



Schriftenreihe

Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt

Heft
22

RALPH SCHÖPKE, SINA BALKE, ANDREAS OTTO, KONRAD THÜRMER

Entwicklung eines Verfahrens zur Adsorption von Phosphor an
körnigem Eisenhydroxid und Regeneration des
Adsorptionsmittels zur Phosphorrückgewinnung

Cottbus 2013

Herausgeber:
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus- Senftenberg
Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. R. Koch

ISBN 3-934294-29-4

Herausgeber: Univ.-Prof. em. Dr.-Ing. habil. R. Koch
Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg

Bearbeiter:
Ralph Schöpke, Konrad Thürmer BTU Cottbus
Sina Balke, Andreas Otto HeGo Biotec Berlin

Vertrieb: Eigenverlag des Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus - Senftenberg
Siemens-Halske-Ring 8
03046 Cottbus
Tel.: 0049-355-69-4302
Fax: 0049-355-69-3025
e-mail: wassertechnik@tu-cottbus.de

Alle Rechte vorbehalten. Wiedergabe nur mit Genehmigung des
Lehrstuhls Wassertechnik und Siedlungswasserbau
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus- Senftenberg,
Siemens-Halske-Ring 8, 03046 Cottbus - Senftenberg

Cottbus 2013

ISBN 3-934294-29-4

Inhalt

Kurzfassung	4
1 Einleitung	5
2 Verfahrenskonzept	6
2.1 Einordnung des Verfahrens in die Abwasserbehandlung	6
2.2 Abwassermenge und Volumenschwankungen.....	6
2.3 Abwasserzusammensetzung.....	7
2.4 Darstellung des Verfahrenskonzeptes	8
2.5 Anforderungen an das aus dem gereinigten Abwasser gewonnene Produkt (Dünger)	9
3 Grundlagen der Verfahrensermittlung	10
3.1 Bemessungsgrundlagen für Filter über körnige Materialien.....	10
3.1.1 Filterdimensionierung	10
3.1.2 Kenngrößen körniger Filtermaterialien.....	11
3.2 Grundlagen der Adsorption von Phosphat an Eisenhydroxid.....	13
3.2.1 Einfache Adsorptionsisothermen	13
3.2.2 Oberflächenkomplexbildung auf Eisenhydroxiden.....	13
3.2.3 Diffuse layer- Modell für Oberflächenkomplexbildung mit Oberflächenladung.....	15
3.2.4 Adsorption an amorphem Eisenhydroxid.....	16
3.2.5 Entwicklung einer Phosphatadsorptionsisotherme unter Berücksichtigung relevanter Oberflächenkomplexe	17
3.2.6 Adsorptionskinetik	19
3.3 Mineralphasen	20
4 Beschaffenheit und Adsorptionsverhalten des eingesetzten Filtermaterials	21
4.1 Physikalische Eigenschaften des Adsorptionsmittels	21
4.1.1 Eigenschaften von FerroSorp [®] AW	21
4.1.2 Körnungen.....	24
4.2 Adsorptionsverhalten von Phosphat an Eisenhydroxiden.....	25
4.2.1 Bestimmung von einfachen Adsorptionsisothermen	25
4.2.2 Versuche zur Adsorptionskinetik.....	29
4.3 Veränderung des Adsorptionsmaterials bei der Beladung	32
4.4 Zusammenfassung der Voruntersuchungen	34

5	Modellgestützte Versuchsbegleitung und Bemessung technischer Anlagen.....	35
5.1	Modellierung der Adsorptionsfiltration.....	35
5.2	Modellparametrisierung.....	36
5.3	Betriebsparameter und modellierte Szenarien.....	38
5.4	Ergebnisse der Simulationsrechnungen.....	39
5.5	Konzeption der Regeneration.....	42
5.6	Modellierung der Phosphatfällung aus dem Regenerat.....	43
5.6.1	Verfahrenswahl.....	43
5.6.2	Simulation der Regeneration durch Kalkzugabe.....	43
6	Feldversuche.....	45
6.1	Aufbau und Durchführung.....	45
6.2	Ergebnisse der Feldversuche.....	46
6.3	Nebeneffekte der Filtration geklärten Abwassers.....	48
6.3.1	Sauerstoffzehrung der Abwasserinhaltsstoffe.....	48
6.3.2	Entwicklung des Filterwiderstandes (Filterverstopfung).....	49
7	Untersuchungen zur Regeneration.....	49
7.1	Desorptionsverhalten mit Natronlauge.....	49
7.2	Optimierung der Regenerierverfahren.....	52
7.2.1	Entwicklung der Regeneriertechnologien.....	52
7.2.2	Optimiertes alkalisches Regenerationsverfahren.....	54
7.2.3	Untersuchung und Bewertung der sauren Regeneration.....	55
7.3	Materialveränderung bei der Regeneration.....	55
7.3.1	Veränderungen an den Kornoberflächen.....	55
7.3.2	Veränderungen der Zusammensetzungen.....	57
8	Optimierung der Regeneratbehandlung mit Produktgewinnung.....	59
8.1	Versuche zur Regeneratbehandlung.....	59
8.1.1	Optimierung des Chemikalieneinsatzes.....	60
8.1.2	Ermittlung der optimalen Kalkdosis.....	61
8.1.3	Optimierung der Reaktionszeit.....	62
8.1.4	Mehrfachnutzung des Regeneriermittles als Regeneriermittelkreislauf.....	62
8.2	Optimiertes Verfahren zur Regeneriermittelkreislaufführung mit Produktgewinnung.....	63
8.3	Charakterisierung des Fällproduktes.....	64
8.3.1	Beschaffenheit.....	64
8.3.2	Einsatzmöglichkeiten als Dünger.....	66

9	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	67
10	Zusammenfassung des Verfahrens.....	70
10.1	Anwendung und Einordnung der Technologie	70
10.2	Filterkartuschen.....	71
10.3	Filterkartuschenauslegung.....	72
10.4	Regeneration der beladenen Kartuschen.....	73
10.5	Regeneratbehandlung und Produktgewinnung	73
10.6	Anwendung und Wirtschaftlichkeit	74
	Literaturverzeichnis	75
	Abbildungsverzeichnis.....	77
	Tabellenverzeichnis	81

Kurzfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Adsorption von Phosphor an körnigem Eisenhydroxid und Regeneration des Adsorptionsmittels bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung“ (KF2023701UL8, BTU / KF 2021301UL8, HeGo) wurden vom Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau an der Brandenburgisch Technischen Universität Cottbus und der Firma HeGo Biotec GmbH eine effiziente, kostengünstige und leicht nachrüstbare Lösung für die weitergehende Phosphorelimination im Rahmen der Abwasserbehandlung mittels Kleinkläranlagen und/oder Bioreaktoren entwickelt. Die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführten Versuche zeigen, dass die Rückgewinnung sowohl von Phosphor und dessen Nutzbarmachung für die Herstellung von Düngemitteln, als auch des Filtermediums (granuliertes Eisenhydroxid) möglich sind.

Das neue Verfahren beinhaltet Filtereinheiten zur Adsorption von Phosphor an körnigem Eisenhydroxid. Das Adsorbens zeichnet sich durch hohe Beladungsraten für Phosphat aus Abwasser von bis zu 25 mg P/g FerroSorp[®] AW aus. In Batch-Untersuchungen konnten Aussagen zum allgemeinen Sorptionsverhalten unter spezieller Berücksichtigung von Störstoffen und allgemeinen physiko-chemische Bedingungen der Sorptionslösung getroffen werden. Vor allem der pH-Wert der Lösung und die Anwesenheit von organischen Substanzen üben einen Einfluss auf das Adsorptionsgleichgewicht aus. Die Diffusion in das Korninnere ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozess und gibt damit die für die Adsorption erforderliche Verweilzeit vor. Die Langzeitwirkung von Adsorbereinheiten kann durch intermittierenden Betrieb verbessert werden. Unter Berücksichtigung verbrauchsabhängiger Stillstandzeiten wird ein spezifischer Durchsatz von 2 BV/h (d. h. eine fiktive Kontaktzeit von ca. 30 Minuten) vorgeschlagen. In den Feldversuchen wurde eine Ablauf-Konzentration von 2 mg P/L bei intermittierendem Betrieb in den ersten 5 Beladungs-Zyklen erst nach einer Standzeit von über 1100 BV erreicht.

Durch eine alkalische Regeneration der Adsorbereinheit konnte einerseits das adsorbierte Phosphat vom Adsorbens desorbiert werden, wodurch die Adsorptionskapazität für nachfolgende Wiederbeladung aufrecht gehalten wurde und andererseits ergab sich eine aufkonzentrierte Eluatlösung. In einem nachfolgenden Aufbereitungsschritt konnte aus der Lösung ein verwertbares Phosphatkonzentrat (Hydroxyapatit) gewonnen werden, welches den gesetzlichen Vorgaben entspricht und als marktfähiger Sekundärrohstoff in der Düngemittelindustrie Anwendung finden kann.

Für den wirtschaftlichen Einsatz der entwickelten Technologie kann die rechnerische Dimensionierung und Prognose der Standzeiten von Adsorbereinheiten unter Einbeziehung der Rahmenbedingungen mit dem im Rahmen des Forschungsvorhabens entwickelten Verfahren durchgeführt werden.

Mit dem im Projekt entwickelten neuen Verfahren kann der im Ablauf von Kleinkläranlagen vorhandene Phosphor zurück gewonnen, der Landwirtschaft erneut verfügbar gemacht und in gleicher Weise dieser Anteil als Gewässergefährdung ausgeschlossen werden. Die Phosphorrückgewinnung stellt dabei eine Möglichkeit dar Ressourcen- und Umwelt nachhaltig zu schonen.

1 Einleitung

Das Element Phosphor (P), besonders in organischen Verbindungen, zählt für Menschen, Tiere und Pflanzen zu den essenziellen Schlüsselementen. Phosphor tritt in der Natur nie elementar, sondern nur in gebundener Form, meist als anorganische Phosphate oder Bestandteil organischer Verbindungen auf.

Pflanzen gewinnen Phosphor, wobei dieser nur als Orthophosphat von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wird. Zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit muss daher durch Düngung der Phosphorverlust durch Ernten ausgeglichen werden. In Deutschland wurden im Jahr 2008/2009 174 000 t P_2O_5 , das entspricht $\sim 76\,000$ t Phosphor, auf landwirtschaftliche Flächen in Form von Phosphor-Düngern aufgebracht (Industrieverband Agrar E.V., 2009).

Aufgrund der limitierten Verfügbarkeit von Phosphaterzen sind alternative Entwicklung zur Rückgewinnung des Rohstoffs Phosphor erforderlich. Verfahren zum Phosphatrecycling müssen neben den ökologischen und gesundheitlichen auch den ökonomischen Anforderungen genügen.

Die Rückgewinnung von Phosphor in der dezentralen Aufbereitung von Abwässern stellt eine wesentliche Innovation und eine gute Perspektive für die Zukunft dar.

Durch die Erschließung dieser bisher nicht ausgeschöpften Nährstoffquelle ist neben einem geschlossenen natürlichen Stoffkreislauf auch eine Minimierung der gewässerbelastenden Phosphoreinträge gegeben.

Schon wenige $\mu\text{g/L}$ Phosphat im Gewässer können eine Eutrophierung fördern und somit vor allem den Sauerstoffhaushalt und damit die gesamte Gewässerqualität beeinflussen. Neben diffusen Einträgen und Mischwasserentlastungen sind vor allem Kläranlagenabläufe, darunter viele Kleinkläranlagen für erhöhte Phosphatkonzentrationen in Oberflächengewässern verantwortlich.

Aufgrund der Begrenzung von Phosphaten in häuslichen Waschmitteln setzt sich der überwiegend P-Anteil im kommunalen Rohabwasser aus menschlichen Ausscheidungen (70%) bzw. Abfällen (15%) sowie zum geringen Teil aus Geschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln (10%) zusammen (BAUMANN, 2003). Der rein menschliche Anteil liegt bei rund 1,5 g P/(E·d) und ist als unveränderlich an zu sehen (SCHMIDT & LANG, 2007). Der einwohnerspezifische Phosphoranfall liegt derzeit bei rund 1,8 g/(E·d). Allein die Gesamtzahl der in Deutschland vorhandenen Kleinkläranlagen wird aktuell auf ca. 1,7 Mio. geschätzt (DORGELOH et al., 2005)

Das mengenmäßige Gesamtpotential der Phosphorrückgewinnung nur aus Kleinkläranlagen in Deutschland lässt sich – unter der Annahme, dass es sich dabei weitestgehend um 4 - 6 EW-Anlagen (EW-Einwohnerwert) handelt auf ca. 5500 t P/a abschätzen. Bezogen auf einen jährlichen Verbrauch von 76 000 t/Jahr P wäre es möglich $\sim 7\%$ des Rohphosphats durch den Sekundärnährstoff zu ersetzen.

In Deutschland müssen seit 2005 Kleinkläranlagen für die Abwasserbehandlung ein strenges Prüfverfahren der Reinigungsleistung als Grundsatz für die Zulassung durchlaufen (DIN EN 12566-3). Als notifiziertes Prüfinstitut legt das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) als Zulassungsgrundsatz einer weitgehenden Phosphoreliminierung

(Verfahrensbaustein +P) einen Ablaufwert von $c_P \leq 2 \text{ mg/L P fest}$ (DIBT, 2009). Damit erfüllen die Anlagen mit dem Verfahrensbaustein +P mindestens die Anforderungen der geltenden Abwasserverordnung (ABWW, 2009).

Mit dem entwickelten Verfahren wird aus dem Ablauf von Kleinkläranlagen restlicher Phosphor zurück gewonnen, der landwirtschaftlich genutzt werden kann. Die Phosphorrückgewinnung stellt dabei eine Möglichkeit dar Ressourcen- und Umwelt nachhaltig zu schonen.

Bei der Aufbereitung von Grund- und Oberflächenwässern zu Trink und Brauchwasser werden in der Praxis schon lange Adsorptionsverfahren eingesetzt. In zunehmendem Maße findet diese Verfahren auch in der weitergehenden Abwasserbehandlung Anwendung.

2 Verfahrenskonzept

2.1 Einordnung des Verfahrens in die Abwasserbehandlung

Das entwickelte Verfahren, basiert auf der selektiven Phosphatentfernung aus Abwässern mittels Adsorption an Eisenhydroxid. Gemäß Definition werden Anlagen zur Behandlung häuslichen Schmutzwassers aus einzelnen oder mehreren Gebäuden, einschließlich solchem aus Gaststätten und Gewerbebetrieben, mit einem Schmutzwasseranfall von 50 EW, entsprechend $< 7,5 \text{ m}^3/\text{d}$, als Kleinkläranlagen bezeichnet (DIN EN 4261-1, 2010).

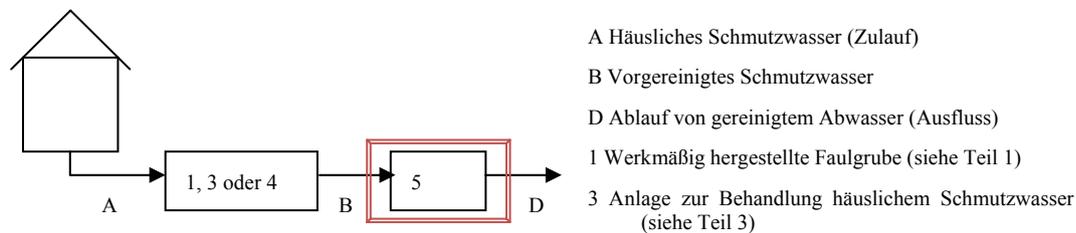


Abb. 2-1: Anlage zur Behandlung von häuslichem Schmutzwasser (nach DIN EN 12566-3, 2009)

Das Abwasser (A) tritt als vorgereinigtes Schmutzwasser (B) aus der Kleinkläranlage (1, 3 oder 4) und gelangt dann in ein Filtrationssystem (5). Die Beladung der auswechselbaren Kartuschen mit dem Abwasserstrom erfolgt vor Ort. Die Regeneration des Adsorbens und die Regeneratbehandlung wird durch ein Wartungsunternehmen bevorzugt an einem externen Ort durchgeführt (Abb. 2-1).

2.2 Abwassermenge und Volumenstromschwankungen

Für die Bemessung von Kleinkläranlagen werden ein spezifischer Schmutzwasseranfall von täglich 150 L je Einwohnerwert (EW) und ein stündlicher Schmutzwasserabfluss von 1/10 des Tagesabflusses zugrunde gelegt (DIN EN 4261-1, 2010).

Der tatsächliche Tagesanfall vom Abwasser kann auch aus dem Trinkwasserverbrauch abgeleitet werden. Der Trinkwasserverbrauch hat sich 2007 auf einem bundesdurchschnittlichen Niveau von 122 L/(Ed) eingestellt (STATISTISCHES BUNDESAMT, 2009).

Der durchschnittliche Wasserverbrauch in ländlichen Gebieten von 85 L/(Ed) liegt im Vergleich weit niedriger (JAKOBICK, 2005). Er weist aber abhängig vom Betreiberverhalten, den örtlichen Gegebenheiten und der Siedlungsstruktur eine starke Schwankungsbreite auf und somit ist die hydraulische Bemessungsgröße von 150 L/(Ed) sinnvoll (STRAUB, 2008).

DIN EN 12566-3 (2009) gibt eine Tagesganglinie für Kleinkläranlagen bis zu 50 EW vor, unter deren Bedingungen die Reinigungsleistung der KKA zu gewährleisten ist (Abb. 2-2).

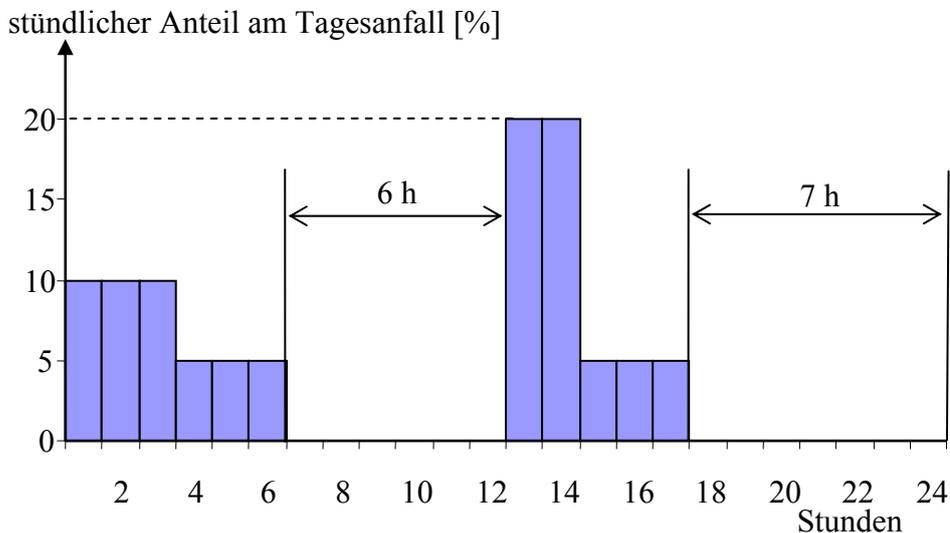


Abb. 2-2: Aufteilung des täglichen Abwasseranfalls nach (DIN EN 12566-3, 2009) (Prüfganglinie)

Der zu Prüfzwecken angewendete Tageszufluss weist zwischen den Abwasseranfallperioden täglich Stillstandzeiten von 6-7 h auf. Innerhalb von zwei Stunden fallen 40 % des Tagesbedarfes an. Der Überlastfall, der zusätzlich bei der Prüfung zu berücksichtigen ist, wird nicht bei der Bemessung des Adsorbers betrachtet, da die meisten Behandlungsanlagen die Schwankungen im Abwasseranfall abpuffern.

2.3 Abwasserzusammensetzung

Phosphor liegt im Rohabwasser in partikulären (36 %) und gelösten Phosphorverbindungen (64 %) vor. Der größte Teil des gelösten Gesamtphosphors liegt in anorganischer Form als Orthophosphat (65 %) vor. Die restlichen 35 % liegen als Polyphosphate und organische Phosphorfraktionen vor. Die Polyphosphate werden bereits im Kanalnetz und während des biologischen Abwasserreinigungsprozesses weitgehend in Orthophosphat umgewandelt (SIEGRIST & BOLLER 1999).

Auch ohne gezielte Phosphorelimination wird ein Teil des im Zulauf enthaltenen Phosphor (15-50 %) bereits durch die mechanische Aufbereitung mit dem Primärschlamm ausgetragen und in der biologischen Reinigungsstufe in die Biomasse eingebaut und mit dem Überschussschlamm entfernt. Je nach Abwasseranfall und Fremdwasseranteil liegen die Ablaufkonzentrationen von Gesamtphosphor in biologischen Kleinkläranlagen im Bereich von 2 mg/L bis 20 mg/L (HEINRICH & HEINRICH 2008). In Tab. 2-1 sind die allgemeinen Ablaufparameter von Kleinkläranlagen sowie der in diesem Projekt verwendete Abwässer zusammengestellt.

Tab. 2-1: Durchschnittliche Ablaufwerte von Kleinkläranlagen bis 8 EW Anschlussgröße, nach STRAUB (2008) und der verwendeten Abwässer (eigene Messung)

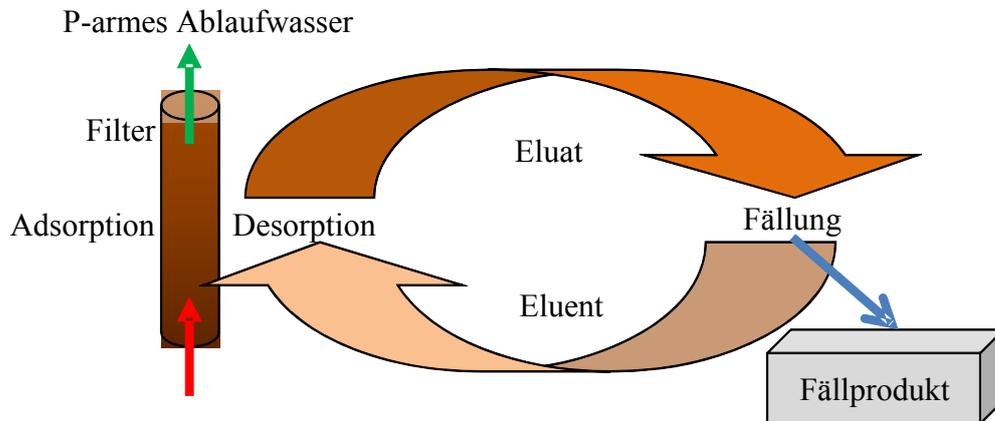
Parameter	Einheit	KKA-Mittelwert*;(StabW)	Synthetisches Abwasser**;(StabW)	Feldversuchsstandort**;(StabW)
CSB	mg/L	130,0 (±36)	40,5 (±14,2)	114 (±29,6)
BSB ₅	mg/L	26,6 (±13,6)	-	-
NH ₄ -N	mg/L	28,6 (±16,7)	13,4 (±12,1)	13,3 (±24,0)
NO ₃ -N	mg/L	25,7 (±24,7)	120 (±51,6)	64,4 (±30,3)
NO ₂ -N	mg/L	1,3 (±1,8)	18,9 (±11,6)	30,9 (±38,0)
N _{GES}	mg/L	83,3 (±33,7)	64,8 (±11,6)	56,5 (±19,9)
P _{GES}	mg/L	13,8 (±3,7)	6,62 (±0,3)	8,5 (±0,2)
pH		7,3 (±0,5)	7,6 (±0,3)	7,5 (±0,5)

*) STRAUB (2008); **) eigene Messung

2.4 Darstellung des Verfahrenskonzeptes

Die Adsorbereinheit besteht aus einer Kolonne, die mit granuliertem Adsorbens gefüllt ist. Das entwickelte Verfahren zur Phosphorelimination aus Abwasser und gleichzeitiger Rückgewinnung arbeitet zunächst in einem Schritt zur Reinigung von Abläufen von Kleinkläranlagen, einem zweiten zur Regenerierung der Filtereinheiten und einem weiteren Schritten zur Sekundär-Produktherstellung:

- Arbeitsphase Abwasserreinigung
- Regenerierphase des Filtermediums
- Regeneratbehandlung zur Wiederverwendung (Regeneriermittlrückgewinnung)
- Herstellung des Produktes für die Düngemittelherstellung



Behandeltes Abwasser im Zulauf

Abb. 2-3: Verfahrensprinzip der weitergehenden Phosphorelimination

Die Verfahrensschritte können alle an einem Ort durchgeführt werden oder an getrennten Orten, z. B:

Am Standort der Kläranlage:	Ablaufwasserbehandlung
Am Standort des Wartungsbetriebes:	Regeneration und Produktherstellung.

Für diese Verfahrensweise eignet sich der Einsatz von Filterkartuschen.

2.5 Anforderungen an das aus dem gereinigten Abwasser gewonnene Produkt (Dünger)

Das gefällte Phosphat ist für eine Wiederverwertung als Düngemittel oder zur Weiterverarbeitung in der Phosphorindustrie vorgesehen. Beide Verwendungszwecke stellen unterschiedliche Bedingungen an das Fällprodukt. Die in Deutschland in den Verkehr gebrachten Düngemittel unterliegen entweder der nationalen Düngemittelverordnung oder der EG-Düngemittelverordnung. Unabhängig davon, nach welcher Düngemittelverordnung der P-Dünger gekennzeichnet ist, müssen folgende Grundsätze eingehalten werden:

- von ihnen darf keine Schädigung für Mensch, Tier und Nutzpflanzen ausgehen sowie der Naturhaushalt nicht gefährdet werden,
- es sind nur Ausgangsstoffe für die Herstellung zu verwenden, die eine pflanzenbauliche, produktions- und anwendungstechnische Güte haben
- die geforderten Qualitätsstandards und Grenzwerte müssen eingehalten werden und außerdem die notwendigen Produktqualitäten wie Nährstoffgehalte, Nährstoffformen und Nährstofflöslichkeiten gekennzeichnet sein.

Das gewonnene Produkt fällt unter „Besondere Ausgangsstoffe für bestimmte mineralische Düngemittel“ (DüMV-Abschnitt 2, Tabelle 6.2.4, 2009). Der Mindestgehalt an P_2O_5 liegen bei solchen Phosphordüngern bei 10 % (DüMV-Abschnitt 1.2.9, 2009).

Die DüMV legt für alle Düngemitteltypen Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte fest, welche somit auch für Phosphatdünger relevant sind (Tab. 2-2).

Tab. 2-2: Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für Schadstoffe (DÜMV, 2009)

Nebenbestandteil	Kennzeichnung ab ... mg/kg TM oder andere angegebene Einheit	Toleranz in des gekennzeichneten Wertes jeweils bis zu [%]	Grenzwert mg/kg TM oder andere angegebene Einheit
Arsen	20	50	40
Blei	100	50	150
Cadmium	20 mg/kg P ₂ O ₅	50	50 mg/kg P ₂ O ₅
Chrom (ges.)	300	50	-
Nickel	40	50	80
Quecksilber	0,5	50	1,0

Amorphes Calciumphosphat und HAP (Hydroxyapatit) sind nahezu wasserunlöslich und als Dünger ohne Weiterbehandlung höchstens für sehr saure Böden verwendbar. Es ist aber nahezu identisch mit den beim Erzabbau gewonnenen Phosphaten. Eine Verwendung in der P-Industrie ist daher möglich (ROELEVELD, 2001).

3 Grundlagen der Verfahrensermittlung

3.1 Bemessungsgrundlagen für Filter über körnige Materialien

3.1.1 Filterdimensionierung

Die vorgesehenen Filterkartuschen werden wie Filter der Wasseraufbereitung dimensioniert und bemessen. Abb. 3-1 enthält die Grundmaße der Filterkartusche.

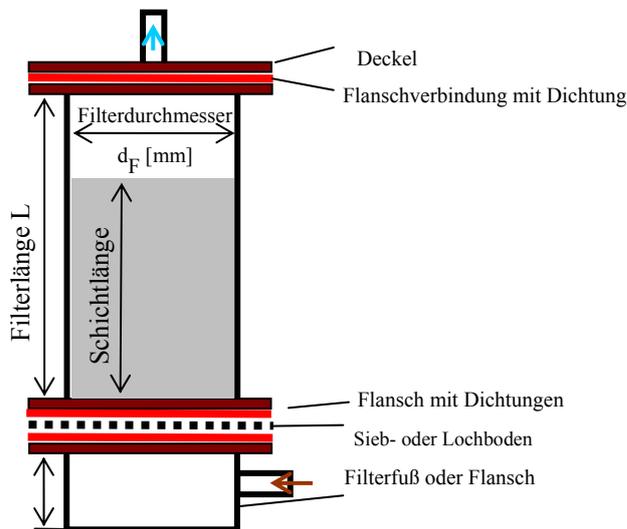


Abb. 3-1: Schema eines Filters (Kartusche) und dessen Dimensionierung

Tab. 3-1: Grundgrößen des Filters (Kartusche)

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Länge	L	m		
Fläche des Strömungsquerschnittes	A_F	m^2		
Reaktorvolumen	V_R	m^3, dm^3	$V_R = A_F \cdot L$	(3-1)
Volumenstrom, Durchfluss	Q_R	m^3/s		
Filtergeschwindigkeit	v_f	m/d, m/h	$v_f = \frac{Q_R}{A_F}$	(3-2)
Raumzeit, fiktive Kontaktzeit	t_F	d, h	$t_F = \frac{V_R}{Q_F} = \frac{L}{v_f}$	(3-3)
Verweilzeit	VWZ	d, h	$VWZ = n_p \cdot t_F$	(3-4)
durchgeflossene Wassersäule	H	m	$H = \frac{1}{A_F} \int_{t_0}^t (Q_R) dt = \int_{t_0}^t v_f dt$	(3-5)

3.1.2 Kenngrößen körniger Filtermaterialien

Das durchflossene poröse Medium, das Filtermaterial, besteht primär aus einer gerüstbildenden stationären Feststoffphase und die den Porenraum ausfüllenden mobilen und stationären Phase. Zur Modellierung von Prozessen im Grundwasser oder Filterschüttungen wird das Porenkanalsystem auf eine ideale Kugelschüttung übertragen.

