

# **Anwendung der tobermorit-induzierten Kristallisation zur P-Elimination und P-Rückgewinnung aus kommunalem Abwasser**

Kaschka, E., Knoll, G., Berg, U., Donnert, D.

## **Zusammenfassung**

Phosphorrückgewinnung aus Abwässern muss ein vorrangiges Ziel der Industrienationen sein, um der Endlichkeit dieses essentiellen Rohstoffs wirksam entgegenzutreten zu können. Die induzierte Kristallisation von Calciumphosphat direkt aus der Abwasserphase durch den Einsatz von tobermoritreichen Abfallprodukten der Baustoffindustrie erwies sich als geeignete Methode. In Labor- und halbtechnischen Versuchen konnten Beladungen des Kristallisationsmaterials von bis zu 13 % P (30 %  $P_2O_5$ ) erreicht und für dieses Recycling-Produkt Wiederverwertungsoptionen aufgezeigt sowie Betriebs- und Investitionskosten für eine Umrüstung bestehender Kläranlagen auf das Verfahren ermittelt werden.

## **1 Einleitung**

Derzeitige Prognosen schätzen die Reichweite an gering kontaminiertem Rohphosphat bei dynamischer Fortsetzung des aktuellen Phosphorverbrauchs auf ca. 30 bis 100 Jahre [1]. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung und der Schonung natürlicher Ressourcen hat sich nicht zuletzt die europäische Phosphorindustrie die Substitution von 20

% an Rohphosphat durch Sekundärrohstoffe innerhalb der kommenden Dekade zum Ziel gesetzt [2].

Ein signifikantes Potenzial zum Phosphorrecycling stellen Kläranlagen dar. Nach derzeitigem Stand der Technik wird zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte Phosphat mittels Fällungsverfahren und/oder Bio-P-Verfahren in den Klärschlamm überführt. Neben anderen unerwünschten Effekten auf den Vorfluter und den Reinigungsprozess (z.B. Aufsalzung, verminderte Säurekapazität) entstehen dabei beträchtliche Kosten für die Behandlung und Entsorgung des Tertiärschlammes.

Die Rückgewinnung von Phosphat aus dem Klärschlamm oder dessen Asche setzt einen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Aufschluss voraus [1].

Infolge des imposanten technisch/chemischen Aufwands erscheint eine Phosphatrückgewinnung direkt aus der Abwasserphase trotz des vergleichsweise geringeren Rückgewinnungspotenzials von nur ~ 40 % gegenüber maximal 90 % aus Schlamm und Asche [1] sinnvoll, da Phosphat bereits überwiegend gelöst vorliegt und nur an ein geeignetes Trägermaterial fixiert werden muss. Als Verfahrensvariante kann hier die direkte Ausfällung von Struvit (MAP: Magnesium-Ammonium-Phosphat) [3] aus der wässrigen Phase angeführt werden, welche jedoch ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis von Ammonium, Magnesium und Phosphat von 1:1:1 voraussetzt [4]. Eine weitere Möglichkeit zur Phosphatrückgewinnung aus der flüssigen Phase bietet die Kristallisation von Calciumphosphat (Abschnitt 2). In den Niederlanden wurde dazu der DHV-Crystalactor®-Prozess entwickelt, bei dem die Abscheidung des

Phosphors in Wirbelschichtreaktoren mit Sand als Impfkristall erfolgt [5]. Hierfür müssen jedoch große Mengen an Chemikalien zur vorhergehenden CO<sub>2</sub>-Entfernung und mehrmaligen pH-Justierung eingesetzt werden. In Japan wurden im Labormaßstab erfolgversprechende Ergebnisse durch den Einsatz von speziell pelletiertem Tobermorit als Trägermaterial für die Phosphatabscheidung im Wirbelbett (Schwebbett) erzielt [6, 7]. Da in diesem Verfahren jedoch der pH-Wert auf > 9,5 steigt, eignet sich das Verfahren vornehmlich für Nebenstromprozesse.

Ziel der vorliegenden Studie war daher, die induzierte Kristallisation [8] durch den Einsatz tobermoritreicher Abfallprodukte der Baustoffindustrie als Kristallisationsmaterial für die Abscheidung von Calciumphosphat [9] zu optimieren und ohne pH-Justierung oder CO<sub>2</sub>-Ausstrippen drei Verfahrensvarianten im halbtechnischen Maßstab zu erproben. Das generierte Produkt sollte auf seine Eignung als Sekundärrohstoff der Phosphor-Industrie oder direkt als Düngemittel getestet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen (die Hauptfracht des rückgewinnbaren Phosphat ist in einem sehr kleinen Volumenstrom zugänglich) wurde das Verfahren im Nebenstrom des Phostrip-Prozesses erprobt.

## **2 Verfahrensprinzip der induzierten Kristallisation**

Der Grundgedanke des Verfahrensprinzips war, dass die meisten Abwässer zwar in Bezug auf Calciumphosphatverbindungen stark übersättigt sind, jedoch Calciumphosphat fast nie spontan ausfällt (homogene Nukleation). Der Zusatz von Impfkristallen führt zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie, so dass sich das chemische Gleichgewicht zwischen

Calcium und Phosphat infolge überwiegend heterogener Nukleation ohne Fällmittelzusatz einstellt [10].

Bislang wurde das Kristallisationsverfahren großtechnisch nur unter Anhebung des pH-Werts auf pH 9 - 10 mit Sand (Wirbelschicht) [5] und Calcit (Rührreaktor) [8] als Impfkristall realisiert. Der Vorteil des Einsatzes von tobermoritreichen Produkten bestand darin, dass dieses Material im Gegensatz zu Calcit wesentlich unempfindlicher gegenüber dem Einfluss des DOC ist [9, 11].

