakterisierung von Abwasser und Belebtschlamm der Kläranlage Gießen) der Kläranlage Gießen erfolgen. Die Rücklösung von P wurde im Batch-Betrieb im 4x1 m³ und 1x4 m³ Maßstab durchgeführt. Das produzierte Rücklösewasser wurde in einem Zwischenhaltebecken gesammelt.

Prozesssteuerung

Nachfolgend ist als Beispiel der Verlauf der P-Rücklösung aus dem BS im 1 m³ IBC-Maßstab dargestellt (Abbildung 18). Während der Rücklösung wurden die BS-Flocken über ein Konusbecherrührwerk bei 38 rpm kontinuierlich in Schwebelage gehalten. Die Freisetzung von P erfolgte nach Acetat-Zugabe (200 mg/L). Nach einer 66 minütigen Inkubation mit Acetat betrug der ortho-P Gehalt der wässrigen Phase knapp 30 mg P/L. Der Verlauf der P-Freisetzungskinetik war vergleichbar mit der Rücklösung im Labormaßstab (Abbildung 10). E_H sank auf minimal 51 mV. Der pH-Wert lag bei 6,9-7,0. Die Außentemperatur lag bei 25-26°C und die Temperatur der BS-Suspension stieg während des Prozesses von 19 auf 21°C.

Die Sedimentation der BS-Flocken erfolgte nach den FHM in einem Zeitraum von 103 min. Dabei sedimentierte die BS-Biomasse bis auf die Hälfte des IBC-Reaktorvolumens. Es war zu beobachten, dass während der Sedimentation weiter P in die wässrige Überstandsphase freigesetzt wurde. Der maximale ortho P-Gehalt des produzierten Rücklösewassers betrug nach 268 min 42,11 mg P/L.

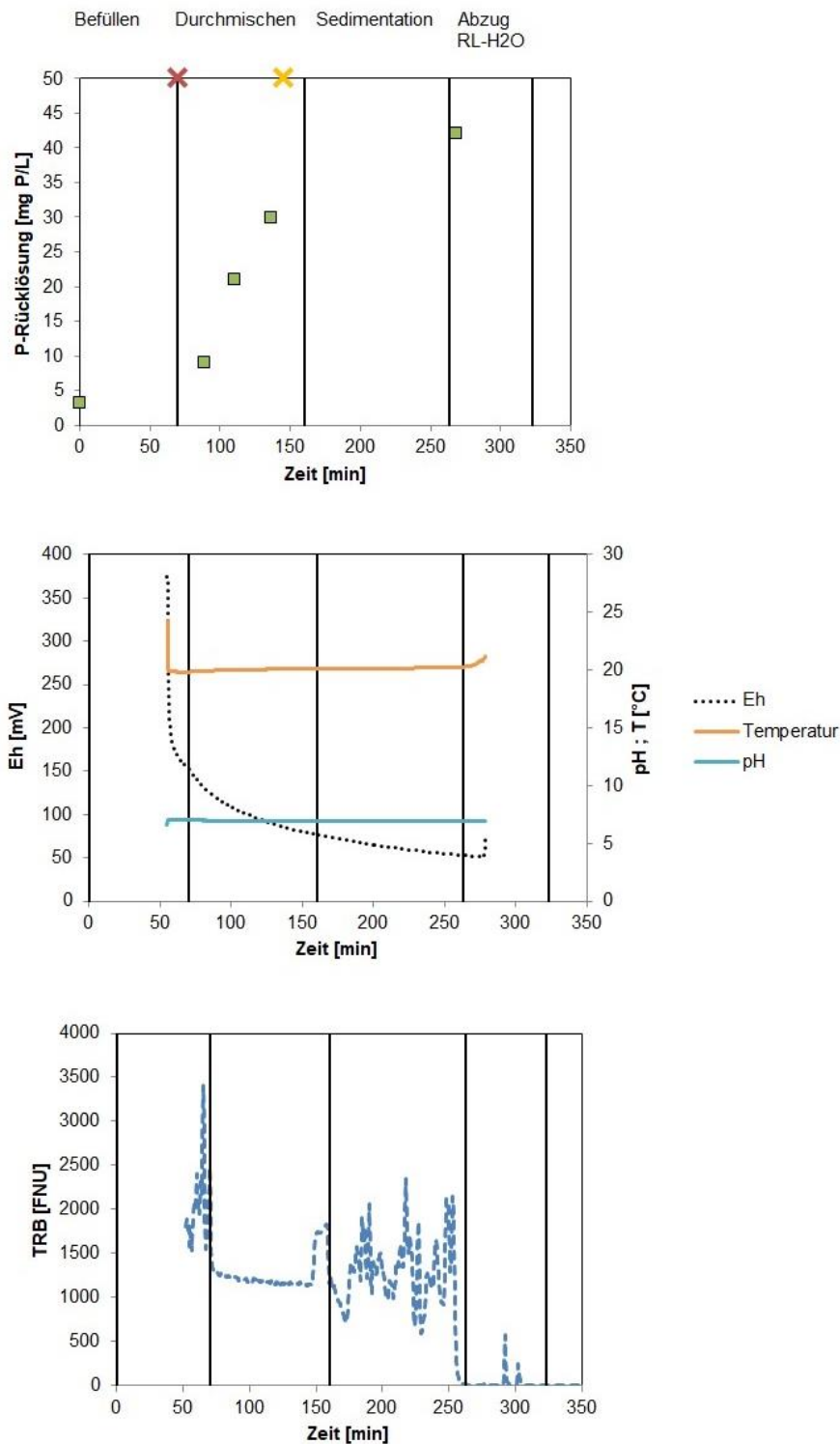


Abbildung 18: P-Rücklösung aus Belebtschlamm unter Acetatzugabe im IBC-Tank (1 m³ Maßstab) und Verlauf des Redoxpotentials (E_H), pH, Temperatur und Trübung in der Suspension. Kreuz rot markiert Zeitpunkt Zugabe Natriumacetat-Trihydrat. Kreuz gelb markiert Zugabe FHM. RL-H₂O=Rücklösewasser.

Einer der drei IBC-Tanks war mit einem Rührwerk ausgestattet, d.h. die anderen beiden IBC's wurden daher manuell durchgemischt (a. 10-30 min Intervalle). In Abbildung 19 ist die P-Rücklösung an zwei unterschiedlichen Tagen dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 18 ist eine

reduzierte P-Freisetzung zu beobachten. Durch die diskontinuierliche Durchmischung ist kein optimaler Substrat- und Produktaustausch zwischen den BS-Flocken und der wässrigen Phase vorhanden, welches sich negativ auf die P-Ausbeute auswirken kann.

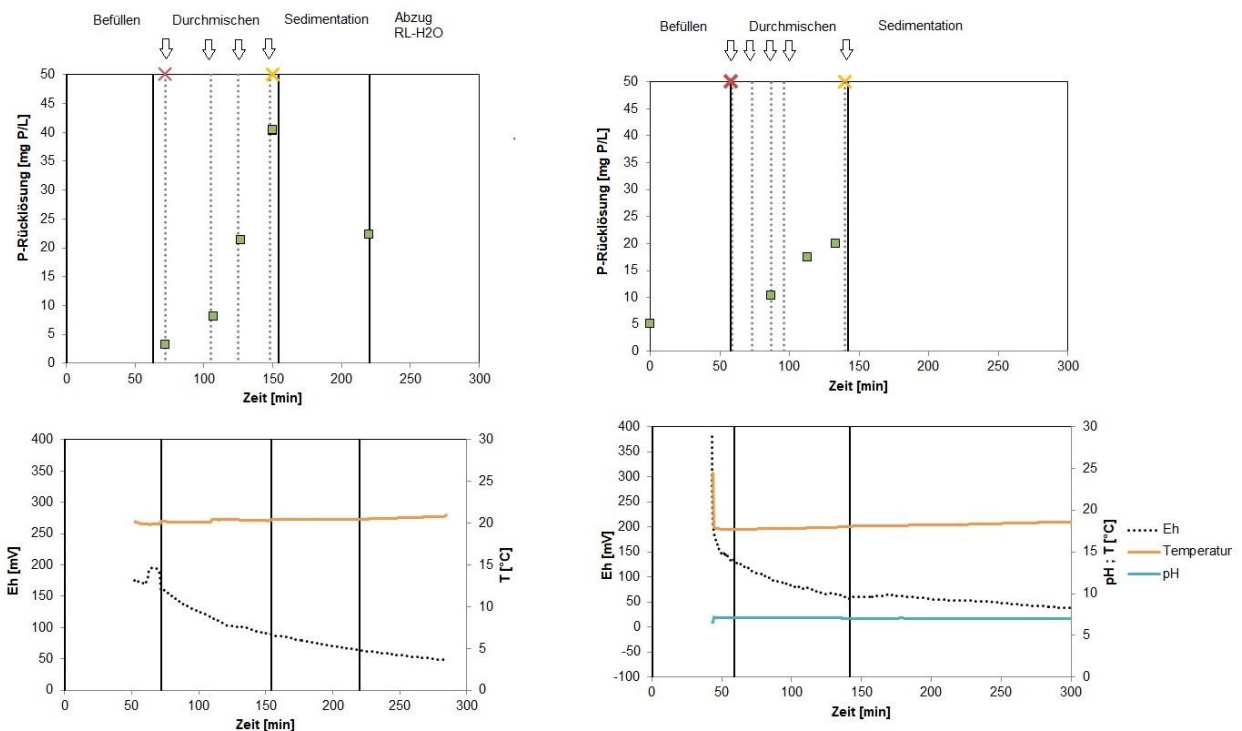


Abbildung 19: P-Rücklösung aus Belebtschlamm bei manueller Durchmischung und Acetatzugabe im IBC-Tank (1 m³ Maßstab) inkl. Verlauf des Redoxpotentials (E_H), pH, Temperatur in der Suspension. Kreuz rot markiert Zeitpunkt Zugabe Natriumacetat-Trihydrat. Kreuz gelb markiert Zugabe FHM. Pfeile markieren Durchmischungszeitpunkt. RL-H₂O=Rücklösewasser.

Produktion von P-haltigem Rücklösewasser

Das Rücklösewasser konnte nach der Sedimentation der BS Biomasse abgezogen werden. Der Zeitpunkt zu dem der Abzug der Klarphase gestoppt wurde, wurde optisch abgeschätzt. Die durchschnittliche Sedimentationszeit lag zwischen 50-100 min. Das Rücklösewasser war optisch klar. Sobald vermehrt BS-Partikel aus dem sedimentieren Anteil durch die Schlauchpumpe angesaugt wurden, wurde der Abzug gestoppt (Abbildung 20).

Die Menge an gewinnbarem Rücklösewasser war je nach Ansatz und Ausmaß der Sedimentation schwankend zwischen 300-700 L pro 1 m³ BS-Suspension. Generell konnte beobachtet werden, dass bei steigenden Außentemperaturen (>30°C) die Sedimentation in den Rücklösereaktoren (IBC-Tanks) insbesondere in der ersten Versuchsreihe weniger effektiv erfolgte. Dies kann durch einen geringeren Wassergehalt des BS begründet sein. Die BS-Temperatur stieg in diesen Fällen von 19°C auf 21-22 °C. Eine verstärkte Zugabe von FHM zeigte keine verbesserte Sedimentation. Durch verlängerte Sedimentationszeiten von bis zu 18 h konnte teilweise ein größere Überstandsphase erreicht werden, jedoch war der BS

dadurch langen anoxisch/anaeroben Prozesszeiten ausgesetzt. Eine beschleunigte Sedimentation konnte in den Rücklösebecken beobachtet werden. Dies kann durch die vergrößerte Oberfläche von 2 m² bzw. 5 m² begründet sein. Im Vergleich zu den Rücklösebecken betrug die Oberfläche in den IBCs-Tanks nur ca. 1 m². Strömungswiderstände und Auftrieb durch die verdrängte Wasserphase können während es Absinkens der Flocken die Sedimentation in den IBC-Tanks erschweren.

Für eine verbesserte Trennung der Schlamm- und Wasserphase und Verkürzung der Prozesszeiten kann der zukünftige Einsatz eines Siebbandes (Aquabelt) anstelle des Sedimentationsprozesses von Vorteil sein. Diese Implementation konnte im Rahmen des Forschungsprojektes jedoch nicht realisiert werden, wird aber mit in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung einfließen.



Abbildung 20: Produktion von P-haltigem Rücklösewasser der Versuchsreihe 1 und 2 und Sammlung im Zwischenhaltebecken.

In Abbildung 21 ist die P-Ausbeute der einzelnen Batch-Rücklösungen der ersten (10.08.-14.08.2020) und zweiten (7.09.-17.09.2020) Versuchsreihe dargestellt. Die ortho-P Konzentration der BS Suspension des RS vor Durchführung der P-Rücklösung war in der zweiten Versuchsreihe an zwei Tagen leicht erhöht. Die unterschiedlichen Reaktor-Geometrien (IBC-Tank/Becken) hatte keinen Einfluss auf die Konzentration an rückgelöstem P. Die P-Konzentration des Rücklösewassers in den einzelnen Rücklöseversuchen schwankte zwischen 6-45 mg P/L. Diese Schwankungen wurden auf die natürliche Variation in der BS-Zusammensetzung, der Zell-Aktivität, äußeren Einflussfaktoren (Temperatur, Kläranlagenbetrieb etc.) sowie die unterschiedliche Durchmischungsintensitäten während der Rücklösung zurückgeführt.

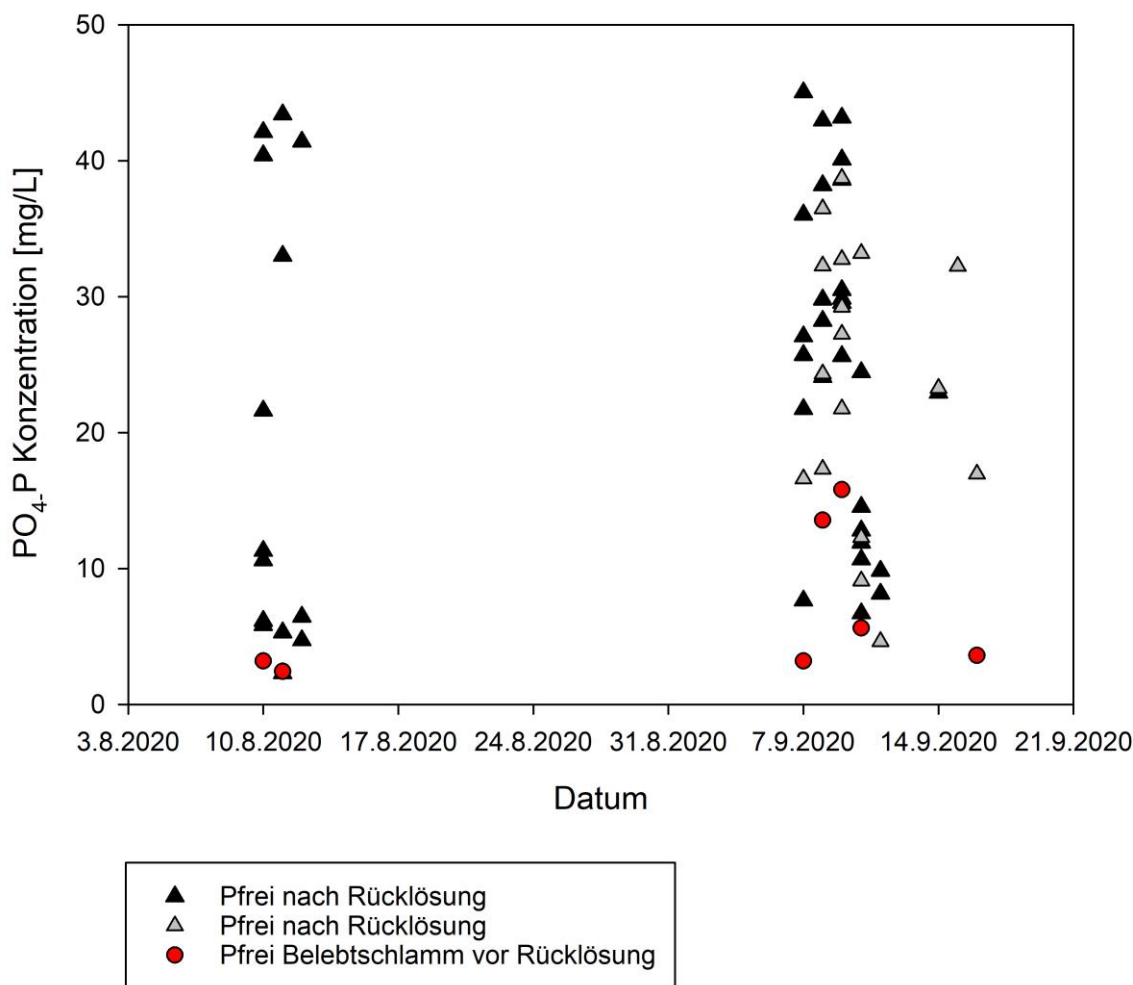


Abbildung 21: P-Rücklösung aus Belebtschlamm bei Betrieb des Re-BioP-Rücklösereaktors der Versuchsreihe 1 und 2. Ortho-P-Konzentration des produzierten Rücklösewassers und der einzelnen Batch-Ansätze (schwarz=Produktion in IBC Reaktoren; grau=Produktion in Rücklösebecken). Ortho-P Konzentration der Belebtschlamm-Suspension vor Versuchsbeginn (rot).