Tab. 3-2: Grundgrößen einer Schüttung aus porösem Filtermaterial

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
Reaktorvolumen	V_R			
Porenvolumen oder Wasservolumen	$V_P = V_W$	m^3, dm^3		
Feststoff-(Probe-)masse	m_{Pr}	kg		
Schüttdichte	ρ_S	kg/dm^3	$\rho_S = \frac{m_{Pr}}{V_R}$	(3-6)
spezifisches Porenvolumen	n_p	l	$n_p = \frac{V_P}{V_R}$	(3-7)
Feststoff-(Korn-)dichte	ρ_{SS}	kg/dm^3	$\rho_{SS} = \frac{m_{Pr}}{V_R - V_P} = \frac{\rho_S}{(1 - n_p)}$	(3-8)
Phasenverhältnis	z	dm^3/kg	$z = \frac{V_W}{m_{Pr}} = \frac{n_p}{\rho_S}$	(3-9)

Die ideale Kugelschüttung besteht aus Kugeln mit den Korndurchmessern d_K . Aus der Kornverteilungskurve wird in der Regel ein idealer konstanter Durchmesser berechnet. Für diesen wird ein gleiches Porenflächen (O_R) -Volumen (V_W)-Verhältnis wie in der beschriebenen Schüttung gefordert (Äquivalenzkriterium).

Die Korngrößenverteilung von technischen Filtermaterialien wird durch Trockensiebung bestimmt. Die grafische Darstellung der Siebanalyse erfolgt als Sieb(sum-

men)linie indem der kumulierte relative Siebdurchgang gegen den Logarithmus der jeweiligen Maschenweite aufgetragen wird.

Die Kornverteilungskurve lässt sich über statistische Größen beschreiben, bei denen Perzentile $d_x\%$ der Kornverteilung zur Berechnung der Kenngrößen nach Gl. (3-10) bis Gl.(3-8) eingesetzt werden:

$$\text{Mediane Korngröße} \quad d_{50} \quad (3-10)$$

$$\text{mittlerer Korndurchmesser} \quad d_w = \frac{d_{10} + d_{90}}{2} \quad (3-11)$$

$$\text{Ungleichförmigkeit U} \quad U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (3-12)$$

Für engklassierte Schüttungen berechnet sich der wirksame Korndurchmesser als arithmetisches Mittel der Korngrenzen (d_{10} und d_{90}) nach Gleichung (3-11) unter Voraussetzung von $U < 1,5$ nach Gl.(3-12). Das entspricht in der Regel Ober- und Unterkornanteilen $< 5...10\%$. In diesem Fall weicht diese Größe nur wenig von der medianen Korngröße ab.

Für ein gleiches Volumen/Oberflächenverhältnis für Kugeln und Würfel ergibt sich die Äquivalenzbeziehung Gl.(3-13):

$$\frac{V}{O} = \frac{(1 - n_p) \cdot V_w}{n_p \cdot O} = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot d_K^3}{\pi \cdot d_K^2} = \frac{d_K^3}{6 \cdot d_K^2} = \frac{d_K}{6} \quad (3-13)$$

Daraus leitet sich die für eine Körnung charakteristische spezifische Oberfläche O_{sp} nach Gl. (3-14) ab:

$$O_{sp} = \frac{6}{d_w \cdot \rho_{ss}} \quad [\text{m}^2/\text{kg}] \quad (3-14)$$

Geometrisch trifft Gl.(3-14) auch für Würfel mit der Kantenlänge d_w zu. O_{sp} beschreibt die Scherfläche der laminaren Strömung im Porengerüst und die Phasengrenzfläche zum körnigen Filtermaterial bzw. zu dessen innerem Porensystem.

Das innere Porensystem des Filtermaterials wird meist nicht durchströmt und steht nur diffusiv mit der Porenlösung im Stoffaustausch. Im Feinporensystem des Adsorptionsmaterials befinden sich die meisten Adsorptionsplätze.

Tab. 3-3: Aus Tab. 3-6 abgeleitete Kenngrößen einer Adsorptionsoberfläche

Parameter	Bestimmung
Konzentration der Oberflächenplätze c_{ads} [mol/kg]	Bodenkunde: Kationenaustauschkapazität KAK Berechnung aus spezifischem Platzbedarf [nm^2] eines sites
spezifische Oberfläche des Adsorbens $O_{sp(ads)}$ [m^2/g]	als BET-Oberfläche, d.h.Fläche monomolekularer Belegung mit N_2)

3.2 Grundlagen der Adsorption von Phosphat an Eisenhydroxid

3.2.1 Einfache Adsorptionsisothermen

Adsorption ist ein Prozess, bei dem sich Moleküle (Adsorptiv) aus einer fluiden Phase an eine Oberfläche grenzflächenaktiver poröser Feststoffe (Adsorbens) anlagern und binden. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen bereits adsorbiertem und in der fluiden Phase verbleibendem Adsorptiv ein. Die Rückreaktion, bzw. der Übergang der adsorbierten Moleküle von der festen auf die fluide Phase, wird Desorption genannt.

Aus der Definition eines chemischen Gleichgewichtes an der Oberfläche leitet sich über Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Isothermengleichung nach Langmuir Gl.(3-15) ab. Die zugrunde liegenden Annahmen einer homogenen Struktur der Oberfläche, einer vollständig reversiblen Adsorption und einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche bei vollständiger Beladung sind in der Praxis häufig jedoch selten gegeben.

$$q = q_{\max} \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (3-15)$$

Das Adsorptionsgleichgewicht ist neben der chemischen Struktur von Adsorptiv und Adsorbens auch abhängig von der Temperatur, dem pH-Wert, der Ionenstärke und dem Konkurrenzverhalten sowie der Konzentration anderer Fremdionen.

Auf empirischer Grundlage wurde aus dem Verteilungskoeffizienten die Freundlich-Isothermengleichung Gl.(3-16) entwickelt, die technische Adsorptionsvorgänge ausreichend beschreibt und deshalb häufig angewendet wird.

$$q = K_F \cdot c^n \quad (3-16)$$

Im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme ergibt sich bei der Freundlich-Isotherme kein Übergang zu einer linearen Isotherme bei niedriger Restkonzentration. Ebenso wenig existiert eine maximale Beladung bei hohen Konzentrationen. Diese Beziehung ist nur dann erfolgreich einzusetzen, wenn die Konstanten auf begrenzte Konzentrationsbereiche beschränkt werden. Die Beschreibung technischer Adsorptionsprozesse erfolgt häufig auf der Grundlage der Freundlich-Isotherme und der IAS-Theorie für konkurrierende Sorption (SONTHEIMER et al. 1985, BURWIG et al. 1995, KÜMMELE & WORCH 1990).

3.2.2 Oberflächenkomplexbildung auf Eisenhydroxiden

Alternativ zu den klassischen Isothermen beschrieben DZOMBAK & MOREL (1990) die Adsorption an amorphem Eisenhydroxid über ein Zweischichtmodell, welches die Oberflächenacidität im Zusammenhang mit der elektrostatischen Aufladung der Oberfläche berücksichtigt. Der Adsorptionsprozess wird dabei durch Bildung von Oberflächenkomplexen definiert. Über unterschiedliche Oberflächenkomplexdefinitionen lässt sich auch konkurrierendes Adsorptionsverhalten beschreiben.

Phosphat kommt im Abwasser in drei Anionenspecies, dem Dihydrogenphosphat H_2PO_4^- , dem Hydrogenphosphat HPO_4^{2-} und dem Orthophosphat PO_4^{3-} (Abb. 3-2) vor.

Tab. 3-4: Definition der Phosphatspecies im Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006)

Phosphatspecies	Bildungsgleichung	log_K	Gl.
H_2PO_4^-	$2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19,553	(3-17)
HPO_4^{2-}	$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{HPO}_4^{2-}$	12,346	(3-18)
PO_4^{3-}	$\text{PO}_4^{3-} = \text{PO}_4^{3-}$	0,0	(3-19)

In saurer Lösung existiert auch noch die undissoziierte Phosphorsäure H_3PO_4 . Abb. 3-2 zeigt die Zusammensetzung der Gesamtphosphatkonzentration aus den einzelnen Species in Abhängigkeit vom pH-Wert.

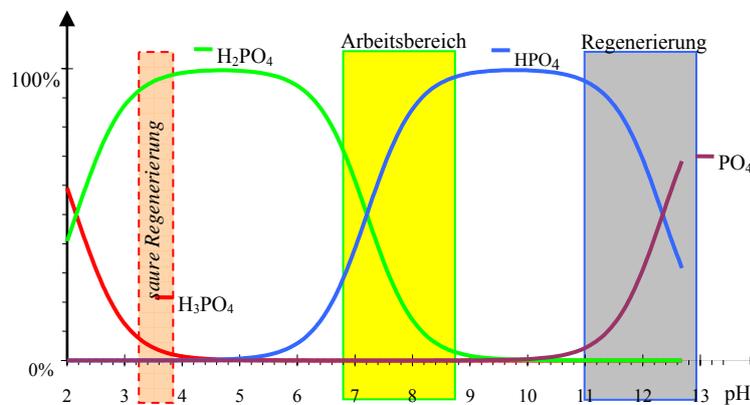


Abb. 3-2: Phosphatspecies in Abhängigkeit vom pH-Wert mit eingezeichneten Arbeits- und Regenerationsbereichen des Verfahrens

Alle drei Phosphatspecies bilden auf der Eisenhydroxidoberfläche eigene Oberflächenkomplexe Gl.(3-22) bis Gl.(3-24) mit unterschiedlicher Affinität. Für amorphes Eisenhydroxid sind die bekannten Oberflächenkomplexe für Phosphatspecies und die dominierenden Kat- und Anionen im geochemischen Simulationsmodell PhreeqC (PARKHURST & APPELO 2006, Tab. 3-5) mit deren zugehörigen Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt.

Tab. 3-5: Ausgewählte Oberflächenkomplexe auf der Eisenhydroxidoberfläche aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006)

Oberflächenkomplex	Bildungsgleichung	log_K	Gl.
Hfe_wOH_2^+	$\text{Hfe_wOH} + \text{H}^+ = \text{Hfe_wOH}_2^+$	7,29	(3-20)
Hfe_wO^-	$\text{Hfe_wOH} = \text{Hfe_wO}^- + \text{H}^+$	-8,93	(3-21)
$\text{Hfe_wH}_2\text{PO}_4$	$\text{Hfe_wOH} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{Hfe_wH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	31,29	(3-22)
Hfe_wHPO_4^-	$\text{Hfe_wOH} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{Hfe_wHPO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	25,39	(3-23)
Hfe_wPO_4^{2-}	$\text{Hfe_wOH} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{Hfe_wPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	17,72	(3-24)

3.2.3 Diffuse layer- Modell für Oberflächenkomplexbildung mit Oberflächenladung

Adsorptionsgleichgewichte zwischen Flüssigphase und Feststoffoberfläche stellen sich meist an Oberflächengruppen unter Bildung definierter Oberflächenkomplexe ein. Sind die beteiligten Oberflächengruppen und/oder Komplexe geladen, bildet sich in Abhängigkeit von der Ladungsbilanz an der Oberfläche eine Potenzialdifferenz zur Lösungsphase aus. Die elektrostatische Aufladung der Oberfläche verändert die freie Reaktionsenthalpie der Komplexbildungsreaktion und damit die Gleichgewichtslage. Aus der Betrachtung der Oberflächenladung und deren Einfluss auf die Gleichgewichtslage leiten sich verschiedene Modellansätze ab, darunter das Diffuse layer - Zweischichtmodell (Abb. 3-3).

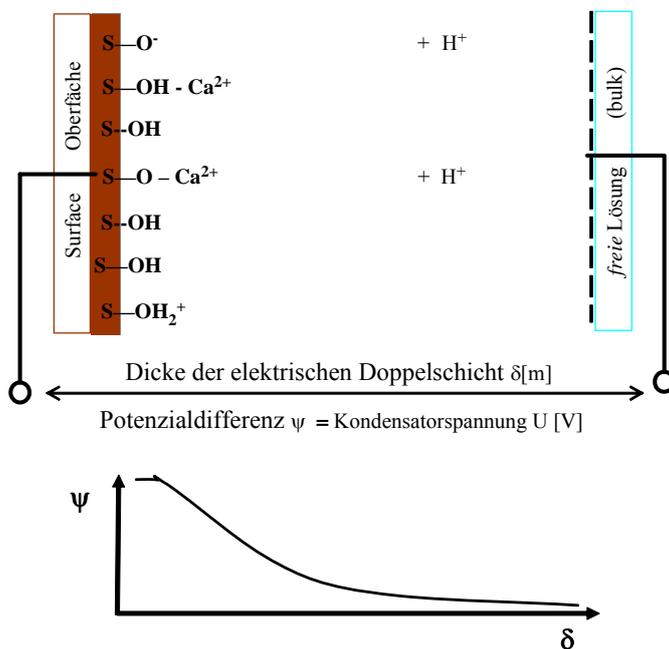


Abb. 3-3: Diffuse layer - Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator aber diffuse Ladungsverteilung

Die freie Reaktionsenthalpie der Protolyse- oder Adsorptionsreaktion wird in einen chemischen und einen elektrostatischen Term aufgespalten. Die scheinbaren (oder apparent, app) Gleichgewichtskonstanten enthalten beide Terme, aus denen der chemische Term (intrinsic, int) abgeleitet wird (DZOMBAK & MOREL 1990).

Tab. 3-6: Oberflächenparameter im Diffuse layer -Zweischichtmodell

Parameter	Symbol	Einheiten	Definition	Gl.
c_{ads}	Konzentration der Oberflächenplätze	mol/kg		
$O_{sp(ads)}$	spezifische Oberfläche des Adsorbens	m ² /g		
w_i	relativer Anteil der Spezies	l		
c_{surf}	Oberflächenspezies bezüglich Lösungsvolumen	mol/L		
Δc_e	Ladungsbilanz	mol/kg	$\Delta c_e = z \cdot \sum_i z_{ei} \cdot c_i$	(3-25)
σ	Oberflächenladung aus der Ladungsbilanz	As/m ²		
δ	Dicke der diffusen Schicht	m	Standard: 10 ⁻⁸ m	
Ψ_s	Oberflächenpotenzial aus der Ladungsbilanz	V	$\Psi_s = \frac{F \cdot \text{Ladungsbilanz}}{\text{Kapazität}}$	(3-26)

Die Ladungsbilanz lässt sich umformulieren:

$$\sum_i z_{ei} \cdot c_i = c_{surf} \cdot \sum_i z_{ei} \cdot w_i \quad (3-27)$$

Für die Oberflächenkomplexe bestehen die Massenwirkungsgesetze aus einem Aktivitätenbruch und einem elektrostatischem Term in Form von Gl.(3-28):

$$K_{Hfo_wO-}^{int} = \frac{a_{Hfo_wO-} \cdot a_{H+}}{a_{Hfo_wOH}} \cdot e^{-\frac{F \cdot \Psi_s}{2 \cdot RT}} \quad (3-28)$$

Die planare Doppelschicht gilt für Oberflächen von Festphasen:

$$K_{S,app} = K_{S,int} \cdot \exp\left(\frac{F \cdot \Psi_s}{RT}\right) \quad \text{mit} \quad (3-29)$$

Der elektrostatische Term wird aus der Potenzialdifferenz zwischen Oberfläche und freier Lösung und der Ladungszahl des Ions an der Oberfläche gebildet. Das gesamte Modell einschließlich Gl.(3-25) bis Gl.(3-29) sind in dem eingesetzten geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC (PARKHURST & APPELO 2006) implementiert. Für die Berechnung sind lediglich die spezifische Adsorptionsoberfläche $O_{sp(ads)}$ und die Konzentration der Oberflächenplätze (\approx Kationenaustauschkapazität KAK) c_{ads} vorzugeben.

3.2.4 Adsorption an amorphem Eisenhydroxid

Auf der Eisenhydroxidoberfläche werden zwei Oberflächenplätze (*sites*) unterschieden:

- stark bindende sites (strong) Hfe_sOH und
- schwach bindende sites (weak) Hfe_wOH

Die stark bindenden Plätze mit einem Anteil von ca. 2,5 % können bei der Betrachtung der Phosphatadsorption vernachlässigt werden. Sie spielen bei der Elimination von Spurenelementen eine bedeutendere Rolle. Die für die Adsorption an amorphem Eisenhydroxid relevanten Oberflächenkomplexe sind in Tab. 3-7 zusammengestellt.

Die Adsorptionsgleichgewichte in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung und der daraus folgende Einfluss der Oberflächenladung berücksichtigt das geochemische Simulationsmodell PhreeqC.

Tab. 3-7: Oberflächenkomplexe an amorphem Eisenhydroxid aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006)

Komplex	Gleichung	log k	Gl.
Hfe_sOHCa+2	Hfe_sOH + Ca+2 = Hfe_sOHCa+2	4,97	(3-30)
Hfe_wOCa+	Hfe_wOH + Ca+2 = Hfe_wOCa+ + H+	-5,85	(3-31)
Hfe_wOMg+	Hfe_wOH + Mg+2 = Hfe_wOMg+ + H+	-4,6	(3-32)
Hfe_sOFe+	Hfe_sOH + Fe+2 = Hfe_sOFe+ + H+	-0,95	(3-33)
Hfe_wOFe+	Hfe_wOH + Fe+2 = Hfe_wOFe+ + H+	-2,98	(3-34)
Hfe_wH2PO4	Hfe_wOH + PO4-3 + 3H+ = Hfe_wH2PO4 + H2O	31,29	(3-35)
Hfe_wHPO4-	Hfe_wOH + PO4-3 + 2H+ = Hfe_wHPO4- + H2O	25,39	(3-36)
Hfe_wPO4-2	Hfe_wOH + PO4-3 + H+ = Hfe_wPO4-2 + H2O	17,72	(3-37)
Hfe_wSO4-	Hfe_wOH + SO4-2 + H+ = Hfe_wSO4- + H2O	7,78	(3-38)
Hfe_wOHSO4-2	Hfe_wOH + SO4-2 = Hfe_wOHSO4-2	0,79	(3-39)
Hfe_wCO3-	Hfe_wOH + CO3-2 + H+ = Hfe_wCO3- + H2O	12,56	(3-40)
Hfe_wHCO3	Hfe_wOH + CO3-2 + 2H+ = Hfe_wHCO3 + H2O	20,62	(3-41)
Hfe_wOFeOH	Hfe_wOH + Fe+2 + H2O = Hfe_wOFeOH + 2H+	-11,55	(3-42)
Hfe_wCl	Hfe_wOH + Cl- + H+ = Hfe_wCl + H2O	8,12	(3-43)
Hfe_wOHCl-	Hfe_wOH + Cl- = Hfe_wOHCl-	1,02	(3-44)
Hfe_wONa	Hfe_wOH + Na+ = Hfe_wONa + H+	-7,04	(3-45)

3.2.5 Entwicklung einer Phosphatadsorptionsisotherme unter Berücksichtigung relevanter Oberflächenkomplexe

Die Dichte der Oberflächengruppen (c_{ads}) begrenzt die maximal mögliche Beladung $q_{ads,P}$. Alle auf dieser Basis entwickelten Adsorptionsisothermen ähneln dadurch formal der Langmuir-Isotherme. Die für die Phosphatadsorption relevanten Gleichgewichte nach Tab. 3-, Tab. 3-5 und Tab. 3-7 lassen sich dementsprechend ohne Berücksichtigung der Ladungsverhältnisse analytisch in einer Langmuir-Isotherme Gl.(3-46) zusammenfassen.

$$\frac{q_{adsP}}{m_{Hfe}} = \frac{K_{Lgm} \cdot c_P}{1 + K_{Lgm} \cdot c_P} \quad (3-46)$$

mit

q_{adsP} [mmol/kg] Beladung des Adsorptionsmittels mit Phosphat-P

m_{Hfe} [mg/L] Adsorptionsmittelkonzentration

c_P [mmol/L] Gleichgewichtskonzentration an Phosphat-P in der Lösung

K_{Lgm} [L/mmol] Adsorptionskonstante

Dabei enthält die Konstante K_{Lgm} nach Gl.(3-47) alle Randbedingungen, wie pH-Wert und konkurrierende Ionen.

$$K_{Lgm} = \frac{(10^{K_{a1}-pH} + 10^{K_{a2}-2pH} + 10^{K_{a3}-3pH})}{(1 + 10^{K_1-pH} + 10^{K_2-2pH})} \cdot \frac{1}{(10^{K_{H1}+pH} + 1 + 10^{K_{H+}-pH} + f_{Konk})} \quad (3-47)$$

mit

K_1, K_2 Säurekonstanten der Dissoziationsstufen der Phosphorsäure Gl.(3-17) und Gl.(3-18)

K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} Oberflächenkomplexbildungskonstanten für drei verschiedene Phosphatkomplexe Gl.(3-22) bis Gl.(3-24)

K_{H1}, K_{H+} Säurekonstanten der Eisenhydroxidoberfläche Gl.(3-20) und Gl.(3-21)

f_{Konk}

Einfluss der Konkurrenzadsorption aus Tab. 3-7

Der Konkurrenzterm setzt sich aus einer Summe von Termen jeder konkurrierenden Komponente i zusammen.

$$f_{Konk} = \sum_i c_{Xi} \cdot 10^{K_i+vpH} \quad (3-48)$$

Abb. 3-4 zeigt die pH-Abhängigkeit von K_{Lgm} für verschiedene Neutralsalzkonzentrationen (NaCl).

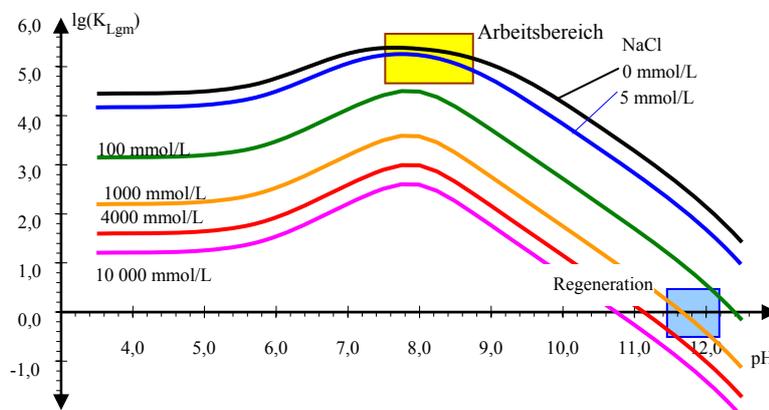


Abb. 3-4: Berechnete Konstanten K_{Lgm} für unterschiedliche pH- und Neutralsalzkonzentrationen (Natriumchlorid) sowie markiertem Arbeitsbereich (gelb) und Regenerationsbereich (blau)

Die aus bekannten Konstanten entwickelte modifizierte Isotherme beschreibt sowohl die Adsorption (Arbeitsphase) und die Desorption (Regenerationsphase). Abb. 3-5 zeigt die sich unter Berücksichtigung von pH-Wert und Neutralsalzgehalt ergebenden Adsorptionsisothermen des Phosphates für die Adsorption aus dem gereinigten Abwasser und dem der Regeneration mit Natronlauge.

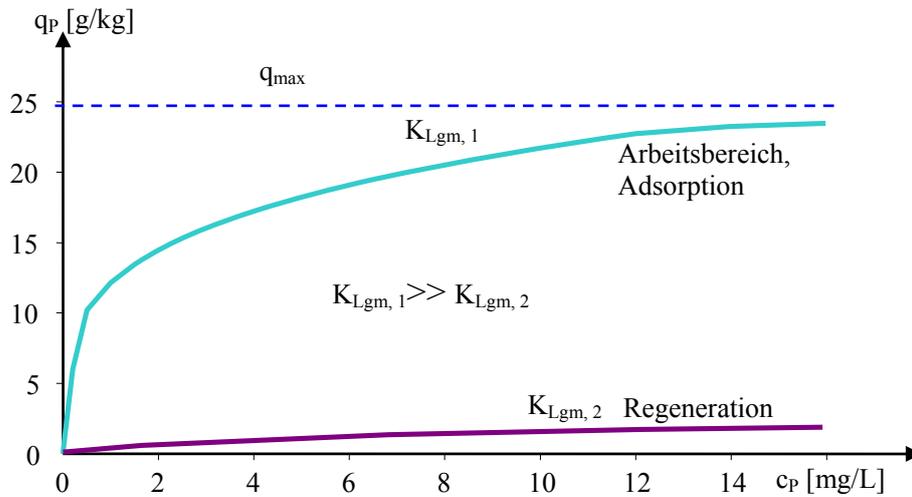


Abb. 3-5: Phosphatadsorptionsisothermen im Arbeitsbereich der Adsorption und unter Regenerierbedingungen

Damit lässt sich die Wirkung des Verfahrens durch eine geschlossene Modellvorstellung beschreiben.

3.2.6 Adsorptionskinetik

Bei der Betrachtung der Adsorptionskinetik an Oberflächen im Korninneren, wie bei Aktivkohlen oder auch Eisenhydroxidgelen sind folgende drei Reaktionen zu berücksichtigen:

- Geschwindigkeit der Adsorption (meist vernachlässigbar)
- Korndiffusion: Diffusionsgeschwindigkeit ins Korninnere zu noch freien Adsorptionsplätzen
- Filmdiffusion: Diffusionsgeschwindigkeit aus der Lösung an die Kornoberfläche durch die strömungsabhängige Grenzschicht
- Äußerer Stofftransport: Transport des Adsorptivs aus der freien Lösung an den Rand der Grenzschicht des Adsorbenskorns

Die Prozesse am Korn zeigt Abb. 3-6.

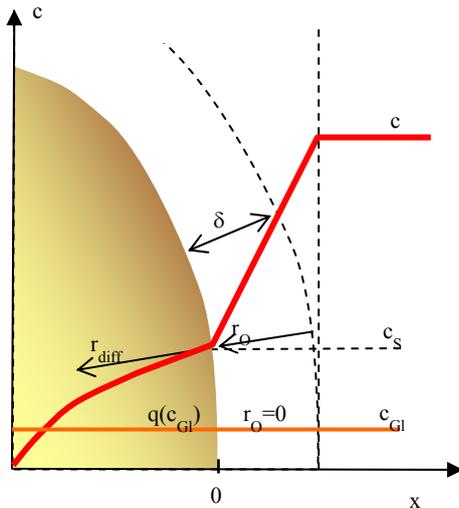


Abb. 3-6: Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten während des Adsorptionsvorganges und im Adsorptionsgleichgewicht am Materialkorn

Die auf die Kornoberfläche normierte Filmdiffusion ($[\text{mmol}/(\text{m}^2\text{h})]$) beschreibt Gl.(3-49).

$$r_o = \beta \cdot (c - c_s) \mid x=0 \quad (3-49)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β ist über die dimensionslose Sherwood-Zahl, Gl.(3-50) definiert.

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot d_w}{D_f} = \frac{d_w}{\delta} \quad (3-50)$$

Die in der Sherwood-Zahl enthaltene Grenzschichtdicke δ wird vom Strömungszustand, der durch die Reynoldszahl charakterisiert wird, bestimmt. Für die Berechnung der Sherwood-Zahl liegen eine Reihe empirischer Näherungen (zusammengestellt in HOBBY & GIMBEL 2005 und SCHÖPKE 2007) vor.

3.3 Mineralphasen

Schwerlösliche Mineralphasen können in allen Prozessstufen ausfallen, bzw. in Lösung gehen. Deren Löslichkeit beschreibt das Löslichkeitsprodukt, das sich aus der Reaktionsgleichung ergibt (Tab. 3-8). Schwerlösliche Calciumphosphatverbindungen, z.B. Hydroxyapatite (HAP, Gl.(3-51)) oder Dicalciumphosphat-Dihydrat (Brushite) werden im Behandlungsverfahren ausgefällt.

Tab. 3-8: Angewendete Mineralphasen (aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO 2006)

Mineralphase	Reaktionsgleichung	log K	Gl.
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 4\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{+2} + 3\text{HPO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	-3,42	(3-51)
Hydromagnesite	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 5\text{Mg}^{+2} + 4\text{CO}_3^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$	-8,76	(3-52)
Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$	-8,48	(3-53)
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	22,8	(3-54)
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,58	(3-55)
Struvite (MAP) ^{*)}	$\text{MgAmHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_6 = \text{Mg}^{+2} + \text{AmH}^+ + \text{PO}_4^{-3} + 6\text{H}_2\text{O}$	-13,26	(3-56)
Brushite	keine Daten bekannt	-	

^{*)} RONTELTAP et al. (2007)

Aus übersättigten neutralen und alkalischen Calciumphosphatlösungen fällt zunächst amorphes Calciumphosphat aus, welches sich langsam in das thermodynamisch stabilere Hydroxyapatite umwandelt (DOROZHKIN 2007). Die spontane Fällung aus übersättigten Lösungen ist kinetisch gehemmt. Durch den Zusatz von Impfkristallen lässt sich die Ausfällung dennoch einleiten (JOHANNSEN & RADEMACHER 1999).

Die Magnesiumammoniumphosphatfällung (MAP oder Struvit, Gl.(3-56)) wird durch den pH-Wert der Lösung und das Molverhältnis der beteiligten Reaktionspartner beeinflusst. Das pH-Optimum gibt WANG (2006) zwischen 8,5 und 9 an.

Die Löslichkeit von Portlandite nach Gl.(3-54) und damit der Calciumkonzentration in der Lösung sinkt mit steigendem pH-Wert. Einen Einfluss auf die Löslichkeit hat in feindispersen Kalksuspensionen der Korndurchmesser d_p nach Gl.(3-57) auf die lösliche Konzentration von Calciumhydroxid $c_{\text{Portlandite}}$.

$$c_{\text{Portlandite}} = (5,214 - 0,0124 \cdot T) \exp\left(\frac{0,0313}{d_p}\right) \quad (3-57)$$

Je kleiner die Kalkpartikel sind, desto besser löst sich Ca^{2+} (JOHANNSEN & RADEMACHER, 1999).