### **3 Versuche zur Anwendung des Verfahrensprinzips auf kommunales Abwasser**

Für die Versuche wurden tobermoritreiche Abfallprodukte der Baustoffindustrie zweier Hersteller - Kristallisationsmaterial (KM) A und B - in unterschiedlichen Korngrößenfraktionen eingesetzt, wobei KM B wesentlich geringere Konzentrationen an Fe, Cu und Zn aufwies und sich deshalb besser für eine Rückgewinnung eignet. Die Materialien wurden sowohl in halbtechnischen Festbettversuchen (Säulenvolumina 20–100 L) als auch in halbtechnischen Rührreaktorversuchen (60 L Volumen) auf der kommunalen Kläranlage in Hofkirchen a.d. Trattnach/Oberösterreich erprobt. Die Versuchsanlagen wurden mit Stripperüberlauf aus dem Phostrip-Prozess (durchschnittliche Konzentration 25 mg/L P) beschickt, dessen Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen (AFS) vorher durch eine Nachreinigung reduziert wurde. Hierzu wurden mehrere Verfahren erprobt, wobei sich die Elektroflotation (Reduzierung der AFS auf unter 0,02 g/L) für die Versuche als optimal erwies. Im FZK, wo das Schwebebettverfahren

(40 L Volumen) getestet wurde, kam Ablauf der biologischen Reinigungsstufe der Kläranlage des FZK (mittels  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p.a., Merck) auf 25 mg/L P aufgestockt) zum Einsatz.

#### Versuche zum **Festbettverfahren** (Filtrationsverfahren)

Es wurden mehrere Versuchsserien mit den beiden Materialien durchgeführt und dabei die Filtrationsrichtung, Oberflächenbeschickung (Ob: 0,5 m/h, 1 m/h, 1,5 m/h, 2 m/h), Aufenthaltszeit (Ta: 1 h, 2 h), Rückspülfrequenz (nach Bedarf, 1x/Woche, 3x/Woche) sowie das Rückspülmedium (Luft, Reinwasser (RW), Filtrat, Luft-RW Gemisch) variiert. Vor allem interessierte der Einfluss dieser Parameter auf die P-Eliminationsleistung sowie auf die Standzeit und P-Beladung des KM.

#### Versuche zum **Rührreaktorverfahren**:

Zur Anwendung des Rührreaktorverfahrens wurden zunächst Versuche im Batchbetrieb durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss folgender Betriebsparameter auf die P-Elimination und -Rückgewinnung evaluiert: Fest-Flüssig Verhältnis (FFV), die Mindestdrehzahl für eine vollständige Suspension sowie höhere Drehzahlen, verschiedene Rührertypen, Einfluss unterschiedlicher Korngrößenfraktionen des KM B. Durchlaufversuche wurden mit KM B sowohl mit als auch ohne Nachreinigung des Stripperüberlaufes bei unterschiedlicher Ta (1 h, 2 h) betrieben. Im Vergleich dazu wurde der Reaktor im Langzeit-Batchbetrieb mit 25 Min. Befüllung, 120 Min. Rühren, 30 Min. Sedimentation und 45 Min. Entleerung erprobt.

#### Versuche im **Schwebbettverfahren**:

Nach Vorversuchen im Batchbetrieb zur Optimierung der Ta und des FFV wurden mit 5 Gew.-% KM A und B Experimente im Durchlaufbetrieb (40 L Reaktorvolumen) bei einer Ta von 26 Min. im expandierten Bett (5 L) bzw. von 200 Min. im Gesamtreaktor durchgeführt.

#### **Begleitende Untersuchungen:**

Die Zu- und Abläufe aller untersuchten Verfahrensvarianten wurden jeweils bezüglich der P-Konzentration [12] sowie des pH-Werts untersucht. Die Kristallisationsprodukte wurden jeweils nach Versuche hinsichtlich ihres P-Gehalts - thermischer Säureaufschluss ( $\text{HNO}_3$ , 105 °C) - sowie auf ihre chemischen Zusammensetzung mittels XRF (Spectrace 5000, Tracor) analysiert. Die gebildeten Ca-P-Phasen wurden per FTIR-ATR (Bruker IFS 66) und XRD (Siemens D 5000) detektiert.

## **4 Ergebnisse**

### **Festbettverfahren:**

Bei den Festbettversuchen wurden Beladungen von 4,5 – 10 % P bei einem Durchsatz von 1500 bis 3000 Bettvolumina (BV) erreicht, was einer Laufzeit von ca. 60 - 120 Tagen entspricht. Wie beispielhaft in Abbildung 1 dargestellt, wiesen die Festbettsäulen trotz stark schwankender P-Konzentrationen im Zulauf relativ konstante Ablaufkonzentrationen auf, was die gute Pufferkapazität des Verfahrens gegenüber Belastungsspitzen dokumentiert. Bezüglich der Betriebsparameter ergaben die Versuche folgende Ergebnisse:

Ta: Der Wert von 1 h soll nicht unterschritten werden, um eine entsprechende Eliminationsleistung (EL) aufrecht zu erhalten. Eine

Erhöhung auf 2 h hatte hingegen zumindest innerhalb der ersten 1500 BV keinen signifikanten Einfluss auf die EL.

Ob: Im Gegensatz zur Ta beeinflusste die Ob die EL dahingehend, dass die Standzeiten der Filtersäulen mit geringerer Ob zunahmen (Abbildung 2). Da eine geringere Ob jedoch gleichzeitig auch einen niedrigeren Wasserdurchsatz und somit geringere Beladung bedeuteten, wurde eine Ob von 1,5 m/h als idealer Wert ermittelt.

Rückspülen: Es zeigte sich, dass eine regelmäßige Rückspülung der Festbettsäulen unvermeidlich war. Dabei hatte die Wahl des Rückspülwassers (Filtrat oder RW) keinen Einfluss auf die EL. Allerdings war es notwendig, das Rückspülen mit einem Luft-Wasser-Gemisch und regelmäßig mindestens 1 x/Woche durchzuführen (Abbildung 2).

Untersuchungen des Kristallisationsmaterials vor und nach einer intensiven Waschung in RW bezüglich P zeigten, dass bereits fixiertes P beim Rückspülen weder rückgelöst noch ausgewaschen wurde.