Im Durchschnitt wurden während der ersten Versuchsreihe 5,5 m³/d BS (25 m³ in Summe) behandelt und 1,6 m³/d an Rücklösewasser produziert. In der zweiten Versuchsreihe, mit einer Erweiterung des Reaktionsvolumens auf 8 m³, wurden ca. 15 m³/d BS behandelt (137 m³ in Summe) und ca. 3-4 m³/d an P-haltigem Rücklösewasser produziert. In Tabelle 8 ist die Zusammensetzung des produzierten Rücklösewassers dargestellt. Der ortho-P Gehalt des kumulierten/gesammelten Rücklösewasser betrug 19,2-22,7 mg P/L. Dies liegt etwa im mittleren Bereich der P-Ausbeuten in den durchgeführten Rücklöseversuchen (vgl. Abbildung 21). Aus den Rücklöseversuchen verbleibendes Acetat wurde nur mit einer sehr geringen Konzentration von 1,2 mg/L detektiert.

Während der Lagerung im Rückhaltebecken war das Rücklösewasser bis zur Verwendung im Wirbelbettreaktor Außentemperaturen von 23-35 °C ausgesetzt. Das Rücklösewasser wurde

unter Lichtausschluss gelagert. Dennoch können potentielle Veränderungen in der Zusammensetzung durch Abbauprozesse nicht ausgeschlossen werden, da keine sterilen Bedingungen vorlagen. Es war optisch/äußerlich kein Algenwachstum innerhalb des Rücklösebeckens zu beobachten.

Tabelle 8: Zusammensetzung des produzierten Rücklösewassers nach Ende der Versuchsreihen und Sammlung in Rückhaltebecken.

Parameter	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
Produziertes Volumen [m ³]	7	30
Optische Erscheinung	klar-leicht gelb gefärbt/Bodensatz BS-partikel	klar-leicht gelb gefärbt/Bodensatz BS- partikel
pH	7,4	7,1
ortho-P Konzentration [mg P/L]	19,2	22,69
Acetat Konzentration [mg/L]	nv	1,2
Leitfähigkeit [µS/cm]	1080	960
Säurekapazität [mM]	5,4	4,8
Wasserhärte [dH]	10,7	nv
Ca [mg/L]	38,2	nv
Mg [mg/L]	23,1	nv

nv: nicht verfügbar

Für die Verwendung im Pelletreaktor wurden das gesammelte Rücklösewasser aus der ersten Versuchsreihe mit Wasser aus dem Nachklärbecken verdünnt um ein ausreichendes Volumen zu erreichen und mit Phosphatsäure der P-Gehalt auf 32 mg P/L erhöht (Tabelle 9). Das Rücklösewasser aus der zweiten Versuchsreihe wurde unverändert mit der in Tabelle 8 dargestellten Zusammensetzung eingesetzt.

Tabelle 9: Zusammensetzung des mit Nachklärwasser verdünnten und mit P aufgestocktem Rücklösewassers aus der Versuchsreihe 1.

Parameter	Rücklösewasser aus Versuchsreihe 1 + Nachklärbecken
Volumen [m ³]	18
ortho-P Konzentration [mg P/L]	32,3
Leitfähigkeit [µS/cm]	780
Säurekapazität [mM]	3,1
Wasserhärte [dH]	9,3
Ca [mg/L]	39,2
Mg [mg/L]	16,5

5.7.2 Pelletreaktor-Betrieb

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Pilotversuche mit dem Pelletreaktor aufgezeigt. In den insgesamt 22 Messkampagnen mit einer Versuchsdauer von je 2-4 Tagen pro KW zeigten mehrere Versuchsdurchläufe mit unterschiedlichen Parameterbedingungen die grundsätzliche Eignung der Phosphatabsorption/ Phosphatelimination im SEC-Verfahren. Im Kalenderjahr 2018 wurden mehrere Versuchskampagnen mit unterschiedlichen pH-Werten, Impfmaterialien und P-Konzentrationen im Batch-Betrieb gefahren. Als Vorlage wurde das Rohwasser (Tabelle 10) vor Ort in ein 6 m³ Becken gefüllt und mit Phosphorsäure versetzt. Im Vergleich zum Rücklösewasser ist das Rohwasser deutlich härter und hat dadurch deutlich höhere Anteile an Ca und Mg. Mit der Zugabe von 85%iger Phosphorsäure wurde die P-Konzentration zwischen 22,6 mg P/L – 53,6 mg P/L variiert, um verschiedene Parameterbedingungen zu testen. In allen Versuchsreihen konnte eine Tendenz zu einer höheren ortho-P Abscheidung mit steigendem pH-Wert, unabhängig von der P-Konzentration im Zulauf (Abbildung 22) festgestellt werden.

Tabelle 10: Rohwasserzusammensetzung Vorversuche

Parameter	Rohwasserzusammensetzung
pH	7,05
Leitfähigkeit [μ S/cm]	873
Temperatur [°C]	17,7
Redoxpotential [mV]	277,7
K _{s4,3} [mmol/L]	5,1
K _{b8,2} [mmol/L]	1,15
CO ₂ [mg/l]	50
Karbonathärte [dH]	14,3
Wasserhärte [dHges]	23,4
Ca ²⁺ [mg/L]	97,2
Mg ²⁺ [mg/L]	47,2
NO ₃ -N [mg/L]	7

In den Messkampagnen im Jahr 2018 wurden drei Kalksteinmehle, halbgebrannter Dolomit, sowie die CSH Phasen aus dem AiF-Vorgängerprojekt (17899N) getestet. Die Erhöhung des pH-Wertes wurde mit feindisperser 10%iger Kalkmilch (vor Ort verdünnt von 20% auf 10%) über eine Membrandosierpumpe reguliert. Angestrebt wurde eine möglichst geringe Kalkmilchdosierung, um den Chemikalienverbrauch niedrig zu halten. Die Kalkmilchdosierung lag in der Regel zwischen etwa 2,1 l/h – bis zu 3,5 l/h, wobei die Dosierung stark an den Reaktordurchsatz und der Wasserchemie des Zulaufwassers gekoppelt war. Tendenziell

niedrigere pH-Werte und höhere ortho-P-Konzentrationen im Zulaufwasser erhöhten den Bedarf an Kalkmilch.

Die Ergebnisse mit den getesteten Impfkörnern sehen wie folgt aus. Das Material mit der Probennummer B besaß eine zu feine Körnung (<1mm) für den Reaktor und war ungeeignet, da ein Großteil aus dem Reaktor umgehend herausgespült wurde. Die Impfkörner (Probennummer E, 0,6-1,1mm) konnten nur partiell in Schwebelagerung gebracht werden, auch mit einer Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit (Reaktordurchlauf) auf bis zu 3,3 m³/h. Dennoch lieferten die mehrtägigen Versuche mit den Impfkörnern (auch in Kombination mit Proben I) Erkenntnisse über das Abscheideverhalten von ortho-P. Die halbgebrannten Dolomite erwiesen sich von der Korngröße her als geeignet und konnten gut in Schwebelagerung gehalten werden. Das Material ist durch seinen halbgebrannten Charakter jedoch sehr reaktiv und führte zu einer schnellen pH-Wert Erhöhung im Reaktor auf pH-Wert-Bereiche von >10,5. Dadurch war die kontrollierte pH-Wert-Regulierung mit Kalkmilch zumindest im Batchverfahren sehr schwierig. Nichtsdestotrotz wurde auch mit diesen Materialien ortho-P-Abscheidungen von über 99 % realisiert. Die grundsätzliche Eignung der Schnellentcarbonisierung für eine ortho-P Elimination konnte bewiesen werden (Abbildung 19), obwohl eine Pelletbildung nicht erfolgt ist. Daher wurde der Reaktor im Jahr 2019 auf einen semikontinuierlichen Betrieb umgestellt.

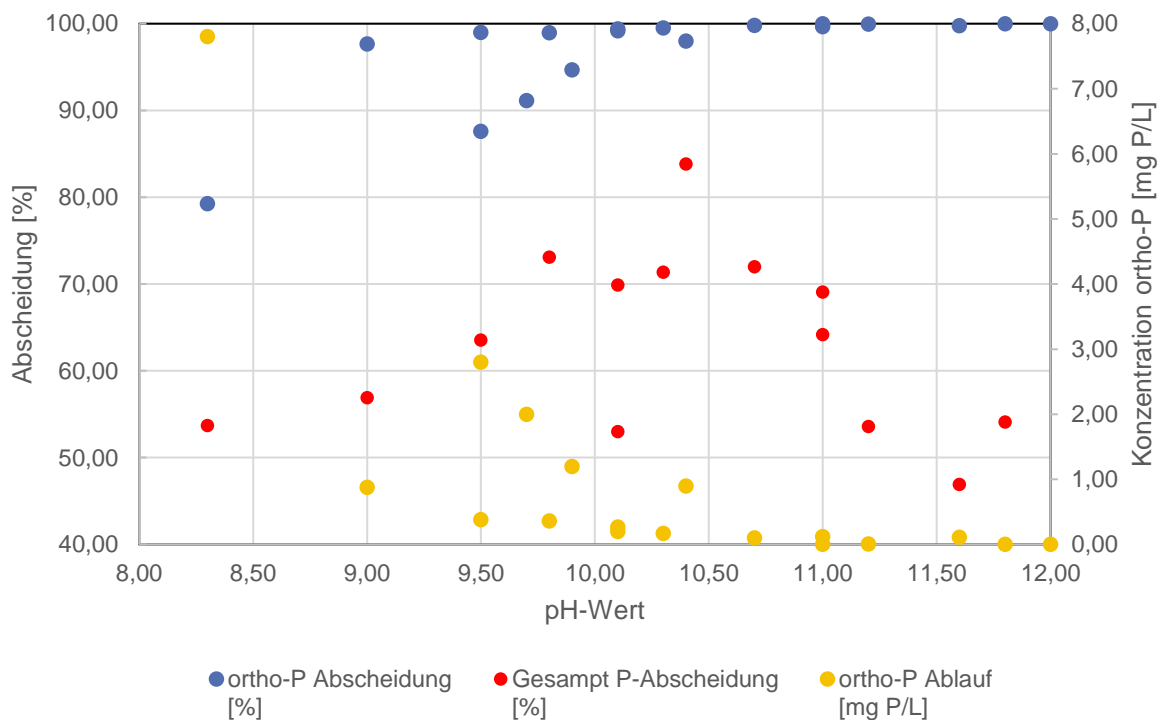


Abbildung 22: Vorversuche am Pelletreaktor im Batchverfahren 2018, mit verschiedenen Impfmaterien. Zulauf P-Gehalt, 22,6 - 53,6 mg P/L. In Gelb markiert die ortho-P Konzentration im Ablauf (Skala rechts), in Blau ortho-P Abscheidung und in Rot die Gesamtp-Abscheidung.

Abbildung 22 veranschaulicht den Verlauf der P-Elimination in Abhängigkeit des pH-Wertes. Die Grafik verdeutlicht, dass die ortho-P Elimination ab pH-Werten von >9,5 in der Regel bei

deutlich über 90% liegt. Diese Abscheidungsleistung konnte bei den semikontinuierlichen Messkampagnen in den Jahren 2019 und 2020 bestätigt werden. Im semikontinuierlichen Betrieb konnte in der Regel ab einem pH-Wert von 9,4 eine Abscheideleistung von >99 % realisiert werden. Trotz der hohen ortho-P Abscheidung lag die Gesamt-P-Elimination zwischen 47 % - 84 %, in der Regel jedoch bei etwa 50-70%. Die ortho-P Messung erfolgte im filtrierten Zustand, während der Gesamt-P Gehalt im unfiltrierten Zustand ermittelt wurde. Im Batchbetrieb 2018 konnte kaum bis keine Pelletbildung realisiert werden, da die Versuchsdauer nicht ausreichte. Die angehenden Pellets hatten somit erwartungsgemäß einen geringen P-Gehalt von ~0,28 %. Auffällig in den Versuchskampagnen 2018 war zudem die erhöhte Trübung (180 – 230 FNU) mit Feinstanteilen im Ablauf. Die Trübungswerte, die im Bypass gemessen wurden, waren nicht immer zuverlässig, was an einer erhöhten Trübung im Ablauf (siehe Abbildung 23) deutlich sichtbar war. Deshalb wurde ab der Versuchskampagne 2019 die Trübung zusätzlich manuell gemessen.

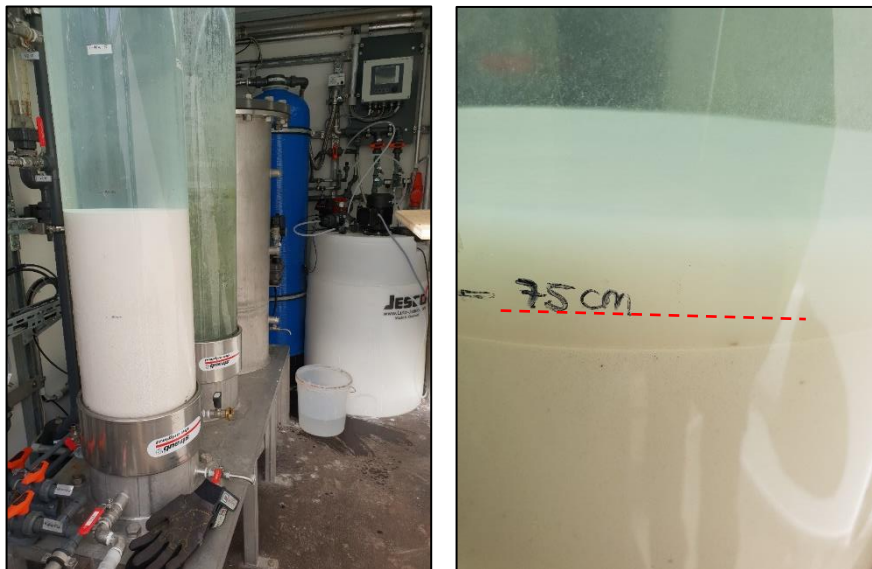


Abbildung 23: Links: Der Pelletreaktor mit den Semidol Impfkörnern im Zulauf des Pelletreaktors. Rechts: Nahaufnahme mit den Feinstanteilen oberhalb der gestrichelten Linie. Diese Anteile sorgen im Ablauf für die erhöhte Trübung.