4 Beschaffenheit und Adsorptionsverhalten des eingesetzten Filtermaterials

4.1 Physikalische Eigenschaften des Adsorptionsmittels

4.1.1 Eigenschaften von FerroSorp[®] AW

FerroSorp[®] AW ist ein körniges Material auf der Basis von Eisen(III)-oxidhydrat, $\text{FeO}(\text{OH})$. Durch die Anwendung eines speziellen Granulier- und Trocknungsverfahrens entstehen Körner mit hoher Formbeständigkeit, Abriebfestigkeit und Reaktivität unter langzeitaquatischen Bedingungen.



Abb. 4-1: FerroSorp[®] AW in den Körnungen 0-0,5 mm, 0,5-2 mm und 2,0-4,0 mm (von rechts nach links bzw. im Uhrzeigersinn)

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zur Mineralzusammensetzung zeigen, dass das Material überwiegend aus amorphem Eisenhydroxid mit Spuren verschiedener Eisenoxidhydratminerale und Calcit als wichtigstem Nebenbestandteil besteht.

(Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Elementaranalyse und Mineralzusammensetzung von FerroSorp[®] AW (0,5-2 mm, HeGo 2009)

Element	%	Mineral	%
Eisen	41	Amorphous	72,9
Calcium	2,15	Calcite	18,1
Silizium	2,00	Goethite	5,2
Mangan	0,62	Hematite	1,7
Phosphor	0,23	sonstige	2,1
Aluminium	0,17		
Magnesium	0,16		

Die Elementarzusammensetzung ist in Abb. 4-2 mit der elektronenmikroskopischen Abbildung eines Schnittes durch eine Körnung dargestellt.

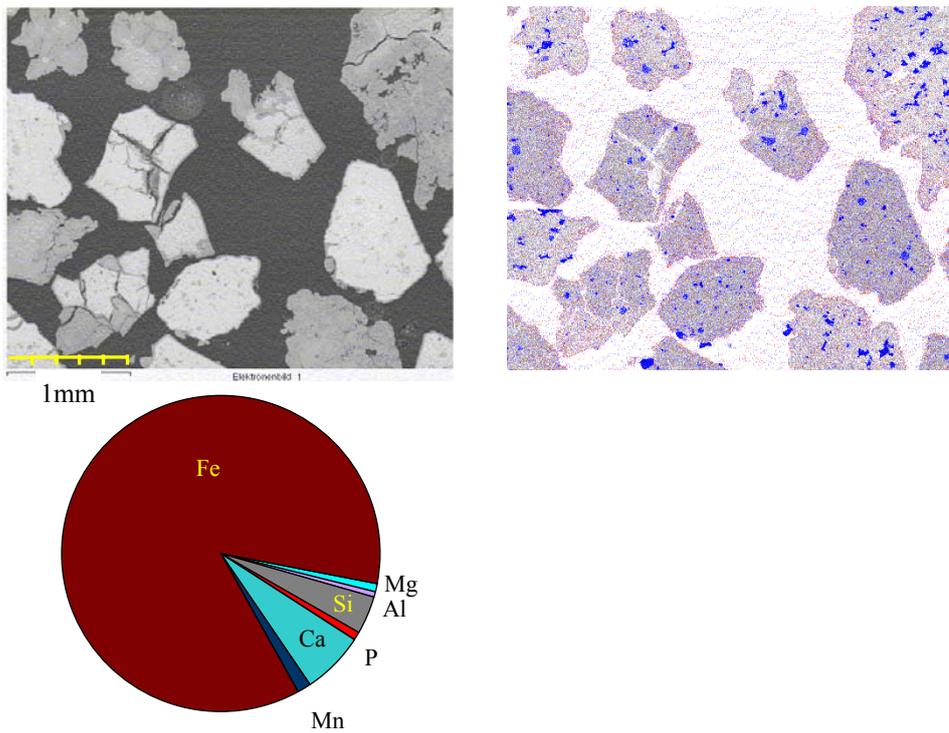


Abb. 4-2: Schnitt durch eine FerroSorp® AW-Körnung (mit Trockenrissen), Falschfarbendarstellung (Calcium blau) und Zusammensetzung des unbeladenen Materials [Atom-%]

In der Falschfarbendarstellung lassen sich partikuläre Calciteinschlüsse (blau) erkennen. Das unbeladene Material enthält bereits Phosphor in fester Bindung. Calcit und Phosphor im unbeladenen Material sind gegenüber der Lösung chemisch inert.

4.1.2 Körnungen

Abb. 4-3 zeigt die Sieblinien von zwei FerroSorp® AW -Körnungen.

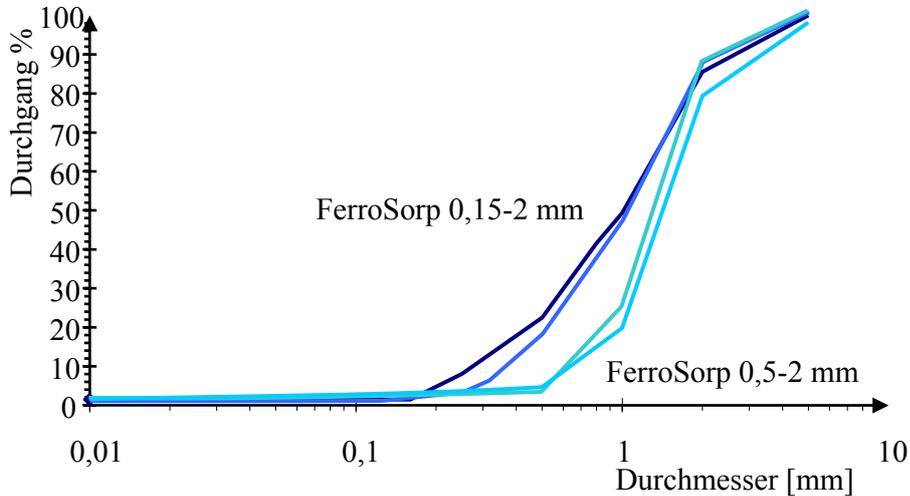


Abb. 4-3: Sieblinien von FerroSorp® AW der Körnungen 0,15-2 mm und 0,5-2 aus Stichproben vom 12.03.2009

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des verwendeten Adsorbens sind in Tab. 4-2 zusammengestellt.

Tab. 4-2: Zusammenfassung der Parameter verschiedener FerroSorp® AW-Körnungen

Körnung		mm	0,15 - 2	0,5 - 2	2 - 4	>4
Trockensubstanz	TS	%	88,3	89,7	92,7	81,1
Glühverlust	GV	%	19,6	18,1	16,5	25,9
Schüttdichte	ρ_s	g/cm ³	700±50	650±50	600±50	570±50
Eisenanteil		%	45,8	46,2	44,9	45,6
wirksamer Korndurchmesser	d_w	mm	0,7	1,05	2,83	
spezifische Oberfläche nach Gl.(3-14)	O_{Sp}	m ² /kg	7,9	5,3	2	
BET-Oberfläche	$O_{Sp(ads)}$	m ² /g	306	312	-	-

Die BET- Oberfläche der (inneren) Adsorptionsoberfläche wird aus dem gemahlene festen Eisenhydroxidgel bestimmt und ist von der makroskopischen Kornverteilung unabhängig. Deshalb unterscheiden sich die Körnungen nur unwesentlich in ihrer BET-Oberfläche. Für den Einsatz in Adsorptionsfiltern ist wegen des geringen Unterkornanteils bei relativ kleinem Korndurchmesser nur die Körnung 0,5-2 mm geeignet. Das Material 0,15-2 mm hat einen zu großen Feinkornanteil, der im Filterbetrieb die Bildung von Sekundärfiltern mit schnell steigendem Druckverlust fördert. Das gröbere Material 2-4 mm bietet zu wenig Oberfläche (Scherfläche) für den Übergang des Phosphates von der Wasserphase in das Korninnere (Kinetik Pkt.3.2.6).

4.2 Adsorptionsverhalten von Phosphat an Eisenhydroxiden

4.2.1 Bestimmung von einfachen Adsorptionsisothermen

Die Gleichgewichtsbeladung (q) des Adsorbens steht in Beziehung zur Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigkeit (c_{Gl}) und lässt sich im Batch-Ansatz über die Massenbilanz hergeleitet werden. Vorausgesetzt wird ein zu Beginn unbeladenes Adsorbens und die Anfangskonzentration c_0 .

$$q = \frac{V_w}{m_{Pr}} \cdot (c_0 - c_{Gl}) \quad (4-1)$$

Die Bestimmungen von Adsorptionsgleichgewichten in verschiedenen Matrices wurden in über 50 Batchversuchen und 7 Orientierungstitrationen vorgenommen. Zum Einsatz kamen folgende gemahlene Adsorbensmaterialien:

FerroSorp® AW	für den Einsatz in den Adsorbern
Testp	Testprodukt
GEH	Granuliertes Eisenhydroxid

Sämtliche Ergebnisse beziehen sich auf die Trockenmasse des Adsorbens.

Es wurden Modellwässer und reale Abwässer durch Dotierung geeigneter Wasserinhaltsstoffe entsprechend der gewünschten Bedingungen systematisch variiert. Während der Adsorptionsdauer von 48 h herrschten konstante Bedingungen. Für die Ermittlung des Matrixeinflusses wurden

NaCl	verschieden konzentrierte Natriumchloridlösungen (5, 100, 1000, 4000 mmol/L),
TW	Cottbuser Leitungswasser und
KA	Ablauf der Kläranlage Cottbus

eingesetzt.

Der jeweiligen Wassermatrix wurden 1 mmol/L P zugesetzt und die Adsorptionsgleichgewichte für unterschiedliche Adsorbenskonzentrationen im Bereich von 0,5 bis 10 g/L nach 48 h Schüttelzeit bestimmt. Während der Gleichgewichtseinstellung herrschten konstante Bedingungen bei einer Temperatur um 22 °C.

In Vorversuchen wurde die Zeit zum Erreichen der Gleichgewichte abhängig von der Korngröße ermittelt. Bei einer Korngröße < 250 µm konnte nach 24 h bis 48 h Adsorptionsdauer keine Veränderung der Phosphatkonzentration mehr festgestellt werden. Der Gleichgewichtszustand bei einer Körnung von 0,5-2 mm stellt sich dagegen erst nach 96 h ein. Abb. 4-4 zeigt die Gleichgewichtseinstellung des Filtermaterials original und gemahlen. Die grobkörnigen Materialien wurden gemahlen und die Siebfraction < 63µm verwendet.

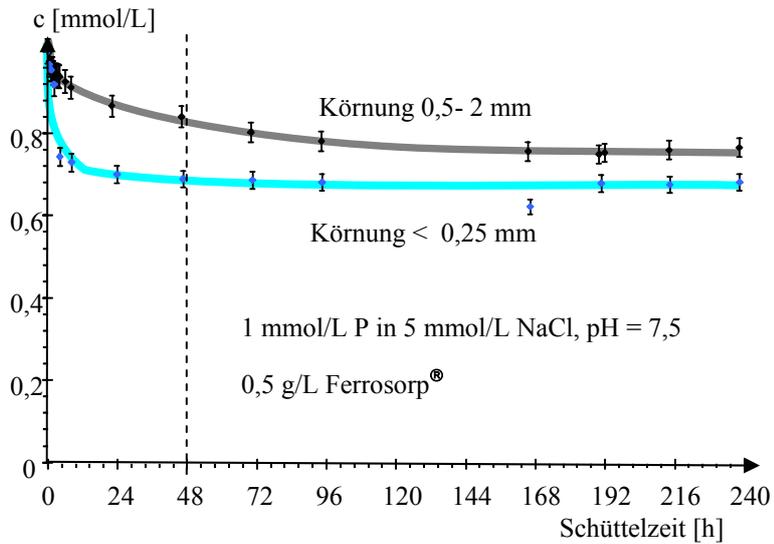


Abb. 4-4: Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes unterschiedlicher Ferrosorp® AW -Körnungen

Die Versuchsauswertung erfolgte über die Bestimmung der Adsorptionsparameter der einfachen Isothermen. Die Langmuir-Isothermengleichung Gl.(3-15) lässt sich durch ihre Reziprokwerte linearisieren. Die Maximalbeladung q_{\max} und K_L werden aus den Parametern der Gleichung Gl.(4-2) ermittelt.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{c} \quad (4-2)$$

Durch Logarithmierung der Freundlich-Isotherme Gl.(3-16) und linearer Regression werden die beiden Parameter K_F und n aus Gl.(4-3) bestimmt.

$$\log(q) = \log(K_F) + n \cdot \log(c) \quad (4-3)$$

Abb. 4-5 zeigt ein Beispiel für eine ermittelte Isotherme mit der Einzeichnung von Freundlich-Abschnitten und darunter die reziproke Darstellung nach Gl.(4-2) mit linearisierten Langmuir-Abschnitten.

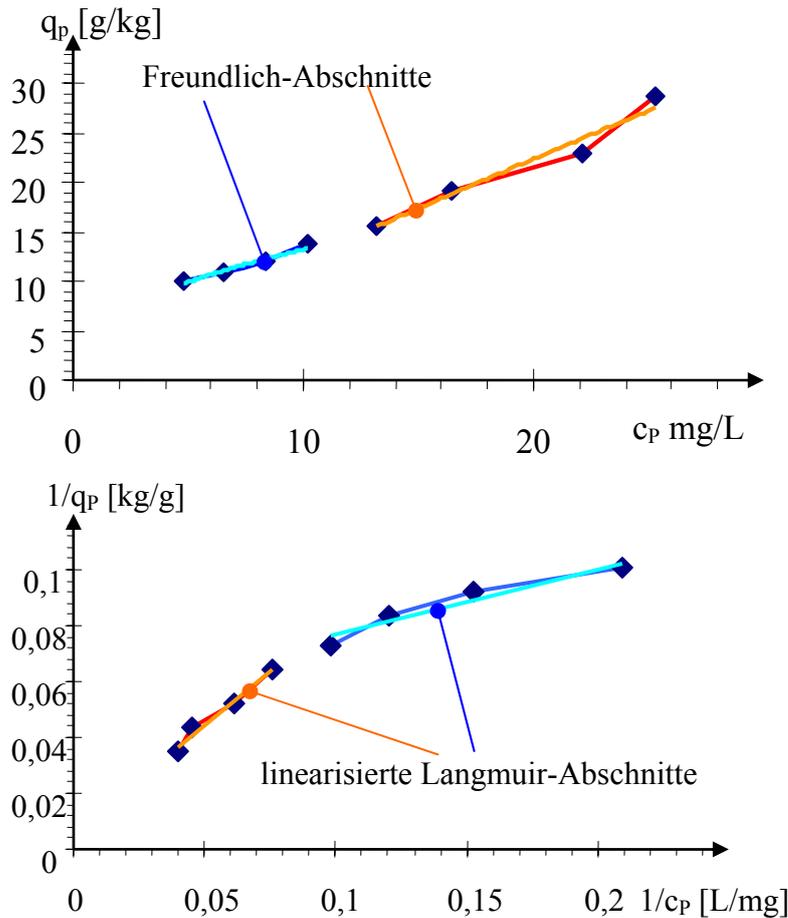


Abb. 4-5: Darstellung einer typischen Adsorptionsisotherme von Phosphat an FerroSorp® AW in 5 mmol/L Natriumchlorid-Matrixlösung

Die Adsorption von Phosphat an amorphem Eisenhydroxid lässt sich weder durch Langmuir- noch durch Freundlich-Isothermen beschreiben. Eine Beschreibung durch zwei Isothermengleichungen ist für jeden Versuch möglich, lässt sich aber nicht auf den gesamten Datensatz generalisieren.

In Tab. 4-3 sind die Ergebnisse der Langmuirauswertung mit dem nach Gl.(3-47) berechneten erweiterten Langmuirkonstante K_{Lgm} zusammengestellt.

Tab. 4-3: Zusammenstellung von Isothermenparametern in verschiedenen Matrices

Adsorbens Material	Matrix		pH 1	Anzahl 1	q_{\max} mol/kg	K_L L/mmol	R^2 1	$\log_{K_{Lgm}}$ 1
		mmol/L						
FerroSorp® AW	NaCl	5	6-6,5	9	0,807	136	0,919	5,13
FerroSorp® AW	NaCl	5	6,5-7	8	0,718	218	0,641	5,34
FerroSorp® AW	NaCl	5	7-7,5	22	0,671	68,3	0,622	4,83
FerroSorp® AW	NaCl	5	7,5-8	11	0,572	120	0,246	4,30
FerroSorp® AW	NaCl	5	8-8,5	9	0,426	20	0,29	4,30
FerroSorp® AW	NaCl	100	6,5-7	3	0,794	137	1	5,14
FerroSorp® AW	NaCl	100	7-7,5	4	0,710	54	1	4,73
FerroSorp® AW	NaCl	100	7,5-8	6	0,443	837	5E-04	5,92
FerroSorp® AW	NaCl	100	8-8,5	4	0,643	2,79	0,859	3,45
FerroSorp® AW	NaCl	1000	7-7,5	4	2,275	1,38	1	3,14
FerroSorp® AW	NaCl	1000	7,5-8	7	-3,385	-0,17	0,705	-
FerroSorp® AW	NaCl	4000	6-6,5	3	0,761	1314	1	6,12
FerroSorp® AW	NaCl	4000	7-7,5	6	0,451	176	0,003	5,25
FerroSorp® AW	NaCl	4000	8-8,5	3	0,534	4,33	1	3,64
FerroSorp® AW	NaCl	4000	8,5-9	3	0,593	3,48	1	3,54
FerroSorp® AW	NaCl	5	8,5-9,5	16	0,324	22,1	0,925	4,35
FerroSorp® AW	NaCl	5	8-8,5	20	0,279	28,1	0,775	4,45
FerroSorp® AW	NaCl	5	9-10	9	0,337	11,1	0,974	4,05
FerroSorp® AW	NaCl	5	8-10	41	0,288	26,4	0,805	4,42
FerroSorp® AW	TW		7-7,5	11	0,631	58,0	0,909	4,76
FerroSorp® AW	TW		7,5-8	15	0,583	15,6	0,852	4,19
FerroSorp® AW	KA		6,5-7	3	0,892	30,4	0,995	4,48
FerroSorp® AW	KA		7-7,5	14	0,627	43	0,19	4,63
FerroSorp® AW	KA		7,5-8	16	0,490	22,8	0,558	4,36
FerroSorp® AW	KA		8-8,5	5	1,149	4,6	0,947	3,66
FerroSorp® AW	KA		8,5-9	8	0,771	21,9	0,174	4,34
FerroSorp® AW	KA		6-7	6	0,706	240	0,459	5,38
FerroSorp® AW	KA		7-8	30	0,605	15	0,568	4,18
Testp	KA		5-9	44	0,598	1393	0,189	6,14
Testp	KA		6,5-7	4	0,752	80	0,824	4,90
Testp	KA		7-7,5	16	0,682	1128	0,652	6,05
Testp	KA		7,5-8	11	0,515	1022	0,286	6,01
Testp	KA		8-8,	2	0,990	9,0	1	3,96
Testp	KA		8,5-9	7	25,7	0,23	0,778	2,36
GEH	KA		5,5-6	3	0,741	167	0,953	5,22
GEH	KA		6,5-7	13	0,792	112	0,923	5,05
GEH	KA		5-8,5	19	0,703	431	0,603	5,63

Die niedrigen R^2 in Verbindung mit teilweise nichtplausiblen Ergebnissen, bestätigen die Nichteignung einfacher Adsorptionsmodelle. Im Ansatz lässt sich die abnehmende Affinität des Phosphates mit steigendem pH-Wert in Abb. 4-6 erkennen.

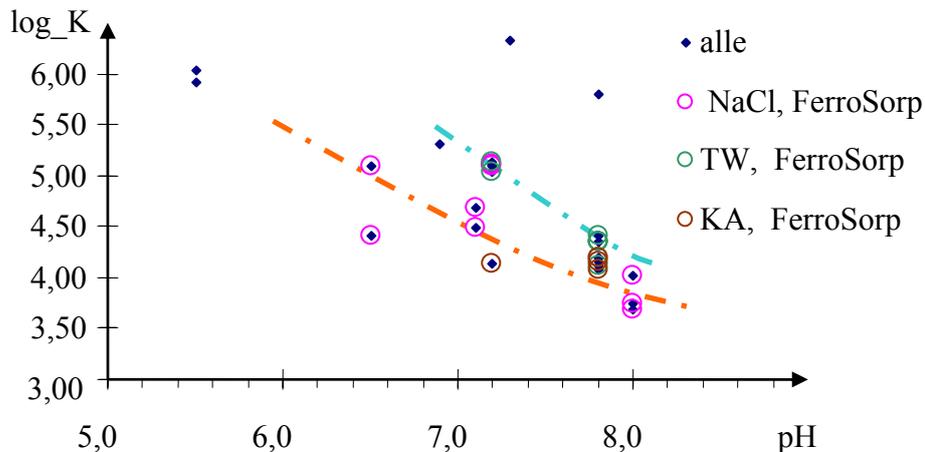


Abb. 4-6: Darstellung der logarithmischen Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit vom pH-Wert

Bei $c_p = 1 \text{ mmol/L}$ (31 mg/L) können maximale Beladungen von bis zu $q_{\max} = 800 \text{ mmol/kg P}$ (25 mg/g P) erzielt werden. Im technisch relevanten Bereich von 10-15 mg/L P werden nur maximale Beladungen von $q_{\max} = 450\text{-}520 \text{ mmol/kg P}$ (14-16 mg/g P) erreicht.

Die Ergebnisse lassen auch eine konkurrierende Adsorption von organischen Abwasserinhaltsstoffen vermuten. Bei einem stark erhöhten chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) verringerten sich die Gleichgewichtsbeladungen um 10-20 %. Die Trinkwassermatrix weist im Vergleich zur Modelllösungen höhere Gleichgewichtsbeladungen auf. Im Bereich von 10°C - 30°C konnte kein wesentlicher Temperatureinfluss auf die Adsorptionsgleichgewichte beobachtet werden.

Die in Pkt.3.2.5 entwickelte Phosphatadsorptionsisotherme ließ sich nicht auf den gesamten ermittelten Datensatz anwenden. Deshalb wurde zur Beschreibung der Adsorptionseffekte das Oberflächenkomplexmodell nach Pkt.3.2.4 herangezogen, wobei die maximale Beladungskapazität mit Phosphor den Langmuirauswertungen Tab. 4-3 entnommen wurden.

4.2.2 Versuche zur Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik der Phosphatadsorption wurde mit Hilfe von Differenzialkreislaufreaktor- und Säulenfilterversuchen experimentell untersucht (Abb. 4-7).

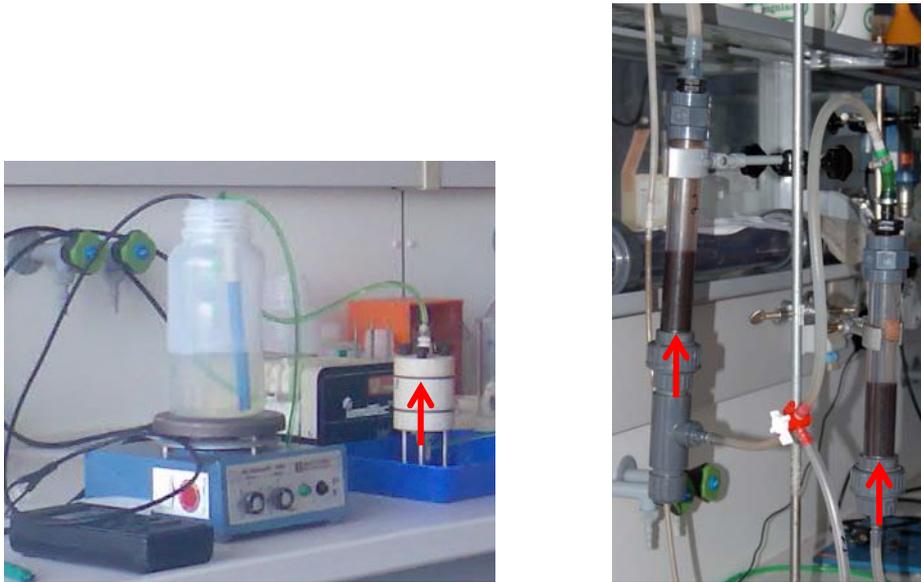


Abb. 4-7: Versuchsanordnungen zur Untersuchung der Adsorptionskinetik Differenzialreislaufreaktor (links) und Filtersäulen(rechts)

Die Differenzialkreislaufreaktoren (DKR) und die Säulen A und B wurden im Labor betrieben. Säule C kamen im Technikum und Säule KA auf der Kläranlage Kolkwitz zum Einsatz (Tab. 4-4).

Tab. 4-4: Dimensionierung der VersuchsfILTER

Bezeichnung			DKR	Säule A	Säule B	Säule C	Säule KA
Filterdurchmesser	d_F	cm	2,6	2,6	2,5	5,5	7,9
Filterfläche	A_F	cm ²	5,3	5,3	05,1	23,8	48,5
Länge		m	0,04	0,8	0,6	0,6	0,5
Schichtlänge	L	cm	4	40-52	35-42	42	21-36
Bett-Volumen	BV	L	0,021	0,212 – 0,276	0,18 – 0,213	0,998	1 – 1,75

Mit diesen Versuchsanlagen wurden sowohl Beladungsversuche (als Durchbruchkurven) als auch Regenerationsuntersuchungen durchgeführt.

Aus den zahlreichen Differenzialkreislaufreaktorversuchen wurde die zur Adsorption erforderliche fiktive Verweilzeit t_F ermittelt. Die Quantifizierung der Korndiffusion gelang dagegen nicht. Abb. 4-8 zeigt Phosphatdurchbruchkurven der Laborfilter (DKR im Durchfluss) in Abhängigkeit von der fiktiven Kontaktzeit.

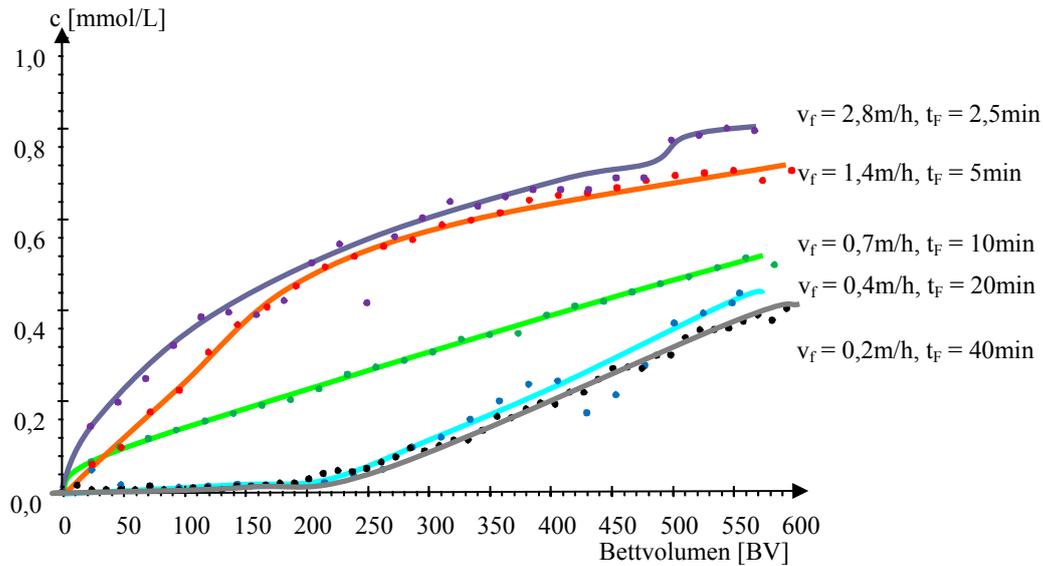


Abb. 4-8: Einfluss der Filtergeschwindigkeit (v_f) bzw. der fiktiven Kontaktzeit (t_f) auf den Durchbruch von Phosphat

Mit steigender Filtergeschwindigkeit beginnt der Durchbruch früher und die Beladungsfront wird flacher. Mit sinkender Filtergeschwindigkeit richtet sich die Beladungsfront steiler auf.

Die Durchbruchskurven bei unterschiedlichen Filterschichtlängen L weisen alle eine ähnliche Steigung und Gesamtform auf. Die Beladungsfront wandert gleichmäßig durch den Filter. Ab $L > 8 \text{ cm}$ bildet sich eine stabile Konzentrationsfront aus (constant pattern-Verhalten), die durch den Filter migriert. Die Reaktionsdynamik ändert sich dann nicht mehr über die Länge des Filters.

Der Einfluss der Korndiffusion wird nach Unterbrechung des Versuches deutlich, wie Abb. 4-9 exemplarisch zeigt. Die Durchbruchskurve weist bei diskontinuierlichem Betrieb eine typische „sägezahnähnliche“ Form auf.

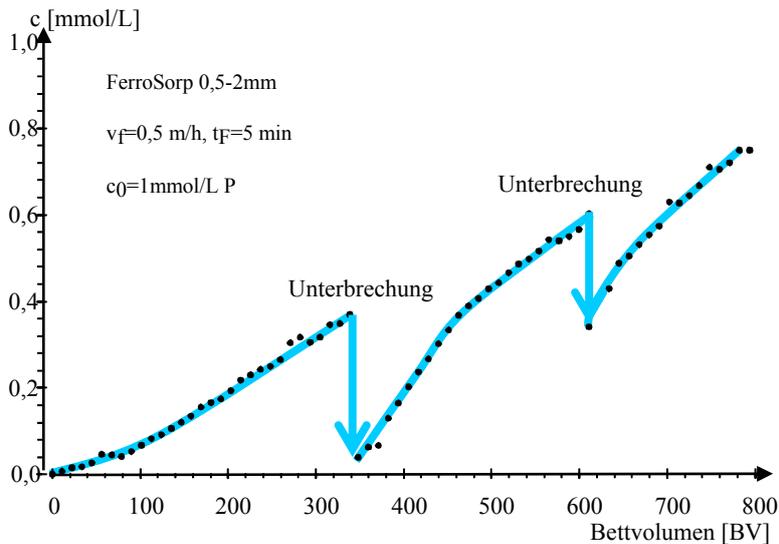


Abb. 4-9: Einfluss von Unterbrechungen des Filtrationsbetriebes

Die Korndiffusion erweist sich als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Adsorption von Phosphat an FerroSorp® AW. Bei filmdiffusionsbestimmten Vorgängen würde sich im Filter ein gleichmäßiges Beladungsprofil ausbilden, welches in den Pausen erhalten bleibt und bei Fortsetzung des Versuches erhalten bliebe.

Folgerungen für die Filterbemessung:

- Unter Berücksichtigung verbrauchsabhängiger Stillstandzeiten sollte eine mittlere tägliche Raumzeit (fiktive Kontaktzeit) von ca. 30 Minuten eingehalten werden.
- Die Langzeitadsorptionswirkung von Filtern kann durch intermittierenden Betrieb verbessert werden.

4.3 Veränderung des Adsorptionsmaterials bei der Beladung

Abb. 4-11 zeigt die Zusammensetzungen von beladenem Filtermaterial nach der 6. Regeneration und einer Phosphorbilanz von 666 mmol/kg P. Die Adsorptionsschicht erscheint als dunkler Rand, wobei das obere Korn wahrscheinlich schräg angeschliffen worden ist. Diese Adsorptionszone hat im Bild eine Dicke von 10 - 20 μm .

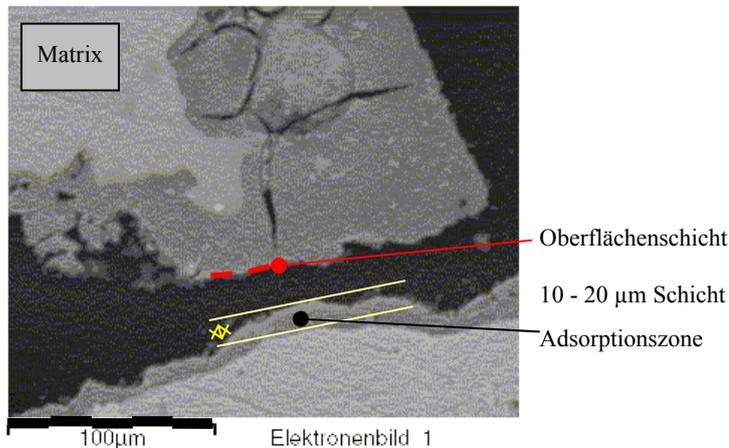


Abb. 4-10: Schnitt durch beladene Körner

Die Zusammensetzung der in Abb. 4-11 markierten Bereiche der Kornmatrix, der Adsorptionszone und dessen Oberflächenschicht wurden mittels REM ermittelt. Die mittlere Zusammensetzung des abgebildeten Schnittes hat als Stichprobe einen höheren Calciumgehalt als die in Abb. 4-2 dargestellte repräsentative Zusammensetzung des FerroSorp® AW.

Abb. 4-11 zeigt die differenzierten atomaren Zusammensetzungen der untersuchten Bereiche. Die Kornmatrix ähnelt in ihrer Zusammensetzung dem Stichprobenmittel. Silizium, Mangan, Aluminium und teilweise Calcium und Magnesium bilden die Kornmatrix.

Das beladene Korn zeigt eine differenzierte Zusammensetzung. In der Adsorptionszone treten Calcium und Phosphor in höheren Anteilen auf. In der Oberflächenschicht der Adsorptionszone sind vor allem Phosphor und Calcium angereichert.

Das P/Ca-Verhältnis liegt in den angereicherten Bereichen mit 0,5 knapp unter dem stöchiometrischen Verhältnis vom Hydroxyapatite. Mit dem Phosphat steigt auch gleichzeitig der Calciumanteil. Auch die homogene Kornmatrix ist bereits mit P und Ca angereichert. Calcium und Phosphat reichern sich gemeinsam an der Kornoberfläche und in der äußeren Schicht an.

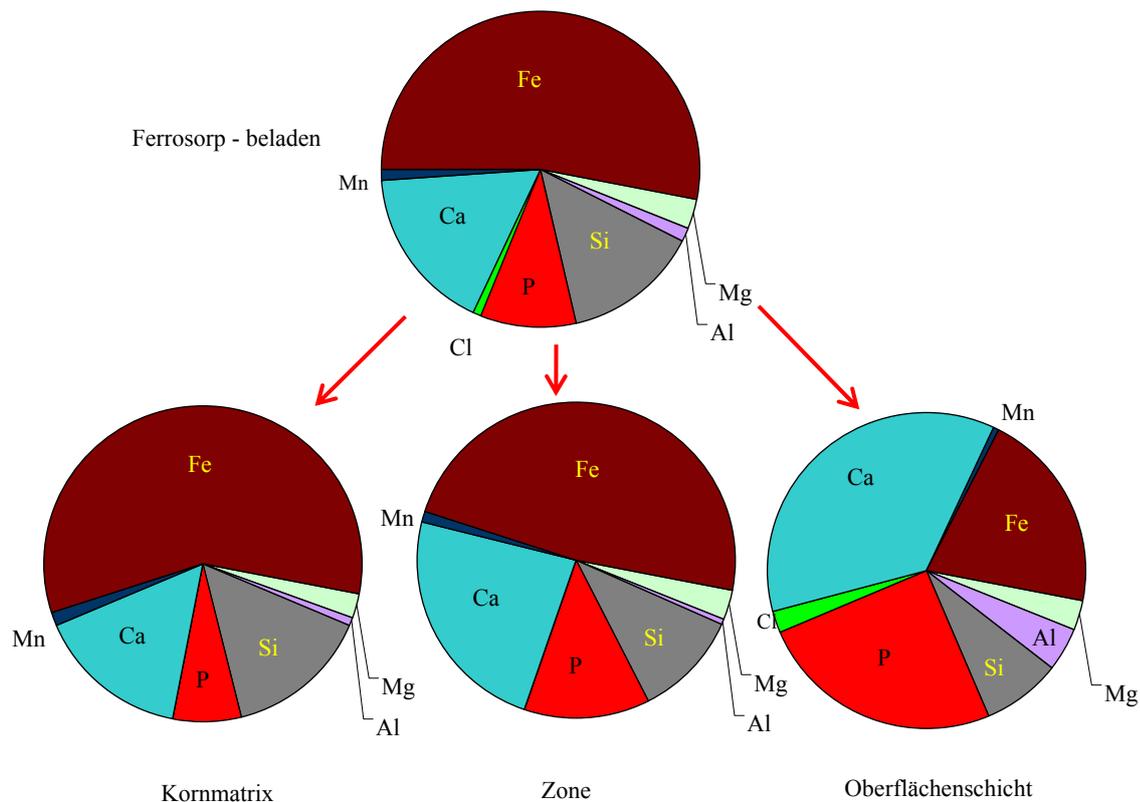


Abb. 4-11: Zusammensetzungen verschiedener Bereiche des beladenen Adsorbens-korns (Sauerstoff, Kohlenstoff unberücksichtigt)

4.4 Zusammenfassung der Voruntersuchungen

Die Voruntersuchungen im Labor zu den Eigenschaften des Filtermaterials FerroSorp® AW und dessen Adsorptionsverhalten von Phosphat ergaben:

- Auf Grund der Korngrößenverteilung ist nur die Körnung 0,5-2 mm für den Einsatz in Filterkartuschen geeignet.
- Die Adsorption von Phosphat lässt sich durch die einfachen Adsorptionsisothermen nach Langmuir und Freundlich nur ungenügend beschreiben. Mit der erweiterten Langmuir-Isotherme nach Pkt.3.2.5 in der mehrere Adsorptionsmechanismen, sowie der Einfluss von pH-Wert und Neutralsalz berücksichtigt wurden, lassen sich nur die Arbeitsbereiche von Adsorption und Regenerierung umreißen.
- Alternativ wird das diffuse layer Oberflächenkomplexadsorptionsmodell nach Pkt.3.2.2 bis Pkt.3.2.4 zur weiteren Anwendung empfohlen.
- Die Adsorptionskapazität von FerroSorp® AW liegt im Konzentrationsbereich < 15 mg/L P zwischen 450 und 520 mmol/kg (14 - 16 g/kg P).

- Die Adsorptionskinetik wird durch Korndiffusion bestimmt, d.h. das bei intermittierender Betriebsweise eine sägezahnförmige Ablaufkonzentrationscharakteristik erhalten wird.
- Ab Kontaktzeiten um 30 Minuten bildet sich eine durch das Filterbett migrierende Konzentrationsfront aus. Bei Erreichen des Filterablaufs ist die Regenerierung einzuleiten.
- Die Phosphatbindung erfolgt in einer bis zu 20 μm mächtigen Adsorptionszone an der Kornoberfläche. Dabei fällt die parallele Anreicherung von Phosphor und Calcium auf.

5 Modellgestützte Versuchsbegleitung und Bemessung technischer Anlagen

5.1 Modellierung der Adsorptionsfiltration

Für die Adsorptionsfiltration, z. B. über Aktivkohle, wurden von HOBBY & GIMBEL (2005) u. a. Modelle vorgestellt, die überwiegend auf dem theoretischen Konzept von SONTHEIMER et al. (1985) aufbauen. Diese enthalten die Adsorptionskinetik (Film- und Korndiffusion) sowie einfache Freundlich-Isothermen, deren konkurrierende Wechselwirkungen über die IAS-Theorie verknüpft werden.

In Pkt.4 wurde aufgezeigt, dass sich auf die Adsorption an Eisenhydroxid die einfachen Isothermen nicht anwenden lassen. Für die Adsorptionskinetik ließen sich auch keine Modellparameter ermitteln. Deshalb fiel die Wahl auf das Gleichgewichts-Transportmodell, das im geochemischen Berechnungsmodell PhreeqC2 (PARKHURST & APPELO 2006) enthalten ist. Der zu bemessende Filter wird dabei als Stromröhre betrachtet und dazu in eine Kette von Mischreaktoren eingeteilt (Abb. 5-1). Nach Gleichgewichtseinstellung und Ablauf weiterer definierter Reaktionen wird die mobile Phase in die jeweils nächste Zelle geschoben und die definierten Reaktionen laufen erneut ab. PhreeqC2 bezieht alle Vorgänge auf ein Standardzellvolumen von 1 Liter.

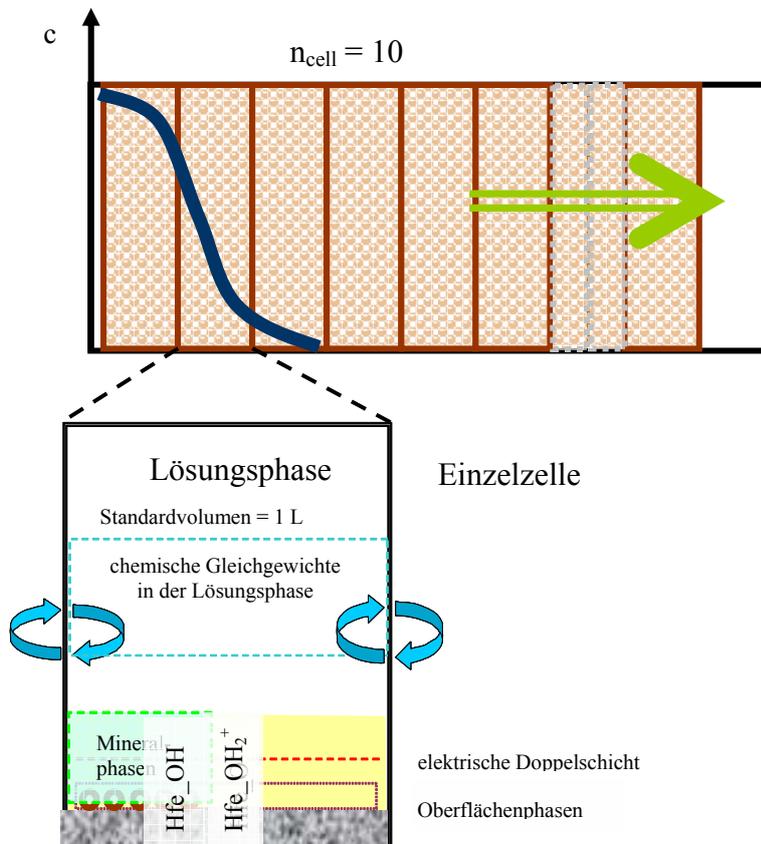


Abb. 5-1: Aufbau des mixed-cell-Modells aus einzelnen Zellen, welche alle Reaktionen und Phasen enthalten

Jede Zelle enthält alle relevanten Gleichgewichtsreaktionen in der Lösung, mit Mineralphasen und auch an Oberflächen. Dadurch werden auch die pH-Änderungen bei allen Reaktionen mit berücksichtigt. Die Adsorption wird über Oberflächenkomplexe nach Pkt.3.2.2 bis Pkt.3.2.4 beschrieben. In die Modellparametrisierung gehen bereits vorgelegene Ergebnisse der Laborfilter- und Regenerierungsversuche ein, die erst in Pkt.7 und Pkt.8 dokumentiert werden.

5.2 Modellparametrisierung

Der Modellfilter wird in 10 *mixed-cells* eingeteilt. Aus den Materialparametern (Pkt.4) wird der Materialaufbau der Einzelzelle bemessen (Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Parameter des Modellfilters in PhreeqC2

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Bemerkung
Schichtlänge L	L	m	1	
Anzahl der Zellen	n _{cell}	1	10	
Zellenlänge	L _{cell}	m	0,1	
Körnung			0,5-2mm	
Schüttdichte	ρ _S	kg/dm ³	0,650	
Korndichte, berechnet	ρ _{SS}	kg/dm ³	1,08	Abweichungen zu Messungen möglich
spez Porenvolumen	n _p	1	0,4	
Korndurchmesser	d _w	mm	1,05	
spez.Oberfläche	O _{sp}	m ² /kg	5,86	
Phasenverhältnis	z	L/kg	0,62	Porenlösungsvolumen pro Filtermaterialmasse

Die spezifische Oberfläche wurde entsprechend der BET-Messungen auf 300 m²/g gerundet. Der Anteil strong binding sites wird entsprechend DZOMBAK & MOREL (1990) formal auf 2,5% festgelegt. Beim vorliegenden Problem haben diese aber einen vernachlässigbaren Einfluss. Tab. 5-2 enthält die für verschiedene Eisenoxidhydratmodifikationen bekannten Parameter der Adsorptionsoberfläche. Diese ist nicht mit der Kornoberfläche, die die Scherfläche zwischen dem strömenden Medium und dem immobilen Adsorptionsmittel bildet, identisch.

Tab. 5-2: Parameter der Adsorptionsoberfläche

Parameter		FerroSorp [®] AW ¹⁾	GEH ²⁾	Goethit ²⁾	HFO ²⁾
Bindungsplatzdichte	site/nm ²	2,3	2,1	3	2,3
O _{sp} (ads)	m ² /g	300	293	25	600
c _{ads}	mmol/kg	1100	1020	100	2300

¹⁾ für amorphes Eisenhydroxid nach DZOMBAK & MOREL (1990); ²⁾ STEINER, M. (2003)

Die Bildung der Oberflächenkomplexe wurde nach Tab. 3-7 eingesetzt, wobei für Ammonium das Adsorptionsverhalten von Natrium eingesetzt wurde.

Die zur Adsorption verfügbaren Adsorptionsplätze waren durch die Korndiffusionskinetik begrenzt. Die elektronenmikroskopisch ermittelte Adsorptionsschicht von 10-20µm dicke (Abb. 4-10) wird über Gl.(5-1) berücksichtigt.

$$V_{\text{ads}} = 5,86 \text{ m}^2/\text{kg} \cdot 10 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 5,86 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 0,0586 \text{ cm}^3 / \text{kg} \quad (5-1)$$

Dementsprechend reduziert sich die Oberflächenmasse pro 1 Liter-Zelle orientierend auf 102,9 g und die Adsorptionskapazität von 1100 mmol/kg reduziert sich auf 220 mmol/kg, was mit dem unteren Bereich der über Adsorptionisothermen ermittelten Maximalbeladung q_{max} übereinstimmt.

Die elektronenmikroskopischen und röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ergaben die in Tab. 7-3 zusammengefasste Mineralzusammensetzung eines mehrfach beladenen und regenerierten Filtermaterials. Die akkumulierte Phosphatbeladung von 619 mmol/kg eines mehrfach beladenen und regenerierten Materials setzt sich aus 549 mmol/kg und Hydroxyapatite-P und 70 mmol/kg Brushite-P zusammen, wenn der amorphe Anteil ausschließlich dem Eisenhydroxid zugeordnet wird. Die P-Beladung liegt in der Größenordnung der P-Bilanz von Mehrfachnutzungen in Tab. 7-2. Die

eingesetzten Mineralphasen (Pkt.3.3) werden über das Phasenverhältnis z auf die Lösungsphase bezogen.

5.3 Betriebsparameter und modellierte Szenarien

Da das mit PhreeqC erstellte Gleichgewichtsmodell die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt, lässt sich der Filtrationsverlauf über die Zahl durchgesetzter Bettvolumen darstellen. Über Substitution durch die Filtergeschwindigkeit ergeben sich daraus auch filterlaufzeitabhängige Durchbruchkurven. PhreeqC bezieht die Transportsimulation auf die Verschiebung der Porenlösungen der Zellen (Porenbettvolumen PBV). Unter Berücksichtigung des spezifischen Porenvolumens des Filters gilt für die Modellrechnungen:

- o 1 Poren-Bettvolumen (PBV) = 2,5 BV der Filterzelle

Bei der Einteilung des Filters in 10 Zellen entspricht das 0,25 BV bezogen auf den gesamten Filter.

In die Modellierung gingen verschiedene Wasserbeschaffenheiten ein:

- Zulauf: gereinigtes Abwasser
- Porenlösung: erste Füllung des Filters mit der Zulauflösung
- Init-Adsorber: Lösung mit der die Adsorberoberfläche ins Gleichgewicht gesetzt wurde, entspricht der letzten Regenerierlösung
- Regenerierlösung: Die nach der Beladung zur Regeneration im Zulauf eingesetzte Lösung

Bei den meisten Modellrechnungen war die Porenlösung am Beginn gleich der Zulauflösung. Die Init-Adsorber-Lösung und die Regenerierlösung konnten sich je nach Regenerier-Szenario unterscheiden.

Tab. 5-3: Wasserbeschaffenheiten für die Regeneration mit 1 N NaOH

Wasser:		Zulauf	Porenlösung	Init-Adsorber	RegenerierLsg
temp	°C	15	15	15	15
pH		6,70	6,70	14,3	14,3
Na	mg/L	46	46	23554	23554
K	mg/L	10	10	0,00	0
Ca	mg/L	90	90	0,00	0
Mg	mg/L	18	18	0,00	0
Amm	mg/L	6	6	0,00	0
Cl	mg/L	36	36	36	36
S(6)	mg/L	48	48	0,00	0
C	mg/L	16	16	0,01	0,01
P	mg/L	7	7	0,00	0

Alle Wässer mit Luft gesättigt (O₂, N₂).

Es wurden folgende Szenarien modelliert (Tab. 5-4):

- Einfluss der Zulaufkonzentration (A01, A02)
- Dicke der Adsorptionsschicht δ (ab A03)
- Mineralphasenbeladung am Anfang (A04-A06)
- Regenerationsverfahren (Natronlauge und Säure, bzw. Kationenzusatz)

Tab. 5-4: Übersicht der berechneten Szenarien

Szenarien	c_{p0} [mg/L]	InitAds	Regeneration	δ [μm]	PBV	Bemerkung
A01	7	1M NaOH	1M NaOH	10	900	Hydroxyapatit ₀ zu hoch
A02	4	1M NaOH	1M NaOH	10	600	"
A03	7	1M NaOH	1M NaOH	20	1300	Anfangsbeladung korr
A04	7	1M NaOH	1M NaOH	20	900	ohne Anfangsmineralphasen
A05	7	0,01M HCl	0,01M HCl	20	750	"
A06	7	0,1M HCl	0,1M HCl	20	850	"
A07	7	1M NaOH	0,1M HCl	20	1300	mit Anfangsmineralphasen
A08	7	1M NaOH	0,1M HCl+0,1M MgCl ₂	20	1300	"

Die Mineralphasen zum Beladungsbeginn wurden entsprechend der elektronenmikroskopischen Untersuchungen (Tab. 7-3) gewählt.

5.4 Ergebnisse der Simulationsrechnungen

Die Beladungsszenarien unterschieden sich hauptsächlich in den Durchbruchbettvolumen. Die prinzipiellen Vorgänge werden am Szenario A01 erläutert. Abb. 5-2 zeigt die Durchbruchkurven des Phosphors und den Verlauf des pH-Wertes im Ablauf des mit Natronlauge regenerierten Adsorptionsfilters.

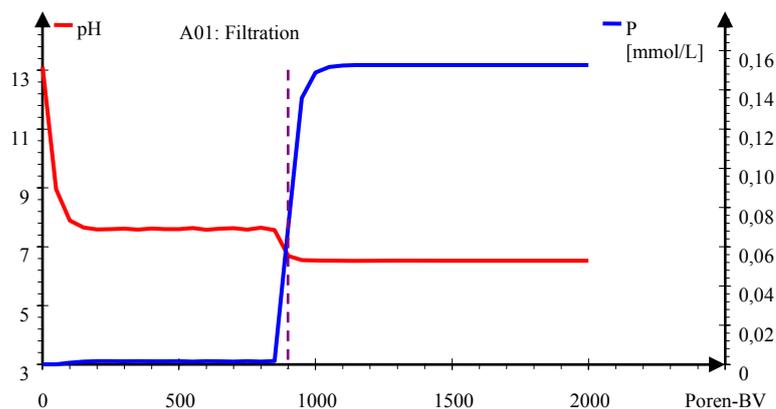


Abb. 5-2: Durchbruchkurven des Beladungsszenarios A01

Der von der Regeneration stammende hohe Anfangs-pH-Wert sinkt schnell ab. Der P-Durchbruch ist jeweils mit einer pH-Absenkung auf den Zulaufwert verbunden. Mit der

zunehmenden Erschöpfung der Adsorptionskapazität des Filterbettes steigt die Phosphatkonzentration im Ablauf an (Abb. 5-3).

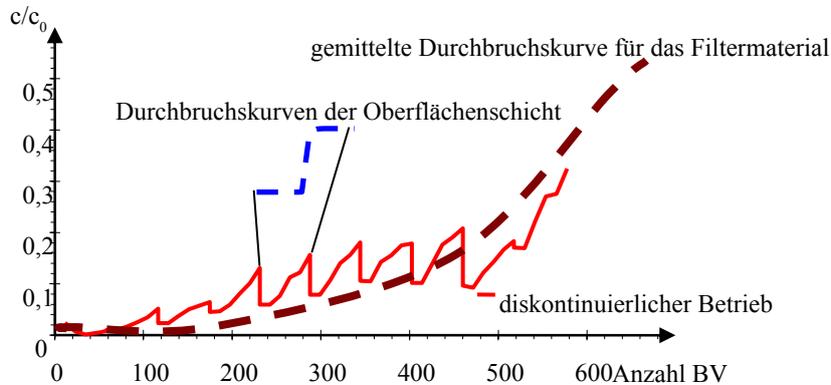


Abb. 5-3: Interpretation einer beobachteten Durchbruchskurve als Folge periodischer Filterdurchbrüche, die gemittelt den Durchbruch des Filtermaterials ergeben

Die Adsorption läuft während der Filtration hauptsächlich an der dünnen Oberflächenschicht ab, deren Adsorptionskapazität bereits nach 10-40 Filterbettvolumen Durchsatz (100-400 PBV) erschöpft ist. Das adsorbierte Phosphat diffundiert innerhalb von Stunden in tiefere Schichten des Adsorptionsmaterials. Nach der nächtlichen Betriebspause steht an der Oberfläche wieder Adsorptionskapazität für die nächste Betriebsphase zur Verfügung. Zusammen mit der Beladung der tieferen Schichten ergibt sich, über die Tageszyklen gemittelt, für die gewählten Betriebsbedingungen die effektive Durchbruchskurve über 500 BV. Die modellierten Szenarien sind bezüglich der Durchbruchprognose nur eingeschränkt verwendbar.

Die sich verändernde Oberflächenkonfiguration veranschaulicht der Längsschnitt nach 500 PBV in Abb. 5-4

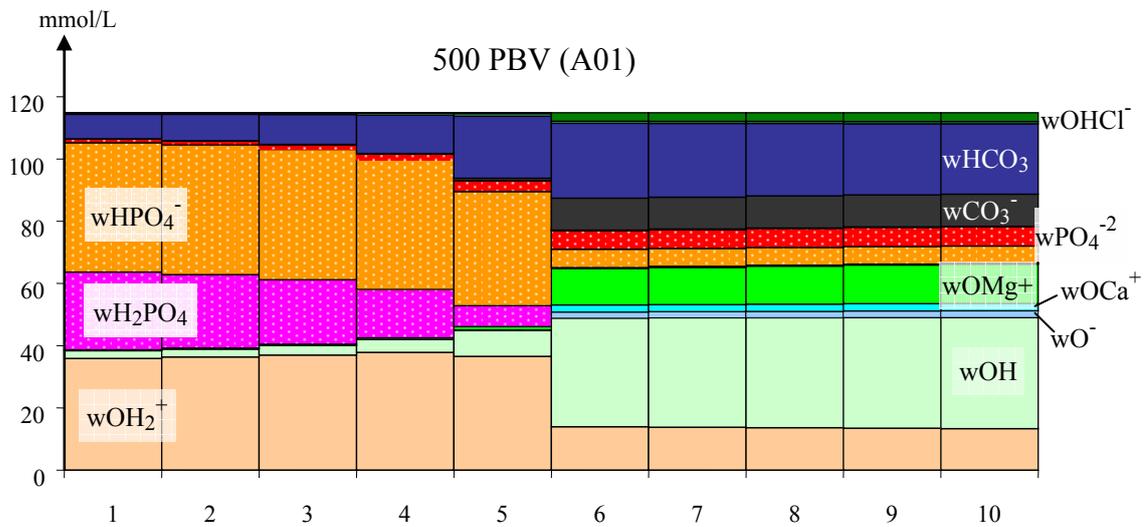


Abb. 5-4: Oberflächenkomplexlängsschnitt von A01 nach 500 PBV (Komplexbezeichnungen nach Tab. 3-5 und Tab. 3-7)

Die gesamte Adsorptionskapazität des Materials steht nicht für die Phosphatadsorption zur Verfügung, da hauptsächlich Hydrogencarbonat und Magnesiumionen mit den Phosphatspezies um die Bindungsplätze konkurrieren. Etwa ein Drittel bleibt auch im beladenen Zustand noch frei.

Die Zulauflösung ist permanent hydroxyapatiteübersättigt. Durch die Gleichgewichtseinstellung fällt P bereits in der ersten Zelle auf 5 mg/L unter (theoretischer) Akkumulation von Hydroxyapatite (Abb. 5-5).

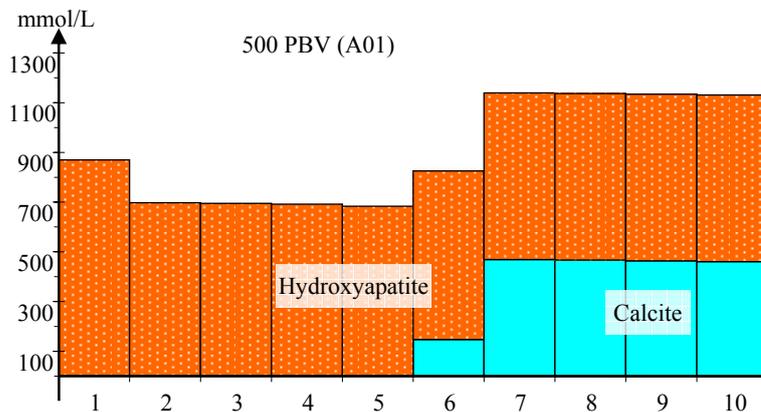


Abb. 5-5: Oberflächenkomplex- und Minerallängsschnitt von Zelle 1 bis 10 (A01) nach 500 PBV

Es lässt sich nicht klären, ob die 2 mg/L P, die übersättigt vorliegen

- o an organischen Komplexbildnern des geklärten Abwassers gebunden sind, oder es sich um
- o eine metastabile übersättigte Lösung handelt.

Bei einer Metastabilen übersättigten Hydroxyapatitelösung kann die Fällungskinetik ebenfalls durch organische Inhaltsstoffe gehemmt werden.

Trotz der Akkumulation von Hydroxyapatit beruht die Phosphateliminierung weitgehend auf der Adsorption an Eisenhydroxid. Die Akkumulation erfolgt wahrscheinlich im Korninneren, wie die Elektronenmikroskopie (Pkt.7.3) zeigte. Im Filterbett wird temporär Calcit ausgefällt und später wieder gelöst.

5.5 Konzeption der Regeneration

Die Desorption von Phosphat erfolgt bei hohen pH-Werten und Neutralsalzkonzentrationen bereits aus einem erweiterten Adsorptionsmodell (Abb. 3-4 und Abb. 3-5). Die Desorption wurde in verschiedenen Szenarien im Anschluss an die simulierte Beladung modelliert. Für die Desorption von Phosphat von der FerroSorp® AW-Oberfläche werden dafür im Modell maximal 2 BV benötigt. Abb. 5-6 zeigt den modellierten Regenerationsverlauf im Vergleich der etwa zeitgleich durchgeführten ersten Regenerationsversuche (vgl. Abb. 7-1).

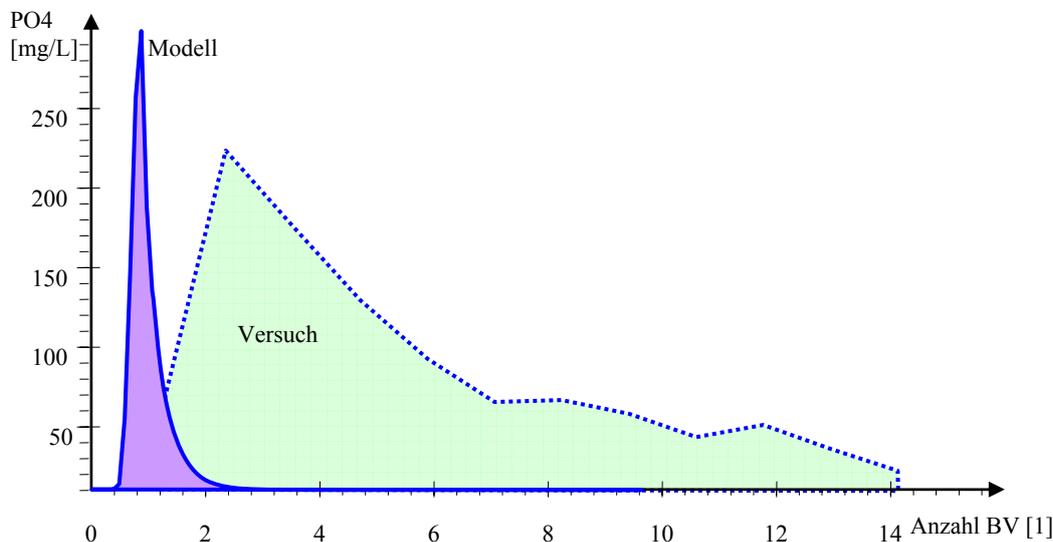


Abb. 5-6: Modellrechnung der Desorption von adsorbiertem Phosphat durch Natronlauge (1 mol/L) im Vergleich mit einer Laborregeneration (Abb. 7-1)

Die Simulationen ergaben, dass durch alkalische Regeneration akkumulierte Hydroxyapatitphasen, die auch elektronenmikroskopisch nachgewiesen worden sind, sich nicht mit Natronlauge herauslösen lassen. Aus den Simulationsrechnungen wurden folgende Regenerierverfahren zur Überprüfung der Eignung (Pkt.7) vorgeschlagen:

- Regeneration mit Natronlauge (0,5 bis > 1 M) entsprechend Abb. 5-6
- Saure Regeneration mit Salzsäure zur Lösung akkumulierter Hydroxyapatite. Dabei ist die Säurekonzentration so zu wählen, dass nur das Hydroxyapatite gelöst und das amorphe Eisenhydroxid des Filtermaterials nicht mobilisiert wird. Anschließend ist die Oberfläche durch eine nachfolgende alkalische Regenerierung wieder für die Phosphatadsorption zu konfigurieren.

Wie Abb. 5-4 zeigt, konkurriert auch Magnesium mit dem Phosphat um die Adsorptionsplätze. Deshalb wurde durch Modellierung geprüft, ob ein Zusatz von Magnesium die Effektivität der sauren Regeneration erhöhen kann. Das ließ sich aus den Simulationen nicht erkennen, weshalb auch keine dahingehenden Versuche konzipiert wurden (Pkt.7).

5.6 Modellierung der Phosphatfällung aus dem Regenerat

5.6.1 Verfahrenswahl

Für die Ausfällung von Phosphat aus dem Regenerat wurde geprüft:

- Fällung von Struvite (Monoammoniumphosphat MAP)
- Fällung von Hydroxyapatite

Das erhaltene Regenerat mit Natronlauge enthält nur Spuren von Calcium. Nach Zugabe von Calciumhydroxid (Löschkalk, Portlandite) fällt bereits Hydroxyapatite aus. Die mit dem Kalk zugegebenen Hydroxylionen ersetzen den Regenerationsverlust. Nach Abtrennen der Fällprodukte ist die Natronlauge wieder verwendungsfähig.

Struvite ist bei der relativ niedrigen Ammonium- und Magnesiumkonzentrationen im Regenerat stark untersättigt. Zur MAP-Fällung müssten diese noch zugegeben werden. Bei dem hohen Regenerat-pH-Wert fällt das Magnesium eher als Hydroxid aus. Dabei wird auch die Regenerierlösung verändert. Die Wiederverwendbarkeit des über MAP-Fällung behandelten Regenerates müsste erst geprüft werden.

Da sich das Regenerat bereits durch Zugabe von preiswertem Kalk regenerieren ließ, wurden keine Untersuchungen zur MAP-Fällung mehr durchgeführt.

5.6.2 Simulation der Regeneration durch Kalkzugabe

Hydroxyapatite wird stöchiometrisch zum zugegebenen Kalk gefällt. Bei niedrig konzentrierter Natronlauge fallen nach dem Hydroxyapatite noch Calcite aus. Abb. 5-7 zeigt die simulierten Verläufe der Phosphor-, Calcium- und des TIC bei unterschiedlich stark konzentrierten Natronlaugekonzentrationen des Regeneriermittels in Abhängigkeit von der Kalkdosis. Dem Regenerat (Natronlaugekonzentration von 0,1 M bis 4 M) wurden 50 mmol/L Portlandite in je 1 mmol/L Stufen zugegeben. Die Berechnungen für die höheren Natronlaugekonzentrationen (> 1M) sind nur orientierend, da das verwendete Modell (PhreeqC2) die Aktivitätskoeffizienten hochkonzentrierter Lösungen nicht mehr exakt berechnet.

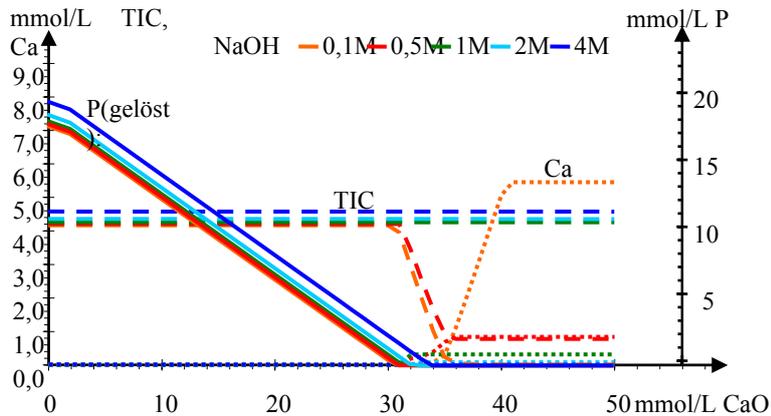


Abb. 5-7: Feststoffe bei der Regeneratbehandlung (durchgezogen: P, gestrichelt: TIC, gepunktet: Ca)

Die Calciumkonzentration wird von der Hydroxylionenkonzentration bestimmt. Abb. 5-8 zeigt die Ausfällung von Hydroxyapatite, bzw. den verbleibenden Fällmittelüberschuss bei beginnender Überdosierung.

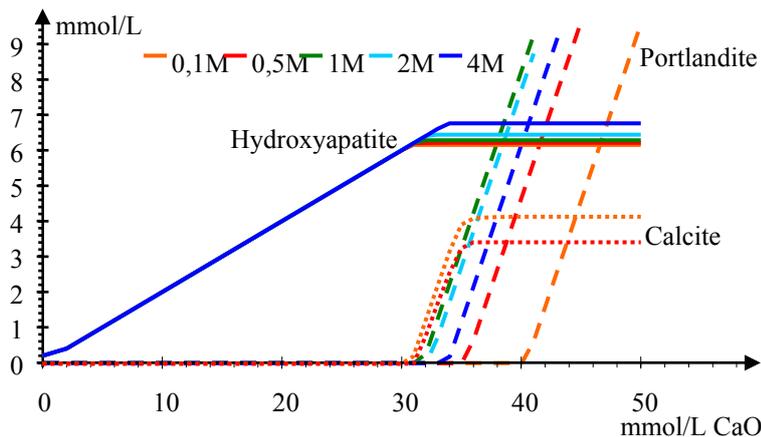


Abb. 5-8: Gefällte Festphasen bei der modellierten Regeneratbehandlung (durchgezogen: Hydroxyapatite, gestrichelt: Portlandite, gepunktet: Calcite)

Erst bei überschüssig zugegebenem Kalk bestimmt das Portlanditegleichgewicht die Calciumkonzentration. Nach vollständiger Hydroxyapatitefällung beginnt erst die Fällung von Calcite. Die optimale Kalkdosis hängt auch von der Reaktionskinetik ab und ist an den realen Regeneraten zu ermitteln. Abb. 5-9 zeigt die Abhängigkeit der verbleibenden Calciumkonzentration von der Natriumkonzentration der eingesetzten Regenerierlösung. Die Pfeile geben dabei die Lösung von Calcium aus dem zugegebenen Kalk bis zur Gleichgewichtskonzentration an.

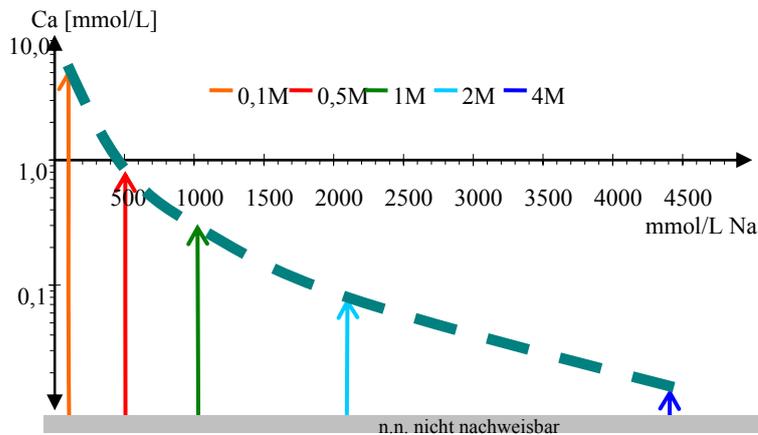


Abb. 5-9: Gleichgewichtskonzentration des Calciums beim Überschuss von Kalk in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration

Hohe Laugekonzentrationen unterdrücken die Löslichkeit des zugegebenen Kalkes.

Die Fällung des Hydroxyapatites während der Regeneration läuft in mehreren Stufen ab:

1. Lösung von Portlandite, wobei sich die Calciumkonzentration erhöht.
2. Fällung von Hydroxyapatite, wobei das gelöste Calcium verbraucht wird.

Die Geschwindigkeit der Hydroxyapatitefällung ist auch von der Löslichkeit des zugegebenen Portlandites abhängig. Daraus folgt, dass zu hohe Natronlaugekonzentrationen die Hydroxyapatitefällung verzögern. Die berechneten Effekte werden in Pkt.8 weitgehend bestätigt.

6 Feldversuche

6.1 Aufbau und Durchführung

Auf der Grundlage der Vorbemessungen wurden die Feldversuchsanlagen konzipiert. Für die Feldversuchskampagne wurden die Adsorberkartuschen auf einer stabil eingefahrenen Kläranlage mit einem Anschlussgrad von 1 500 EW Vor-Ort und im Technikum des LS Wassertechnik und Siedlungswasserbau aufgestellt. Diese zwei Feldstandorte gewährten eine aussagekräftige Datengrundlage unter verschiedenen Belastungen und Bedingungen innerhalb eines engen Zeitrahmens. Abb. 6-1 zeigt die Versuchsanlagen am Standort Kläranlage Kolkwitz und im Technikum.



Abb. 6-1: Versuchsanlage auf einer KKA (links); 2 Baugrößen der Testfilter (rechts)

Die Testfilterversuche wurden mit Anlehnung an die Tagesganglinie und den abwasseranfalltypischen täglichen Betriebspausen durchgeführt.

Zur Optimierung des Verfahrens und um Aussagen zur Standzeit treffen zu können, wurden zahlreiche Durchbruchkurven in Festbettadsorberkartuschen aufgenommen. Zwischen den einzelnen Beladungs-Zyklen wurden die Filter mit verschiedenen Reagenzien und Betriebsweisen regeneriert.

6.2 Ergebnisse der Feldversuche

Abb. 6-2 zeigt den Verlauf eines Langzeitversuches über mehrere Beladungs- und Regenerationszyklen. Der Filter wurde diskontinuierlich mit realem Abwasser der Kleinkläranlage durchflossen. Die Filterdurchbrüche wurden anders als im vorgesehenen praktischen Einsatz erfasst. Im realen Einsatz erfolgt die Filterregeneration vor dem Phosphatdurchbruch von 2 mg/L.

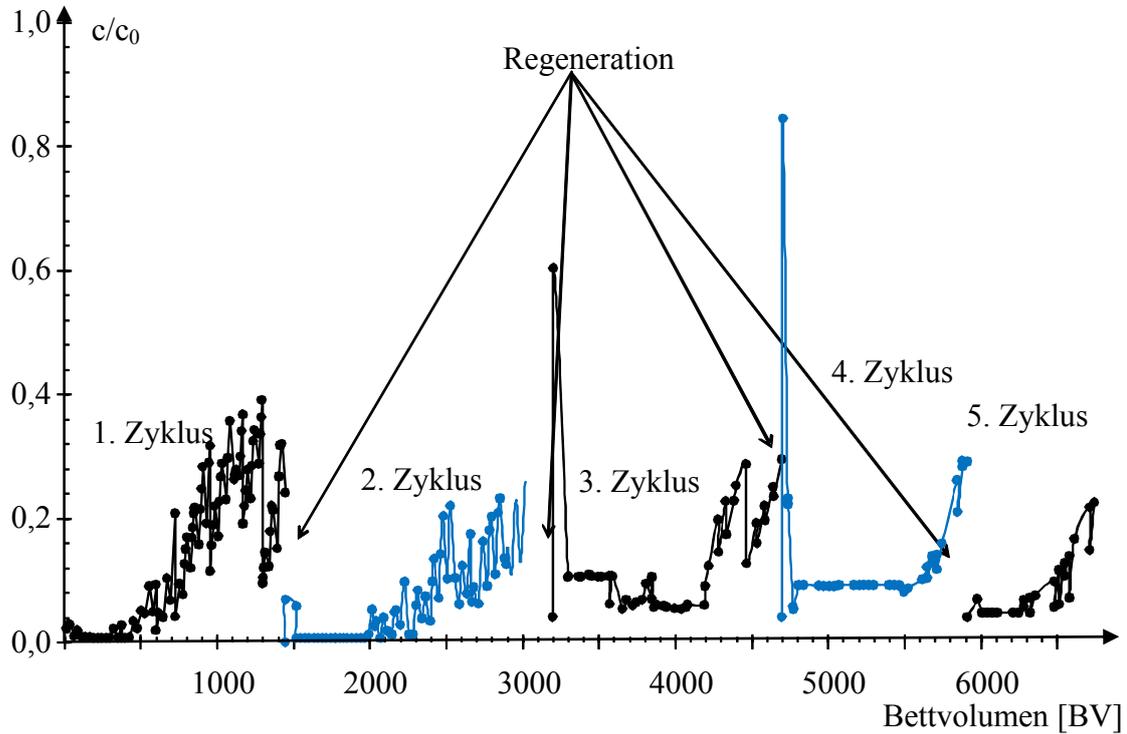


Abb. 6-2: Durchbruchkurven einer mit FerroSorp® AW gefüllten Filterkartusche durchflossen mit Abwasser der Kleinkläranlage

Die Ablaufkonzentration von 2 mg/L P wird im Filter bei allen 5. Zyklen erst nach 1100 BV Durchfluss überschritten. Die bis zum Phosphatdurchbruch erzielten Gesamtbelastungen von über 14 g/kg P entsprechen 450 mmol/kg P.

Abb. 6-3 zeigt die Durchbruchkurven der 5 aufeinander folgenden Betriebszyklen. Die dazu modellierte Variante A01 ist gepunktet eingetragen.

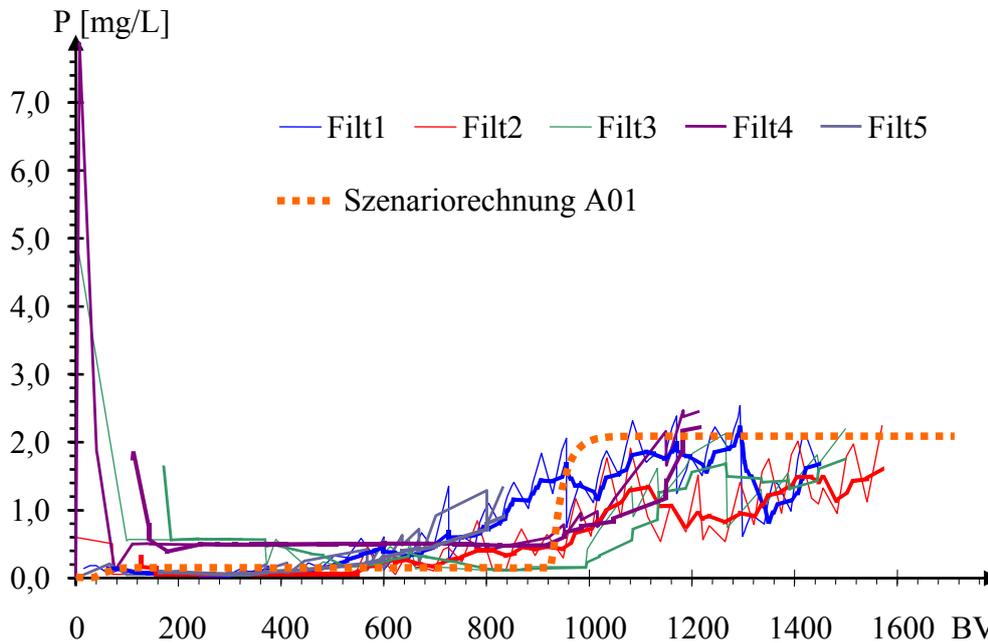


Abb. 6-3: Vergleich der gemessenen Phosphatdurchbruchskurven mit dem modellierten Szenario A01

Die sägezahnförmigen Konzentrationsverläufe wurden geglättet durchgezogen. Die Filtratverschlechterungen erfolgen langsam und können idealisiert mit der berechneten Durchbruchskurve verglichen werden. Für die Prognose der Filterstandzeiten sind Versuche unter Einsatzbedingungen aussagekräftiger als die durchgeführte Prozessmodellierung.

Obwohl in den Regenerierphasen mit 1N Eluat nicht vollständig 100% des adsorbierten Phosphates eluiert wurden, ist ein Betrieb von mindestens 5 Zyklen ohne Standzeitverkürzungen möglich (Abb. 6-2 und Abb. 6-3). Das nicht desorbierte Phosphat verringert die Wiederbeladungskapazität aber stetig. Ein Einfluss der Regenerationschritte auf die langfristige mechanische Stabilität des Adsorptionsmittels konnte nicht festgestellt werden.

Im Ergebnis der längeren Versuchsphasen konnten die in den Voruntersuchungen ermittelten Prozessparameter weitgehend bestätigt und im Detail im Pkt.9 zum Verfahren zusammengefasst werden.

6.3 Nebeneffekte der Filtration geklärten Abwassers

6.3.1 Sauerstoffzehrung der Abwasserinhaltsstoffe

Das eingesetzte behandelte Abwasser wies noch ein erhebliches Sauerstoffzehrungspotenzial auf. Die Bildung von Sulfidschwefel konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auch zur reduktiven Lösung des Eisenhydroxidadsorptionsmaterials reichte das Zehrungspotenzial nach der Abwasserbehandlung nicht mehr aus. Die im Filter akkumulierte Biomasse beeinträchtigte die Phosphateliminierung nicht. Die hohen pH-

Werte bei der Regenerierung wirkten der Bildung von Biomasse entgegen (bakterizide Wirkung).

6.3.2 Entwicklung des Filterwiderstandes (Filterverstopfung)

Suspendierte Stoffe im gereinigten Abwasser können zur Kolmation des Adsorptionsfilters führen. Dabei steigt der Druckverlust des Filters bis zur vollständigen Verstopfung an. Zur Vermeidung von Filterverstopfungen wurde deshalb für den Einsatz in den Kartuschen das grobkörnige Filtermaterial im Aufwärtsbetrieb ausgewählt.

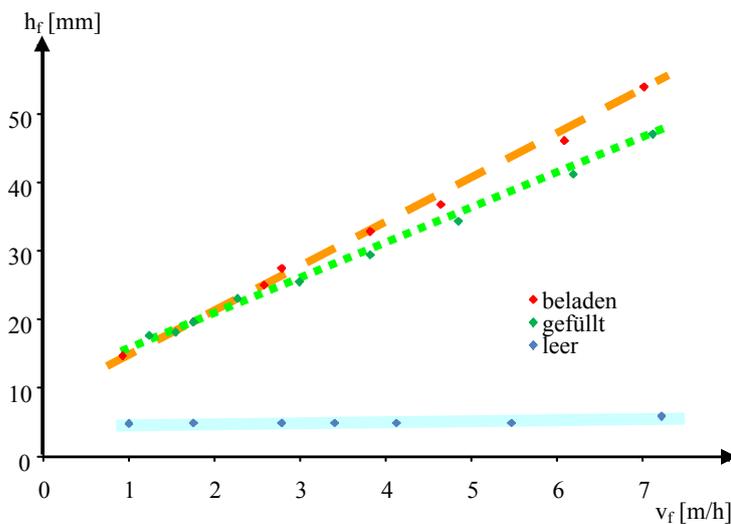


Abb. 6-4: Druckverluste in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit in einer leeren, neu befüllten und beladenen Filterkartusche

Mögliche Kolmationseffekte im Langzeitbetrieb wurden mit einer beladenen Filterkartusche überprüft. Abb. 6-4 zeigt, dass sich die Durchfluss-Filterwiderstands-Charakteristik während eines Beladungszyklus kaum verändert.

7 Untersuchungen zur Regeneration

7.1 Desorptionsverhalten mit Natronlauge

Entsprechend des über Modellrechnungen entwickelten Behandlungskonzeptes (Pkt.5.6.2) wurden Laborfiltersäulen nach ihrer Beladung (Pkt.4.3) im Durchfluss mit Natronlauge regeneriert und anschließend mit Wasser gespült. Den typischen Verlauf der ausgetragenen Beladung im Ablauf und die Phosphatkonzentration zeigt Abb. 7-1. Darunter sind die einzelnen Eluatfraktionen dargestellt.

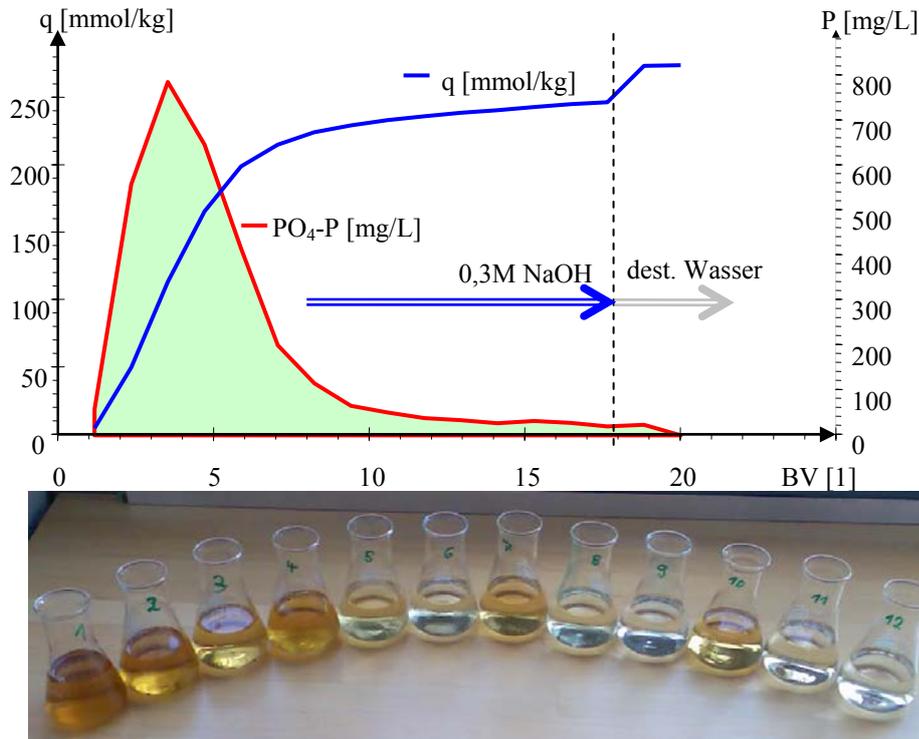


Abb. 7-1: Typischer Verlauf einer Regeneration mit Natronlauge und gefärbte Eluatfraktionen

Mit der alkalischen Regenerierlösung werden neben Phosphat vor allem organische Substanzen aus den Filtern eluiert. Dies zeigt sich in einer starken Verfärbung der Lösung und an erhöhten Konzentrationen der Summenparameter TOC und SAK₂₅₄. Die Korndiffusion beeinflusst auch die Desorption des Phosphates. Deshalb erhöhen zwischengeschaltete Regenerationspausen deren Effektivität. Abb. 7-2 zeigt den Anstieg der Eluatkonzentrationen nach Durchflusspausen.

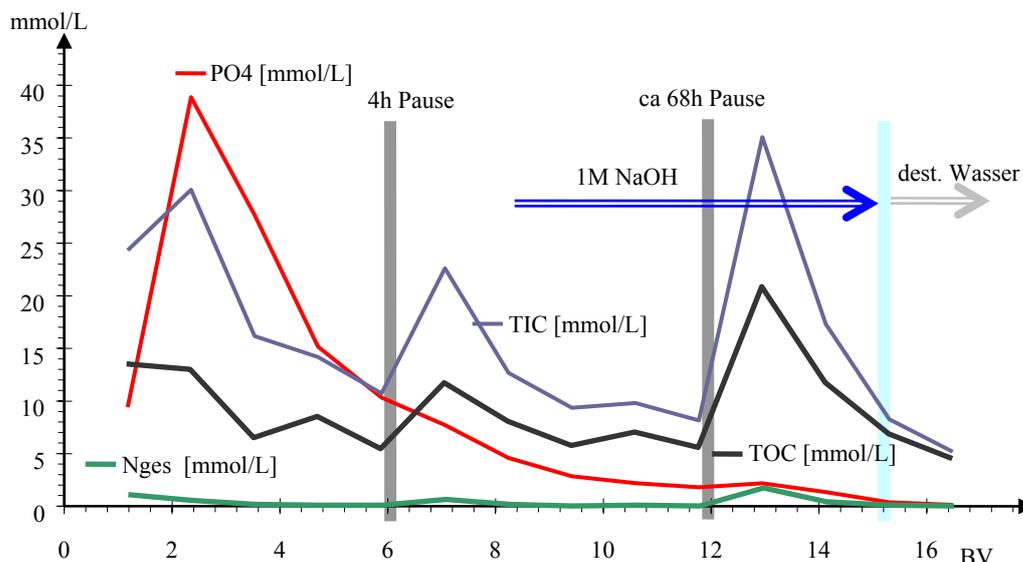


Abb. 7-2: Verlauf der Eluatkonzentrationen bei der Regenerierung mit 1 N NaOH

Nach dem ersten Konzentrationsmaximum bewirken schon kurze Pausen eine deutliche Erhöhung der Phosphatkonzentration im Eluat, die als ein zweites Maximum des TIC und TOC erscheinen. Nach anscheinend vollständiger Phosphatdesorption konnten durch eine zweite, mehrtägige Pause vor allem Carbonat, organische Stoffe als DOC und Spuren von Stickstoff ausgetragen werden. Die sich anschließende Wasserspülung diente nur noch dem Austrag des Regeneriermittels. Tab. 7-2 enthält die Beschaffensdaten der Eluatfraktionen.

Tab. 7-1: Eluate der Regeneration in Abb. 7-1

Nr	H m	BV l	Elutionsmittel	pH 1:10	PO ₄ mmol/L	K _{S4,3}	K _{S8,4}	TOC	TIC	N _{ges}	SAK ₂₅₄ l/m
1	0,19	1,18	1M NaOH	11,80	9,42	202	146	13,5	24,3	1,17	592
2	0,38	2,35		12,54	38,87	772	681	13,0	30,1	0,62	616
3	0,57	3,53		12,67	27,68	1069	1016	6,6	16,1	0,24	441
4	0,75	4,71		12,71	15,16	1051	1016	8,6	14,2	0,16	88
5	0,94	5,89		12,74	10,32	997	970	5,5	10,7	0,16	89
6	1,13	7,06	1M NaOH nach 4,1h Pause	12,68	7,71	935	898	11,8	22,6	0,70	255
7	1,32	8,24		12,70	4,58	927	905	8,1	12,7	0,23	107
8	1,51	9,42		12,68	2,85	903	884	5,8	9,4	0,08	63
9	1,70	10,59		12,70	2,19	892	881	7,1	9,8	0,16	47
10	1,88	11,77		12,68	1,79	885	873	5,6	8,2	0,08	42
11	2,07	12,95	1M NaOH nach 68h Pause	12,64	2,16	873	823	20,8	35,1	1,79	421
12	2,26	14,13		12,66	1,34	883	857	11,8	17,3	0,47	149
13	2,45	15,30	Spülung mit dest. W.	12,59	0,36	644	635	6,9	8,3	0,15	64
14	2,64	16,48		12,15	0,12	172	170	4,6	5,2	0,07	36

Die humintypischen UV/VIS-Spektren der Filtrate (Abb. 7-3) zeigen eine auffällige breite Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich, die für die dunkle Färbung der Eluate verantwortlich ist.

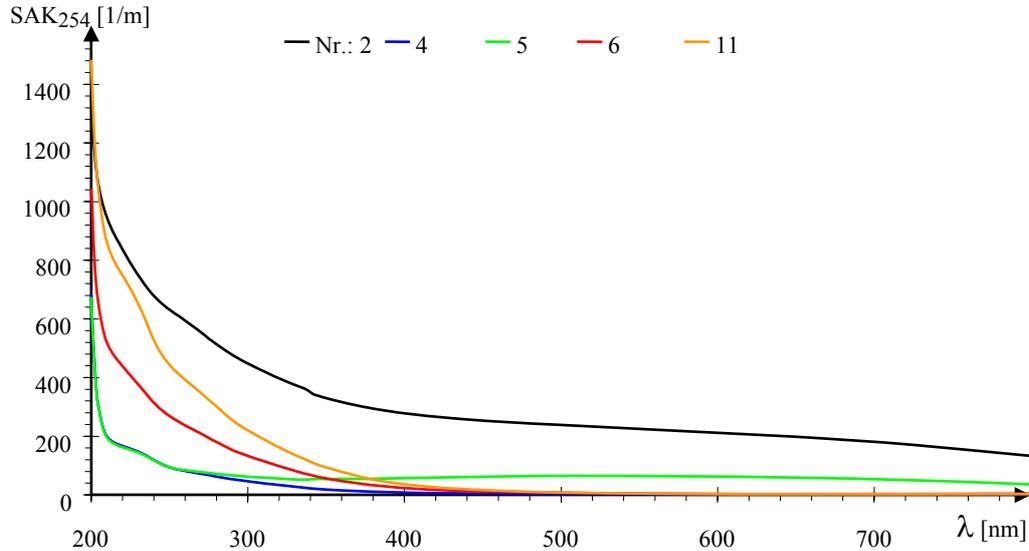


Abb. 7-3: UV/VIS-Spektren ausgewählter Eluate aus Tab. 7-1

Die aus dem gereinigten Abwasser angereicherten organischen Stoffe störten die Behandlung und Wiederverwendung des Eluates nicht merklich und wurden deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Tab. 7-2 enthält die Phosphorbilanzen der mehrfach beladenen und regenerierten Laborfiltersäule A.

Tab. 7-2: Ergebnistabelle Beladung und Regeneration Filtersäule A

	Vorgang	Medium	BV	Beladung q_s	Bilanz
	Säule A		1	mmol/kg	mmol/kg
S1	Beladung	ModellKA_CB	718	201	201
	Regeneration	1M NaOH	12,7	-204	-3
S2	Beladung	ModellKA_CB	907	372	369
	Regeneration	1M NaOH	18,0	-201	168
S3	Beladung	Ablauf KA Kolkwitz	698	220	388
	Regeneration	1M NaOH	18,0	-146	242
S4	Beladung	Ablauf KA Kolkwitz	777	238	480
	Regeneration	1M NaOH	16,7	-120	360
S5	Beladung	Ablauf KA Kolkwitz	360	107	467

Während mehrfacher Beladungs-Regenerations-Zyklen wird Phosphor im Filtermaterial akkumuliert, ohne dass die Adsorptionsleistung merklich reduziert wird. Partikuläre Verluste wurden nicht berücksichtigt.

7.2 Optimierung der Regenerierverfahren

7.2.1 Entwicklung der Regeneriertechnologien

Im Laborversuch hat sich die Regeneration über den Durchfluss mehrere Bettvolumen Regenerierlösung bewährt. Abb. 7-4 zeigt die Laborregenerierstrecke für die Filter-

kartuschen. Unter Berücksichtigung der Korndiffusion wurde eine intermittierende Regeneration über mehrfachen Austausch des Regenerationsmittels in der Porenlösung ausgewählt. Während der Durchfluspausen wird der Stoffübergang in die Porenlösung durch die stark geminderte Filmdiffusion begrenzt. Durch Kreislaufführung eines relativ begrenzten Regeneriermittelvolumens, das nach Bedarf durch frisches ausgetauscht wird lässt sich der Regeneriermittelverbrauch weiter reduzieren.



Abb. 7-4: Laborversuchsregenerierstrecke für Filterkartuschen aus der Versuchsanlage

Damit ergaben sich für die alkalischen oder sauren Regenerationen folgende zwei Verfahrensvarianten (Abb. 7-5) im technischen Betrieb:

- o im Durchflussverfahren
- o Kreislaufverfahren.

Bei der Regeneration im Durchflussverfahren wurde die Regenerierlösung aus einem Vorlagebehälter mit dem ähnlichen Volumenstrom wie bei der Beladung durch die Säule geleitet. Am Ablauf befand sich eine Waage mit Auffanggefäß. Im ersten Regenerationszyklus wurden mindestens zehn Bettvolumen durch die Säule geleitet. Entweder erfolgte die Durchleitung der Regenerierlösung nacheinander oder es wurde jeweils nach ca. drei Volumeneinheiten eine Pause von ein oder zwei Stunden eingelegt. Am darauf folgenden Tag folgte ein zweiter Regenerationszyklus von fünf Bettvolumen. Anschließend wurde der Filter laugefrei gespült.

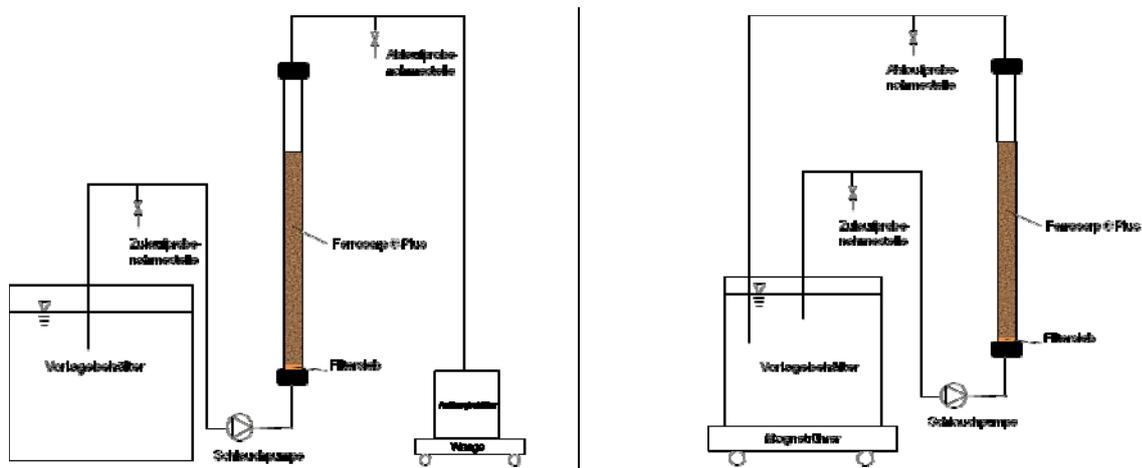


Abb. 7-5: Regeneration in einfachem Durchflussverfahren (links) und im Kreislaufverfahren (rechts)

Bei der Elution im Kreislaufverfahren wurde die Regenerierlösung (NaOH oder HCl bei saurer Elution) aus dem Vorlagebehälter, nach der Beförderung durch die Säule, in diesem wieder aufgefangen. Der Vorlagebehälter befand sich auf einem Magnetrührer, um eine gleichmäßige Durchmischung zu gewährleisten. Konzentrationsunterschiede in der Lösung wurden somit vermieden. Je nach erreichter Desorption wurden mehrere Regenerationszyklen durchgeführt. Pro Zyklus wurde frische Regenerierlösung angelegt.

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ableiten, dass bei kleinem Kreislaufvolumen-Bettvolumen-Verhältnis mehrere Regenerationszyklen notwendig sind, um eine hohe Desorption zu erreichen. Dies ist damit zu begründen, dass bei geringerer Menge an Natronlauge sich ein geringeres Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Nach Einstellung des Gleichgewichts in der Regenerierlösung kann nicht mehr Phosphat desorbiert werden. Es wird dann frische Natronlauge eingesetzt.

7.2.2 Optimiertes alkalisches Regenerationsverfahren

Unabhängig von der Konzentration der Natronlauge wurden bei allen durchgeführten Regenerationsversuchen im Kreislaufverfahren gute Desorptionsraten erreicht. Im Durchschnitt war bei der Regeneration mit 1 M NaOH die 20-fache Menge und bei der Regeneration mit 3 M NaOH die 15-fache Menge des Bettvolumens an Natronlauge notwendig, um eine Desorption von mindestens 75 % zu erreichen.

Optimiertes Verfahren:

- 1 M NaOH oder Wiederverwendung behandelten Regenerates
- 20 BV Regeneriermitteldurchfluss
- > 3 BV Wasserspülung

Da das verbrauchte Regenerat nahezu vollständig wieder verwendet werden kann, ist der relativ hohe Verbrauch an Regenerierlösung akzeptabel.

7.2.3 Untersuchung und Bewertung der sauren Regeneration

Bei der sauren Regeneration wurde der pH-Wert mit Hilfe einer pH-Regelung im Kreislauf konstant gehalten. Die Probenahmen erfolgten in kontinuierlichen Abständen aus dem Vorlagebehälter.

Die ersten sauren Regenerationsversuche erfolgten jeweils nach der 1. Wiederbeladung des Materials mit 0,1 M Salzsäure im Durchflussverfahren. Die Anfangsbeladungen an Calcium beliefen sich um 300 bis 600 mmol/kg.

Bei den sauren Regenerationen wurden nach 11-14 Bettvolumen 118 % mehr Calcium zurückgelöst als vorher akkumuliert worden. Das heißt, dass auch der Calcium-Anteil aus dem FerroSorp® AW selbst gelöst wurde. Es wurde auch eine stark gelblich-braune Verfärbung der Auffanglösung beobachtet. Bei anschließender alkalischer Regeneration bildete sich über dem Festbett eine Schlammschicht aus Eisenhydroxid.

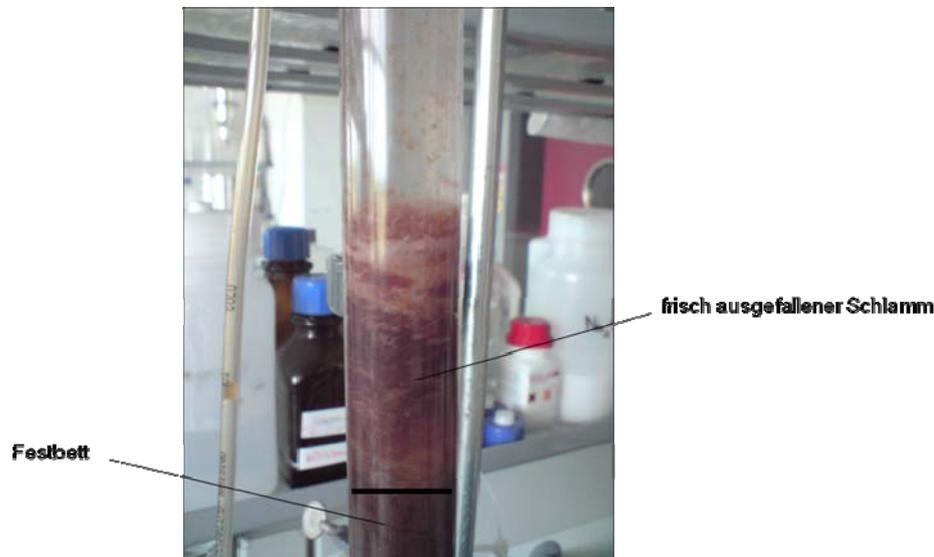


Abb. 7-6: Zerstörung des FerroSorp® der Säule L durch Regeneration mit 0,1 M HCl im Durchflussverfahren

Die verwendete Säure sollte einen pH-Wert zwischen 3 und 4 aufweisen, da bei $\text{pH} < 3$ sich das Eisenhydroxid auflöst und bei $\text{pH} > 4$ keine effektive Calcium-Lösung stattfindet. Die optimale pH-Einstellung gestaltete sich bei dem alkalisch gepufferten beladenen Material als äußerst schwierig. Ein durchgängig saures Milieu ließ sich im Filter nicht einstellen. Der in Pkt.3.2.6 über Modellierung entwickelte Verfahrensansatz einer sauren Regenerierung erwies sich als technisch sehr schwierig umsetzbar.

7.3 Materialveränderung bei der Regeneration

7.3.1 Veränderungen an den Kornoberflächen

Aus den kleintechnischen Versuchsfiltren wurden mehrfach beladene und unterschiedlich regenerierte Materialproben zur elektronenmikroskopischen Untersuchung entnommen.

Im Schliff Abb. 7-7 ist die Eisenhydroxidmatrix, die mit einer dünnen Adsorptionszone umrandet ist zu erkennen. Das Detailbild rechts zeigt die unterschiedliche Dicke der Randzonen in der Größenordnung wie auch in Abb. 4-10 dargestellt. Die helleren Bereiche, wovon einer in Abb. 7-7 gekennzeichnet ist, sind calciumreicher und enthalten wahrscheinlich Calcit mit Hydroxyapatite. Die eindeutige Zuordnung von Mineralen zu den Elementaranalysen ist nicht möglich.

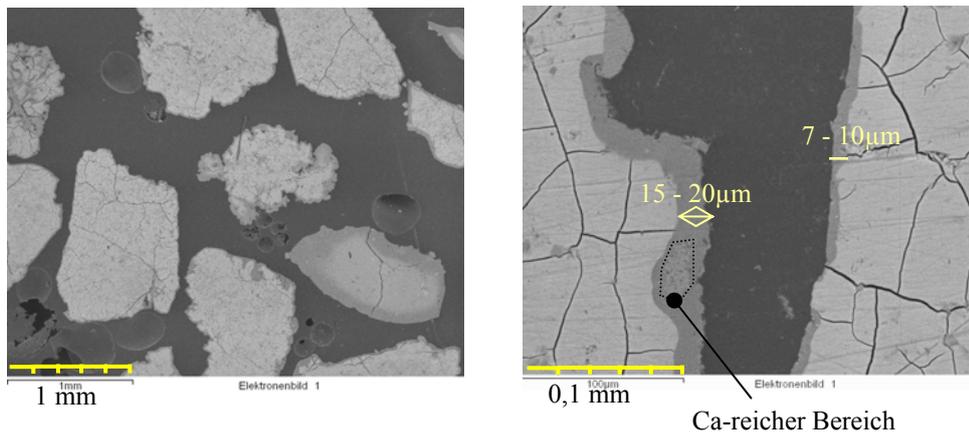


Abb. 7-7: Elektronenmikroskopischer Schnitt durch eine beladene Ferrosorp® AW-Körnung

Die linke Randzonen haben Ausdehnungen von 15-20 µm im Detailbild Abb. 7-7 und die am rechten Korn eine von 7-10 µm. Damit bestätigen sich die Ergebnisse von Abb. 4-10 in Pkt.4.3.

Die alkalische Regeneration ist in elektronenmikroskopischer Ansicht praktisch nicht vom unregenerierten Zustand zu unterscheiden. Das wird erst bei der Betrachtung der chemischen Zusammensetzungen (Pkt.7.3.2) deutlich. Anders verhält es sich nach saurer Regeneration, wie der Schnitt in Abb. 7-8 zeigt.

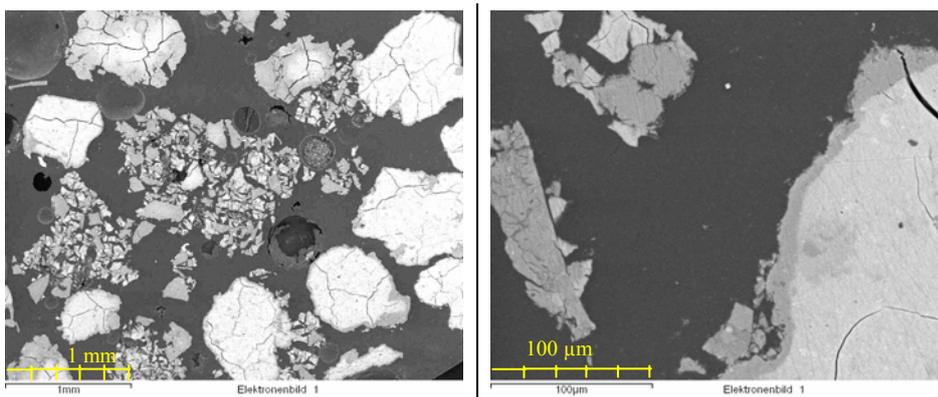


Abb. 7-8: Schnitt durch ein sauer regeneriertes Filtermaterial, Übersicht (links) und Detail (rechts)

Einzelne Eisenhydroxidkörner zeigen starke Erosionsspuren durch die Säure. Im Detailbild ist die Adsorptionszone auch nach der Regeneration wieder zu erkennen.

7.3.2 Veränderungen der Zusammensetzungen

Die Veränderungen der Materialzusammensetzungen durch die Regeneration werden in Abb. 7-9 und Abb. 7-10 an zwei Beispielen mit unterschiedlichen Verfahrensweisen erläutert:

links beladen - alkalisch regeneriert - sauer regeneriert

rechts beladen - sauer und anschließend alkalisch regeneriert

Abb. 7-9 zeigt die Veränderungen in der Kornmatrix.

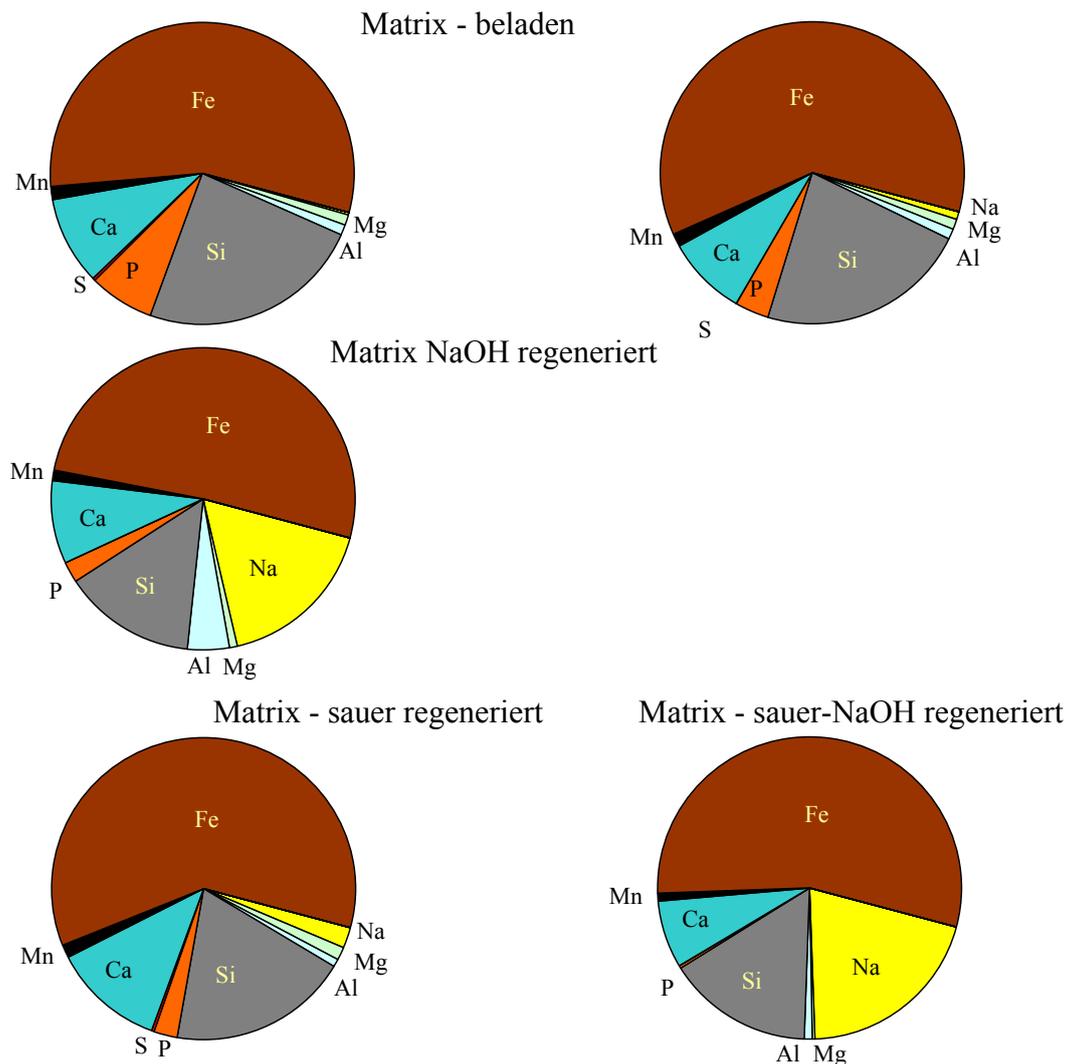


Abb. 7-9: Veränderungen in der Zusammensetzung der Kornmatrix durch unterschiedliche Regenerierung

Bei der Natronlaugebehandlung dringt Natrium bis in das Korninnere vor. Mit saurer Behandlung wird dieses wieder entfernt. Das in der Matrix gebundene Phosphat wird dabei nur geringfügig reduziert. Die kombinierte sauer-alkalische Regeneration erreicht auch das Korninnere. Die elektronenmikroskopisch sichtbaren Erosionserscheinungen deuten aber auch auf die Mobilisierung des inerten Phosphat- und Calcitanteils hin.

Der Haupteinfluss der Regenerationsverfahren zeigt sich aber in der Adsorptionszone (Abb. 7-10).

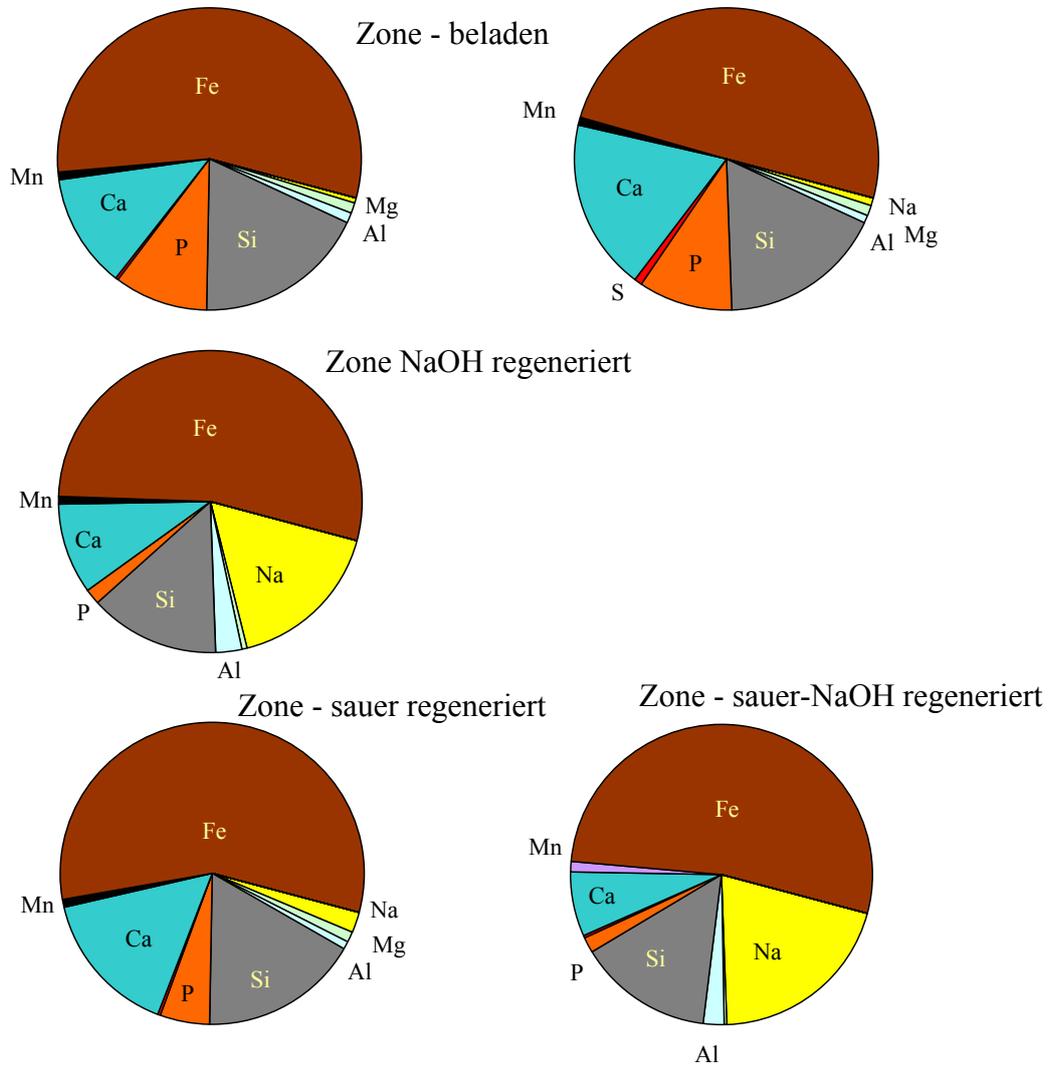


Abb. 7-10: Veränderungen der Zusammensetzung der Adsorptionszone durch unterschiedliche Regenerierung

Tab. 7-3 enthält die Mineralzusammensetzung eines mehrfach beladenen und regenerierten Filters.

Tab. 7-3: Filtermaterialzusammensetzung (mehrfach genutzt, regeneriert)

Mineral		M g/mol	ρ kg/L	V_M L/mol	P/Ca 1	FerroSorp®AW		
						M-%	Mol-%	mol/kg
Hydroxyapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	5021	3,2	0,157	0,6	9,2	21,0	183
Calcit	CaCO_3	100	2,71	0,037		2,1	23,5	205
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	172	2,328	0,074	1,0	1,2	8,0	70
röntgenamorph	als $\text{Fe}(\text{OH})_3$					84,7		7926

Die mittels Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig ermittelten Kalkanteile werden als Fehlinterpretation nicht mit aufgeführt.

Mit Natronlauge wird Phosphat am effektivsten entfernt. Der Effekt der sauren Regeneration lässt sich aus der Elementarzusammensetzung nicht eindeutig quantifizieren.

8 Optimierung der Regeneratbehandlung mit Produktgewinnung

8.1 Versuche zur Regeneratbehandlung

Erste Untersuchungen zur Rückgewinnung des eingesetzten Regeneriermittels mit Produktgewinnung erfolgten bereits im Labormaßstab. Dabei wurden die Eluate 1-6 mit maximaler Phosphatkonzentration (Abb. 7-1, und Abb. 7-2, sowie Tab. 7-1) zusammengefasst und mit verschiedenen Kalkdosen (CaO) gerührt.

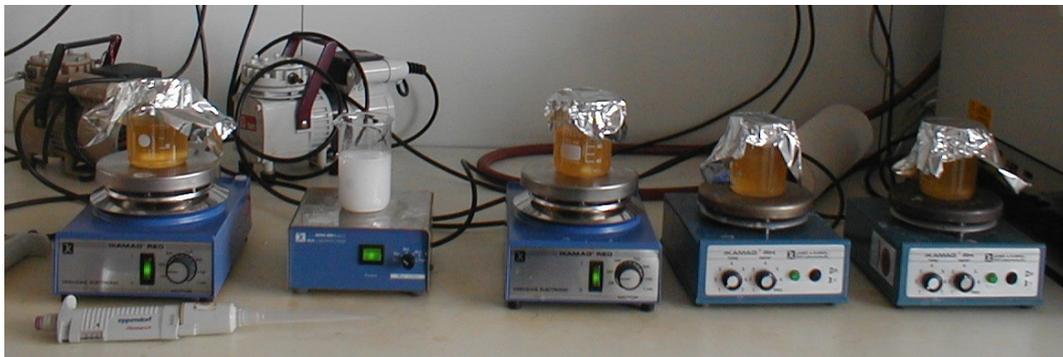


Abb. 8-1: Behandlungsversuche von Eluat

Die bei den Säulen- und Feldversuchen angefallenen Eluate wurden in 25 L Fässern aufgefangen und im Batch-Ansatz dem Labormaßstab analog (Abb. 8-1) behandelt. Die mittlere Regeneratbeschaffenheit enthält Tab. 8-1.

Tab. 8-1: Typische höherkonzentrierte Eluatbeschaffenheit

Parameter	Wert	Einheit
pH	> 12,6	1
P	570	mg/L
Na	2,3 ... 92	g/L
K	3,5	mg/L
Mg	24	mg/L
Ca	< 1	mg/L
Cl	71	mg/L
SO ₄	48	mg/L
TIC	50	mg/L
N _{ges} (NH ₃)	6	mg/L

Wie aus der Modellierung bereits erwartet enthielt das Regenerat kaum Calcium. Die modellierte Fällung von Phosphor als Hydroxyapatit konnte in den Versuchen bestätigt werden.

8.1.1 Optimierung des Chemikalieneinsatzes

Während für die Behandlung im Becherglas Calciumoxidpulver eingesetzt wurde, mussten für den technischen Einsatz erst geeignete Kalkprodukte ausgewählt werden.

Eingesetzter Branntkalk (CaO) reagiert zuerst mit Wasser zu Calciumhydroxid (Ca(OH)₂, Portlandite oder Löschkalk), das sich anschließend im Wasser lösen muss. Erst das gelöste Calcium reagiert mit dem Phosphat und fällt anschließend als Hydroxyapatite aus.

Fein gemahlenes Calciumoxid-Pulver löste sich nicht ausreichend in der Regeneratlösung. Es ließen sich auch nur maximal 80% des Phosphats fällen. Calciumoxid-Pulver waren noch zu grob und wurden von Calciumphosphaten ummantelt und es verblieb ein hoher Anteil nicht reagierten Fällmittels im Produkt, wie Abb. 8-2 zeigt.

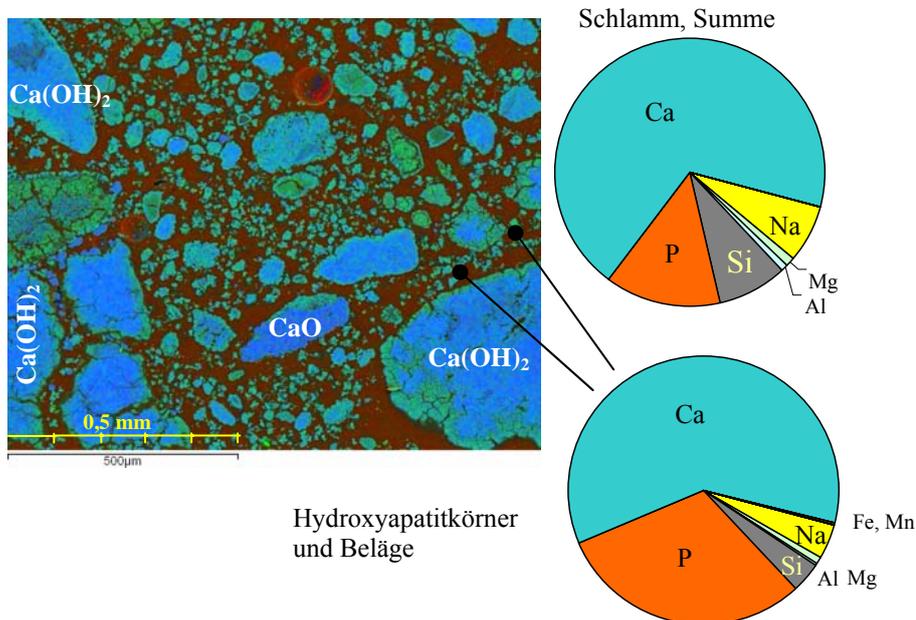


Abb. 8-2: Falschfarbendarstellung eines Schnittes durch ein Fällprodukt mit Branntkalkpulver (hoher Calciumgehalt = blau, eingeschlossene Luft = rot, Einbettung = schwarz)

Calcite lässt sich in Abb. 8-2 nicht von Calciumhydroxid optisch trennen. Die Hydroxyapatitphasen erscheinen grün.

Deshalb wurde auf ein möglichst feinkörniges Calciumhydroxidprodukt orientiert. Die Wahl unter einer Reihe angebotener Kalkprodukte fiel auf die

- Calciumhydroxid-Suspension (PRECAL[®] 72) der Firma Schaefer Kalk

Die mittlere Calciumkonzentration von ca. 2,9 mol/L wurde titrimetrisch (Titration mit 1 N HCl bis pH=7). ermittelt.

8.1.2 Ermittlung der optimalen Kalkdosis

Für die fast vollständige Phosphatfällung aus einem 1N Eluat reichte bereits ein stöchiometrisches Verhältnis von (P:Ca) 1:2,3 (Pkt.5.6). Abb. 8-3 zeigt die Fällraten [%] des Phosphors aus einem 1 N und einem 3 N Regenerat.

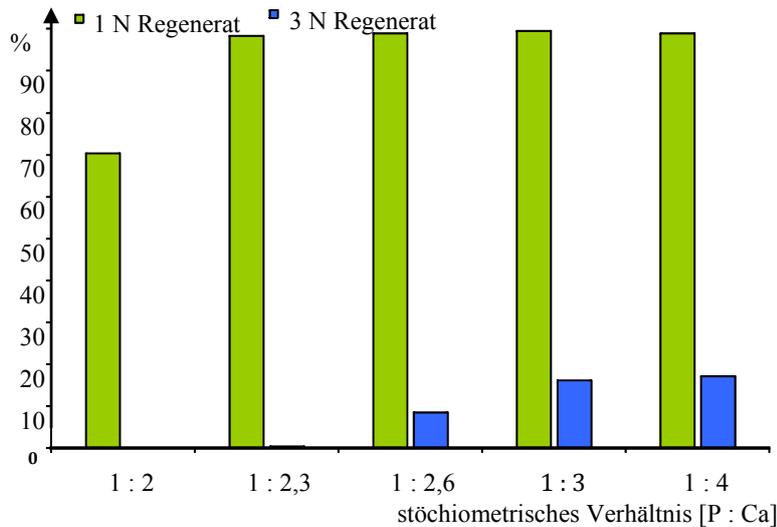


Abb. 8-3: Vergleich der Fällungsraten in 1N bzw. 3N Eluat in Abhängigkeit der Fällmittelmenge

Die geringe Ausbeute bei der Fällung von 3 N Regenerat lässt sich über die sinkende Portlanditlöslichkeit mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration erklären und bestätigt die Modellrechnungen in Pkt.5.6.2, Abb. 5-9. Durch die niedrigere Gleichgewichtskonzentration des Calciums verläuft die Fällung von Hydroxyapatite stark verzögert. Nach stark verlängerten Reaktionszeiten sind ähnliche Ausbeuten wie mit 1 N Regenerat zu erwarten. Zu hohe Natronlaugekonzentrationen der Regenerierlösung beeinträchtigen die Hydroxyapatitefällung in der Regeneratbehandlung.

8.1.3 Optimierung der Reaktionszeit

Die Fällung erfolgt überwiegend innerhalb der ersten 10 Minuten. Bei ausreichender Zugabe der Hydroxidsuspension ist nach 30 Minuten das Phosphat vollständig gefällt. Die Geschwindigkeit der Fällung ist unabhängig vom P:Ca-Verhältnis.

Kristallisationskerne in der Eluatlösung beschleunigen den Prozess. Beim Recycling des Eluats im technischen Betrieb wurde deshalb immer ein Teil des Fällproduktes aus dem Bodensatz im Fällungsbehälter belassen. Dabei wird die Ausnutzung des Fällmittels Kalk durch den Mehrfachkontakt der Fällprodukte mit Regenerierlösung noch erhöht.

8.1.4 Mehrfachnutzung des Regeneriermittles als Regeneriermittelkreislauf

Die Lauge kann im Kreislauf eingesetzt werden, da durch die Zugabe von Kalkmilch die bei der Regenerierung verbrauchten Hydroxylionen weitgehend ersetzt werden (Abb. 8-4).

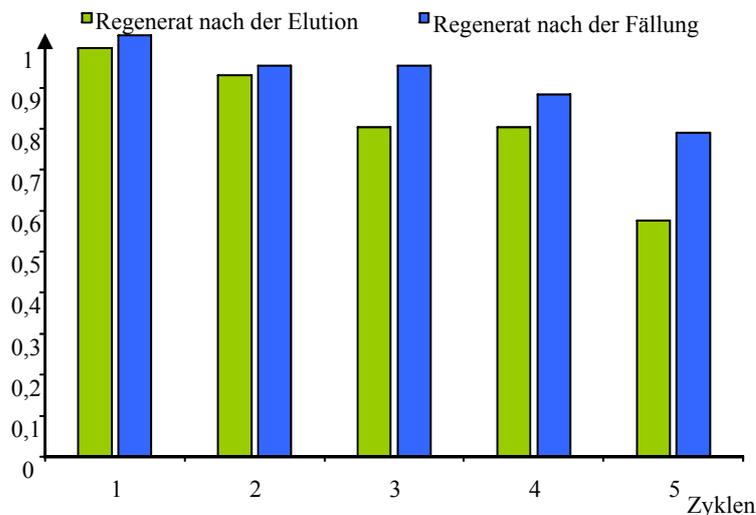


Abb. 8-4: Hydroxylionen-Konzentration im Eluat nach der Elution eines Filters und nach der Fällung mit Kalkmilch

In der Regenerierstrecke konnte über mehrere Zyklen kein Einfluss auf die Fällung festgestellt werden. Auch noch nach dem 5. Zyklus konnte mit einem P:Ca-Verhältnis von 2,3 über 90 % - des Phosphors im Eluat gefällt werden.

Abb. 8-4 zeigt allerdings auch, dass OH-Ionen über mehrere Zyklen durch die Kalkmilch nicht ausreichend erneuert werden. Dabei spielen auch Verdünnungseffekte durch Poren- und Spülwasser eine Rolle. Je nach Ablauf des praktischen Betriebes sind die Verluste gelegentlich durch frische Natronlauge zu ergänzen.

Neben Phosphor werden auch andere Bestandteile der Eluatlösung mit gefällt, z. B. im Prozess angereicherte organische Substanzen (Huminstoffe) aus dem gereinigten Abwasser. Damit wird auch die organische Belastung der Regenerierlösung im Kreislauf auf eine nicht störende Konzentration begrenzt.

8.2 Optimiertes Verfahren zur Regeneriermittelkreislaufführung mit Produktgewinnung

Zur Fällung des im Regenerat (Natronlauge) vorliegenden Phosphats wird die genannte hochreaktive Calciumhydroxid-Suspension vorgeschlagen.

Die Behältergröße richtet sich nach dem Umfang der zu regenerierenden Kartuschen. Es sollten etwa das 30-fache der an einem Tag vorgesehenen Kartuschenvolumen vorgehalten werden.

- In die Vorlage mit Regenerat ist die Kalkmilch bei ständigem Rühren zuzuführen. Eine gleichmäßige Homogenisierung der Lösung ist dabei zu gewährleisten. Die Vorlage dient auch als Sammelbehälter für die bei der Regeneration angefallene Lösung.
- Anschließend kann die Drehzahl des Rührers soweit reduziert werden, dass die Fällprodukte noch suspendiert bleiben.

- Nach Erreichen einer Phosphatkonzentration von $c_p < 10 \text{ mg/L}$ in der Lösung werden die Fällungsversuche beendet. Dazu werden meist 30 bis 60 Minuten benötigt.
- Nach Sedimentation der Fällprodukte (allgemein 1 bis 2 h) wird die überstehende Lösung in den Regeneriermittelbehälter überführt.
- Nach mehreren Regenerationen wird ein Teil des Fällproduktes entnommen, die Laugekonzentration überprüft (Titration, Dichtespindel) und ggf. korrigiert.

Für die Behandlung weniger Kartuschen genügt diese beschriebene diskontinuierliche Behandlung im Batch-Ansatz.

Für den großen Regenerationsmittelbedarf kann auch eine kontinuierliche Behandlung des anfallenden Regenerates (Abb. 8-5) durchgeführt werden.

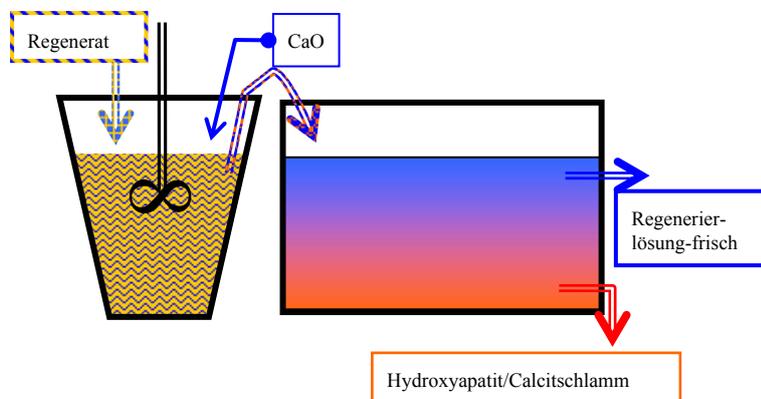


Abb. 8-5: Zweistufige Regeneratbehandlung mit Produktabscheidung für den kontinuierlichen Betrieb

Dabei sind die Anlagengrößen entsprechend den Verweilzeiten im Batch-Ansatz zu wählen. Die Zugabe von Kalkmilch erfolgt kontinuierlich und die frische Regenerierlösung kann direkt wieder zur Regeneration beladener Filter (z. B. im Kreislaufverfahren) eingesetzt werden. Für den großtechnischen Einsatz des Adsorptionsverfahrens (Filterdurchmesser $> 0,8 \text{ m}$) ist diese Regeneratbehandlung eher geeignet.

8.3 Charakterisierung des Fällproduktes

8.3.1 Beschaffenheit

Das Fällungsprodukt besteht aus:

- Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, Hauptbestandteil)

mit den Nebenprodukten

- unverbrauchtes Calciumhydroxid (Portlandite)
- Calcit
- abfiltrierte partikuläre Stoffe des gereinigten Abwassers

- kondensierte organische Abwasserinhaltsstoffe (Huminstoffe)
- anorganische Begleitstoffe der eingesetzten Kalkmilch

Das frische Fällprodukt enthält als Restfeuchte Natronlauge der Regenerierlösung und nimmt CO_2 aus der Atmosphäre unter Bildung von Calcit und Natriumcarbonat (Soda) auf. Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen und mineralogischen Untersuchung enthält Tab. 8-2.

Tab. 8-2: Elementarzusammensetzung des Fällprodukts

Element	M-%	Atom-%
Na	2,79	2,10
Mg	0,13	0,10
Al	0,15	0,10
Si	1,87	1,16
P	5,31	2,98
S	0,10	0,06
Ca	21,64	9,38
Fe	0,04	0,01

Abb. 8-6 zeigt die elektronenmikroskopische Ansicht eines Streupräparates.

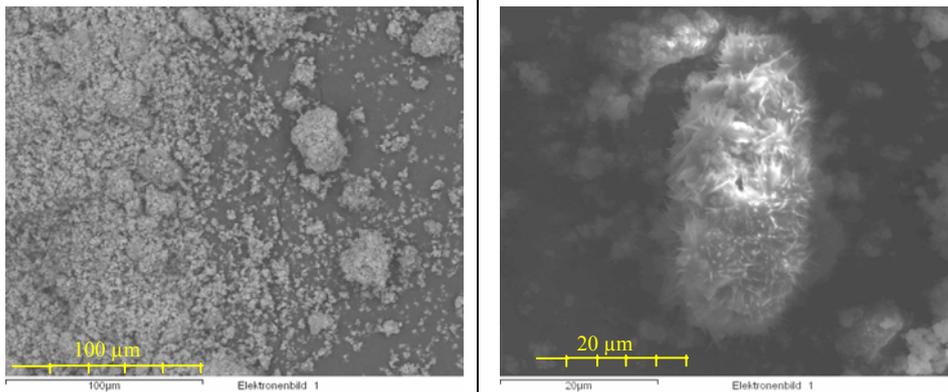


Abb. 8-6: Streupräparat des Fällproduktes und Detailansicht eines Hydroxyapatitkorns

Die Elementarzusammensetzung eines mit zu grobkörnigem Kalk gefälltem Produktes ist auch in Abb. 8-2 zusammen mit dem Schnittbild dargestellt. Die über Röntgen-diffraktometrie ermittelte Mineralzusammensetzung zeigt Tab. 8-3.

Tab. 8-3: Mineralzusammensetzung des Fällproduktes mit Kalküberschuss

Mineral		M g/mol	ρ kg/L	V_M L/mol	Fällungsprodukt	
					M-%	Mol-%
CaO	CaO	56			0,35	0,9
Portlandite	Ca(OH) ₂	74	2,23	0,033	34,5	66,3
Hydrxyapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	502	3,20	0,157	24,6	7,0
Calcit	CaCO ₃	100	2,71	0,037	14,4	20,5
Brushite	CaHPO ₄ ·2(H ₂ O)	172	2,33	0,074	6,5	5,4
röntgenamorph					19,7	

Das mit Kalküberschuss erhaltene Fällungsprodukt mit ca. 10 mol/kg freien Hydroxylionen und einer hohen Alkalität kann als *phosphathaltiger Kalk* bezeichnet werden. Das optimierte Fällprodukt unterscheidet sich von dem in Tab. 8-3 nur durch einen geringeren Portlanditeanteil. Dieser kann aber je nach den jeweiligen Fällbedingungen chargenweise schwanken.

8.3.2 Einsatzmöglichkeiten als Dünger

Über die Regeneration des Adsoebens und der Aufbereitung der Regnerierlösung entsteht ein Fällprodukt, welches für den Einsatz als Pflanzendünger zu prüfen ist. Durch den Einsatz einer Calciumhydroxid-Suspension enthält das optimierte Fällprodukt als Hauptbestandteil Hydroxyapatit (Pkt. 8.3.1).

Neben rasterelektronenmikroskopischen und mineralogischen Untersuchung zur genauen Zusammensetzung wurde das optimierte Fällungsprodukt aus der 1N und der 3N Regenerierlösung auf mögliche Schadstoffe sowie einige Löslichkeitsformen vom Phosphor untersucht. Bezüglich aller Schadstoffe werden die Grenzwerte der nationalen Düngemittelverordnung für Phosphordünger vom optimierten Fällprodukt aus 1N Regenerierlösung eingehalten und die Anforderungen somit erfüllt (Tab. 8-4) von Pkt.2.5.

Tab. 8-4: Vergleich der Ergebnisse der Schadstoffuntersuchung des optimierten Fällproduktes aus 1N Regenerierlösung mit den geltenden Grenzwerten nach (DÜMV, 2009) in Tab. 2-2

Schadstoff	Grenzwert [mg/kg TM]	Fällungsprodukt [mg/kg TM]
Arsen (As)	40	31,9
Blei (Pb)	150	n.n.
Cadmium (Cd)	1,5	0,2
Chrom (Cr)	2	1,1
Nickel (Ni)	80	7,2
Quecksilber (Hg)	1	0,2

Aufgrund des benötigten stöchiometrischen Verhältnisses von P:Ca bei der Fällung in 3 N Natronlauge weist das gewonnene Fällprodukt einen

P_2O_5 -Gehalt < 5 % auf

und ist somit nicht düngemittelkonform.

Die Untersuchungen zum löslichen Phosphor als Kriterium zur Verwendung als Düngemittel haben ergeben im Durchschnitt:

- 15 % P_2O_5 in Mineralsäure löslich,
- < 0,2 % P_2O_5 in Wasser löslich,
- 4 % P_2O_5 in neutralem Ammoniumcitrat löslich.

Hinsichtlich der Löslichkeit in Mineralsäure ist das Fällungsprodukt vergleichbar mit den Phosphordüngern der nationalen Düngemittelverordnung sowie der EG-Verordnung. Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit ist das Fällungsproduktextrakt jedoch nicht als reiner Phosphordünger anzuwenden, kann aber als Sekundärrohstoff bei der Herstellung von Phosphordüngern beigemischt werden.

Die Anwendung bei der Rekultivierung bergbauversauerter Böden ist auf Grund des großen Alkalisierungspotenzials zu prüfen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten können erst nach breiter Anwendung der Technologie mit einer stabilen Produktion von Fällprodukten erschlossen werden.

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die für die Wirtschaftlichkeitsberechnung zugrunde gelegten Annahmen beruhen auf den erlangten Ergebnissen des Kooperationsprojektes und Angaben aus der Literatur.

Folgende Rahmenbedingungen werden als Grundlage vorgegeben:

- o bereits existierende KKA werden um eine P-Eliminationsstufe erweitert,
- o die P-Stufe ist die letzte Behandlungsphase in der Abwasseraufbereitung, d. h. das Zulaufwasser der Stufe entspricht den Anforderungen der geltenden Gesetze und
- o die Regeneration der Adsorbereinheiten und die Aufbereitung der Regeneratlösung erfolgt extern an einem zentralen Ort.

Exemplarisch wird eine Berechnung für Kleinkläranlagen der Anschlussgrößen 4 EW und 100 EW durchgeführt. Folgender Anwendungsfall wird dabei betrachtet:

- o Adsorbereinheiten für eine zusätzliche Phosphatelimination werden in einem festgelegten Wartungsintervall 3x pro Jahr ausgetauscht
- o Im Ablauf der Kleinkläranlage wird stets der Wert von 2 mg P/L unterschritten
- o Für beide Kleinkläranlagenvarianten werden mehrere Filtereinheiten in Reihe geschaltet und im *Karussell*-Betrieb durchflossen. Durch Rotation der Filtereinheiten wird die Kapazität des Adsorbens besser genutzt und damit eine Verringerung der Betriebskosten erzielt.

Als Kriterium werden Jahreskosten (Summe von Kapital- und Betriebskosten) produktspezifisch als Euro je Kilogramm recyceltem Phosphat sowie auf die Abwassermenge (Euro je m^3) herangezogen. Die Kapitalkosten ergeben sich aus Abschreibung und Verzinsung (kalkulatorischer Zinssatz 5%) der Investitionen. In den

Betriebskosten werden Energieverbrauch, Transport, Betriebsstoffe und Instandhaltungen (2% der Investition) einbezogen. Die Investitionen und Betriebskosten beinhalten alle direkten Prozesse des Verfahrens. Kosten für etwaige Arbeitsleistungen werden nicht mit betrachtet.

Die zur Bemessung relevanten Auslegungsdaten und resultierende Anlagengrößen für das Verfahren sind in Tab. 9-1 zusammengestellt.

Tab. 9-1: Vorgaben zur Kalkulation; ^a (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012)

Parameter	Vorgaben
Anschlussgröße Kläranlage	4 EW bzw. 100 EW
Ablauf P (einwohnerspezifisch)	1,3 g/EW*d
Abwassermenge (einwohnerspezifisch)	125 l/EW*d
Bettvolumen der Adsorbereinheit	20 L bzw. 500 L
Schüttdichte des Adsorbens	650 kg/m ³
Anzahl der Adsorbereinheiten	4
Rückgewinnungspotential	80%
Erlöse für Endprodukt Phosphat Rock (25% P ₂ O ₅)	1,16 €/kg ^a (10,67 €/kg P)
Zinssatz	5%

Zur gezielten Eliminierung von Phosphat aus mechanisch und biologisch vorbehandeltem Abwasser müssen Investitionen im Bereich der Filtertechnik, etwaiger baulicher Änderungen an den bestehenden Anlagen, in etwaige Pumpen und in das Adsorbens „FerroSorp[®] AW“ getätigt werden. Unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Daten ergeben sich die in Tab. 9-2 dargestellten Jahreskosten.

Tab. 9-2: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Phosphatentfernung

Kosten	Einheit	4 EW	100 EW	
Investitionssumme	€	633,20	3630,00	
Summe der Kapitalkosten	€/a	69,60	794,10	
Bautechnik	Aushub; Montage	€/a	5,50	27,40
Maschinentechnik	Filtereinheit, Pumpe	€/a	24,90	62,20
Adsorbens	FerroSorp [®] AW	€/a	27,70	692,90
Summe der Betriebskosten	€/a	112,70	272,60	
Elektroenergie (pauschal)	€/a	25,00	50,00	
Transport (pauschal)	Filtereinheiten	€/a	75,00	150,00
Instandhaltung	2% der Investition	€/a	12,70	72,60
Jahreskosten	€/a	182,30	1066,70	
Abwasserspezifische Kosten	€/m ³	1,01	0,23	
Produktspezifische Kosten	€/kg P _{rec}	97,50	22,80	

Unter Berücksichtigung des festgelegten Grenzwertes für Phosphor im Ablauf von 2 mg/L bzw. der an die Anlage angeschlossene Einwohnerwerte von 4 EW bzw. 100 EW können die spezifischen Abwasserkosten für eine weitergehende Phosphorelimination mit 1,00 €/m³ bzw. 0,23 €/m³ angenommen werden. Die spezifischen Kosten bei einer Anlagengröße von 4 EW sind im Wesentlichen nur durch eine Reduzierung der Transportkosten zu senken. Da dieses Verfahren großtechnisch noch nicht serienmäßig umgesetzt ist, werden zusätzlich Optimierungspotentiale im Bereich Maschinen- und Bautechnik gesehen.

Für die Realisierung der Regenerierung müssen Anschaffungen im Bereich der Bautechnik, der Maschinentechnik und den Regenerier- und Fällmittel getätigt werden. Unter Berücksichtigung der zugrunde gelegten Daten ergeben sich die in Tab. 9-3 dargestellten Jahreskosten.

Tab. 9-3: Zusammenstellung der Jahreskosten für die Regenerierung

Kosten	Einheit	4 EW	100 EW	
Investitionssumme	€/a	500,00	750,00	
Summe Kapitalkosten	€/a	41,50	62,50	
Bautechnik	Montage	€/a	5,50	27,40
Maschinentechnik	Regenerierstrecke, Pumpe	€/a	250,00	500,00
Regenerierlösung	1N Natronlauge	€/a	50,00	50,00
Summe Betriebskosten		€/a	62,00	114,87
Elektroenergie (pauschal)		€/a	50,00	50,00
Fällmittel	20% Ca(OH) ₂ -Suspension	€/a	1,99	49,90
Instandhaltung	2% der Investition	€/a	10,00	15,00
Jahreskosten [€/a]			113,50	180,10
produktspezifische Kosten	€/kg P _{rec}		75,90	4,80

Unter Berücksichtigung einer rückgewinnbaren Phosphatfracht von 80% bzw. der an die Anlage angeschlossene Einwohnerwerte von 4 EW bzw. 100 EW ergeben sich die produktspezifischen Kosten von 173,5 €/kg P_{rec} bzw. 27,6 €/kg P_{rec}.

Die Optimierung der erforderlichen großtechnischen Reaktoren kann Einsparungen in einer Höhe von 10 - 20% der Kapitalkosten betragen.

Den produktspezifischen Kosten stehen Erlöse durch den Verkauf des P-Produktes gegenüber. Aus dem Verkauf eines Recycling-Produktes als Sekundärrohstoff können bei den momentanen Marktpreisen Erlöse von 19,90 €/a bzw. 498,50 €/a erzielt werden. Es ist somit derzeit keine Kostendeckung des Verfahrens gegeben, da die möglichen Erlöse mit den derzeitigen Marktpreisen für Rohphosphat deutlich unter den Jahreskosten liegen.

Eine grobe Abschätzung der Kosten einer Phosphorelimination mittels Fällung für eine 4 EW Anlage zeigt, dass die Jahreskosten mit 160 - 210 €/a (Investition 500 €; Betriebskosten 100 - 150 €/a) bzw. die spezifischen Abwasserkosten mit 0,87 €/m³ - 1,15 €/m³ mit den Kosten des entwickelten Adsorptionsverfahrens vergleichbar sind. Zusätzlich müssten für die Phosphorelimination mittels Fällung noch die Kosten zur Rückgewinnung des gefällten Phosphors aus dem Klärschlamm bzw. der Klärschlammasche betrachtet werden.

Meist werden die Fällmittel nicht bedarfsgerecht, d.h. unabhängig der Phosphorkonzentration, ins Abwasser dosiert. Weiterhin ist zu beachten, dass bei Anwendung von Metallsalzen als Fällungschemikalien der Kläranlagenablauf durch die Anionen aufgesalzt wird. Der Salzgehalt im Ablauf der Kleinkläranlagen steigt bezogen auf Chlorid um ca. 50% und bezogen auf Sulfat um ca. 25%. Außerdem führen die sauren Metallsalze zu einer Verringerung des pH-Wertes, was die Säurepufferkapazität verringert und sich dadurch negativ auf die Biologie auswirken kann. Die in der Praxis am häufigsten eingesetzten Fällmittel sind gemäß der Gefahrstoffverordnung als reizende Stoffe/ätzende Stoffe mit einer Wassergefährdungsklasse 1 einzustufen. Bei

Anwendung von Fällmittel kommt es zusätzlich zu einer Erhöhung des Schlammanfalls, resultierend aus den entstandenen anorganischen Fällungsprodukten aber auch aus den zusätzlich aus dem Abwasser durch Flockung abgeschiedenen Fein- bzw. Schwebstoffen und kolloidalen Stoffen. Bei der Simultanfällung beträgt der zusätzlich Schlammanfall im Mittel 1/3 des Fäkalschlammanfalls. Daraus resultieren zusätzliche Kosten für die Lagerung, Entnahme, den Transport und die Entsorgung des Schlammes.

Ein Vergleich der Verfahren sollte sich nicht ausschließlich auf die Kosten beziehen. Auch der Nutzwert des Verfahrens in Form von reduzierter Phosphat-Fracht, Beeinflussung des Wasserhaushaltes und Anfall möglicher Recycling-Produkte als Sekundärrohstoffe müsste bei einer endgültigen Betrachtung herangezogen werden. Aufgrund fehlender Praxisbeispiele ist eine allgemein gültige Aussage zur Kosten-Nutzen-Relation noch nicht endgültig möglich.

10 Zusammenfassung des Verfahrens

10.1 Anwendung und Einordnung der Technologie

Zur gezielten Eliminierung von Phosphat aus mechanisch und biologisch vorbehandeltem Abwasser finden Adsorptionseinheiten Verwendung. Die Adsorbereinheiten bestehen aus einer Kolonne die mit Adsorbens „FerroSorp[®] AW“ gefüllt ist. Diese Einheiten sind ausschließlich zur Adsorption bestimmt und werden immer nachgeschaltet in Kläranlagen eingesetzt. Ein besonderer Vorzug des Verfahrens ist, dass aus biologisch gereinigten Abwässern Phosphat entfernt werden kann unabhängig von der jeweils in der Kleinkläranlage angewendeten Technologie (SBR-Anlage, Belebtschlammanlagen, Festbettanlage, MBR-Anlagen).

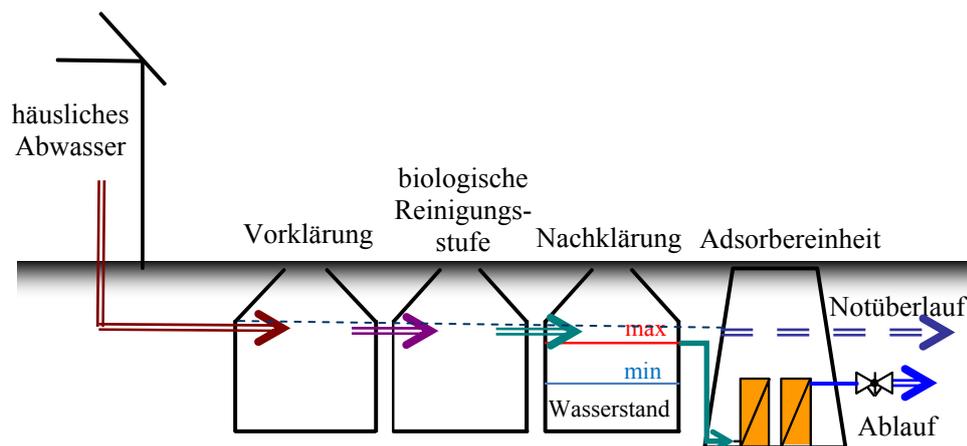


Abb. 10-1: Einordnung der Phosphorrückgewinnung in die Kleinkläranlage

Das Verfahren zur Elimination und Wiedergewinnung von Phosphat aus dem Ablauf von Kleinkläranlagen kann für zwei Schwerpunkte angewandt werden:

1. Schwerpunkt Phosphatrückgewinnung
2. Schwerpunkt Phosphatkonzentrationsminimierung des Ablaufes

Bei der Phosphatrückgewinnung wird das Verfahren auf eine maximale Beladung der Filterkartuschen und somit auf eine effektive Regenerierung ausgerichtet. Dabei werden auch noch erhöhte Ablaufkonzentrationen von Phosphat zugelassen.

Bei der Phosphatkonzentrationsminimierung darf ein vorgegebener Phosphatgrenzwert im Ablauf nicht überschritten werden. Das hat zur Folge, dass die Filterkartuschen geringer beladen werden können und damit der Regenerieraufwand höher ist als beim Schwerpunkt Phosphatrückgewinnung.

10.2 Filterkartuschen

Die einfache Adsorptionsfiltereinheit besteht aus einem Gehäuse aus Kunststoff (PE oder PP) welches Ein- und Auslassöffnungen aufweist. PE und PP sind gegen die meisten Chemikalien chemisch beständig und somit kann die Filtereinheit sowohl für den Beladungsschritt als auch den Regenerationsschritt verwendet werden. Die Zugangs- und Abgangsverbindungen sind durch einen Flansch oder eine Verschraubung mit dem Filter verbunden. Die Öffnungen sind vom eigentlichen Adsorptionsraum, der die Schüttung mit dem FerroSorp[®] AW enthält, durch eine Siebplatte getrennt.

Den prinzipiellen Aufbau zweier Adsorbereinheiten zeigt Abb. 10-2

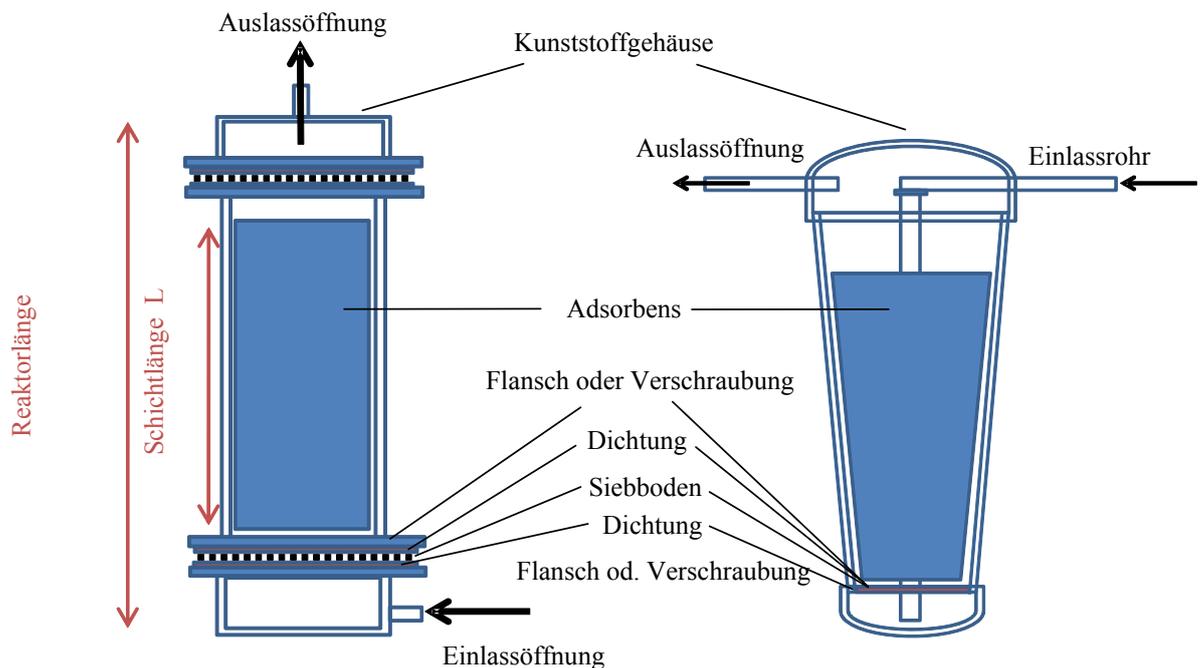


Abb. 10-2: Schematischer Aufbau von zylindrischen und konischen Adsorberkartuschen

Eine konische Form der Kartusche gewährleistet eine gleichmäßige Durchströmung, wodurch Kurzschlussströmungen in der Schüttung vermieden werden und keine Bypass-Effekte auftreten können. Bei solch einer Filterform wird beim Durchströmen des Filters das Adsorbiermaterial FerroSorp[®] AW homogener belastet. Durch die

Veränderung des Filterquerschnitts ergibt sich über die Länge der Schüttung ein niedrigerer Druckverlust. Auch ein schnelles Befüllen und Entleeren der Gehäuse mit dem Adsorbiermaterial wird durch eine konische Form begünstigt.

Konstruktiv genügen für die Phosphorrückgewinnung einstufige Kartuschen. Für die Grenzwerteinstellung wird eine zweistufige Filtration über die Kartuschen vorgesehen. Dabei wird vor Erreichen des Ablaufgrenzwertes die erste Kartusche zur Regenerierung entnommen, die zweite Kartusche an die erste Stelle gesetzt und nachfolgend eine unbeladene Kartusche eingesetzt. Durch diese Verfahrensweise wird eine relativ hohe Beladung vor der Regenerierung erreicht.

10.3 Filterkartuschenauslegung

Das Verfahren wird zunächst für Anlagen zur Behandlung von häuslichem Schmutzwasser für Gruppen von 4 bis zu 100 Personen (Kleinkläranlagen) konzipiert.

Tab. 10-1: Verfahrensparameter der Filtereinheiten für die Kleinkläranlagen Baugrößen 4 EW und 100 EW

Bezeichnung			4 EW	100 EW
Durchmesser ND	d_F	m	0,25	0,6 x 1,0
Fläche	A_F	dm ²	4,90	0,6 m ²
Länge	L	m	0,6	1,0
Leer-Volumen	V_R	m ³	0,03	0,6
Masse	m_{Pr}	kg	13	325
Volumen der Schüttung	V_S	L	20	500
Durchsatz	Q_d	L/d	500	12500
max. Volumenstrom	Q_{max}	L/h	35	900
max. Filtergeschwindigkeit	v_f	m/h	0,7	1,5
Anzahl (Filtereinheiten)			4	4
Max. Beladungsvolumen		m ³	80	2000
Standzeit		d	127	127
Eluatbedarf		m ³	1,6	40
Elu.-Volumenstrom _{max}	Q_{max}	m ³ /h	0,1	2
Elu.-Anströmgeschwindigkeit _{max}	v_f	m/h	2	3,3

Aus den durchgeführten Versuchen ergibt sich eine mittlere tägliche Raumzeit (fiktive Verweilzeit) von ca. 30 Minuten, da die Diffusion in das Korninnere der geschwindigkeitsbestimmende Prozess ist und damit die für die Adsorption erforderliche Kontaktzeit bestimmt. Somit ergibt sich für die einzelnen Adsorptionseinheiten ein spezifischer Durchsatz von 2 BV/h. Die Langzeitadsorptionswirkung der Filter kann durch einen intermittierenden Betrieb verbessert werden.

10.4 Regeneration der beladenen Kartuschen

Die Filterkartuschen werden in Abhängigkeit des festgelegten Grenzwertes im Ablauf von 2 mg/L ausgetauscht. Zur Regeneration der Kartuschen werden jeweils 20 BV Regenerierlösung (1N NaOH) im Durchfluss eingesetzt.

Bei der Elution mit 1 N Eluatlösung werden 80% des zuvor adsorbierten Phosphates zurückgelöst. Trotz einer unvollständigen Elution des Phosphates vom Adsorbens, ist ein Betrieb einer Adsorberfüllung von mindestens 5 Beladungszyklen ohne eine Standzeitverkürzung möglich. Der Ablaufwert von 2 mg P/L wird bei allen 5 Zyklen nach Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 10% erst nach 1000 BV Standzeit bzw. einer mittleren Beladungsrate von 12,5 g P/kg FerroSorp[®] AW (hinter den Filtern) überschritten. Zur Regeneration des Adsorbers sind als Volumen der Eluatlösung (1N NaOH) 20 BV nötig. Aufgrund des technischen und zeitlichen Aufwandes sollte die Regeneration im Durchfluss erfolgen. Die gewählte fiktive Kontaktzeit sollte im Durchschnitt 10 Minuten betragen. Der Regenerationsschritt hat keinen Einfluss auf die langfristige mechanische Stabilität des Adsorptionsmittels. Auf den verfahrenstechnisch aufwendigen Schritt der sauren Elution wird zunächst bei der Dimensionierung des Verfahrens, trotz eines erwiesenen positiven Effekts, verzichtet.

10.5 Regeneratbehandlung und Produktgewinnung

Für die Aufbereitung der Eluatlösung ist ein stöchiometrisches Verhältnis von Phosphat zu Calcium von 1:2,3 (P:Ca) für die vollständige Fällung des Phosphats ausreichend. Bei ausreichender Zugabe der Calciumhydroxidsuspension ist nach 30 Minuten das Phosphat vollständig gefällt. Bei der Eluatbehandlung sollte ein Bodensatz aus älterem Fällprodukt in dem Reaktionsbehälter (Schlammkontakt) vorhanden sein.

Durch die Zugabe vom Fällmittel (Calciumhydroxidsuspension) werden die Hydroxylionen im Eluat ersetzt, wodurch eine Kreislaufführung (Abb. 10-3) bzw. Mehrfachverwendung des Eluats möglich ist.

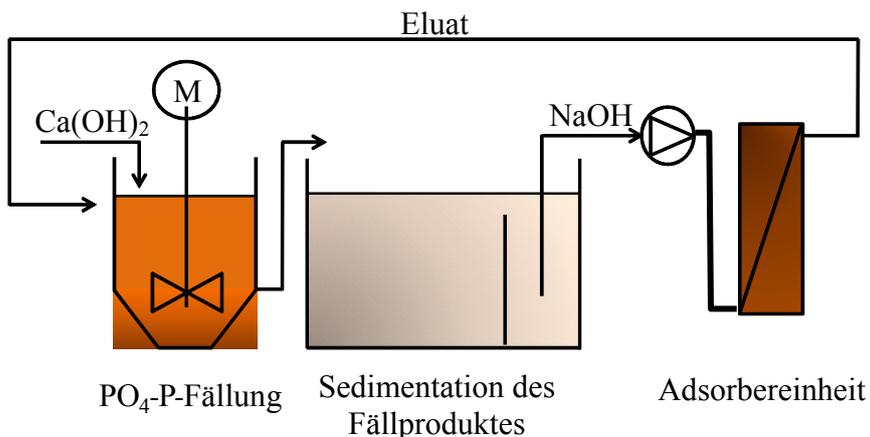


Abb. 10-3: Schema einer Eluatbehandlung im Kreislauf mit Produktabscheidung

Bei der Fällung des gelösten Phosphates mit Calciumhydroxidsuspension aus dem Eluat entsteht vor allem Hydroxyapatite als Fällprodukt. Das Fällprodukt enthält im Durchschnitt 15% P_2O_5 in Mineralsäure löslicher Form, welches der Löslichkeit von Rohphosphaten entspricht. Die vorgeschriebenen Grenzwerte für Schadstoffe in Phosphordünger nach nationaler Düngemittelverordnung werden eingehalten.

10.6 Anwendung und Wirtschaftlichkeit

Unter den derzeitigen Rahmenbedingungen übersteigen die Kosten für das aus Abwasser gewonnene Phosphat mit der entwickelten Verfahrenstechnologie des Kooperationsprojektes noch die derzeitigen Rohstoffkosten. Über die rein ökonomischen Betrachtungen zur Phosphatgewinnung bei der Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung hinaus sind aber auch ökologische Faktoren zu bewerten, die eine umweltverträgliche Entsorgung schadstoffbelasteter Fraktionen sowie die Nutzung der nicht regenerierbaren Ressource Phosphor umfassen. Die Phosphaterzgewinnung ist mit erheblichen Umweltbeeinträchtigungen (Devastierungen) verbunden. Angesichts dieser Beeinträchtigungen und der deutlich geringeren Transportaufwendungen beim Recycling (50% und weniger) scheint die Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm ökologische Vorteile gegenüber einem Rohphosphatabbau aufzuweisen.

Literaturverzeichnis

- AbwV (2009) AbwV (2009): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung) vom 17. Juni 2004 (BGBl. I S. 1108, 2625), zuletzt geändert durch Artikel 20 des Gesetzes vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585)
- APPELO, & POSTMA (1993) APPELO, C.A.J.; POSTMA, D. (1993): Geochemistry, groundwater and pollution; A:A:BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD
- BALKE & SCHÖPKE (2009) BALKE, S.; SCHÖPKE, R. (2009): Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Adsorption von Phosphor an körnigem Eisenhydroxid und Regeneration des Adsorptionsmittels bei gleichzeitiger Phosphorrückgewinnung; Ermittlung der chemischen Wirkungsmechanismen; Sachbericht zum Meilenstein 1/2009; Bericht für Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) von BTU Cottbus und HeGo Biotec GmbH Berlin
- BAUMANN (2003) BAUMANN P. (2003): Phosphatelimination aus Abwasser; Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- BURWIG et al. (1995) BURWIG,G.; WORCH,E.; SONTHEIMER, H. (1995): Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen Vom Wasser, 84, 237-249
- DIBT (2009) DIBT (2009): Zulassungsgrundsätze für allgemeine bauaufsichtliche Zulassungen für Kleinkläranlagen (Stand Mai 2009), Berlin
- DIN EN 4261-1 (2010) DIN 4261-1 (2010): Kleinkläranlagen – Teil 1: Anlagen zur Schmutzwasservorbehandlung; DIN 4261-1:2010-10
- DORGELOH et al. (2005) DORGELOH, E.; FINKE, G.; HEISE, B.; HILMER, B.; OTTO, U. (2005): Qualitätskriterien für den Einsatz von Kleinkläranlagen; KA-Abwasser, Abfall (52) Nr. 2: S.170-197
- DOROZHKIN (2007) DOROZHKIN S. (2007): Calcium orthophosphates; Journal of Materials Science 42, 1061-1095
- DüMV (2009) DüMV (2009): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung) vom 16. Dezember 2008 (BGBl. I S. 2524), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung vom 14. Dezember 2009 (BGBl. I S. 3905)
- DZOMBAK & MOREL (1990) DZOMBAK, D..A.; MOREL, F..M..M. (1990): Surface complexation modelling; New York: Wiley-Interscience
- GERICKE (2010) GERICKE, M. (2010): Phosphatrückgewinnung aus behandeltem Abwasser; - Untersuchungen zur Regeneratbehandlung mit Herstellung eines Düngemittelproduktes; - Diplomarbeit; BTU Cottbus, Wassertechnik und Siedlungswasserbau
- HEINRICH & HEINRICH (2008) Heinrich K., Heinrich S. (2008): Kleinkläranlagenhandbuch; Mironde-Verlag, Niederfrohna, 1. Auflage
- HOBBY & GIMBEL (2005) HOBBY, R.; GIMBEL, R.(2005): Studie zum bisherigen Kenntnisstand über die Abschätzung / Berechnung der Laufzeiten von Aktivkohlefiltern bei der Trinkwasseraufbereitung; Universität Duisburg-Essen, ... Bereich Wassertechnik (EUT/WT) und IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung
- Industrieverband Agrar e.V. (2009) NDUSTRIEVERBAND AGRAR E.V. (IVA). (2009). Wichtige Zahlen 2008-2009, Düngemittel- Produktion, Markt, Landwirtschaft. Informationsbroschüre.
- JAKOBICK (2005) JAKOBICK, T. (2005): Trinkwasserverbrauch im ländlichen Bereich; Diplomarbeit an der FH Lausitz, FG Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft, Cottbus
- JOHANNSEN & RADEMACHER (1999) JOHANNSEN K., RADEMACHER S. (1999): Modelling the Kinetics of Calcium Hydroxide Dissolution in Water; Acta hydrochimica et hydrobiologica 27, 72-78
- KÜMMEL & WORCH (1990) KÜMMEL, R.; WORCH, E.(1990): Adsorption aus wässrigen Lösungen; Leipzig
- MATZ (2009) MATZ, M. M. (2009): Konzeptionelle Arbeiten zur Entwicklung einer Technologie zur Phosphatrückgewinnung aus gereinigten kommunalen Abwässern durch

- Adsorption an Eisenhydroxid; Bachelorarbeit, BTU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau
- PARKHURST & APPELO (2006) PARKHURST, D. L.; APPELO, C.A.J. (2006): User's guide to phreeqc (version 2) - a computer programm for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report , S. 99-4259
- POLLEX (2010) POLLEX, M. (2010): Phosphatrückgewinnung aus behandelten Abwässern - Konzeptionelle Arbeit zum Design von Reaktoren für Kleinkläranlagen; Bachelorarbeit, BTU Cottbus, LS Wassertechnik & Siedlungswasserbau - unveröffentlicht-
- ROELEVELD (2001) ROELEVELD, P. (2001): Recovery of Phosphate; Dutch Foundation of Applied Water Research, Euro-CASE Workshop, Wien
- RONTELTAP et al. (2007) RONTELTAP, M.; MAURER, M.; WILLI GUJER, W. (2007): Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine; Water Research Volume 41, Issue 5, Pages 977-984
- SAHAI (2000) SAHAI, N. (2000): Estimating adsorption enthalpies and affinity sequences of monovalent electrolyte ions on oxide surfaces in aqueous solution; Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 64, Issue 21 (1 November 2000), Pages 3629-3641
- SCHMIDT & LANG (2007) SCHMIDT, R.; LANG, F. (2007): Physiologie des Menschen; Springer-Verlag, Berlin, 30. Auflage
- SCHÖPKE (2007) SCHÖPKE, R. (2007): Vielkomponentensysteme in der Wasserbehandlung - Erfassung und Anwendung bei der Bemessung von Aufbereitungsanlagen; Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Bd.14; ISBN 3-934294-20-0
- SCHÖPKE (2008) SCHÖPKE, R. (2008): Maßstabsübertragung hydrochemischer Prozesse in durchströmten porösen Medien von der Mikroskala bis zum Umweltkompartiment in WITTMANN, J.; BADER, H.-J.; SCHEIDEGGER, R.: Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Dübendorf (Zürich); Aachen
- SCHÖPKE (2010) SCHÖPKE, R. (2010): Modellierung von Prozessen in einem Adsorptionsfilter; In: Wittmann, J.; Maretis, D.K.: Simulation in Umwelt- und Geowissenschaften; Workshop Osnabrück; ASIM; Mitteilung AMB 121, Shaker Verlag, Aachen
- SIEGRIST & BOLLER (1999) SIEGRIST H., BOLLER M.: (1999): Auswirkungen des Phosphatverbots in den Waschmitteln auf die Abwasserreinigung in der Schweiz; Korrespondenz Abwasser 1 (99): 57-65
- SONTHEIMER et al. (1985) SONTHEIMER, FRICK, FETTIG, HÖRNER, HUBELE, ZIMMER (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung; DVGW Karlsruhe
- STATISTISCHES BUNDESAMT (2009) Statistisches Bundesamt (2009): Umwelt – Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung; Fachserie 19 Reihe 2.1, Wiesbaden
- STEINER (2003) STEINER, M. (2003): Adsorption von Kupfer aus Niederschlagsabflüssen an granuliertes Eisenhydroxid; Dissertation der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
- STRAUB (2008) STRAUB, A. (2008): Einfache Messmethoden zur Charakterisierung sowie Maßnahmen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit biologischer Kleinkläranlagen; Dissertation, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012 U.S. Geological Survey (2012): PHOSPHATE ROCK; In: Mineral Commodity Summaries. <http://www.usgs.gov> vom 05.03.2012
- WANG (2006) WANG, J. (2006): Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery; Chemosphere 65, 1182-1187

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Anlage zur Behandlung von häuslichem Schmutzwasser (nach DIN EN 12566-3, 2009)	6
Abb. 2-2:	Aufteilung des täglichen Abwasseranfalls nach (DIN EN 12566-3, 2009) (Prüfganglinie)	7
Abb. 2-3:	Verfahrensprinzip der weitergehenden Phosphorelimination	9
Abb. 3-1:	Schema eines Filters (Kartusche) und dessen Dimensionierung	10
Abb. 3-2:	Phosphatspecies in Abhängigkeit vom pH-Wert mit eingezeichneten Arbeits- und Regenerationsbereichen des Verfahrens	14
Abb. 3-3:	Diffuse layer - Zweischichtmodell mit Analogie zu einem aufgeladenen Kondensator aber diffuse Ladungsverteilung	15
Abb. 3-4:	Berechnete Konstanten $K_{L,gm}$ für unterschiedliche pH- und Neutralsalzkonzentrationen (Natriumchlorid) sowie markiertem Arbeitsbereich (gelb) und Regenerationsbereich (blau).....	18
Abb. 3-5:	Phosphatadsorptionsisothermen im Arbeitsbereich der Adsorption und unter Regenerierbedingungen	19
Abb. 3-6:	Konzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten während des Adsorptionsvorganges und im Adsorptionsgleichgewicht am Materialkorn	20
Abb. 4-1:	FerroSorp [®] AW in den Körnungen 0-0,5 mm, 0,5-2 mm und 2,0-4,0 mm (von rechts nach links bzw. im Uhrzeigersinn).....	22
Abb. 4-2:	Schnitt durch eine FerroSorp [®] AW-Körnung (mit Trockenrissen), Falschfarbendarstellung (Calcium blau) und Zusammensetzung des unbeladenen Materials [Atom-%]	23
Abb. 4-3:	Sieblinien von FerroSorp [®] AW der Körnungen 0,15-2 mm und 0,5-2 aus Stichproben vom 12.03.2009	24
Abb. 4-4:	Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes unterschiedlicher FerroSorp [®] AW -Körnungen.....	26
Abb. 4-5:	Darstellung einer typischen Adsorptionsisotherme von Phosphat an FerroSorp [®] AW in 5 mmol/L Natriumchlorid-Matrixlösung.....	27
Abb. 4-6:	Darstellung der logarithmischen Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	29

Abb. 4-7:	Versuchsanordnungen zur Untersuchung der Adsorptionskinetik Differenzialreislaufreaktor (links) und Filtersäulen(rechts).....	30
Abb. 4-8:	Einfluss der Filtergeschwindigkeit (v_f) bzw. der fiktiven Kontaktzeit (t_f) auf den Durchbruch von Phosphat.....	31
Abb. 4-9:	Einfluss von Unterbrechungen des Filtrationsbetriebes	32
Abb. 4-10:	Schnitt durch beladene Körner	33
Abb. 4-11:	Zusammensetzungen verschiedener Bereiche des beladenen Adsorbenskorns (Sauerstoff, Kohlenstoff unberücksichtigt)	34
Abb. 5-1:	Aufbau des mixed-cell-Modells aus einzelnen Zellen, welche alle Reaktionen und Phasen enthalten	36
Abb. 5-2:	Durchbruchskurven des Beladungsszenarios A01	39
Abb. 5-3:	Interpretation einer beobachteten Durchbruchskurve als Folge periodischer Filterdurchbrüche, die gemittelt den Durchbruch des Filtermaterials ergeben	40
Abb. 5-4:	Oberflächenkomplexlängsschnitt von A01 nach 500 PBV (Komplexbezeichnungen nach Tab. 3-5 und Tab. 3-7).....	41
Abb. 5-5:	Oberflächenkomplex- und Minerallängsschnitt von Zelle 1 bis 10 (A01) nach 500 PBV	41
Abb. 5-6:	Modellrechnung der Desorption von adsorbiertem Phosphat durch Natronlauge (1 mol/L) im Vergleich mit einer Laborregeneration (Abb. 7-1).....	42
Abb. 5-7:	Feststoffe bei der Regeneratbehandlung (durchgezogen: P, gestrichelt: TIC, gepunktet: Ca)	44
Abb. 5-8:	Gefällte Festphasen bei der modellierten Regeneratbehandlung (durchgezogen: Hydroxyapatite, gestrichelt: Portlandite, gepunktet: Calcite).....	44
Abb. 5-9:	Gleichgewichtskonzentration des Calciums beim Überschuss von Kalk in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration.....	45
Abb. 6-1:	Versuchsanlage auf einer KKA (links); 2 Baugrößen der Testfilter (rechts).....	46
Abb. 6-2:	Durchbruchskurven einer mit FerroSorp [®] AW gefüllten Filterkartusche durchflossen mit Abwasser der Kleinkläranlage	47

Abb. 6-3:	Vergleich der gemessenen Phosphatdurchbruchkurven mit dem modellierten Szenario A01.....	48
Abb. 6-4:	Druckverluste in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit in einer leeren, neu befüllten und beladenen Filterkartusche.....	49
Abb. 7-1:	Typischer Verlauf einer Regeneration mit Natronlauge und gefärbte Eluatfraktionen.....	50
Abb. 7-2:	Verlauf der Eluatkonzentrationen bei der Regenerierung mit 1 N NaOH.....	51
Abb. 7-3:	UV/VIS-Spektren ausgewählter Eluate aus Tab. 7-1.....	52
Abb. 7-4:	Laborversuchsregenerierstrecke für Filterkartuschen aus der Versuchsanlage.....	53
Abb. 7-5:	Regeneration in einfachem Durchflussverfahren (links) und im Kreislaufverfahren (rechts).....	54
Abb. 7-6:	Zerstörung des FerroSorp [®] der Säule L durch Regeneration mit 0,1 M HCl im Durchflussverfahren.....	55
Abb. 7-7:	Elektronenmikroskopischer Schnitt durch eine beladene FerroSorp [®] AW-Körnung.....	56
Abb. 7-8:	Schnitt durch ein sauer regeneriertes Filtermaterial, Übersicht (links) und Detail (rechts).....	56
Abb. 7-9:	Veränderungen in der Zusammensetzung der Kornmatrix durch unterschiedliche Regenerierung.....	57
Abb. 7-10:	Veränderungen der Zusammensetzung der Adsorptionszone durch unterschiedliche Regenerierung.....	58
Abb. 8-1:	Behandlungsversuche von Eluat.....	59
Abb. 8-2:	Falschfarbendarstellung eines Schnittes durch ein Fällprodukt mit Branntkalkpulver (hoher Calciumgehalt = blau, eingeschlossene Luft = rot, Einbettung = schwarz).....	61
Abb. 8-3:	Vergleich der Fällungsraten in 1N bzw. 3N Eluat in Abhängigkeit der Fällmittelmenge.....	62
Abb. 8-4:	Hydroxylionen-Konzentration im Eluat nach der Elution eines Filters und nach der Fällung mit Kalkmilch.....	63
Abb. 8-5:	Zweistufige Regeneratbehandlung mit Produktabscheidung für den kontinuierlichen Betrieb.....	64

Abb. 8-6:	Streupräparat des Fällproduktes und Detailansicht eines Hydroxyapatitkorns	65
Abb. 10-1:	Einordnung der Phosphorrückgewinnung in die Kleinkläranlage.....	70
Abb. 10-2:	Schematischer Aufbau von zylindrischen und konischen Adsorberkartuschen	71
Abb. 10-3:	Schema einer Eluatbehandlung im Kreislauf mit Produktabscheidung ..	73

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Durchschnittliche Ablaufwerte von Kleinkläranlagen bis 8 EW Anschlussgröße, nach STRAUB (2008) und der verwendeten Abwässer (eigene Messung)	8
Tab. 2-2:	Kennzeichnungsschwellen und Grenzwerte für Schadstoffe (DÜMV, 2009)	10
Tab. 3-1:	Grundgrößen des Filters (Kartusche)	11
Tab. 3-2:	Grundgrößen einer Schüttung aus porösem Filtermaterial	11
Tab. 3-3:	Aus Tab. 3-6 abgeleitete Kenngrößen einer Adsorptionsoberfläche	12
Tab. 3-4:	Definition der Phosphatspecies im Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006).....	14
Tab. 3-5:	Ausgewählte Oberflächenkomplexe auf der Eisenhydroxidoberfläche aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006).....	14
Tab. 3-6:	Oberflächenparameter im Diffuse layer -Zweischichtmodell.....	16
Tab. 3-7:	Oberflächenkomplexe an amorphem Eisenhydroxid aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO (2006).....	17
Tab. 3-8:	Angewendete Mineralphasen (aus dem Basisdatensatz wateq4f in PARKHURST & APPELO 2006).....	21
Tab. 4-1:	Elementaranalyse und Mineralzusammensetzung von FerroSorp [®] AW (0,5-2 mm, HeGo 2009)	22
Tab. 4-2:	Zusammenfassung der Parameter verschiedener FerroSorp [®] AW-Körnungen.....	24
Tab. 4-3:	Zusammenstellung von Isothermenparametern in verschiedenen Matrices	28
Tab. 4-4:	Dimensionierung der VersuchsfILTER	30
Tab. 5-1:	Parameter des Modellfilters in PhreeQC2	37
Tab. 5-2:	Parameter der Adsorptionsoberfläche	37
Tab. 5-3:	Wasserbeschaffenheiten für die Regeneration mit 1 N NaOH	38
Tab. 5-4:	Übersicht der berechneten Szenarien	39
Tab. 7-1:	Eluate der Regeneration in Abb. 7-1	51

Tab. 7-2:	Ergebnistabelle Beladung und Regeneration Filtersäule A	52
Tab. 7-3:	Filtermaterialzusammensetzung (mehrfach genutzt, regeneriert)	59
Tab. 8-1:	Typische höherkonzentrierte Eluatbeschaffenheit.....	60
Tab. 8-2:	Elementarzusammensetzung des optimierten Fällprodukts	65
Tab. 8-3:	Mineralzusammensetzung des Fällproduktes mit Kalküberschuss	66
Tab. 8-4:	Vergleich der Ergebnisse der Schadstoffuntersuchung des Fällproduktes mit den geltenden Grenzwerten nach (DÜMV, 2009) in Tab. 2-2.....	66
Tab. 9-1:	Vorgaben zur Kalkulation; ^a (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012)	68
Tab. 9-2:	Zusammenstellung der Jahreskosten für die Phosphatentfernung.....	68
Tab. 9-3:	Zusammenstellung der Jahreskosten für die Regenerierung	69
Tab. 10-1:	Verfahrensparameter der Filtereinheiten für die Kleinkläranlagen Baugrößen 4 EW und 100 EW	72