### **Rührreaktorverfahren:**

In den Rührversuchen wurde die Effizienz durch Verlust an KM deutlich beeinträchtigt. Dabei wurde sowohl der Feinstanteil des Ausgangsmaterials als auch durch Kornzerkleinerung neu gebildetes Feinmaterial ausgeschwemmt. Die Kornzerkleinerung resultierte aus der mechanischen Beanspruchung beim Rühren und zusätzlich chemisch bedingten Lösungs- und Mineralumwandlungsprozessen. Dieser Verlust an Feststoffen von ~ 68 % nach 240 h konnte durch Umstellung auf Batchbetrieb mit teilweiser Rückführung des ausgeschwemmten KM auf rund 50 % reduziert werden [13]. Aufgrund des überproportional hohen Anteils der Feinstfraktion an der

P-Fixierung hatte der Materialverlust eine deutliche Einbuße von ~ 1 Gew.-% an kristallisiertem P zur Folge. Großtechnisch sollte der Materialaustrag jedoch durch Ausbildung einer Sedimentationszone über der Suspension, sowie einer angepassten Drehzahl weitestgehend vermieden werden können. Bezüglich der P-Elimination und Beladung des KM stellte sich ein FFV von 5 Gew.-% als optimal heraus. In Abbildung 3 ist der Vergleich zweier Rührversuche mit und ohne Vorreinigung dargestellt. Es bestätigte sich, dass die AFS praktisch keinen Einfluss auf den Eliminationsmechanismus hatten, wohl aber ein verfahrenstechnisches Problem bei der Verwertung des beladenen KM (Trennung Schlamm – KM) darstellen könnten.

#### **Schwebebettverfahren:**

Mit dem Schwebebettverfahren konnten bei einem FFV von 5 Gew.-% lange Standzeiten von 3500 – 5100 BV bei über 50 % EL erzielt werden (Abbildung 4). Somit gelang es, eine relative P-Beladung der KM von rund 11 (KM A) – 13 % (KM B) zu erreichen. Die bessere Effizienz von KM B gegenüber KM A wurde auch durch mineralogische Untersuchungen mittels XRD und FTIR-ATR bestätigt (Abbildungen 5 und 6).

Auch im Schwebebettverfahren erfolgte eine signifikante Verschiebung des Korngrößenspektrums beider KM (Abbildung 7a, b). Dabei nahm jeweils die größte Fraktion (> 0.63 mm) zugunsten der Fraktion 0,25 – 0,5 mm ab. Die Verfeinerung des KM ist zum einen auf mechanische, zum anderen aber vermutlich auch auf chemische Prozesse zurückzuführen (s. Rührreaktor).

## **5 Kostenstruktur der Anwendungsvarianten**

Begleitend zu den praktischen Versuchen wurde ein Kostenmodell aufgestellt, um eine Richtgröße für Investitions- und Betriebskosten eines



Gesamtverfahrens, bestehend aus Phostrip-Verfahren, mechanischer Nachreinigungsstufe, Kristallisationsstufe und solarer Trocknungsstufe für das rückgewonnene Calciumphosphat zu erhalten.

Im Modell sind sämtliche Kostenkomponenten enthalten, die erforderlich sind, eine auf C- und N-Elimination ausgelegte Kläranlage (ohne Bio-P-Stufe) um den Phostrip-Prozess mit nachgeschalteter Kristallisationsstufe zu erweitern. Berücksichtigt sind Investitions- und Energiekosten, Kosten für das KM inklusive Transport sowie Kosten für Betrieb und Instandhaltung, wofür ein Pauschalansatz von 0,5 % der Investitionskosten pro Jahr angenommen wurde. Entsorgungs- und Schlammbehandlungskosten (tertiär) wurden nicht angesetzt. Es wurde angenommen (und durch mündliche Angebote von Abnehmern bestätigt), dass von der Phosphatindustrie das Kristallisationsprodukt kostenneutral ab der Kläranlage abgenommen wird [2]. Ein darüber hinausgehender Marktwert des Produktes wurde nicht angesetzt.

Die Kosten wurden nach erfolgtem Upscaling anhand der gewonnenen Bemessungsparameter bzw. mittels geeigneter Upscaling-Modelle (Rührreaktor) aus Kostenfunktionen nach [14, 15] und [16] entnommen oder stammen von eingeholten Richtangeboten. Für die Kostenfunktionen der Filteranlagen wurden Abminderungsfaktoren angewendet, welche die spezifischen Materialeigenschaften und deren Einfluss auf die Bemessung im Vergleich zu einem herkömmlichen Sandfilter berücksichtigen sollen. Kosten für das Phostrip-Verfahren wurden aus eigenen Daten entnommen [17].

Sämtliche Kosten beziehen sich auf eine Anlage mit einer Bemessungsgröße von 45.000 EW, wobei von folgenden Belastungsgrundgrößen ausgegangen wurde: 1 EW entspricht 1 EGW<sub>60</sub> und 250 L/d inkl. Fremdwasser. Die stündliche Spitze wurde mit 0,0144 m<sup>3</sup>/h/EW angenommen.

Die Ergebnisse des Kostenmodells nach dem derzeitigen Stand der Entwicklung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die angegebenen jährlichen Kosten entsprechen dabei den auf jährliche Kosten umgerechneten Barwerten. Für das Schwebebettverfahren kann nur ein Kostenbereich angegeben werden, da die bisher ermittelten Bemessungsparameter noch mit zu vielen Unsicherheiten behaftet sind.

Zum Vergleich sind in Tabelle 1 auch die nach [17, 18] und [19] errechneten Kosten für eine Simultanfällung mittels Eisensalzen aufgeführt. Dabei wurden auch Kosten für die Entsorgung des Fällschlammes (Tertiärschlammes) für österreichische Verhältnisse berücksichtigt [20, 21], wobei aber der für Bio-P anrechenbare Mehranfall an Schlamm in Abzug gebracht wurde.

## **6 Diskussion**

Die Ergebnisse zeigten, dass die Effizienz des Kristallisationsverfahrens in Abhängigkeit der P-Konzentration im Zulauf zeitlich limitiert ist. Dieser Effekt korrelierte mit einer kontinuierlichen Abnahme der Ca-Konzentration im Reaktor. Zunächst wird Ca in Kontakt mit Abwasser aus dem KM gelöst, was mit einer Erhöhung des pH-Werts und einer stärkeren Übersättigung der Lösung bezüglich Ca-P-Mineralphasen verbunden ist. Diese Faktoren in Zusammenhang mit dem energetischen Vorteil des Vorhandenseins des KM initiieren die Abscheidung von Ca-P-Phasen auf der Oberfläche des KM.

Mit zunehmender Belegung der Oberflächen kann weniger Ca aus dem KM freigesetzt werden, was sich in einer Abnahme des pH-Werts und in der Verschlechterung der P-Elimination äußert.

Bei einer Anwendung des Prozesses im Nebenstrom ist dies nicht unbedingt von Bedeutung, da keine Grenzwerte einzuhalten sind. Bei einer direkten Anwendung im Ablauf einer Kläranlage könnten die Ablaufgrenzwerte jedoch unter Umständen nicht lange genug eingehalten werden, um eine für eine Verwertung erforderliche P-Beladung zu gewährleisten.