Die erhöhte Trübung hat voraussichtlich mehrere Ursachen. Die Reibung der einzelnen Impfkörner, amorph ausfallende Calciumcarbonat- und/oder Calciumphosphat-verbindungen oder unreaktierte Kalkmilchanteile sind die möglichen Ursachen. Die nasschemische Analyse, mit der ein P-Gehalt von 11,6 % in den Feinstbestandteilen nachgewiesen wurde, bestätigt die Annahme der hohen Calciumphosphatanteile in dieser Phase. Die Versuche in den Jahren 2019 und 2020 zeigten, dass das Impfkornmanagement und der kontinuierliche Reaktorbetrieb bei der Trübung eine große Rolle spielen. Die Trübung konnte dennoch kaum auf Werte von unter 130-150 FNU gebracht werden, was auch daran liegt, dass das Impfkornmanagement an

einem Versuchsreaktor schwer zu optimieren ist. Außerdem sind sehr geringe Trübungswerte in einem Versuchsreaktor nicht realisierbar und daher nicht vergleichbar zu den kommerziellen Schnellentcarbonisierungsreaktoren, die in der Regel FNU von kleiner 15 erreichen (Hahn et al., 2021). Bei der SEC mit unserem Versuchsreaktor sind Erfahrungsgemäß FNU von etwa 50-60 realisierbar. Hinzu kam, dass die Trübungsmessungen vor Ort nicht immer zuverlässig verliefen. Teilweise wurden sehr niedrige Werte angezeigt, obwohl diese optisch unrealistisch erschienen.

Im Kalenderjahr 2019 wurde die Vorlage von 6m³ durch ein Becken mit einem Volumen von 27 m³ ersetzt, um längere, bzw. semikontinuierliche Versuchskampagnen zu ermöglichen, da eine Pelletbildung im Batch-Verfahren nicht funktioniert hat. Zunächst wurde als Vorlage wieder das Rohwasser eingesetzt und mit Phosphorsäure angereichert. Zusätzlich zu der flüssigen 85%igen Orthophosphorsäure wurde auch Natriumdihydrogenphosphat (NaH₂PO₄*H₂O) zudosiert, um den pH-Wert der Lösung zu puffern. Ein sichtbarer Einfluss auf die Pelletierung durch den Einsatz von Natriumdihydrogenphosphat konnte nicht festgestellt werden. Die ortho-P Konzentration im Zulauf wurde variiert von 44,4 mg P/L – 116,8 mg P/L. Im vierten Quartal des Jahres wurde das Rohwasser, welches als Zulaufwasser benutzt wurde, durch das Wasser aus dem Nachklärbecken ersetzt, um möglichst realistische Parameterbedingungen vorliegen zu haben. Die Zusammensetzung des Nachklärwassers kann aus der Tabelle 11 entnommen werden. Im Gegensatz zum Rohwasser ist dieses Wasser deutlich weicher und zumindest in dieser Hinsicht vergleichbarer mit dem Rücklösewasser. Bei den Messkampagnen konnte auch hier die Tendenz der höheren P-Abscheidung mit steigendem pH-Wert bestätigt werden.

Tabelle 11: Nachklärwasser Vorversuche.

Parameter	Nachklärwasser	Nachklärwasser mit ortho-P (beispielhaft)
pH	7,25	6,5
ortho-P Konzentration [mg P/L]	0	46,4
Leitfähigkeit [µS/cm]	978	861
Temperatur [°C]	18,7	18,7
Redoxpotential [mV]	1073	-
Ks _{4,3} [mmol/l]	3,54	1,87
FNU [mmol/l]	1,2	1,2
Wasserhärte [dHges]	16,6	18,5
Ca ²⁺ [mg/L]	65	77
Mg ²⁺ [mg/L]	32	35,3

In den Messkampagnen im Jahr 2019 wurden drei weitere Kalksteinmehle mit unterschiedlichen Körnungen, sowie Kreide und Quarzsand (0,1 – 0,5 mm) getestet. Die Impfmateriale aus Kreide waren für eine längere Betriebsdauer, auf Grund ihrer geringen Härte und demzufolge zu hohem Abrieb ungeeignet und führte zu Verstopfungen. Alle anderen Materialien konnten gut in Schwebel gebracht werden und waren tendenziell für die Pelletbildung geeignet. Von besonderer Bedeutung für die Pelletierung ist ein möglichst geringer Anteil an Unterkorn, da ein hoher Anteil die Prozessstabilität verlangsamt und die Trübung signifikant erhöht.

In Abbildung 24 ist die P-Abscheidung in Abhängigkeit des pH-Werts dargestellt. Die Ergebnisse aus 2019 bestätigen die hohen Abscheideleistungen aus dem Jahr zuvor. Im semikontinuierlichen Betrieb wurden ab einem pH-Wert von 9,3 Abscheideleistungen von größer 98% erreicht. Beachtlich ist dabei, dass auch bei sehr hohen Zulaufkonzentrationen von bis zu 116,8 mg/L ortho-P eine Abscheideleistung von >99% erreicht wurde. Das zeigt die besondere Effektivität des Verfahrens, sobald der pH-Wert von >9,3 erreicht wird. Die Gesamt-P-Elimination veränderte sich kaum zu den Versuchen im Batch-Betrieb. Eine Verbesserung der Gesamt-P-Elimination konnte im semikontinuierlichen Verfahren nicht festgestellt werden. Dennoch ist dies nicht ausgeschlossen, da das Impfkornmanagement im semikontinuierlichen Betrieb nicht einfach verlief und dadurch potenzielle Verbesserungen möglich sind. Die Trübung schwankte in der Regel zwischen 130 – 210 FNU und ist durch den semikontinuierlichen Betrieb minimal verbessert worden. Die geringste Trübung (91 FNU) wurde mit Quarzkörnern als Impfmateriale erreicht. Quarz ist im Gegensatz zu den kalkstämmigen Einsatzstoffen ein deutlich härteres Mineral, welches somit auch weniger Abreibung verursacht. Durch den semikontinuierlichen Betrieb im Jahr 2019 konnte im Vergleich zu den Batch-Versuchen 2018 eine Pelletierung realisiert werden (Abbildung 25). Bei einer Fahrweise des Reaktors mit einer Durchflussgeschwindigkeit von etwa 2 – 2,8 m³/h, einem pH-Wert von ~9,3 (Kalkmilchzugabe etwa 2,1 – 3,5 L/h) und einer kontinuierlichen Betriebsdauer von > 16 Stunden wurden erfolgreich Pellets erzeugt. Dies gelang sowohl mit Rohwasser als auch mit Nachklärwasser.

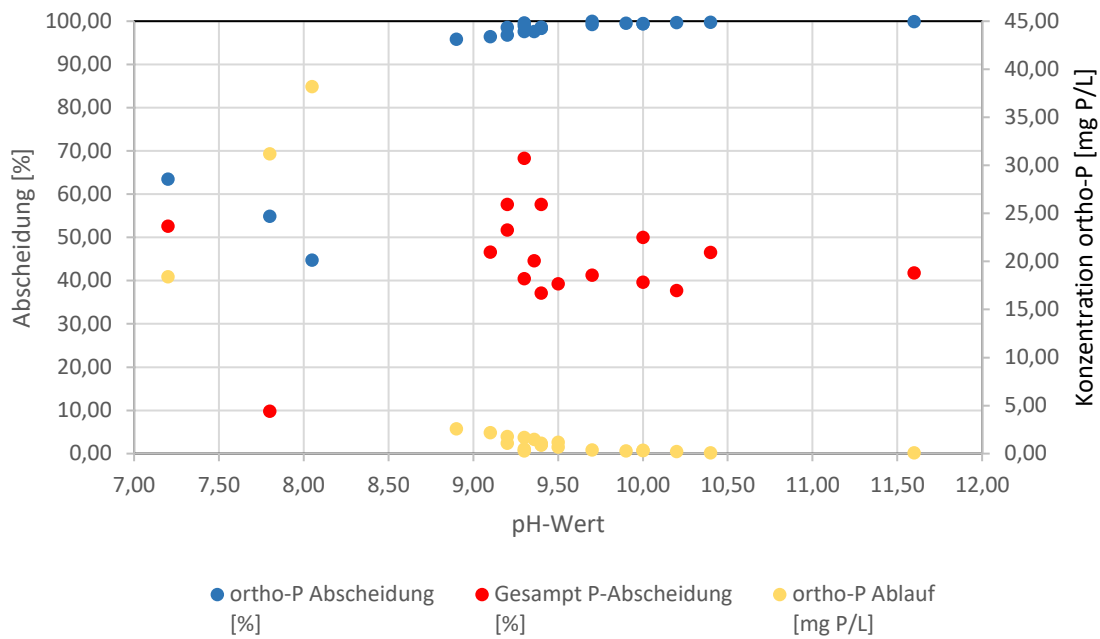


Abbildung 24: Pelletierungsversuche 2019 im semikontinuierlichen Betrieb mit verschiedenen Kalksteinmehlen, Kreide von und Quarzsand (0,1 – 0,5 mm). Zulauf P-Gehalt, 44,4 - 116,8 mg P/L. In Gelb markiert die ortho-P Konzentration im Ablauf (Skala rechts), in Blau ortho-P Abscheidung und in Rot die Gesamt-P-Abscheidung.

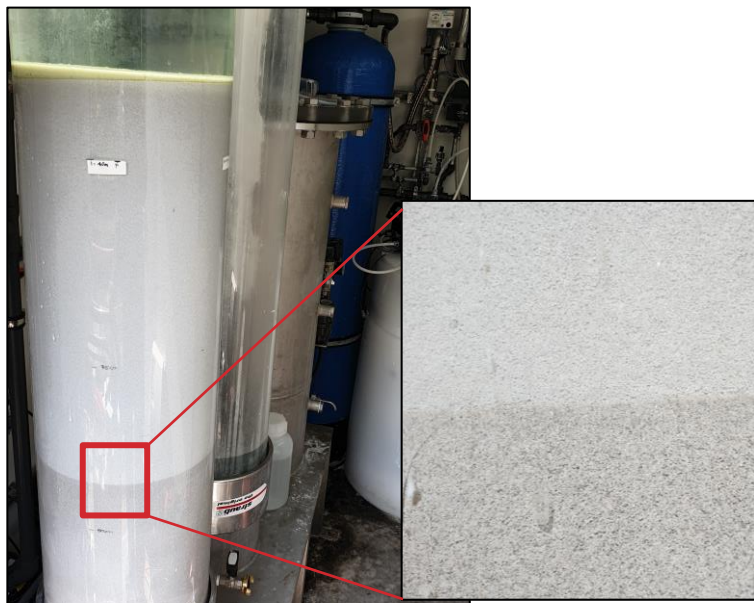


Abbildung 25: Links: Der Pelletreaktor mit angehenden Pellets. Der eindeutige Farbunterschied kommt durch Calciumphosphat/Calciumcarbonatsaum, welcher neu entstanden ist. Ganz oben ist noch eine Schicht mit Feinstbestandteilen. Rechts: Detaillierte Aufnahme der angehenden Pelletet. Der helle Bereich ist deutlich angerundeter.

Die Ergebnisse zeigen, dass der kontinuierliche Betrieb und die Impfkorneigenschaften (Korngrößenverteilung, Dichte und Härte) für die Pelletbildung unerlässlich sind. Längere Ausfallszeiten ohne eine vollständige Entleerung der Reaktorsäulen sollten vermieden werden, da sonst durch Vermörtelung der Betrieb gestört wird und aufwendige Wartungsarbeiten erforderlich werden. Die regelmäßige Spülung der Leitungen ist bei Betriebspausen ebenso erforderlich, um Verkalkungen und dadurch hervorgerufene Verstopfungen zu vermeiden.

Im Jahr 2020 kam es zu coronabedingten Verzögerungen. In den Messkampagnen wurden zunächst weitere Versuche mit Quarz und Dolomit als Impfkornmaterial durchgeführt, mit dem Fokus die Trübung durch besseres Impfkornmanagement zu reduzieren. Schließlich wurden zwei Messkampagnen mit Rücklösewasser durchgeführt. Zur ersten Messkampagne mit Rücklösewasser wurde zusätzlich Nachklärwasser in einem Verhältnis von etwa 40 zu 60 zugegeben, um die Versuchsdauer zu erhöhen. Bei der zweiten Messkampagne wurden zum Anfahren des Reaktors Nachklärwasser und vorkonditionierte Impfkörner verwendet. In Abbildung 26 sind die Ergebnisse aus den Messkampagnen im Jahr 2020 dargestellt. In Tabelle 12 (siehe weiter unten) sind zudem die wichtigsten Parameter aller Messkampagnen aufgeführt. Auch im Jahr 2020 gelang erwartungsgemäß die Erzeugung der Pellets. Die bisherigen Erkenntnisse der Versuchskampagnen aus dem Jahr 2019 bezüglich der idealen Reaktorparameter (pH, Durchfluss, Kalkmilchdosierung, etc.) konnten bestätigt werden, jedoch war eine weitere Reduzierung der Trübung, wenn auch nur minimal möglich. Daher ist es sinnvoll die Trübung bzw. den Fällschlamm in einem weiteren Schritt verfahrenstechnisch aufzubereiten, um die wertvolle Ressource Calciumphosphat vollständig rückzugewinnen. Nach Rücksprache mit dem Ingenieurbüro ALWIN EPPLER ist es bei der kommerziellen, großmaßstäblichen Umsetzung der Technologie im Vergleich zum Versuchsreaktor inkl. verfahrenstechnischen Optimierungen jedoch durchaus realistisch eine geringere Trübung vergleichbar mit Anlagen der SEC zu erzielen.

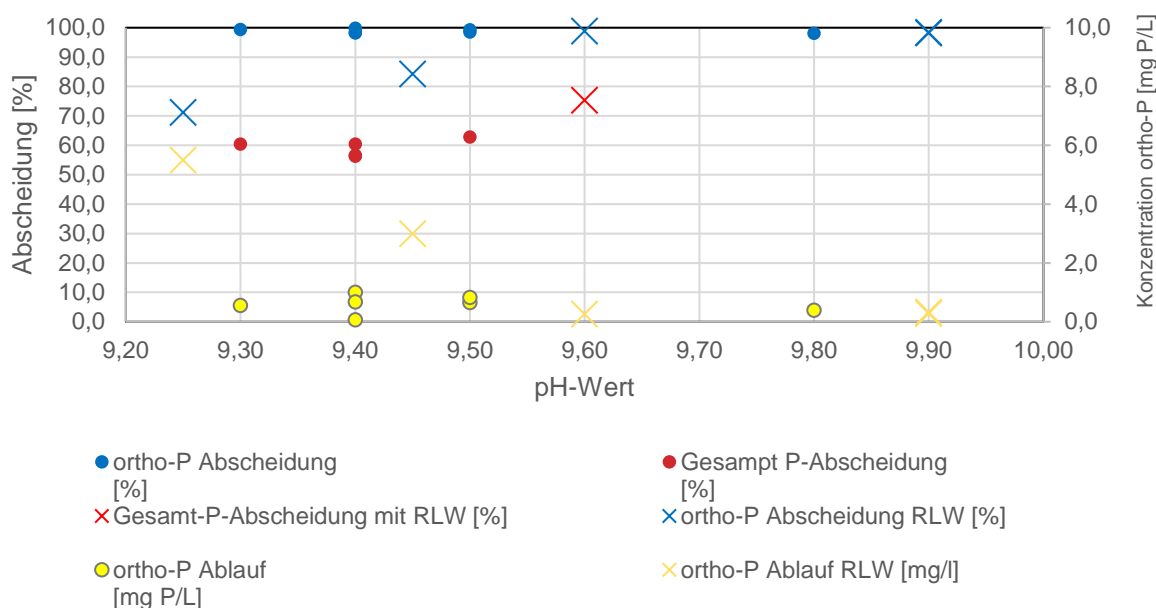


Abbildung 26: Pelletierungsversuche 2020 im semikontinuierlichen Betrieb mit Dolomit und Quarz als Impfkornmaterial Datenpunkte als Kreuze dargestellt beziehen sich auf Messreihen mit Rücklösewasser (RLW). Auch hier sind sehr gute Abscheidungsraten erzielt wurden.

Die Pelletierung bei Nutzung von Rücklösewasser konnte in 2020 ebenfalls erzielt werden; auch dort wurden ortho-P-Abscheidungen von >99% realisiert. Ein möglicher negativer Einfluss auf die Kristallisation durch gelöste organische Partikel (DOC) wie von Donnert et al., 2002 beschrieben, kann jedoch weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Der Saum der neugebildeten Pellets bei Nutzung von Rücklösewasser ist zwar erheblich geringmächtiger, dennoch ist eine quantitative Aussage darüber, ob dies am Rücklösewasser selbst oder an der verhältnismäßig kurzen Versuchsdauer liegt, nicht möglich. In den diversen Messkampagnen zuvor ging die Zunahme der Pelletgröße mit der Zunahme der Versuchsdauer einher, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass die Anwachsäume auch bei der Nutzung von Rücklösewasser weitergewachsen wären. Der potentielle negative Einfluss von Störstoffen (BS-Partikeln), die im über mehrere Tage erzeugten Rücklösewasser in geringer Menge vorhanden waren (Abbildung 27), auf die Kristallisation lässt sich durch die wenigen Versuchskampagnen mit Rücklösewasser nicht klären.



Abbildung 27: Der Pelletreaktor mit den Dolomitimpfkörnern bei der Messkampagne mit Rücklösewasser. In der Detailaufnahme rechts ist die bräunliche Färbung des Wassers im oberen Drittel zu sehen. Außerdem sind in der Wassersäule weiße Flocken zu erkennen, die einen gewissen Anteil an Calciumcarbonat und/oder Calciumphosphat enthalten. Direkt unterhalb der Wassersäule befindet sich der bräunliche Fällschlamm der sich nach dem Reaktorstopp akkumuliert hat. Die Pelletentnahme erfolgte aus dem untersten Teil der Säule.

Tabelle 12: Übersicht wichtigster Parameter zu den Messkampagnen. Farblich hervorgehoben die Betriebsweise und Art des Zulaufwassers.

Impfmateri	Batch		semikontinuierlich		Nachklärwasser		Nachklärwasser+Rücklösewasser		Rücklösewasser		Bemerkungen		
	Korngröße [mm]	Durchflussgeschwindigkeit [m³/h]	Kalkmilchzugabe [l/h]	pH Zulauf	pH Ablauf	Trübung [FNU]	Leitfähigkeit ms/cm	O-P Zulauf	o-P Ablauf [mg/l]	o-P-Abscheidung [%]		Gesamt P [mg/l]	Gesamt P Abscheidung [%]
I	-	-	-	7,06	-	-	829,00	22,60	-	-	-	-	Keine Pelletbildung, da nur Batchbetrieb O-P-Abscheidung von > 90% hohe Trübung, aber Trübungsergebnisse zu diesem Zeitpunkt unzuverlässig
	-	1,8-2,2	2,2-2,5		9,90	-	633,00	22,60	1,20	94,69	-	-	
	-		2,2-2,5		9,70	-	625,00	22,60	2,00	91,15	-	-	
	-		2,2-2,5		9,50	-	753,00	22,60	2,80	87,61	-	-	
I + E	>0,6	>2,2	-	6,85	11,00	-	-	34,60	0,12	99,65	10,70	69,08	Material zu grob für den Pelletreaktor. Keine Pelletbildung, da nur Batchbetrieb und schlechtes Schwebverhalten
			2,3-2,6		10,30	-	-	34,60	0,17	99,51	9,90	71,39	
			2,3-2,6	9,80	-	-	34,60	0,36	98,96	9,30	73,12		
			2,3-2,6	6,80	9,50	-	-	37,60	0,38	98,99	13,70	63,56	
			2,3-2,6	6,80	9,00	-	-	37,60	0,88	97,66	16,20	56,91	
			2,3-2,6	6,80	8,30	-	-	37,60	7,80	79,26	17,40	53,72	
			2,3-2,6	6,70	10,10	-	-	33,20	0,20	99,40	15,60	53,01	
			-	6,70	10,10	-	-	33,20	0,27	99,19	10,00	69,88	
B	<0,1	2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Material zu feinkörnig, auch bei geringen Durchflussgeschwindigkeiten	
H	0,1-0,5	1,6-3,0	-	7,10	-	200,00	943,00	-	-	-	-	-	Gutes Schwebverhalten und gute Korngrößenverteilung. PH-Wert Steigerung auf bis 10,5 ohne Zugabe von Kalkmilch. PH-Wert normalisiert sich nach 2-3 Stunden. Keine Pelletbildung im Batchbetrieb. Sehr hoher Anteil an Feinstbestandteilen/Trübung
			1,8-2,0		10,50	200,00	877,00	-	-	-	-	-	
			1,8-2,0	6,50	9,70	200,00	880,00	-	-	-	-	-	
			1,8-2,0	6,88	-	-	-	29,10	-	-	-	-	
			1,8-2,0	6,88	11,20	-	-	29,10	0,01	99,97	13,50	53,61	
			1,8-2,0	6,88	-	190,00	-	29,10	0,28	99,04	12,10	58,42	
			1,8-2,0	6,88	-	-	-	29,10	0,25	99,14	12,00	58,76	
			-	6,70	10,40	-	-	45,20	0,90	98,01	7,30	83,85	
			-	6,70	11,60	-	-	45,20	0,11	99,76	24,00	46,90	
			-	6,70	10,70	-	-	53,60	0,10	99,81	15,00	72,01	
			-	6,70	11,00	-	-	53,60	0,01	99,99	19,20	64,18	
-	6,70	12,00	-	-	53,60	0,01	99,99	-	-				
-	6,70	11,80	-	-	53,60	0,01	99,99	24,60	54,10				
C	0,3-0,6	2,2-3,0	-	7,30	-	-	1110,00	75,20	-	-	-	-	Material mit hoher Dichte, daher kein ideales Schwebbett Geringe Pelletbildung im semikontinuierlichem Betrieb Gesamtversuchsdauer > 36 Stunden, allerdings auch mit Unterbrechungen, kontinuierlich am Stück etwa 18 Stunden Pelletreaktorbetrieb mit hoher Durchflussrate (3m³/h) in Kombination mit hoher Kalkmilchdosierung (pH > 11) für etwa 2 Stunden getestet --> Trübung ging temporär auf bis zu unter 120, der Effekt hielt nicht lange an
			2,1-2,3		10,20	270,00	799,00	75,20	0,23	99,69	46,80	37,77	
			2,1-2,3	7,10	-	-	50,40	-	-	-	-	-	
			2,1-2,3	7,10	-	173,00	812,00	50,40	0,27	99,46	39,30	22,02	
			2,1-2,3	7,10	-	-	976,00	44,40	-	-	-	-	
			2,1-2,3	7,10	-	156,00	-	44,40	-	-	27,20	38,74	
F	0,1-0,63	1,7-2,2	-	7,10	-	3,80	994,00	58,80	-	-	-	-	Pelletreaktor Störung über Nacht Pelletbildung am 15.05 mit deutlichen Anwachssäumen Gutes Schwebverhalten Versuchsdauer etwa 24 Stunden Pelletbildung Messkampagnen bei niedrigeren pH-Werten hoher Phosphoranteil im Ablauf bei niedrigem pH-Wert unter 9
			-		10,00	180,00	843,00	58,80	0,32	99,46	29,40	50,00	
			2,4-3,1	6,60	-	-	1053,00	83,60	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,60	9,10	746,00	-	-	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,80	-	-	996,00	52,80	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,80	9,70	-	821,00	52,80	0,38	99,28	31,00	41,29	
			2,4-3,1	6,80	-	-	981,00	63,20	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,60	9,36	140,00	863,00	63,20	1,50	97,63	35,00	44,62	
			2,4-3,1	6,60	-	-	900,00	50,40	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,60	7,20	21,00	982,00	50,40	18,40	63,49	23,90	52,58	
			2,4-3,1	6,50	-	-	960,00	69,20	-	-	-	-	
			2,4-3,1	6,50	9,30	196,00	772,00	69,20	0,28	99,60	41,20	40,46	
			2,4-3,1	6,50	9,50	152,00	810,00	69,20	0,70	-	42,00	39,31	
			-	6,90	-	-	1011,00	78,00	-	-	-	-	
			-	6,90	9,50	158,00	803,00	78,00	1,20	-	43,60	-	
			-	6,90	-	-	138,00	925,00	78,00	14,20	-	44,40	
			-	6,90	-	-	951,00	69,20	-	-	-	-	
1,20	6,90	7,20	4,40	1009,00	69,20	65,60	5,20	66,40	4,05				
1,20	6,90	7,40	30,00	1013,00	69,20	58,40	15,61	64,40	6,94				
1,20	6,90	7,80	153,00	943,00	69,20	31,20	54,91	62,40	9,83				
1,40	6,90	8,05	185,00	895,00	69,20	38,20	44,80	-	-				
-	7,00	-	-	940,00	56,00	-	-	-	-				
-	7,00	10,00	185,00	738,00	56,00	0,35	99,38	33,80	39,64				

Tabelle 12-Fortsetzung: Übersicht wichtigster Parameter zu den Messkampagnen. Farblich hervorgehoben die Betriebsweise bzw. Art des Zulaufwassers.

Impfmateriale	Korngröße [mm]	Durchflussgeschwindigkeit [m³/h]	Batch		semikontinuierlich		Nachklärwasser		Nachklärwasser+Rücklösewasser		Rücklösewasser		Bemerkungen	
			Kalkmilchzugabe [l/h]	pH Zulauf	pH Ablauf	Trübung [FNU]	Leitfähigkeit ms/cm	O-P Zulauf	o-P Ablauf [mg/l]	o-P-Abscheidung (%)	Gesamt P [mg/l]	Gesamt P Abscheidung [%]		
D	0,1-0,8	1,6-2,4	-	6,30	-	-	825,00	79,60	-	-	-	-	hoher Unter Kornanteil, Material schwebt gut bei geringen Durchflussgeschwindigkeiten (ca. 2m³/h) Pelletbildung nach ca. 16 Stunden (3,5% P) . Neigt zur Vermörtelung nach längerer Pause	
			3,10		9,20	132,00	748,00	79,60	1,10	98,62	38,40	51,76		
A	?	2,2	-	6,90	-	-	-	63,20	-	-	-	-	Material zu weich, führt bei längerem Betrieb zur Verstopfung	
F	0,1-0,63	1,9-2,4	-	7,00	-	-	897,00	62,40	-	-	-	-	Keine repräsentative Probe, pH Wert Zunahme über nacht von 9,4 auf 11,6, da der Zulauf bzw. die Pumpe nicht weiter lief Pelletbildung trotzdem erfolgreich, wahrscheinlich mit sehr hohem CaCO ₃ Anteil	
			1,80		7,80	-	885,00	62,40	-	-	-	-		
			2,10		8,90	167,00	792,00	62,40	2,60	95,83	-	-		
			-		8,90	163,00	-	62,40	-	-	-	-		
			-		9,10	147,00	780,00	62,40	2,20	96,47	33,30	46,63		
			2,60		9,30	200,00	-	62,40	-	-	-	-		
			-	-	-	940,00	71,60	-	-	-	-	-		
			2,5-2,7	9,30	211,00	828,00	71,60	-	-	-	-			
			2,5-2,7	9,40	200,00	802,00	71,60	1,10	98,46	-	-			
			2,5-2,7	9,90	196,00	755,00	71,60	0,30	99,58	-	-			
			2,5-2,7	9,70	188,00	775,00	71,60	-	-	-	-			
			2,5-2,7	9,30	273,00	861,00	71,60	1,70	97,63	-	-			
			-	-	-	-	98,40	-	-	-	-			
			-	-	-	-	116,80	-	-	-	-			
Versuche mit NKW			-	-	11,60	480,00	879,00	116,80	0,10	99,91	68,00	41,78	Ab hier, Versuche mit Nachklärwasser: dieses Wasser ist weicher als das Brunnenwasser und hat eine geringere Säurekapazität	
J	0,1-0,5	2,1	-	6,50	-	1,20	861,00	46,40	-	-	-	-	Generell ist die Trübung eher geringer mit Quarz, allerdings kommt auch besseres Impfkornmanament dazu Betriebsbedingte Störungen sind minimiert Pelletbildung ersichtlich	
			2,4-2,6		9,30	86,60	860,00	46,40	0,50	98,92	14,70	68,32		
			2,4-2,6		10,40	91,00	759,00	46,40	0,10	99,78	24,80	46,55		
			-	-	-	610,00	71,60	-	-	-	-			
			-	6,40	9,40	79,00	-	71,60	0,94	98,69	45,00	37,15		
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
			-	-	-	773,00	56,00	-	-	-	-	-		
			-	6,70	9,20	55,00	680,00	56,00	1,80	96,79	23,70	57,68		
G	0,1-0,5	2,0-2,2	3,4	5,80	9,50	90,00	-	97,20	0,66	99,32	-	-	Pelletwachstum nach 24 Stunden Pelletbett etwa 60 cm gewachsen	
			3,4	5,90	9,30	90,00	-	92,00	0,56	99,39	36,40	60,43		
		-	-	9,70	-	-	40,00	-	-	-	-			
		2,0-2,4	2,90	6,90	9,50	80,00	-	40,00	-	-	-	-	Pelletbett um ca. 75 cm insgesamt gewachsen nach etwa 48 h	
J	0,1-0,5	2,0-2,2	2,90	6,40	9,40	90,00	-	55,30	1,00	98,19	24,00	56,60	-	
			-	-	9,80	80,00	-	21,00	0,40	98,10	-	-		
			-	-	-	-	-	44,40	-	-	-	-		
		1,9-2,1	2,5-2,8	6,70	9,40	110,00	-	48,00	0,06	99,87	19,00	60,42	Pelletwachstum, hohe P-Abscheidung ab pH 9,4 (ähnlich wie bei den anderen Impfmateriale), FNU stabil um die 120-140	
			2,5-2,8	-	9,40	125,00	-	43,50	0,68	98,44	19,00	56,32		
			2,5-2,8	6,60	9,50	130,00	-	59,70	0,83	98,61	22,20	62,81		
G	0,1-0,5	1,8-2,1	-	7,25	-	-	-	19,10	-	-	-	-	Versuchsdurchführung mit etwa 60% Nachklärwasser und 40% Rücklösewasser	
			2,10	9,25	81,00	-	19,10	5,50	71,20	-	-			
			2,10	9,45	95,00	-	19,10	3,00	84,29	-	-			
			2,40	9,90	105,00	-	19,10	0,29	98,48	-	-			
			2,40	9,90	96,00	-	19,10	0,33	98,27	-	-			
		1,8-2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		Versuchsdurchführung mit Rücklösewasser, Pellets waren vorkonditioniert von der Versuchsreihe davor
		2,30	9,60	135,00	-	22,70	0,27	98,83	5,60	75,33				

5.8 P-Bilanz CaP-Pellets

Neben der grundsätzlichen Eignung des SEC-Verfahrens zur Phosphatelimination/Pelletbildung sind bestimmte Anforderungen für die Vermarktung der Pellets erforderlich. Die P-Rezyklate sollten möglichst effizient hergestellt werden können und eine möglichst hohe und gleichbleibende Konzentration an P aufweisen. Darüber hinaus spielen die Handhabbarkeit/Streubarkeit, Korngrößenverteilung, Feuchte, Kornfestigkeit, Pflanzenverfügbarkeit (vgl. Kapitel 5.8 für Pflanzenverfügbarkeit) und die Schadstoffbelastung eine große Rolle. In der folgenden Tabelle 13 sind die P-Gehalte verschiedener Proben dargestellt. In Tabelle sind Spurenelement/Schadstoffkonzentrationen dargestellt.