Die mineralogischen Untersuchungen der KM-Produkte zeigten schwache breite XRD-Peaks, so dass der Schluss zulässig ist, dass sich apatitartige klein und schlecht kristallisierte Mineralphasen bilden. Demgegenüber sind die P-Gehalte insbesondere der auf KM B basierenden Produkte mit 13 Gew.-% P (30 %  $P_2O_5$ ) bezüglich einer Wiederverwertung in der Phosphorindustrie vielversprechend, da dieser Gehalt mit natürlichem Apatit – d. h. Rohphosphaterz – durchaus vergleichbar ist. Auch die geringen Hintergrundwerte von KM B bezüglich Fe, Cu und Zn sind im Hinblick auf den Einsatz als Rohphosphatersatzstoff vorteilhaft. Es konnte auch keine Anreicherung von Cd und U während des Kristallisationsprozesses detektiert werden, so dass mit dieser Technologie die Produktion reiner, rohphosphatähnlicher Sekundärrohstoffe möglich ist. Die aus dem Ausgangsmaterial herrührenden  $SiO_2$ -Gehalte könnten auch zu einer Einsparung an Zuschlagstoffen beim elektrothermischen Phosphorherstellungsprozess beitragen, bei dem  $SiO_2$  im Prozess zugegeben werden muss.

Erste Untersuchungen zur Düngemitteltauglichkeit bescheinigten infolge der geringen Wasserlöslichkeit keinerlei Übereinstimmung mit kommerziellen Düngemitteln. Gleichzeitig bestätigt diese Tatsache die Bildung des stabilsten Ca-P-Minerals Apatit. Die P-Löslichkeit in den nach [22] üblichen schwachen Säuren und Basen können jedoch durchaus mit herkömmlichen Düngemitteln konkurrieren. Die Eigenschaften des Produktes sind dem früher gerne als Düngemittel verwendeten Thomasphosphat sehr ähnlich, das infolge der geänderten Stahlproduktion kaum noch anfällt, jedoch auf schwach sauren Böden und insbesondere im ökologischen Landbau als vorteilhafter Dünger angesehen wird. Aussagen zur tatsächlichen Düngewirksamkeit sind nur durch zusätzliche Topf- und Freilandversuche zu klären.

Das Kostenmodell zeigt, dass sich Rührreaktor- und Schwebebettverfahren (inkl. Phostrip, Nachreinigung und Trocknungsstufe) in der gleichen Größenordnung bewegen. Abbildung 8 macht deutlich, dass auch die EL beider Verfahren vergleichbar sind, allerdings bislang nur im Hinblick auf einen Langzeit-Batch-Betrieb des Rührreaktors. Gelingt es, den Materialverlust mit einer Sedimentationszone signifikant zu unterbinden, erscheint der Rührreaktor im Durchlaufbetrieb vom Kosten-Nutzen-Aspekt nach derzeitigem Kenntnisstand am besten für eine großtechnische Anwendung geeignet. Eine Anwendung als Filtrationsverfahren ist aufgrund der Materialeigenschaften und der daraus bedingten Ob des Filters nicht wirtschaftlich vertretbar. Auch eine direkte Anwendung (ohne Nachreinigung) der Kristallisation im Ablauf einer kommunalen Kläranlage

ist aufgrund der geringen P-Konzentrationen von den Gesamtkosten einer Anwendung im Nebenstrom unterlegen.

Die Gesamtkosten des Verfahrens liegen aber nach dem derzeitigen Entwicklungsstand noch über denen der Simultanfällung mit Eisensalzen, solange kein echter Erlös für das rückgewonnene P-Produkt erzielt werden kann.

## 7 Literatur

- [1] ATV (Hrsg.): ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung“: Phosphorrückgewinnung. *KA: Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, **2003**, 50, 805
- [2] D. Lijmbach: Phosphorus recycling in the phosphorus industry, *Workshop des ATV-AK 1.1 Phosphorrückgewinnung*, 28.10. Weimar, **2004**
- [3] B. Heinzmann: Options for P-recovery from Waßmannsdorf Bio-P wwtp, Berlin. Implications for wwtp operation and phosphorus recovery potential at different locations in the Bio-P and sludge treatment process, *2<sup>nd</sup> international Conference on Recovery of phosphates, Noordwijkerhout, NL*, 12./13. März, **2001**
- [4] Y. Ueno, Y., M. Fujii: Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, *Env. Technol.*, **2001**, 22, 1373
- [5] A. Giesen: Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Env. Technol.*, **1999**, 20 (7), 769
- [6] K. Moriyama, T. Kojima, Y. Minawa, S. Matsumoto, K. Nakamachi: Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate. *Env. Technol.*, **2001**, 22 (11), 2245
- [7] K. Moriyama, T. Kojima, K. Koga, S. Takino, Y. Minawa: Crystallisation process using calcium silicate hydrate for phosphorus removal, *Env. Engineering Res.*, **2003**, 40, 389
- [8] D. Donnert M. Salecker: Elimination of phosphorus from waste water by crystallization. *Env. Technol*, **1999**, 20 (7), 651
- [9] U. Berg, D. Donnert, A. Ehbrecht, P.G. Weidler, W. Bumiller, I. Kusche, R. Nüesch (2004b): "Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water. Accepted by *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Special Issue*, **2004**

- [10] S. Brett, J. Guy, G.K. Morse, J.N. Lester: *Phosphorus removal and recovery technologies*, Selper Publications London, ISBN 0 948411 10 0, **1997**
- [11] E. Kaschka, D. Donnert: Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit „Aktivfiltration“, ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung?, *Schriftenreihe WAR*, TU Darmstadt, *Band 147*, **2002**
- [13] V.C. Kreutzer: Phosphorrückgewinnung aus Abwässern durch kristallinduzierte Abscheidung – verfahrenstechnische Optimierung. BOKU Wien, unveröffentlichte Diplomarbeit, **2004**
- [14] C.F. Seyfried: Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, 4. Auflage, **1993**
- [15] F.W. Günthert: *Investitionskosten der Abwasserentsorgung*. In Zusammenarbeit mit dem Bayrischen Landesamt für Wasserwirtschaft, München, Oldenburg –Industrieverlag, **2001**
- [16] M. Schröder: Bewertung der Abwasserfiltration als Verfahrensschritt der kommunalen Abwasserbehandlung, *D 82* (Diss. TH Aachen), **1998**
- [17] E. Kaschka: Phosphorrecycling mit dem Phostrip-Verfahren, Tagungsband zum Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall“, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt, Berlin, ISBN 3-932590-99-6, **2003**
- [18] O. Novak: Expenditure on the operation of municipal wastewater treatment plants for nutrient removal, *Water Sci. Technol.*, **2001**, *41*, 281
- [19] E. Paul, M.L. Laval, M. Sperandio: Excess sludge production and costs due to phosphorus removal, *Env. Technol.*, **2001**, *22* (11), 1363
- [20] M. Zeßner: Vortrag im Rahmen des 11. Umweltreferates des Fachverbandes für Nahrung und Genussmittel Österreich zum Thema Abwasser, **2001**
- [12] DIN EN 1189, D11: *Bestimmung von Phosphor* – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat **1996**
- [21] M. Zeßner: Persönliche Mitteilung, **2002**
- [22] VDLUFA (Hrsg.): Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Methodenbuch Band II.1. Die Untersuchung von Düngemitteln, VDLUFA-Verlag Darmstadt, **1999**

### **Danksagung**

Wir danken dem RHV Mittleres Trattnachtal und dem Ingenieurbüro Machowetz & Partner, Linz, für Aufbau und Monitoring der Experimente in

Hofkirchen a.d. Trattnach/OÖ, W. Bumiller und E. Röhm für experimentelle und analytische Arbeiten auf der Betriebskläranlage im FZK.

P. G. Weidler sei für die XRD-Analysen gedankt.

Das Projekt wurde aus Mitteln des Österreichischen Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft gefördert.

### **Autorenanschriften**

DI Erich Kaschka, DI Gerhard Knoll

Posch & Partner GmbH

Sebastian-Kneipp-Weg 17

A-6026 Innsbruck

Dr. Ute Berg, Dr. Dietfried Donnert

Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT)

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Postfach 3640

D-76021 Karlsruhe

## Tabellen

**Tabelle 1:** Kostenmodell für Phostrip-Verfahren, Nachreinigung, P-Rückgewinnung und Solartrocknung des Produkts.

Verfahrenskomponenten	Jährliche Kosten
1.) Phostrip	0.79 €/EW, Jahr
2.) Vorreinigung (Flotation)	0.32 €/EW, Jahr
3.) Kristallisationsstufe	
<i>Festbettreaktor (Up-flow Filtration)</i>	1.71 €/EW, Jahr
<i>Rührreaktoren Batch Betrieb</i>	1.30 €/EW, Jahr
<i>Rührreaktor Durchlauf</i>	1.10 €/EW, Jahr
<i>Schwebebett von</i>	0.95 €/EW, Jahr
<i>bis</i>	1.24 €/EW, Jahr
4.) Solare Trocknung des gewonnenen Produktes	0.09 €/EW, Jahr
<b>Gesamtverfahrenskosten von</b>	<b>2.14 €/EW, Jahr</b>
<i>bis</i>	<b>2.90 €/EW, Jahr</b>
<b>Im Vergleich dazu Kosten der Simultanfällung mit Eisensalzen unter Berücksichtigung der Entsorgungskosten für den Tertiärschlamm</b>	
Kosten je nach Entsorgungswegen des Klärschlammes	
Landwirtschaftliche Verwertung	<b>1.55 €/EW, Jahr</b>
Kompostierung, Entsorgung durch Fremdfirmen	<b>1.66 €/EW, Jahr</b>
Deponierung	<b>1.73 €/EW, Jahr</b>
Verbrennung	<b>1.86 €/EW, Jahr</b>
<i>Kostenberechnung nach LAWA unter folgenden Annahmen:</i>	
<i>Verzinsung:</i>	<i>3%p.a</i>
<i>Lebensdauer Maschinelle E. Technische Ausrüstung:</i>	<i>15 Jahre</i>
<i>Lebensdauer andere Bauteile:</i>	<i>30 Jahre</i>
<i>Betrachtungszeitraum:</i>	<i>31 Jahre</i>



## **Abbildungsüberschriften**

**Abbildung 1:** Abpuffern von Stoßbelastungen durch das Kristallisationsverfahren (Beispiel Festbett)

**Abbildung 2:** Festbett, P-Elimination (Einfluss Ob, Material, RS bei  $T_a = 1$  h)

**Abbildung 3:** P-Elimination im Rührreaktor mit Durchlaufbetrieb, Vergleich der Effizienz mit und ohne Vorreinigung

**Abbildung 4:** P-Elimination im Schwebebett, Vergleich der Materialien A und B

**Abbildung 5:** FTIR-ATR-Untersuchung der Produkte. HAP = Hydroxylapatit. Gestrichelte Linien charakterisieren die Referenzspektren, durchgezogene Linien die Spektren der Produkte

**Abbildung 6:** Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Produkte nach Ende der Schwebebettversuche

**Abbildung 7:** Korngrößenverteilung der KM A (a) und B (b) zu Versuchsbeginn und –ende

**Abbildung 8:** Vergleich der P-Eliminationsleistung von KM B im Langzeit-Batch-Betrieb (Rührreaktor) und im Schwebebettverfahren