Die Proben A – D sind von den Messreihen aus dem Jahr 2018. Aufgrund der Fahrweise des Reaktors im Batchverfahren ist die Pelletbildung kaum bis gar nicht ausgeprägt. Die Impfmateriale weisen einen P-Gehalt von deutlich unter 0,5% aus. Vergleicht man den P-Gehalt in Probe E (Feinstbestandteil/Fällschlamm) beträgt der P-Gehalt 11,1%. Alle nachfolgenden Proben, F und G und 1 - 14 sind von den Messkampagnen im semikontinuierlichen Betrieb, bei denen die Pelletbildung optisch deutlich sichtbar ist. Die Probe 15 ist eine Kontrollprobe und besteht aus reinem Dolomit, hier ist der P-Gehalt erwartungsgemäß vernachlässigbar.

Auffällig bei den Pellets ist die Variabilität der P-Gehalte von 0,89 – 6,46 %. Der P-Gehalt in den Pellets steigt tendenziell mit der Verweilzeit der Impfkörner im Pelletreaktor. Wahrscheinlich hat auch der P-Gehalt des Zulaufwasser sowie die Parameterbedingungen mit dem der Reaktor gefahren einen Einfluss auf die Konzentration der Pellets, wenn auch eher untergeordnet. Eine quantitative Vorhersage zur P-Konzentration kann im Voraus nicht durchgeführt werden. Dieses Problem kann aber durch intelligentes Impfkornmanagement mit stichprobenartiger Probenahme gelöst werden. Die Probe mit der längsten Betriebs- und Verweildauer im Reaktor weist die höchste Konzentration (6,46 %) an P auf, während die Proben mit kurzer Verweilzeit geringere P-Gehalten aufweisen. In Abbildung 28 sind die Pellets der Probe G (höchster P-Gehalt) und die Pellets der Probe 13 dargestellt. Auf den beiden Abbildungen links sind die Pellets aus den Messkampagnen mit Rücklösewasser dargestellt. Sichtbar ist der neu entstandene Saum um die Impfmateriale, welcher leicht bräunlich gefärbt und eher dünn ist. Außerdem sind in der REM-Aufnahme Trockenrisse auf den Pelletoberflächen sichtbar. Vergleicht man diese Pellets mit den Pellets der Probe G (rechtes Bild) sieht man erhebliche Unterschiede. Die neugebildeten Säume sind hier konzentrisch gewachsen und deutlich ausgeprägter. Das liegt vor allem an dem längeren Betrieb und der Verweildauer der Impfmateriale im Reaktor. Diese haben ebenso einen Einfluss auf die Korngröße der Pellets. Das Kriterium der geringen Feuchte und der Streubarkeit/Handhabbarkeit ist eher erfüllt. Wenn

auch die Handhabung mit einer gewissen Vorsicht durchgeführt werden müsste, da die Kornfestigkeit nicht so hoch ist, dass kein Abrieb mehr stattfinden kann.

Tabelle 13: P-Gehalte der Proben der Messkampagnen.
Grundsätzlich gilt, je höher der P-Gehalt, desto länger die Verweilzeit der Impfmaterialein im Reaktor

Parameter/Probe	P	P₂O₅	Dim.
A Kalkstein	0,28	0,64	M.-%
B Kalkstein	0,27	0,618	M.-%
C Kalkstein	0,27	0,618	M.-%
D Kalkstein	0,39	0,893	M.-%
E Feinstbestandteile	11,1	25,434	M.-%
F Kalkstein	3,43	7,86	M.-%
G Kalkstein	6,46	14,80	M.-%
1 Kalkstein	2,33	5,33	M.-%
2 Quarz	2,63	6,02	M.-%
3 Quarz	1,46	3,34	M.-%
4 Dolomit	5,18	11,9	M.-%
5 Dolomit	5,11	11,7	M.-%
6 Dolomit	3,49	7,99	M.-%
7 Quarz	4,02	9,21	M.-%
8 Quarz	1,93	4,43	M.-%
9 Quarz	2,75	6,29	M.-%
10 Quarz	2,38	5,45	M.-%
11 Dolomit	1,77	4,06	M.-%
12 Dolomit RLW + P	1,52	3,49	M.-%
13 Dolomit RLW + P	1,81	4,14	M.-%
14 Dolomit RLW	0,89	2,05	M.-%
15 Dolomit	0,03	0,14	M.-%

Tabelle 14: Spurenstoff/Schadstoffgehalte ausgewählter Proben in mg/kg TM. Von besonderer Relevanz sind die Konzentrationen der Probe 12,13 und 14. Die Konzentrationen von Schadstoffen in den Proben liegen deutlich unter den Grenzwerten der Düngemittelverordnung. Eine landwirtschaftliche Ausbringung der Pellets ist daher problemlos möglich.

Spuren- elemente	Probe													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
As	0,85	0,21	0,07	0,10	0,05	0,21	0,05	0,10	0,04	0,04	0,09	0,09	0,09	0,03
Cd	0,06	<0,02	<0,02	0,12	0,11	0,13	0,13	<0,02	<0,02	<0,02	0,15	0,14	0,13	0,16
Cr	4,28	1,80	1,49	3,53	3,29	2,87	3,15	1,56	2,00	2,04	2,79	2,60	2,72	2,67
Hg	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ni	6,09	1,37	0,99	2,63	2,06	1,84	1,89	1,46	1,89	1,48	1,21	1,31	1,59	1,08
Pb	1,55	0,39	0,49	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	0,61	0,24	0,26	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Cu	3,51	0,87	0,80	0,87	0,89	<0,8	<0,8	0,80	1,32	<0,8	<0,8	1,18	0,84	0,94
Zn	14,1	7,50	4,64	19,1	16,1	13,7	16,1	9,36	14,3	14,5	12,2	8,13	8,86	8,81

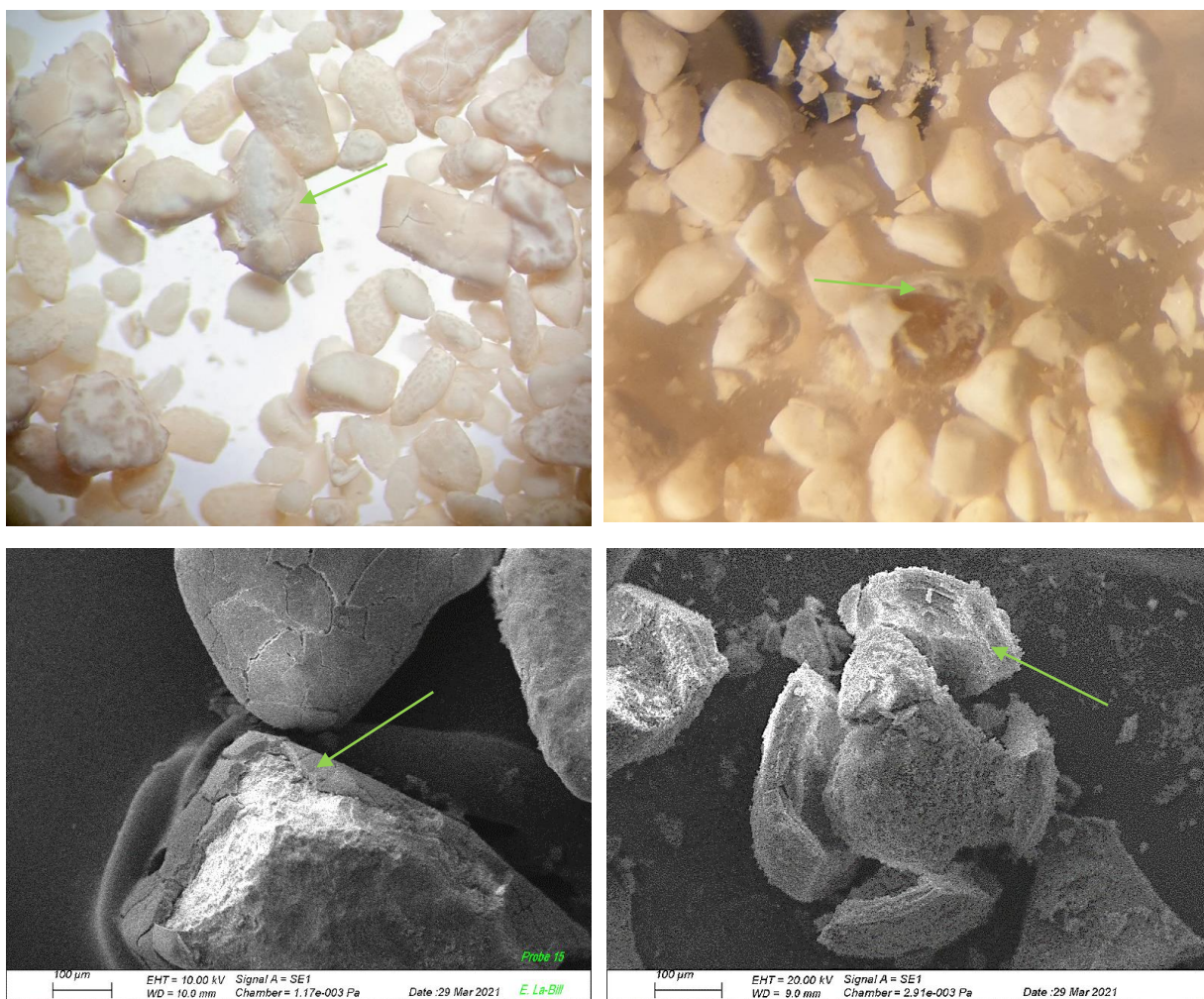


Abbildung 28: Darstellung der neugebildeten Pellets im Auflichtmikroskop und im REM. Links: Die Pelletproben von den Versuchskampagnen mit Rücklösewasser, P-Gehalt 1,81 %, Dolomit als Impfkornmaterial. Rechts: Pelletproben mit hohem Gehalt an P (6,46%) mit Kalksteins als Impfkornmaterial. Die grünen Pfeile zeigen die neu gebildeten Calciumphosphatverbindungen. Diese ist in den rechten Abbildungen deutlich ausgeprägter.

5.9 Pflanzenverfügbarkeit der Düngemittelpellets

Die Pflanzenverfügbarkeit der Proben wurde über klar definierte Extraktionsverfahren vom Julius Kühn-Institut (Braunschweig) durchgeführt. Die Pflanzenverfügbarkeit der Pellets wurde an vier Probenmaterialien durchgeführt und mit Triplesuperphosphat (TSP) verglichen. Die absoluten und relativen Löslichkeiten der Proben können aus der Tabelle 14 entnommen werden. Im Vergleich zu TSP weisen die Pellets eine niedrigere Löslichkeit auf. Die absolute und relative Löslichkeit in Ameisensäure, Citronensäure und Neutral-Ammoniumcitrat kann aus der Tabelle entnommen werden. Die Proben weisen alle eine vergleichbare Löslichkeit zu Struvit auf und wären somit innerhalb einer Vegetationsperiode Pflanzenverfügbar (persönliche Kommunikation Keßeler, Julius Kühn-Institut) und somit als Düngemittel verwertbar.

Tabelle 14: Ergebnisse der Pflanzenverfügbarkeitstest (Julius Kühn-Institut). Düngerprobe: TSP=Triplesuperphosphat; Re_1=Zusammengeführte Probe 1 > 12 & 13 Dolomit mit Rücklösewasser; Re_2= Zusammengeführte Probe 2 --> 5, 6 & 7 Dolomit; Re_3= Probe 3 --> Precal Kalk; Re_4= Zusammengeführte Probe 4 --> 9 & 10 Quarz.

Dünger	absolute Löslichkeit in ppm bzw. mg/kg				
	MinS (Stabw.)	H ₂ O (Stabw.)	FA (Stabw.)	CA (Stabw.)	NAC(Stabw.)
TSP	193129 (3397)	205453 (1187)	204010 (4270)	229318 (6964)	172934(1438)
Re_1	14440 (2949)	205 (6)	19829 (7654)	-	15115 (338)
Re_2	41746 (1558)	94 (5)	46203 (4169)	20051 (2482)	37209 (2373)
Re_3	53502 (11913)	220 (13)	52061 19426)	-	46731 (1821)
Re_4	27831 (6935)	157 (25)	31782 (2343)	12329 (1180)	29889 (839)
relative Löslichkeit in Relation zu MinS-löslichem P [%]					
	MinS	H ₂ O	FA	CA	NAC
TSP	100,00	106,38	105,63	118,74	89,54
Re_1	100,00	1,42	137,32	-	104,67
Re_2	100,00	0,23	110,68	48,03	89,13
Re_3	100,00	0,41	97,31	-	87,34
Re_4	100,00	0,56	114,20	44,30	107,39

MinS: Mineralsäure, nach DIN EN 15956, EU-Methode 3.1.1; H₂O: Wasser, nach DIN EN 15958, EU-Methode 3.1.6; FA: Ameisensäure, nach DIN EN 15919, EU-Methode 3.1.2; CA: Citronensäure, nach DIN EN 15920, EU-Methode 3.1.3 & VDLUFA II 4.1.3; NAC: Neutral-Ammoniumcitrat, nach DIN EN 15957, entspricht EU-Methode 3.1.4.; Photometrische P-Bestimmung nach (John, 1970) in Anlehnung an Murphy & Riley (1962) und DIN EN ISO 6878:2004; Stabw.: Standardabweichung

6 Produkt- und Technologiebewertung

6.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die nachfolgenden Tabelle 15 dient zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Re-BioP-Verfahrens. Die Betriebs- und Investitionskosten basieren unter anderem auf Erfahrungswerten der Firma ALWIN EPPLER GmbH & Co. KG, die Abschätzungen anhand vergleichbarer Anlagen aus der Trinkwasseraufbereitung getroffen hat. Die Wirtschaftlichkeitsberechnung bezieht sich auf die tatsächlich anfallenden und zu behandelnden Belebtschlamm-Mengen der Kläranlage Gießen. Damit entspricht dies einer vollständigen industriellen Umsetzung des Verfahrens und nicht nur der Versuchsanlage. Die Anlagendimensionierung wurde dementsprechend skaliert und geplant.

Als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde von 500 m³/d anfallendem Überschussschlamm ausgegangen (pers. Kommunikation mit Kläranlagenbetreiber). Geplant und kalkuliert wurde ein kontinuierlicher Betrieb der P-Rückgewinnungsanlage mit entsprechenden Komponenten (vgl. Tabelle 15). In der Summe entstehen durch die Umstellung/Einführung des ReBioP-Cycle-Verfahrens auf der Kläranlage somit jährliche Gesamtkosten von ~438.000 €. Diese umfassen Betriebsmittel- und Entsorgungskosten sowie Kapitaldienste/Abschreibungen. Nicht einberechnet wurden mögliche Erlöse des Vertriebs der Düngemittelpellets, die sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit auswirken würden. In die Berechnung ebenfalls nicht eingeflossen sind die Kosten für Personal und Instandhaltung. Bezogen auf die behandelte Klärschlammmenge belaufen sich die Gesamtkosten des Re-BioP-Verfahrens auf etwa 240 Cent/m³.

Eine überschlägige Kalkulation der Kosten für die konventionellen Klärschlammverwertung (thermische Verwertung) in Gießen als zukünftiges Entsorgungs- und Rückgewinnungskonzept geht von Kosten von etwa 120 €/t bei 25 % TS aus (persönliche Kommunikation, Weigand, THM). In Gießen fallen in etwa 7000 kg TS/d an, was 28.000 kg KS bei 25 % TS pro Tag entspricht. Somit ergeben sich auf Tagesbasis potentielle Entsorgungs- und Verwertungskosten von 3360 €/d (28 t * 120 €/t). Im Gegensatz dazu steht das ReBioP-Cycle Konzept deutlich wirtschaftlicher da. Bei täglich zu behandelnden 500 m³ Überschussschlamm ergeben sich Kosten in Höhe von 1200 €/d (500 m³ * 2,40 €). Somit entstehen durch das ReBioP-Cycle Verfahren weniger als die Hälfte der Kosten, der momentan diskutierten thermischen Verwertung.

In einem weiteren Vergleich gibt die Klärschlammstudie der Universität Stuttgart (Rapf, 2016) die Kosten für eine Monoklärschlammverbrennung auf etwa 50 €/t bezogen auf die Originalsubstanz oder ~188 €/t bezogen auf den Trockenrückstand an. Belastbare Zahlen zu den Kosten für P-Recyclingverfahren basierend auf der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammaschen liegen derzeit jedoch nicht vor.

Ein weiterer Vorteil des Re-BioP-Verfahrens im Vergleich mit Verfahren der Klärschlammverbrennung und Rückgewinnung von P aus der Asche besteht darin, dass der P-abgereicherte BS weiterhin bei der Mitverbrennung zum Beispiel in der Zementindustrie zum Einsatz kommen kann. Dadurch besteht zusätzlich die Möglichkeit Entsorgungskosten zu reduzieren. Das Verfahren ist autark und dezentral einsetzbar, was potentielle (finanzielle) Abhängigkeiten von (zentralisierten) thermischen Verwertungsanlagen ausschließt und den Betreibern alle weiteren Verwertungsmöglichkeiten des abgereicherten BS offen lässt.

Tabelle 15: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

		Re-BioP-Cycle	
Hydraulische Daten		Einheit	
Zulaufmenge Pelletreaktor		m ³ /h	16,0
		m ³ /d	384,0
		m ³ /a	140.160
Klärschlammmenge (ÜSS)		m ³ /h	20,8
		m ³ /d	500,0
		m ³ /a	182.500

Betriebsmittel			
Betriebsmittelmengen		Einheit	
spez. Energiebedarf		kWh/m ³	0,45
Natriumacetat		t/a	243,09
Impfsand/Kalkstein		t/a	2,7
Kalkmilch 10%		l/a	155.454
Pelletverwertung		t/a	---
zus. Bedienungsaufwand		h/a	550

Betriebsmittel- und Entsorgungskosten	Spez. Kosten		Einheit	
Energie	25,00	Cent/kWh	EUR/a	15.768
Natriumacetat-Trihydrat	1,3	€/kg	EUR/a	316.017
Impfsand/Kalkstein: Abhängig von Anteil Impfsand an Pelletes, Annahme < 10 t/a	88,00	EUR/t	EUR/a	238
Kalkmilch 10%	50,00	EUR/l	EUR/a	7.773
Pelletverwertung	---	---	EUR/a	---
CIP + CEB	---	---	EUR/a	6.000
Membranersatz incl. Montage (7 Jahre)	4.000	€/Modul	EUR/a	2.300
zus. Bedienungsaufwand	45,00	EUR/h	EUR/a	24.750
Summe, gerundet pro Jahr			EUR/a	372.800
bez. auf aufzubereitende Menge			Cent/m³	266,0
bez. auf Klärschlammmenge			Cent/m³	204,3

Tabelle 15–Fortsetzung 1: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

			Re-BioP-Cycle	
Herstellkosten	Abschreibungs- zeitraum		Einheit	
Kostenschätzung, netto zzgl. MWSt./Annuität	2,50%			
Rüchlösebecken 60 m ³ mit Rührwerk	40 Jahre	3,984%	EUR	90.000
Dekanter zur Schlammentwässerung inkl. Steuerung, Polymerdosierung und Abwurfseinheit	25 Jahre	5,428%	EUR	170.000
Mikrofiltrationsanlage	25 Jahre	5,428%	EUR	155.000
Vorlagebecken 60 m ³	40 Jahre	3,984%	EUR	90.000
2 Wirbelbettreaktoren inkl. Glockendüsenboden	25 Jahre	5,428%	EUR	110.000
Schräglamellenklärer	25 Jahre	5,428%	EUR	35.000
Impfkorndosierperipherie	25 Jahre	5,428%	EUR	35.000
Kalkmilchdosierperipherie	25 Jahre	5,428%	EUR	60.000
2 Pelletentwässerungscontainer (7 m ³)	25 Jahre	5,428%	EUR	11.000
2 Dosierpumpen Acetat (redundante Ausführung)	25 Jahre	5,428%	EUR	10.000
2 Zulaufpumpen ÜSS (redundante Ausführung)	25 Jahre	5,428%	EUR	14.000
2 Zulaufpumpen Mikrofiltration (redundante Ausführung)	25 Jahre	5,428%	EUR	12.000
2 Zulaufpumpen Wirbelbettreaktor (redundante Ausführung)	25 Jahre	5,428%	EUR	12.000
Rohrleitungen	40 Jahre	3,984%	EUR	45.000
Armaturen	40 Jahre	3,984%	EUR	35.000
EMSR-Technik	15 Jahre	8,077%	EUR	250.000
Inbetriebnahme	25 Jahre	5,428%	EUR	10.000
Gesamtinvestition, netto			EUR	1.144.000

Tabelle 15-Fortsetzung 2: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

		Re-BioP-Cycle	
Kapitaldienst		Einheit	
Rüchlösebecken 60 m ³ mit Rührwerk		EUR/a	3.600
Dekanter zur Schlammwässerung inkl. Steuerung, Polymerdosierung und Abwurfleinheit		EUR/a	9.200
Mikrofiltrationsanlage		EUR/a	8.400
Vorlagebecken 60 m ³		EUR/a	3.600
2 Wirbelbettreaktoren inkl. Glockendüsenboden		EUR/a	6.000
Schräglamellenklärer		EUR/a	1.900
Impfkordosierperipherie		EUR/a	1.900
Kalkmilchdosierperipherie		EUR/a	3.300
2 Pelletentwässerungscontainer (7 m ³)		EUR/a	600
2 Dosierpumpen Acetat (redundante Ausführung)		EUR/a	500
2 Zulaufpumpen ÜSS (redundante Ausführung)		EUR/a	800
2 Zulaufpumpen Mikrofiltration		EUR/a	700
2 Zulaufpumpen Wirbelbettreaktor (redundante Ausführung)		EUR/a	700
Rohrleitungen		EUR/a	1.800
Armaturen		EUR/a	1.400
EMSR-Technik		EUR/a	20.200
Inbetriebnahme		EUR/a	500
Summe, gerundet		EUR/a	65.100
bez. auf aufzubereitende Menge		Cent/m³	46,4
bez. Auf Klärschlammmenge		Cent/m³	35,7
Gesamte Jahreskosten (Netto)		EUR/a	437.900
spez. Kosten aus Anlagenbetrieb	Wassermenge	Cent/m³	266,0
	Klärschlammmenge	Cent/m³	204,3
spez. Kosten aus Kapitaldienst	Wassermenge	Cent/m³	46,4
	Klärschlammmenge	Cent/m³	35,7
spez. Kosten gesamt (Netto)	Wassermenge	Cent/m³	312,4
	Klärschlammmenge	Cent/m³	239,9

7 Fazit und Ausblick

Als Fazit zum Projekt *Recycling von Phosphor aus kommunalen Kläranlagen durch gekoppelte Bio-P-Rücklösung und Kristallisation/Pelletierung im Wirbelbettreaktor (Re-BioP-Cycle)* stehen folgende Aussagen:

- Einhaltung der zukünftig nach AbfKlärV geforderten gesetzlichen P-Rückgewinnungsraten von >50% umsetzbar
- Verfahren ist niederenergetisch und an der Kläranlage einfach umsetz- und integrierbar
- Herstellung pflanzenverfügbarer Düngemittel-Pellets im SEC-Verfahren
- CaP-Pellets sind vergleichbar mit dem Düngemittel Struvit
- Geringe Schadstoffgehalte der Pellets -> einsetzbar als Düngemittel
- Autarkes System und daher dezentral einsetzbares Verfahren
- Bessere Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu thermischen Verfahren zur P-Rückgewinnung
- Kein Abfallstrom, da der P-abgereicherte Klärschlamm für die Mitverbrennung (z.B. in Zementwerken) als CO₂ neutraler Brennstoff geeignet und nutzbar ist

Es besteht trotz der guten Ergebnisse weiterer Forschungs- und Optimierungsbedarf des Verfahrens. Insbesondere sollten weitere Versuchsreihen mit reinem Rücklösewasser auf verschiedenen Kläranlagen durchgeführt werden, um mit Gewissheit inhibierende Faktoren der Pelletbildung auszuschließen.

8 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

AP	Teilziel lt. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
1	Allgemeine Voruntersuchungen (Belebtschlamm, Phosphoraufnahme- und Abgabekinetik, P-Rücklösung und Substrataufnahme)	Verständnis der Rücklösung von Phosphat aus Bio-P. Identifikation optimaler Reaktionsbedingungen zur P-Rücklösung anhand von Belebtschlammproben (pH/Redox-Fenster, P-Rücklöse- und Substrataufnahmekinetik)	Experimente zeigen eine effektive P-Rücklösung mit Na-Acetat. Versuche mit Formiat, Propionat, Butyrat, Glukose, Ethanol sind weniger effektiv. Die Ergebnisse zeigen, dass die P-Rücklösung in Anwesenheit von chemischen Fällmitteln, wie Eisen oder Natriumaluminat stark eingeschränkt ist, während bei aus reinen EBPR entstammenden Belebtschlämmen eine deutliche höhere P-Rücklösung realisierbar ist. Die gesetzlich erforderliche Rücklösung von >50% P konnte mit rein biologischem Belebtschlamm realisiert werden. Die P-Rücklösung nicht biologischer BS liegen im Bereich von 15 - 25%
2	Bau und Versuchsbetrieb P-Rücklösereaktor	Bestimmung der idealen Parameter der P-Rücklösungsrate in einer Versuchsanlage bestehend aus drei 1 m ³ großen IBC-Containern. Verständnis über die zeitliche Komponente der P-Rücklösung	Durch die Zugabe von 200 mg/L Acetat wurde die maximale P-Rücklösung innerhalb von etwa 150 Minuten erreicht. Die Erhöhung der Substrat-Dosis ist nicht notwendig, da P-freisetzende Organismen nicht mehr Substrat aufnehmen können und der Prozess dadurch unwirtschaftlicher wird.
3	Versuchsbetrieb des Wirbelbettreaktors	Grundsätzliche Eignung der Phosphat-Adsorption/Pelletbildung im SEC-Verfahren in Messkampagnen mit Phosphat-angereichertem Zulaufwasser. Realisierbarkeit der Ergebnisse mit unterschiedlichen Phosphatkonzentrationen.	Die grundsätzliche Eignung des SEC-Verfahrens zur Pelletierung wurde im Pilotmaßstab bewiesen. Die Voraussetzungen im Pilotmaßstab dafür sind wie folgt: Geeignetes Impfkornmaterial; 0,1 - 0,6 mm , möglichst wenig Unterkornanteil Kalkmilchdosierung bis zu einem pH-Wert von größer 9,3, in der Regel von 2 - 3,5 L/h 10%ige Kalkmilch Angemessenes Impfkornmanagement; Regelmäßige Zu- und Entnahme möglichst Störstofffreie Klarwasserphase Reaktordurchfluss zwischen 1,9 m ³ /h - 2,8 m ³ /h; entscheiden hierbei ist, dass das Material gut in Schwebelage gehalten wird Zusätzlich zu den Pellets, fällt Calciumcarbonat und Calciumphosphat als Fällschlamm an

AP	Teilziel lt. Antrag	Erwartete Ergebnisse	Erzielte Ergebnisse
4	Betrieb der Anlage	Realisierung der Pelletbildung mit Rücklösewasser	Die Pelletbildung wurde mit Rücklösewasser realisiert. Aufgrund der kurzen Versuchsdauer signifikant geringere P-Konzentrationen in diesen Pellets. Möglich, dass DOC auch einen inhibierenden Einfluss auf die Pelletbildung haben
5	Umfassende Nachuntersuchungen (Schlamm, Faulung, Produkt, P-Rücklösung)	Pflanzenverfügbare Calciumphosphatpellets mit geringen Schadstoffgehalten. Nachuntersuchungen P-abgereichertem Belebtschlamm	Die Pflanzenverfügbarkeit der Pellets wurde durch das Julius Kühn-Institut (Braunschweig) mittels chemischer Standardmethoden festgestellt. Demnach weisen die Löslichkeiten der Pellets ähnliche Werte zu den Struviten aus. Das heißt die Pellets sind Pflanzenverfügbar innerhalb einer Vegetationsperiode. Die Schadstoffbelastungen sind insignifikant gering
6	Produkt- und Technologiebewertung sowie Schlussbericht	Abschätzung der technischen und wirtschaftlichen Realisierbarkeit des Verfahrens	Die Funktionsfähigkeit des gesamten Verfahrens konnte nachgewiesen werden. Eine Hochskalierung des Verfahrens ist ohne großen technischen Aufwand realisierbar und vor Ort einsetzbar. Ein erheblicher Vorteil gegenüber anderen (Monoklärschlammverbrennung) Verfahren stellt die Möglichkeit dar, den P-abgereicherten Schlamm in der Mitverbrennung, z.B. in Zementwerken benutzen zu können. Die gesetzliche Forderung der P-Rücklösung kann mit diesem Verfahren bei rein biologischen Belebtschlämmen realisiert werden. Die Kosten sind im Vergleich zu den thermischen Verfahren deutlich niedriger

9 Angaben zu Zuwendungen und Notwendigkeit

Für das Projekt wurden insgesamt zwei ausgabenneutrale Verlängerungen um 9 Monate beantragt. Das Projektende hat sich somit auf den 30.09.2021 verschoben. Die ausgabenneutralen Verlängerungen waren notwendig, weil die Doktorandin bei der THM die Arbeit erst im Oktober 2018 aufnehmen konnte. Darüber hinaus verzögerte sich, aufgrund von logistischen Problemen, die Lieferung des Mikrokosmos, sodass mit den Rücklöseversuchen am Mikrokosmos erst Anfang 2019 begonnen werden konnte. Da sich beides, sowohl die Lieferverzögerung des Mikrokosmos, als auch die Schwierigkeiten bei der Personalsuche, früh abzeichneten, wurde bereits im April 2018 mit ersten Rücklöseversuchen im Becherglas begonnen. Eine weitere Verzögerung trat aufgrund der Coronavirus-Pandemie ein, da im Frühjahr und im Sommer 2020 auf der Kläranlage der Zutritt entweder komplett verwehrt oder sehr eingeschränkt möglich war.

Die durchgeführten Arbeiten sowie die verwendeten Ressourcen dienen ausschließlich zu der Erreichung der Projektziele und waren erforderlich und verhältnismäßig. Die Untersuchung des Rücklöseverhaltens durch den Zusatz von unterschiedlichen C-Quellen dient zur Erreichung der maximalen P-Freisetzung aus dem Klärschlamm. Aufbauend auf den Erkenntnissen wurden Versuche im größeren Maßstab durchgeführt. Das Upscaling ist für den Anlagenversuchsbetrieb (Arbeitspaket 4) mit dem Rücklösewasser von zentraler Bedeutung. Mit den Versuchen wurde neben der maximalen P-Freisetzung eine möglichst effiziente und schnelle Freisetzung angestrebt, um die Vorlagebecken in möglichst kurzer Zeit zu füllen, damit hinreichend Rücklösewasser zur Pelletbildung im semikontinuierlichen Betrieb zur Verfügung steht. Da es hier zu Verzögerungen kam, wurde ein zweites Vorlagenbecken angeschafft, um Versuche mit Nachklärwasser durchzuführen. Durch diese Maßnahme werden möglichst reelle Versuchsbedingungen geschaffen. Beide Vorlagebecken sind über ein T-Stück mit einem Absperrhand miteinander verbunden, wodurch eine Durchmischung des Nachklärwassers mit dem erzeugten Rücklösewasser bei Bedarf erfolgt.

Die Untersuchungen der im Belebtschlamm enthaltenen Phosphat-Fractionen ist für das Verständnis essentiell, um Aussagen über das Freisetzungspotential zu treffen. Die bisherigen Analysen deuten auf hohe (etwa 80%) eisengebundene Anteile im Belebtschlamm hin. Dies erklärt die verhältnismäßig geringe P-Freisetzung. Daher wurden im Q2 2020 versuche mit rein biologischem Belebtschlamm an der Kläranlage Hildesheim durchgeführt, die auf den Zusatz von Eisensalzen verzichtet.

Durch die regelmäßige Anpassung der Betriebsparameter, Versuchsreihen mit unterschiedlichen Impfmaterien und Analysen der Produkte gelang die Erzeugung von Calciumphosphatpellets. Im dritten Quartal 2020 wurden zwei Pelletierungsversuche mit Rücklösewasser durchgeführt.

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/18- 03/18	04/18- 06/18	07/18- 09/18	10/18- 12/18
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen/Absprachen Kläranlage Gießen		X	X	X	X
Voruntersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Analysen Klärschlamm		X	X		
Auswahl der Additive/Kalke nach Rücksprache mit AKs			X		X
Konzipierung und Durchführung der Vorversuche mit dem Pelletreaktor (AP3)					
Konzipierung des Versuchsaufbaus		X	X		
Aufbau des Pelletreaktors und Umsetzung des Konzepts				X	
Testen der verschiedenen Kalksteinmehle und verschiedener Betriebsbedingungen				X	X
Analyse und Laborversuche				X	X
Abbau und frostsichere Einlagerung der Versuchskomponenten (Überwinterung)					X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		1,5	1,5	1,5	1,5
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A				1	3

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/19- 03/19	04/19- 06/19	07/19- 09/19	10/19- 12/19
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen/Absprachen Kläranlage Gießen		X	X	X	X
Voruntersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Auswahl der Additive/Kalke nach Rücksprache mit AKs			X	X	
Konzipierung und Durchführung der Vorversuche mit dem Pelletreaktor (AP3)					
Umstellung des Pelletreaktors auf semikont. Betrieb			X		
Durchführung mehrerer Versuchsreihen mit Brunnenwasser			X	X	
Testen der verschiedenen Impfmateriale und verschiedener Betriebsbedingungen			X	X	X
Aufbau zusätz. Vorlagebehälters/Versuche Nachklärwasser				X	X
Laboranalyse versch. Parameter des Zu- und Ablaufwassers			X	X	X
Abbau und frostsichere Einlagerung der Versuchskomponenten (Überwinterung)					X
Nachuntersuchungen (AP5)					
Analysen der Pellets			X	X	
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		0,6	0,6	0,6	0,6
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		1,8	2,4	2,4	2,0

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/20- 03/20	04/20- 06/20	07/20- 09/20	10/20- 12/20
Projektkoordination und -verwaltung		X	X	X	X
Vorbereitungen/Absprachen Kläranlage Gießen		X	X	X	X
Konzipierung und Durchführung der Vorversuche mit dem Pelletreaktor (AP3)					
Testen der verschiedenen Impfmateriale und verschiedener Betriebsbedingungen			X		
Betrieb der Anlage (AP4)					
Durchführungen von Tests und Versuchskampagnen		X	X	X	
Versuchskampagnen mit Rücklöse-Wasser				X	
Nachuntersuchungen (AP5)					
Weitere Nachuntersuchungen/Analyse der Pellets				X	X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		0,75	0,75	0,75	0,75
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		1,5	1,5	1,5	1,5

Forschungseinrichtung 1 – FG:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/21- 03/21			
Projektkoordination und -verwaltung		X			
Vorbereitungen/Absprachen Kläranlage Gießen		X			
Nachuntersuchungen (AP5)					
Pflanzenverfügbarkeitstest		X			
Testen der verschiedenen Impfmateriale und verschiedener Betriebsbedingungen		X			
Produkt und Technologiebewertung (AP6)					
Gesamtkontext und Bewertung der Ergebnisse		X			
Wirtschaftlichkeitsbetrachtung, Düngemittelprodukte		X			
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. Dr. HPA A		0,0			
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		0,0			

Forschungseinrichtung 2 – THM:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/18- 03/18	04/18- 06/18	07/18- 09/18	10/18- 12/18
Voruntersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Analysen Klärschlamm		X	X	X	X
Aufbau des Mikrokosmos und Inbetriebnahme					X
Analyse und Laborversuche Rücklösung				X	X
P-Rücklösereaktor (AP2)					
Planung und Konzeption					X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A					3

Forschungseinrichtung 2 – THM:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/19- 03/19	04/19- 06/19	07/19- 09/19	10/19- 12/19
Voruntersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Untersuchung des Rücklöseverhaltens durch Zusatz von C-Quellen		X	X	X	X
Untersuchung des Rücklöseverhaltens in unterschiedlichen Maßstäben			X	X	X
Untersuchung der im Belebtschlamm enthaltenen Phosphat-Fractionen					X
P-Rücklösereaktor (AP2)					
Konzeption, Materialbeschaffung und Aufbau des Rücklösereaktors an der Kläranlage Gießen			X	X	
Durchführung von Vorversuchen zur Prozessführung und P-Rücklösung im Batch-Betrieb				X	
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		3,0	3,0	3,0	3,0

Forschungseinrichtung 2 – THM:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/20- 03/20	04/20- 06/20	07/20- 09/20	10/20- 12/20
Untersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Untersuchung des Rücklöseverhaltens durch Zusatz von C-Quellen unterschiedlicher Kläranlagen		X		X	X
Untersuchung des Rücklöseverhaltens in unterschiedlichen Maßstäben				X	
Betrieb einer Laborkläranlage				X	X
Untersuchung der im Belebtschlamm enthaltenen Phosphat-Fractionen			X	X	X
P-Rücklösereaktors (AP2)					
Aufbau des Rücklösereaktors an der Kläranlage Gießen		X			
Durchführung von Vorversuchen zur Prozessführung und P-Rücklösung im Batch-Betrieb				X	
Analyse des Rücklösewassers				X	X
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		3,0	3,0	3,0	3,0

Forschungseinrichtung 2 – THM:	Quartal	I	II	III	IV
Arbeitsschritte		01/21- 03/21			
Untersuchungen zur P-Rücklösung (AP1)					
Betrieb einer Laborkläranlage		X			
Untersuchung der im Belebtschlamm enthaltenen Phosphat-Fractionen		X			
Dazu benötigt und eingesetzt:					
1 Ang. mit wiss. Ausb. HPA A		3,0			

9.1 Publikation in Fachzeitschriften

A. Anders, H. Weigand, H. Cakir, U. Kornhaas, H. Platen, Phosphorus recycling from activated sludge of full-scale wastewater treatment plants by fast inversion of the biological phosphorus elimination mechanism, J. Environ. Chem. Eng. (2021) 106403.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106403>.

Anders et al. (2021-Publikation in Vorbereitung), working title "Effect of carbon source and supplementation level on P re-dissolution from activated sludge targeting P recovery"

9.2 Fachtagungen

Microbiotec 19, 05.-07.12.2019, Coimbra, Portugal: *Phosphorus release from activated sludge by inversion of the biological P-elimination for fertilizer production in a Ca-fluidized bed.*
Anders A, Weigand H, Cakir H, Weber N, Hammerschmidt S, Platen H

Fachtagung des Arbeitskreises Kalk im Umweltschutz: 8.05.2019; 29.04.2020; 1.10.2020; 20.01.2021

9.3 Universitäre Lehre , Technische Hochschule Mittelhessen

Projektvorträge

28.05.2019 AG Abfallwirtschaft und Recyclingtechnik, Technische Hochschule Mittelhessen
17.12.2019 AG Abfallwirtschaft und Recyclingtechnik - Interdisziplinäre Vernetzung, AG Energieverfahrenstechnik / Biomasse, AG Baustoffe, Technische Hochschule Mittelhessen

Bachelorarbeiten

Nicolai Bannwitz (2018/19): Untersuchungen zur Freisetzung biologisch gebundenen Phosphats („BioP“) aus Belebtschlamm durch Acetat

Lukas Künkel (2020/21): Phosphorrückgewinnung aus Belebtschlamm der Kläranlage Gießen mit biologischer Phosphorelimination - Untersuchung von Eisenphosphat-Verbindungen nach Phosphorrücklösung mit Hilfe einer Laborkläranlage

10 Literatur

- AbfKlärV, 2017. Verordnung über die Verwertung von Klärschlamm, Klärschlammgemisch und Klärschlammkompost: Klärschlammverordnung (Ordinance on the utilization of sewage sludge, sewage sludge mixtures and sewage sludge compost: Sewage Sludge Ordinance), Bundesgesetzblatt.
- AbwV, 2020. Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV). Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz 1–110.
- Anders, A., Weigand, H., Cakir, H., Kornhaas, U., Platen, H., 2021. Phosphorus recycling from activated sludge of full-scale wastewater treatment plants by fast inversion of the biological phosphorus elimination mechanism. *J. Environ. Chem. Eng.* 106403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106403>
- APHA, 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC.
- Borch, T., Kretzschmar, R., Skappler, A., Van Cappellen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A., Campbell, K., 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environ. Sci. Technol.* 44, 15–23. <https://doi.org/10.1021/es9026248>
- Buchan, L., 1981. The location and nature of accumulated phosphorus in seven sludges from activated sludge plants which exhibited enhanced phosphorus removal. *Water SA* 7, 1–7.
- Bunce, J.T., Ndam, E., Ofiteru, I.D., Moore, A., Graham, D.W., 2018. A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. *Front. Environ. Sci.* 6, 1–15. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008>
- Chien, S.H., Prochnow, L.I., Tu, S., Snyder, C.S., 2011. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: an update review. *Nutr. Cycl. Agroecosystems* 89, 229–255. <https://doi.org/10.1007/s10705-010-9390-4>
- Comeau, Y., Hall, K.J., Hancock, R.E.W., Oldham, W.K., 1986. Biochemical model for enhanced biological phosphorus removal. *Water Res.* 20, 1511–1521. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(86\)90115-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(86)90115-6)
- Cordell, D., Drangert, J.O., White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.* 19, 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>
- Cornel, P., Schaum, C., 2009. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.* 59, 1069–1076. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd editio. ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- Crocetti, G.R., Hugenholtz, P., Bond, P.L., Schuler, A., Keller, J., Jenkins, D., Blackall, L.L., 2000. Identification of Polyphosphate-Accumulating Organisms and Design of 16S rRNA-Directed Probes for Their Detection and Quantitation. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 1175–1182. <https://doi.org/10.1128/AEM.66.3.1175-1182.2000>
- Dimaczek, G., 2012. Phosphorstrategie für Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen, Initialstudie. Sulzbach-Rosenberg.
- Donnert, D., Berg, U., Weidler, P.G., Nüesch, R., Song, Y., Salecker, M., Kusche, I., Bumiller, W., Friedrich, F., 2002. Phosphorus removal and recovery from waste water by crystallisation. *Wasser-und Geotechnol.* 3.
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., Zessner, M., 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Sci. Total Environ.* 571, 522–542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- Ehbrecht, A., Ritter, H.-, Schmidt, S.-O., Schönauer, S., Schuhmann, R., Weber, N., 2016. Entwicklung eines kombinierten Kristallisationsverfahrens zur Gewinnung von Phosphatdünger aus dem Abwasser- reinigungsprozess mit vollständiger Verwertung der

- Restphasen in der Zementindustrie. Forschungsbericht (02/2016).
- European Commission, 2014. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European economic and social Committee and the Committee of the regions, On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative. Brussels.
- Fernando, E.Y., Mcllroy, S.J., Nierychlo, M., Herbst, F.-A., Petriglieri, F., Schmid, M.C., Wagner, M., Nielsen, J.L., Nielsen, P.H., 2019. Resolving the individual contribution of key microbial populations to enhanced biological phosphorus removal with Raman-FISH. *ISME J.* 13, 1933–1946. <https://doi.org/10.1038/s41396-019-0399-7>
- Franz, M., 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Manag.* 28, 1809–1818.
- Fuhs, G.W., Chen, M., 1975. Microbiological basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. *Microb. Ecol.* 2, 119–138. <https://doi.org/10.1007/BF02010434>
- Harrison, E.Z., Oakes, S.R., Hysell, M., Hay, A., 2006. Organic chemicals in sewage sludges. *Sci. Total Environ.* 367, 481–497.
- Hempel, M., Menz, V., 2018. Phosphor: Kreislaufführung und effiziente Nutzung einer lebenswichtigen Ressource. *DWA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 6, 518–523.
- HMUKLV, H.M. für U.K.L. und V., 2015. Maßnahmenprogramm 2015-2021 zu Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie in Hessen. ISBN 978-3-89274-380-4, Wiesbaden, Germany.
- Jackson, M.L., Mehra, O.P., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, in: *Proceedings*. pp. 317-citation_lastpage.
- John, M.K., 1970. Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant materials with ascorbic acid. *Soil Sci.* 109, 214–220.
- Kabbe, C., Rinck-Pfeiffer, S., 2019. Global Compendium on Phosphorus Recovery from Sewage/Sludge/Ash. *London Glob. Water Res. Coalit.* 71.
- Kallis, V., 2013. Potentialstudie zur Phosphorrückgewinnung aus kommunalem Abwasser und Klärschlamm am Beispiel des Klärwerks Gießen. Fachhochschule Frankfurt am Main; Technische Hochschule Mittelhessen.
- Kong, Y., Nielsen, J.L., Nielsen, P.H., 2005. Identity and Ecophysiology of Uncultured Actinobacterial Polyphosphate-Accumulating Organisms in Full-Scale Enhanced Biological Phosphorus Removal Plants. *Appl. Environ. Microbiol.* 71, 4076–4085. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.7.4076-4085.2005>
- Korving, L., Loosdrecht, M. Van, Wilfert, P., 2019. Effect of Iron on Phosphate Recovery from Sewage Sludge Introduction: The Role of Iron in Sewage Treatment, Ohtake, H., Tsuneda, S. (Eds.), *Phosphorus Recovery and Recycling*. Springer Singapore, Singapore.
- Kristiansen, R., Nguyen, H.T.T., Saunders, A.M., Nielsen, J.L., Wimmer, R., Le, V.Q., Mcllroy, S.J., Petrovski, S., Seviour, R.J., Calteau, A., Nielsen, K.L., Nielsen, P.H., 2013. A metabolic model for members of the genus *Tetrasphaera* involved in enhanced biological phosphorus removal. *ISME J.* 7, 543–554. <https://doi.org/10.1038/ismej.2012.136>
- Kulaev, I.S., Vagabov, V., Kulakovskaya, T., 2005. *The biochemistry of inorganic polyphosphates*. John Wiley & Sons.
- López-Vázquez, C.M., Hooijmans, C.M., Brdjanovic, D., Gijzen, H.J., van Loosdrecht, M.C.M., 2008. Factors affecting the microbial populations at full-scale enhanced biological phosphorus removal (EBPR) wastewater treatment plants in The Netherlands. *Water Res.* 42, 2349–2360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.01.001>
- Lukkari, K., Hartikainen, H., Leivuori, M., 2007. Fractionation of sediment phosphorus revisited. I: Fractionation steps and their biogeochemical basis. *Limnol. Oceanogr. Methods* 5, 433–444. <https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.433>
- Mohr, S., Evans, G., 2013. Projections of Future Phosphorus Production. *Philica.Com* 380, 1–47.
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta* 27, 31–36.
- Nguyen, H.T.T., Le, V.Q., Hansen, A.A., Nielsen, J.L., Nielsen, P.H., 2011. High diversity and abundance of putative polyphosphate-accumulating *Tetrasphaera*-related bacteria in

- activated sludge systems. *FEMS Microbiol. Ecol.* 76, 256–267.
<https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2011.01049.x>
- Nielsen, P.H., Daims, H., Lemmer, H., 2009. *FISH Handbook for Biological Wastewater Treatment : Identification and quantification of microorganisms in activated sludge and biofilms by FISH.* IWA Publishing.
- Pinnekamp, J., Baumann, P., Cornel, P., Everding, W., Göttlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Londong, J., Meyer, C., Mocker, M., 2013. Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 60, 1–12.
- Rapf, M., 2016. Klärschlammstudie RMHKW Böblingen - Studie über die Machbarkeit einer Mono-Klärschlammverbrennungsanlage am Standort des RMHKW Böblingen mit dem Ziel der Phosphorrückgewinnung aus der Verbrennungasche. Böblingen und Stuttgart.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24422.16960>
- Röske, I., Schönborn, C., 1994. Interactions Between Chemical and Advanced Biological Phosphorus Elimination. *Water Res.* 28, 1103–1109.
- Saunders, A.M., Oehmen, A., Blackall, L.L., Yuan, Z., Keller, J., 2003. The effect of GAOs (glycogen accumulating organisms) on anaerobic carbon requirements in full-scale Australian EBPR (enhanced biological phosphorus removal) plants. *Water Sci. Technol.* 47, 37–43. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0584>
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide 194–202.
- Smolders, G.J.F., van der Meij, J., van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1995. A structured metabolic model for anaerobic and aerobic stoichiometry and kinetics of the biological phosphorus removal process. *Biotechnol. Bioeng.* 47, 277–287.
<https://doi.org/10.1002/bit.260470302>
- Smolders, G.J.F., Van der Meij, J., Van Loosdrecht, M.C.M., Heijnen, J.J., 1994. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: stoichiometry and pH influence. *Biotechnol. Bioeng.* 43, 461–470.
- Tamm, O., 1932. Über die Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse. *Bull. L’Institut D’experimentation Foréstiére Suéde* 1–26.
- Wilfert, P., 2018. Phosphate Recovery From Sewage Sludge Containing Iron Phosphate. TU Delft Univ. TU Delft University. <https://doi.org/https://doi.org/10.4233/uuid:f3729790-0cfe-4f92-866b-eca3f2f2df24> Important

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phosphorbilanz für kommunale Abwasserreinigungsanlagen mit biologischer P Elimination (EBPR) und/oder chemischer Fällung. Modifiziert nach (Cornel and Schaum, 2009).	7
Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung der biologischen P-Elimination durch Polyphosphat-akkumulierende Organismen. (A) Phosphat-Aufnahme unter aeroben Bedingungen. (B) Phosphat-Freisetzung unter anaeroben Bedingungen. Modifiziert nach (Bunce et al., 2018).	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Re-BioP-Cycle Konzeptes zur Rückgewinnung von Phosphor aus Belebtschlamm.	10
Abbildung 4: Luftbild der Kläranlage Gießen	11
Abbildung 5: Verfahrensflißbild der Kläranlage Gießen (pers. Komm. Steffen Herbert). Farblich gelb hinterlegt sind die mechanischen Reinigungsstufen, grün hinterlegt die biologisch/chemischen Reinigungsstufen. Im rechten oberen Bereich ist die Klärschlammnachbehandlung dargestellt.	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Laborkläranlage mit Belebungsbecken (1) und vorgeschaltetem Denitrifikationsbecken (2), Nachklärbecken (3), P-Rücklösereaktor (7), Zulauf (synthetisches Abwasser) (4) und Ablauf (6) (modifiziert nach DIN EN ISO 11733, 2004).....	16

Abbildung 7: A) Verfahrensfliessbild des Rücklösereaktors 1 m ³ . B-C) Umsetzung des Konzeptes/ Versuchsanlage zur P-Rücklösung mit 3x1 m ³ inkl. Erweiterung um zwei Rücklösebecken (1 m ³ und 4 m ³).....	19
Abbildung 8: A) Pelletreaktor inklusive Vorlagebecken. B) Pelletreaktor von innen.	20
Abbildung 9: A) Einfache Darstellung des Versuchsaufbaus. B) Der Aufbau im Batchverfahren an der Kläranlage Gießen.	21
Abbildung 10: P-Rücklösung aus Belebtschlamm ohne (Kontrolle) und mit Zugabe von kurzkettigen volatilen Fettsäuren (jeweils 200 mg/L). Mittelwerte aus biologischen Triplikaten ± Standardabweichung. (Anders et al. 2021-Publikation in Vorbereitung).	27
Abbildung 11: P-Rücklösung aus Belebtschlamm ohne (Kontrolle) und mit Zugabe von 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L, bzw. 600 mg/L Acetat. Mittelwerte aus biologischen Triplikaten ± Standardabweichung (Anders et al. 2021-Publikation in Vorbereitung).	29
Abbildung 12: Aufteilung des zu Versuchsbeginn supplementierten Acetats mit (100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L bzw. 600 mg/L) der Rücklöseversuche nach 300 min. Lila: Durch Belebtschlamm aufgenommenes Acetat. Orange: In Suspension verbleibendes Acetat (Anders et al. 2021- Publikation in Vorbereitung).	30
Abbildung 13: Rücklösung von Orthophosphat (PO ₄ -P) in Abhängigkeit mit der Zeit (BS: Belebtschlamm; ÜSS: Überschussschlamm).....	33
Abbildung 14: Verlauf der Gesamt-P und Gesamt Fe-Gehalte in der Biomasse während der Behandlung in der Laborkläranlage nach der Belebungsstufe, Mittelwerte ± Standardabweichung; n=4.....	37
Abbildung 15: P-Rücklösung aus Belebtschlamm der Laborkläranlage nach Zugabe von Acetat.	38
Abbildung 16: Untersuchung von Belebtschlamm unterschiedlicher kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (BS1-3) und einer Brauereikläranlage (BS4). Links: P-Rücklösung nach Zugabe von Acetat. Rechts: Acetat-Konzentration in Belebtschlamm-Suspension nach Zugabe von Acetat. (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021).	40
Abbildung 17: P-Rücklösung aus BS3 nach Erhöhung der Acetat-Konzentration auf 15% bzw. 22% (w/w) bezogen auf den Trockensubstanzgehalt der Suspension und Kontrolle ohne Acetat-Gabe (Control).	41
Abbildung 18: P-Rücklösung aus Belebtschlamm unter Acetatzugabe im IBC-Tank (1 m ³ Maßstab) und Verlauf des Redoxpotentials (E _H), pH, Temperatur und Trübung in der Suspension. Kreuz rot markiert Zeitpunkt Zugabe Natriumacetat-Trihydrat. Kreuz gelb markiert Zugabe FHM. RL-H ₂ O=Rücklösewasser.	43
Abbildung 19: P-Rücklösung aus Belebtschlamm bei manueller Durchmischung und Acetatzugabe im IBC-Tank (1 m ³ Maßstab) inkl. Verlauf des Redoxpotentials (E _H), pH, Temperatur in der Suspension. Kreuz rot markiert Zeitpunkt Zugabe Natriumacetat-Trihydrat. Kreuz gelb markiert Zugabe FHM. Pfeile markieren Durchmischungszeitpunkt. RL-H ₂ O=Rücklösewasser.....	44
Abbildung 20: Produktion von P-haltigem Rücklösewasser der Versuchsreihe 1 und 2 und Sammlung im Zwischenhaltebecken.	45
Abbildung 21: P-Rücklösung aus Belebtschlamm bei Betrieb des Re-BioP-Rücklösereaktors der Versuchsreihe 1 und 2. Ortho-P-Konzentration des produzierten Rücklösewassers und der einzelnen Batch-Ansätze (schwarz=Produktion in IBC Reaktoren; grau=Produktion in Rücklösebecken). Ortho-P Konzentration der Belebtschlamm-Suspension vor Versuchsbeginn (rot).	46
Abbildung 22: Vorversuche am Pelletreaktor im Batchverfahren 2018, mit verschiedenen Impfmaterien. Zulauf P-Gehalt, 22,6 - 53,6 mg P/L. In Gelb markiert die ortho-P Konzentration im Ablauf (Skala rechts), in Blau ortho-P Abscheidung und in Rot die Gesamt-P-Abscheidung.	49
Abbildung 23: Links: Der Pelletreaktor mit den Semidol Impfkörnern im Zulauf des Pelletreaktors. Rechts: Nahaufnahme mit den Feinstanteilen oberhalb der gestrichelten Linie. Diese Anteile sorgen im Ablauf für die erhöhte Trübung.....	50
Abbildung 24: Pelletierungsversuche 2019 im semikontinuierlichen Betrieb mit verschiedenen Kalksteinmehlen, Kreide von und Quarzsand (0,1 – 0,5 mm). Zulauf P-Gehalt, 44,4 - 116,8 mg	

P/L. In Gelb markiert die ortho-P Konzentration im Ablauf (Skala rechts), in Blau ortho-P Abscheidung und in Rot die Gesamt-P-Abscheidung.	53
Abbildung 25: Links: Der Pelletreaktor mit angehenden Pellets. Der eindeutige Farbunterschied kommt durch Calciumphosphat/Calciumcarbonatsaum, welcher neu entstanden ist. Ganz oben ist noch eine Schicht mit Feinstbestandteilen. Rechts: Detaillierte Aufnahme der angehenden Pellet. Der helle Bereich ist deutlich angerundeter.	53
Abbildung 26: Pelletierungsversuche 2020 im semikontinuierlichen Betrieb mit Dolomit und Quarz als Impfkornmaterial Datenpunkte als Kreuze dargestellt beziehen sich auf Messreihen mit Rücklösewasser (RLW). Auch hier sind sehr gute Abscheidungsraten erzielt wurden.	55
Abbildung 27: Der Pelletreaktor mit den Dolomitimpfkörnern bei der Messkampagne mit Rücklösewasser. In der Detailaufnahme rechts ist die bräunliche Färbung des Wassers im oberen Drittel zu sehen. Außerdem sind in der Wassersäule weiße Flocken zu erkennen, die einen gewissen Anteil an Calciumcarbonat und/oder Calciumphosphat enthalten. Direkt unterhalb der Wassersäule befindet sich der bräunliche Fällschlamm der sich nach dem Reaktorstopp akkumuliert hat. Die Pelletentnahme erfolgte aus dem untersten Teil der Säule.	56
Abbildung 28: Darstellung der neugebildeten Pellets im Auflichtmikroskop und im REM. Links: Die Pelletproben von den Versuchskampagnen mit Rücklösewasser, P-Gehalt 1,81 %, Dolomit als Impfkornmaterial. Rechts: Pelletproben mit hohem Gehalt an P (6,46%) mit Kalkstein als Impfkornmaterial. Die grünen Pfeile zeigen die neu gebildeten Calciumphosphatverbindungen. Diese ist in den rechten Abbildungen deutlich ausgeprägter.	62

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers	16
Tabelle 2: Zusammenfassung der untersuchten Abwässer und Schlämme.	26
Tabelle 3: Zusammensetzung des Belebtschlammes vor und nach der Rücklösung mit 200 mg/L Acetat. Mittelwerte aus biologischen Triplikaten bei Probenahme an drei unterschiedlichen Untersuchungstagen \pm Standardabweichung.	32
Tabelle 4: Anteil des extrahierbaren P und Fe aus Belebtschlamm, Strengit und Vivianit mittels Ammoniumoxalat-Extraktion (AO) und Citrat-Bicarbonat-Dithionit Extraktion (CBD).	34
Tabelle 5: Tägliche P-Elimination in der Laborkläranlage.	36
Tabelle 6: Zusammensetzung der Belebtschlamm-Suspension unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021)	39
Tabelle 7: Übersicht der Rücklöseeffizienz aus Belebtschlamm verschiedener Abwasserreinigungsanlagen unter Acetat-Zugabe (z.T. entnommen aus (Anders et al., 2021)). In grün hinterlegt, erreichen der gesetzlichen 50 % Abreicherungsmarke.	41
Tabelle 8: Zusammensetzung des produzierten Rücklösewassers nach Ende der Versuchsreihen und Sammlung in Rückhaltebecken.	47
Tabelle 9: Zusammensetzung des mit Nachklärwasser verdünnten und mit P aufgestocktem Rücklösewassers aus der Versuchsreihe 1.	47
Tabelle 10: Rohwasserzusammensetzung Vorversuche	48
Tabelle 11: Nachklärwasser Vorversuche.	51
Tabelle 12: Übersicht wichtigster Parameter zu den Messkampagnen. Farblich hervorgehoben die Betriebsweise und Art des Zulaufwassers.	57
Tabelle 13: P-Gehalte der Proben der Messkampagnen.	60
Tabelle 14: Ergebnisse der Pflanzenverfügbarkeitstest (Julius Kühn-Institut). Düngerprobe: TSP=Triplesuperphosphat; Re_1=Zusammengeführte Probe 1 > 12 & 13 Dolomit mit Rücklösewasser; Re_2= Zusammengeführte Probe 2 --> 5, 6 & 7 Dolomit; Re_3= Probe 3 --> Precal Kalk; Re_4= Zusammengeführte Probe 4 --> 9 & 10 Quarz.	63
Tabelle 15: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.	66