Abbildung 1

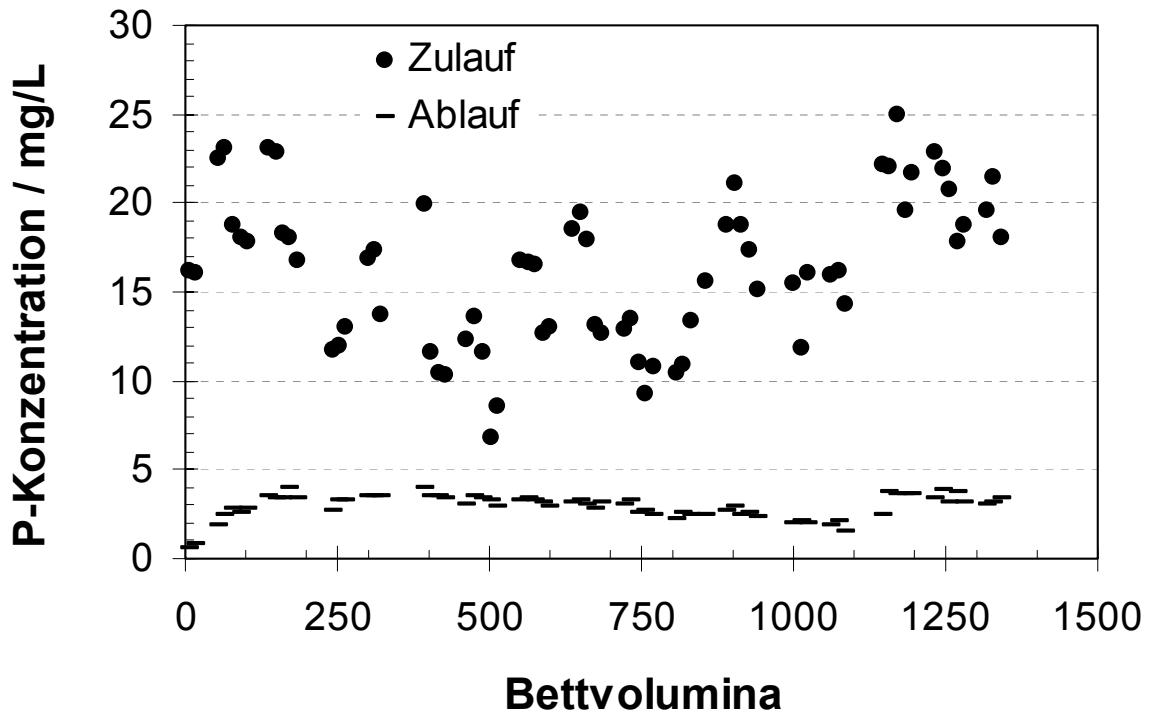


Abbildung 2:

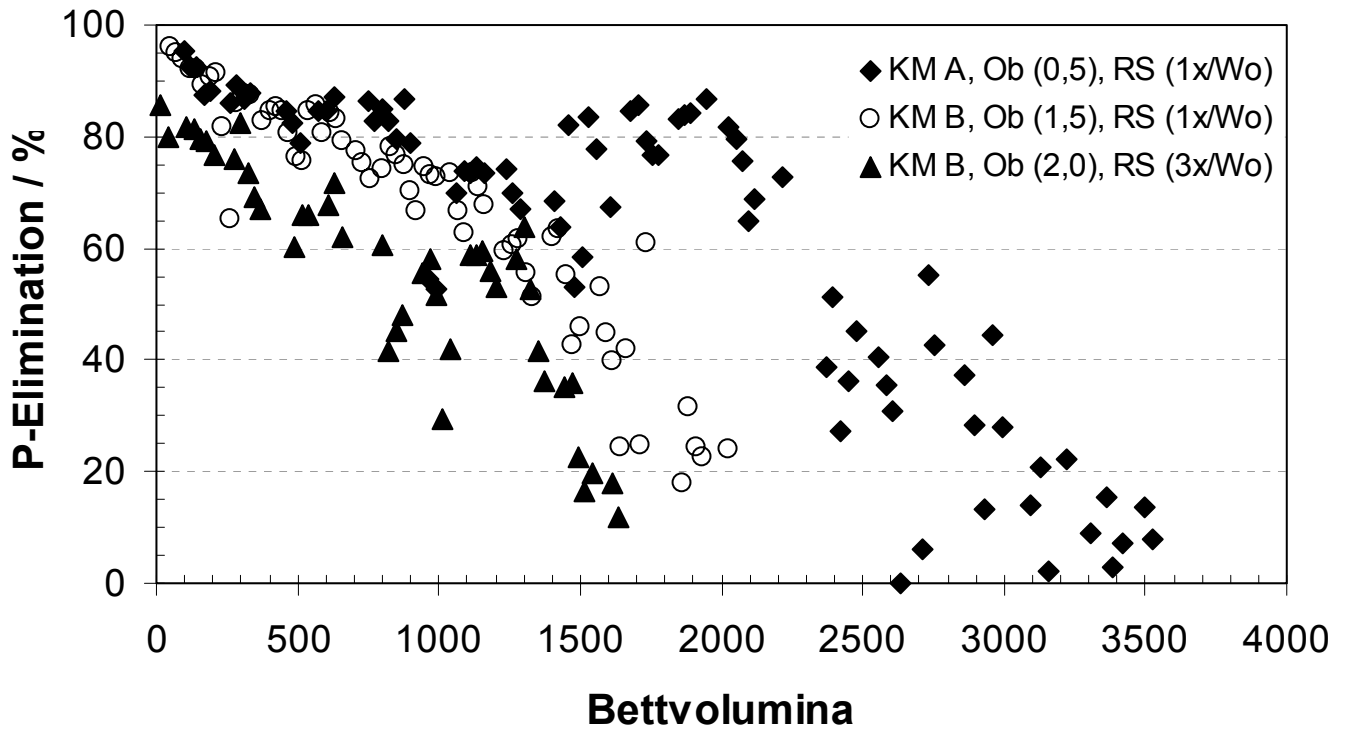


Abbildung 3:

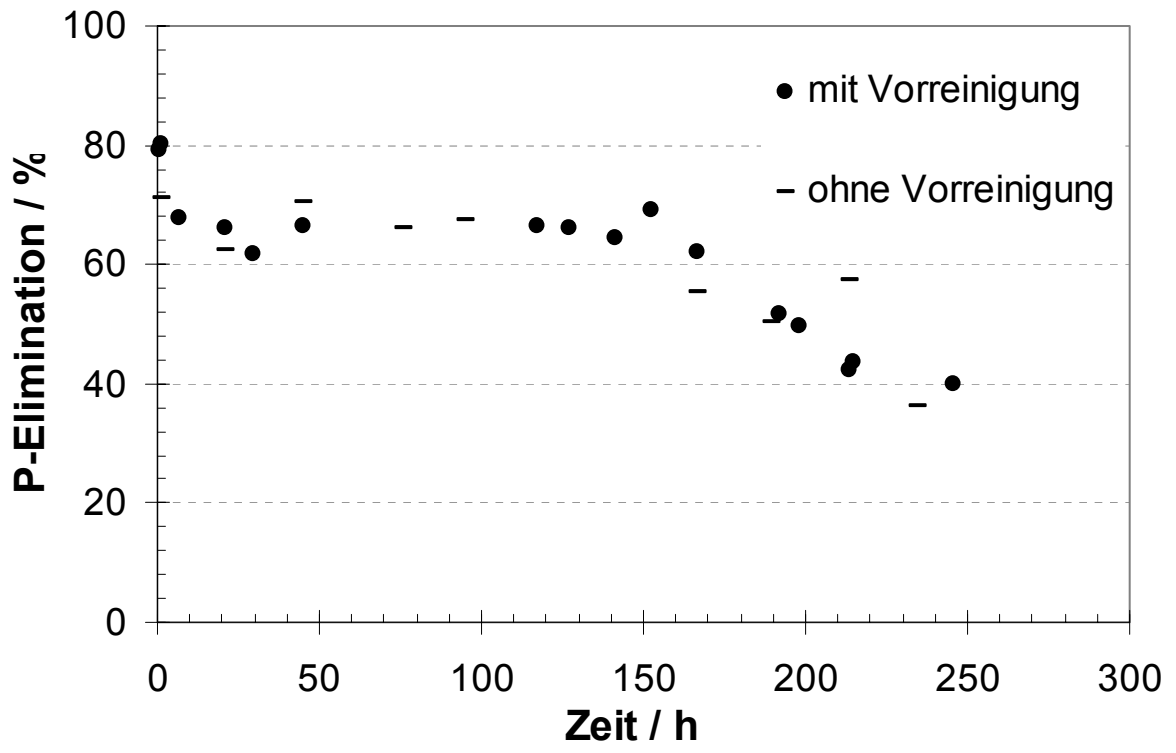


Abbildung 4:

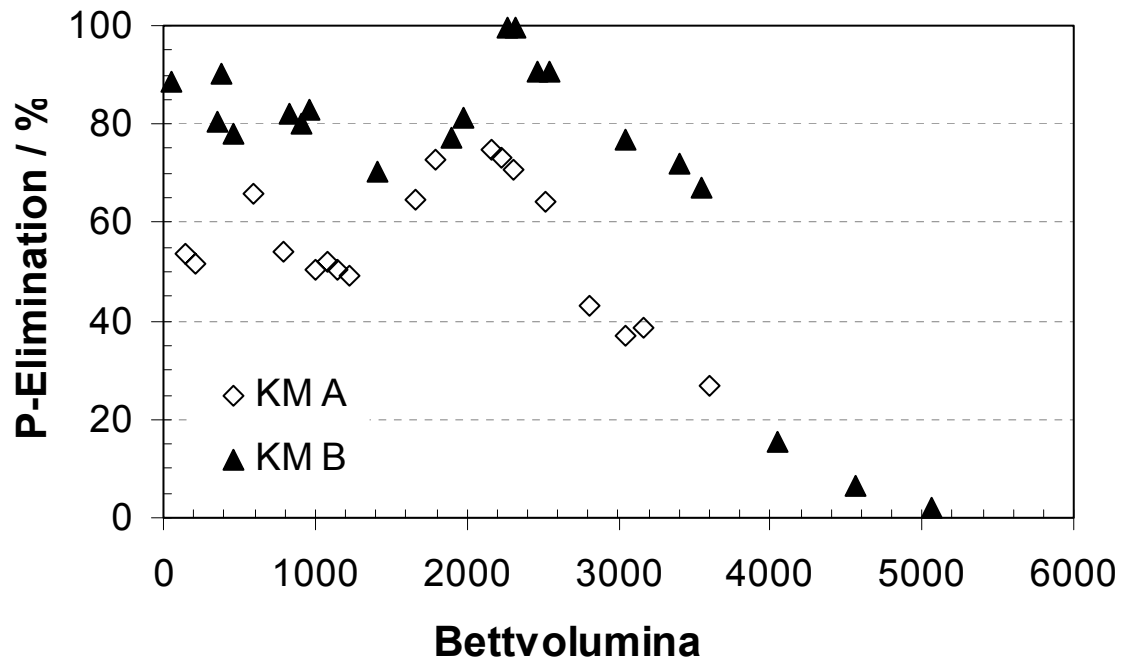


Abbildung 5:

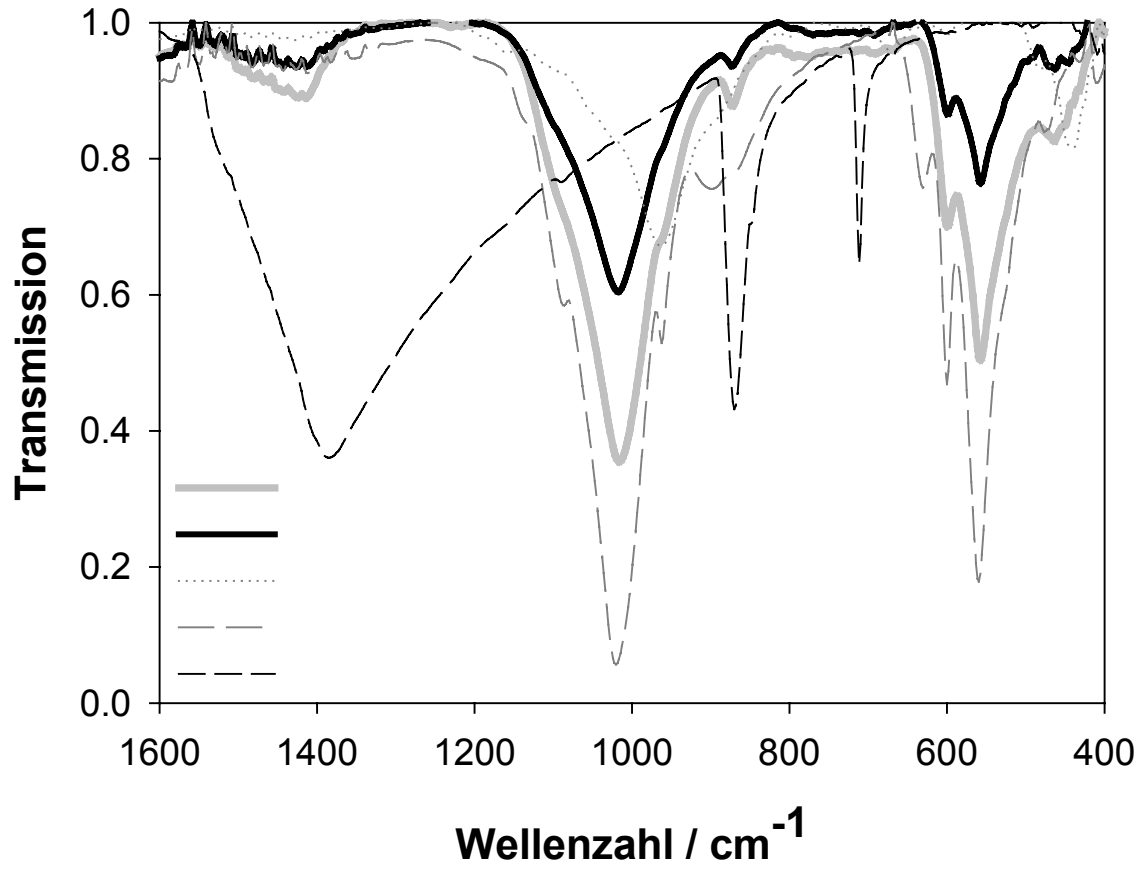


Abbildung 6:

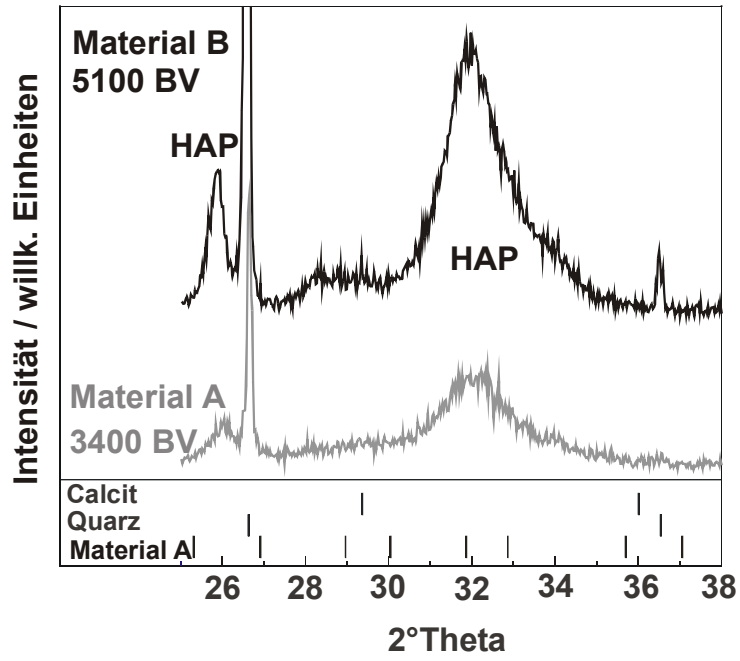


Abbildung 7:

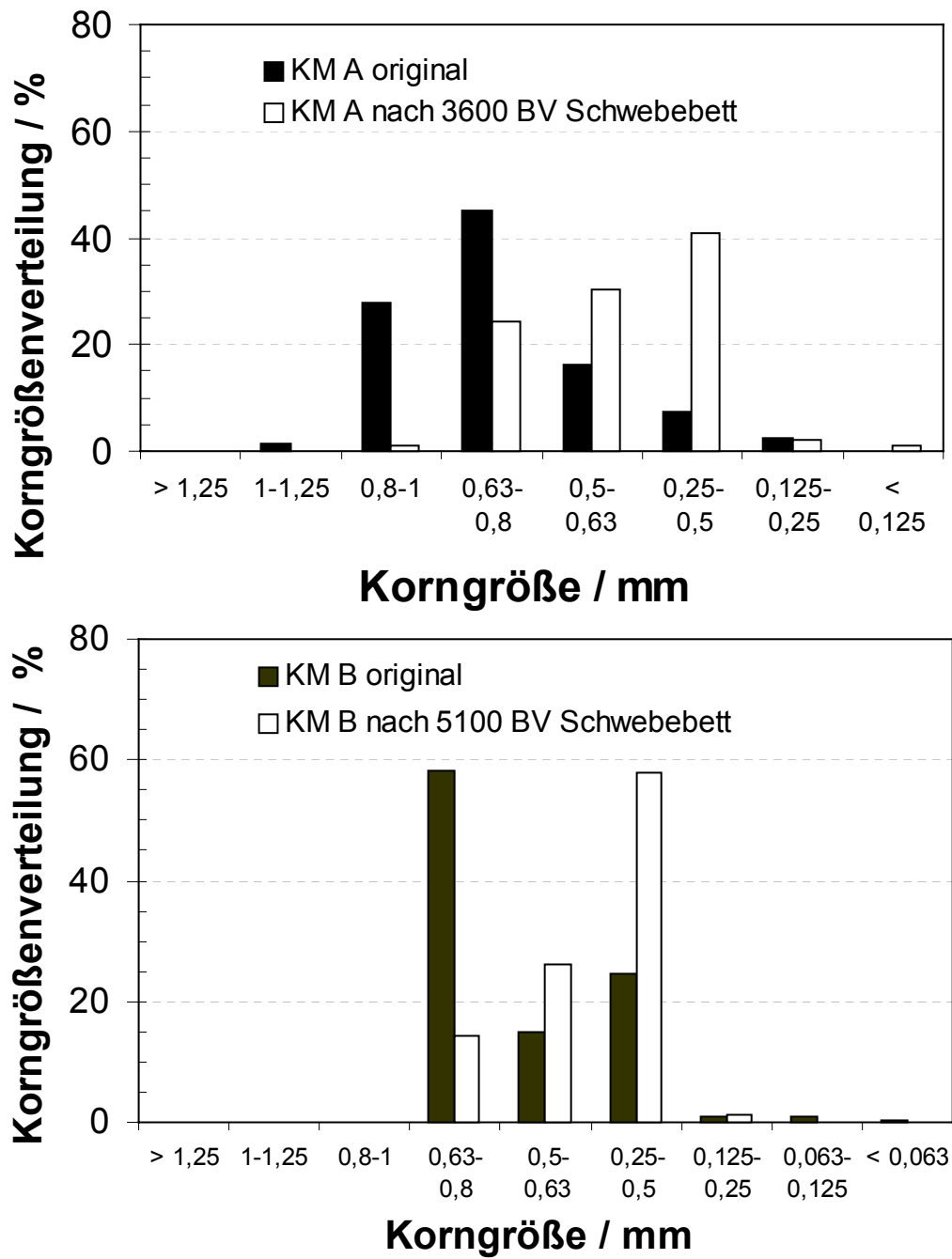




Abbildung 8:

