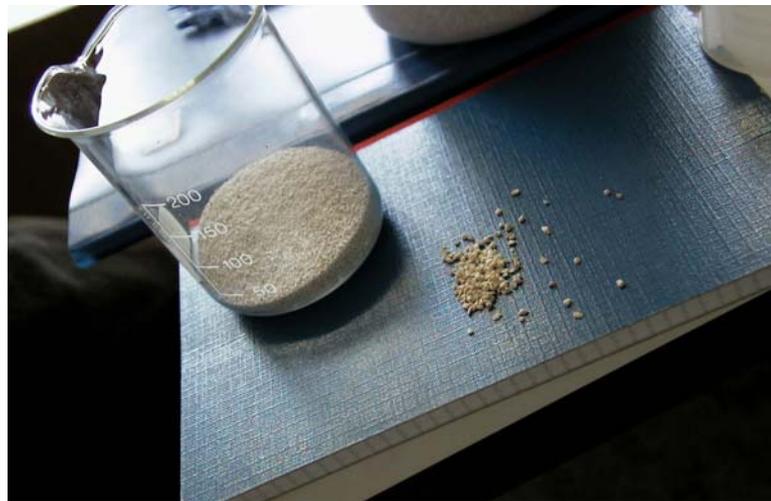


BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT



lebensministerium.at



Entwicklung eines Verfahrens ZUR PHOSPHATRÜCKGEWINNUNG AUS ABWÄSSERN MITTELS "AKTIVFILTRATION"

ENDBERICHT

August 2004

Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus Abwässern mittels Aktivfiltration

Projekt Nr. GZ A202190, gefördert durch das

**Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt
und Wasserwirtschaft**

**Posch & Partner GmbH
Sebastian Kneipp Weg 17
A-6026 Innsbruck**

In Zusammenarbeit mit:

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Technik und Umwelt
Bereich Wasser und Geotechnologie
D-76021 Karlsruhe**

**Machowetz & Partner Consulting
Ziviltechniker Gesellschaft mbH
Sophiengutstraße 31
A-4020 Linz**

**Das Projektteam bedankt sich für die konstruktive Zusammenarbeit aller Beteiligten
und dabei insbesondere beim RHV Mittleres Trattnachtal**

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	1
2.1	Aktueller Stand der Phosphorelimination aus Abwasser	1
2.2	Verfahren zur Phosphorrückgewinnung.....	2
3	PROJEKTTEAM UND PROJEKTSTRUKTUR.....	3
3.1	Projektpartner	3
3.2	Projektstruktur – Zuständigkeiten	3
3.2.1	Posch & Partner GmbH (P&P)	3
3.2.2	Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser und Geotechnologie (FZK)	3
3.2.3	Machowetz & Partner Ziviltechniker GmbH (M&P)	4
4	VERFAHRENSPRINZIP DER AKTIVFILTRATION	4
5	VORGANGSWEISE.....	5
5.1	Generelle Bemerkungen	5
5.2	Orte der Durchführung der Versuche.....	5
5.3	Geplante Abwicklung des Vorhabens in Teilprojekten	6
5.3.1	Teilprojekt 1: Orientierungsversuche.....	6
5.3.2	Teilprojekt 2: Vorreinigung.....	7
5.3.3	Teilprojekt 3: Endgültige Verfahrensfestlegung.....	7
5.3.4	Teilprojekt 4: Verfahrensoptimierung im Pilotmaßstab	8
5.4	Änderungen in der Durchführung des Projekts	8
5.4.1	Strenge Gliederung der Teilprojekte	9
5.4.1	Vorreinigung durch Elektrofiltration	9
5.4.2	Einsatz der Rührreaktor- und der Schwebebetttechnik.....	9
6	VERSUCHSAUFBAU	11
6.1	Zusammensetzung der untersuchten Wässer	11
6.2	Eingesetzte Materialien.....	12

6.2.1	Calcit (Material C).....	12
6.2.2	Calcium-Silikat-Hydrate (Material A und B).....	13
6.2.3	Apatit als Impfkristall.....	14
6.3	Analytik.....	15
6.3.1	Wasserproben	15
6.3.2	Feststoffanalytik.....	15
6.4	Versuchsbedingungen der Laborversuche im FZK.....	16
6.4.1	Versuche mit Calcit (Material C laut 6.2.1).....	16
6.4.2	Versuch mit natürlichem Phostrip-Wasser, Material A1	16
6.4.3	Versuche mit Biologieablauf (Kläranlage FZK) und Material A1 (Optimierung der Ta)	17
6.4.4	Versuche mit Biologieablauf (Kläranlage FZK) mit den Materialien A1, A2, B1, B2 und B3.....	18
6.4.5	Versuche mit Reihenschaltung aus Material A1 und C (2 Säulen hintereinander).....	18
6.4.6	Festbett-Experiment im halbtechnischen Maßstab mit Material A1	19
6.4.7	Rührreaktorversuche mit den Materialien B3 und B5 im Labormaßstab	20
6.4.8	Schwebebettversuche im Labormaßstab	21
6.4.9	Schwebebettversuche im halbtechnischen Maßstab	22
6.4.9.1	Schwebebettversuche im Batchbetrieb (Reaktionskinetik)	22
6.4.9.2	Schwebebettversuche im Durchlaufbetrieb (Bypass-System)	23
6.5	Festbettversuche auf der ARA Hofkirchen.....	25
6.5.1	Auslegungsparameter der Festbettsäulen	25
6.5.1.1	Hydraulische Aufenthaltszeit Ta	25
6.5.1.2	Oberflächenbeschickung Ob	26
6.5.2	Orientierungsversuch im Festbettverfahren	26
6.5.3	Betrieb ohne Vorreinigung mit kürzeren Rückspülintervallen (Festbett).....	28
6.5.3.1	Säule S1 – Zweischichtiger Filteraufbau - Beschickung von oben (Downflow)	28
6.5.3.2	Säule S1 – Beschickung von unten (Upflow):	29
6.5.3.3	Säule S5 – Rückspülung nach dem Mammutpumpenprinzip	29
6.5.4	Versuchsserie 1 (Festbett) – Vergleich verschiedener Vorreinigungsverfahren.....	29
6.5.5	Versuchsserie 2 (Festbett) – Vergleich von Material B3 und A1 als Filtermaterial, Vergleich Vorreinigung Elektroflotation mit Biofilter	31
6.5.6	Versuchsserie 3 (Festbett) – Vergleich des Rückspülens mit Leitungswasser und Filtrat, Material B3, Variation von Ob und Ta	32
6.6	Rührreaktorversuche auf der ARA Hofkirchen	33
6.6.1	Allgemeines	33
6.6.2	Versuchsaufbau.....	33
6.6.3	Batchversuche zur Reaktionskinetik	35
6.6.3.1	Bestimmung des optimalen FFV	35
6.6.3.2	Bestimmung der Mindestdrehzahl	36
6.6.3.3	Bestimmung des Einflusses einer erhöhten Drehzahl	36
6.6.3.4	Vergleich der Rührerbauart	37
6.6.3.5	Vergleich der Korngrößen von B3	37

6.6.3.6	Langzeitversuch im Batch-Betrieb	37
6.6.4	Durchlaufbetrieb	38
7	VERSUCHSERGEBNISSE	40
7.1	Laborversuche FZK im Festbettverfahren	40
7.1.1	Eignung von Calcit.....	40
7.1.1.1	Effizienz von Calcit in Leitungswasser	40
7.1.1.2	Effizienz von Calcit in Biologieablauf (FZK) (10 mg/L P)	41
7.1.2	Effizienz von Material A1 in natürlichem Phostrip-Wasser, zweistufig.....	42
7.1.3	Effizienz von Material A1 in Biologieablauf (Kläranlage FZK).....	43
7.1.4	Vergleich der Effizienz der Materialien A1, A2, B1, B2 und B3 (Versuche mit Biologieablauf Kläranlage FZK).....	46
7.1.4.1	Vergleichsergebnisse der P-Elimination	46
7.1.4.2	P-Gehalte im Filtermaterial	46
7.1.4.3	Aussagen über den Mechanismus der P-Elimination	47
7.1.5	Effizienz einer Reihenschaltung der Materialien A1 und C in 2 Säulen (Versuche mit Biologieablauf FZK)	48
7.1.5.1	Nachgeschaltete C-Säule (Reihenschaltung 1)	49
7.1.5.2	Vorgeschaltete C-Säule (Reihenschaltung 2)	49
7.2	Versuchsanlagen in Hofkirchen (Festbett-Säulen)	50
7.2.1	Orientierungsversuche	50
7.2.2	Versuchsserie 1 (Festbett)	50
7.2.2.1	Entwicklung der Eliminationsleistung – Filterstandzeit	50
7.2.2.2	Einfluss der Oberflächenbeschickung	55
7.2.3	Versuchsserie 2 (Festbett)	56
7.2.3.1	Entwicklung der Eliminationsleistung	56
7.2.3.2	Einfluss des Materials	59
7.2.3.3	Ergebnisse der Untersuchungen der Festphasen	60
7.2.4	Versuchsserie 3 (Festbett)	62
7.2.4.1	Entwicklung der Eliminationsleistung	62
7.2.4.2	Ergebnisse der Untersuchungen der Festphasen (Säulen S3 und S6)	65
7.2.5	Ausgewählte Vergleiche von Säulenergebnissen verschiedener Versuchsserien	66
7.2.5.1	Einfluss der Versuchsgeometrie	66
7.2.5.2	Einfluss der RS-Frequenz	67
7.2.5.3	Einfluss der Ob	68
7.2.6	Abhängigkeit PO ₄ -P Konzentration – Eliminationsrate.....	70
7.2.7	Rückspülung.....	71
7.2.7.1	Der Chromatographieeffekt	71
7.2.7.2	Notwendigkeit einer Rückspülung	71
7.2.7.3	Filterwiderstände und Gegenmaßnahmen	71
7.2.7.4	Betrieb ohne Vorreinigung	72
7.2.8	Ergebnisse der Untersuchungen der Waschwässer und Schlämme aus Hofkirchen.....	74
7.2.9	Zusammenfassung:.....	76
7.3	Rührreaktorverfahren im Labormaßstab am FZK	77
7.3.1	Einfluss des FFV	77
7.3.2	Einfluss der DZ	78

7.3.3	Einfluss des Materialaustrags / der Korngröße im Durchlaufbetrieb.....	79
7.4	Rührreakorttechnologie – halbtechnische Versuche mit den Materialien B3, B4 und B5 und zwei unterschiedlichen Rührsystemen in Hofkirchen	81
7.4.1	Batchversuche zur Reaktionskinetik	81
7.4.1.1	Bestimmung des optimalen FFV	81
7.4.1.2	Bestimmung der Mindestdrehzahl	81
7.4.1.3	Ermittlung des Einflusses einer erhöhten Drehzahl	82
7.4.1.4	Vergleich der Rührerbauart	83
7.4.1.5	Vergleich der Korngrößen von B3	84
7.4.1.6	Langzeitversuch im Batch-Betrieb	85
7.4.2	Durchlaufbetrieb	87
7.4.2.1	Versuch 1	87
7.4.2.2	Versuch 2	88
7.4.2.3	Versuch 3	89
7.4.2.4	Nasschemisch ermittelte P-tot Werte	90
7.4.2	Zusammenfassung	91
7.5	Versuche mit der Schwebebetttechnik im FZK	91
7.5.1	Versuche zur Schwebebetttechnik im Labormaßstab	91
7.5.1.1	Effizienz von Material A1	92
7.5.1.2	Effizienz von Material B3	92
7.5.2	Versuche mit dem Schwebebettssystem im halbtechnischen Maßstab	94
7.5.2.1	Ergebnisse der Batch-Versuche zur Reaktionskinetik	94
7.5.2.2	Ergebnisse der halbtechnischen Bypassversuche	98
7.6	Untersuchte Vorreinigungsverfahren.....	107
7.6.1	Papierbandfilter	107
7.6.2	Trommelfilter.....	109
7.6.3	Biofilter	110
7.6.4	Elektroflotation	110
7.6.5	Kostenstruktur und Vergleich der Verfahren	111
7.7	Qualität des rückgewonnenen Materials.....	113
7.7.1	Eignung des Produkts zur Aufbereitung in der P-Industrie	113
7.7.2	Eignung des Produkts zur Zulassung als Düngemittel.....	114
8	STAND DER ENTWICKLUNG, GROßTECHNISCHE UMSETZUNG, BEMESSUNGSANSÄTZE	116
8.1	Integration des Verfahrens in den Abwasserreinigungsprozess	116
8.2	Erforderliche Eliminationsleistung in Kombination mit Bio-P im Nebenstrom	116
8.3	Vorreinigung des Stripperüberlaufs.....	117
8.4	Kristallisationsmaterial	117

8.5	Abwasserzusammensetzung	118
8.6	Umsetzung als Filtrationsprozess	118
8.6.1	Betriebsparameter, Verfahrensparameter	118
8.6.2	Leistungsfähigkeit des Filtrationsprozesses	120
8.6.3	Bemessung	120
8.7	Umsetzung im Rührreaktor	121
8.7.1	Upscaling der Rührversuche im Kleinmaßstab	121
8.7.2	Betriebsparameter, Bemessungsrichtlinien	123
	Rührreaktor – Bemessungs- und Betriebsparameter	123
8.7.3	Rührtechnik, Rührerwahl	123
8.7.4	Betriebsweise	124
8.7.5	Leistungsfähigkeit des Rührreaktors	125
8.8	Umsetzung als Schwebbett (Fluidized Bed)	125
8.8.1	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine großtechnische Anwendung	125
8.8.2	Betriebsparameter, Bemessungsrichtlinien, Umsetzung	126
8.8.3	Leistungsfähigkeit des Schwebebettes	127
8.9	Zusammenfassender Vergleich der Verfahrensvarianten	127
8.10	Gesamtverfahrenskonzept zur P-Elimination und Rückgewinnung	128
8.11	Verwertung des rückgewonnenen P-Minerales	130
8.11.1	Die Verwertung in der Elektrothermischen Phosphorherstellung	130
8.11.2	Die Verwertung als Dünger	131
9	KOSTENSTRUKTUR UND WIRTSCHAFTLICHKEIT DER VERFAHRENSVARIANTEN	132
9.1	Generelle Vorgangsweise und Annahmen	132
9.1.1	Vorgangsweise	132
9.1.2	Annahmen und Grundlagen für die Kostenschätzungen	133
9.2	Kostenstruktur für die Verfahrensvariante Filtration	134
9.2.1	Kostenfunktion für eine Filtrationsanlage	134
9.2.2	Kostenbestimmende Größen	136
9.3	Kostenstruktur für Verfahrensvariante Rührreaktor	138
9.3.1	Kosten Rührreaktor	138
9.3.2	Kostenfaktoren	138

9.4	Kostenstruktur für die Verfahrensvariante Schwebebett (Fluidized Bed).....	139
9.4.1	Kosten Schwebebett.....	139
9.4.2	Kosten bestimmende Faktoren	139
9.5	Kostenvergleich der Verfahrensvarianten	140
9.6	Kosten Vorreinigungsverfahren	140
9.7	Anwendung des Verfahrens im Ablauf der Nachklärung.....	141
9.8	Kosten Reaktionsmaterial	141
9.9	Das angereicherte Filtermaterial als Wertstoff.....	141
9.9.1	Verwertung als Rohphosphaterzzusatz.....	141
9.9.2	Verwertung als Düngemittel	142
10	ZUSAMMENFASSUNG.....	145
11	VERWERTUNG DER ERGEBNISSE	146
12	LITERATURVERZEICHNIS.....	148
13	ANHANG	150
13.1	Tabellen zu den Säulen Hofkirchen.....	150
13.2	Tabellen zu den Löslichkeitsuntersuchungen Düngemittel	151
13.3	Upscaling Rührreaktor Versuche	153
13.4	Bemessungen Schwebebett.....	155
13.5	Technische Kenndaten und Errichtungskosten Österreichischer Phostrip-Anlagen.....	157
13.6	Detaillierte Kostenberechnungen	158

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

a	Jahre
AFS	Abfiltrierbare Stoffe [mg/L TS]
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller (1931) in m ² /g
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
Bio-P	Vermehrte Biologische Phosphorentfernung
BV	Bettvolumen
c(P)	Phosphorkonzentration [mg/L PO ₄ -P]
c(P) ₀	Zulaufkonzentration an Phosphat [mg/L PO ₄ -P]
c(P) _x	Erzielbare P-Konzentration bei gegebener Laufzeit
CSA	Kohlenstoff-Schwefel-Analysator
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
d	Durchmesser
DIC	Dissolved inorganic carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff) in mg/L C
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff) in mg/L C
DZ	Drehzahl des Rührers (Rührreaktor)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse, vgl. EDXRF
EDXRF	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EGW	Einwohnergleichwert bezogen auf 60g BSB ₅
ER(P)	Eliminationsrate bezogen auf PO ₄ -P
ESEM	Environmental scanning electron microscopy
FFV	Fest-/Flüssig-Verhältnis
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, WGT
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
H	Höhe der Filtersäule [m]
HAP	Hydroxyl-Apatit
HClO ₄	Perchlorsäure
HF	Flusssäure
HNO ₃	Salpetersäure
ICP-AES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit Atomemissionsspektroskopie

IOS	Ionenstärke [mmol/L]
Ks	Säurekapazität des Wassers bis pH 4,3 [mmol/L]
LABI	Ladungsbilanz der Wasseranalysen (Kationen – Anionen) in %
LF	Elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{s}/\text{cm}$]
LKA	Laborkläranlage
M&P	Machowetz & Partner Ziviltechniker GmbH, Linz
m WS	Meter Wassersäule
N ₂	Stickstoff
Ob	Oberflächenbeschickung [m/h]
PAC	Polycyclic aromatic hydrocarbons
P-Elim.	P-Elimination [%]
PhoW	Phostrip-Wasser (Stripperüberlauf)
PhoWk	künstliches Phostrip-Wasser
PhoWk50	künstliches Phostrip-Wasser 50 % Ca
P&P	Posch und Partner, Innsbruck
P-tot	Gesamtphosphor in mg/L P
PO ₄ -P	ortho-Phosphat in mg/L P, siehe SRP
Q _{TW}	Trockenwetterzufluss [m^3/h]
Q _m	Mittlerer Zufluss [m^3/h]
q	Zulaufvolumenstrom [m^3/h]
ρ_T	Schüttdichte Tobermorit [kg/m^3]
RHV	Reinhalte-Verband
SI _{Calcit}	Sättigungsindex des Wassers bezüglich Calcit
SRP	Soluble reactive phosphorus (ortho-Phosphat) in mg/L P
SSA	Specific surface area, Spezifische BET-Oberfläche in m^2/g
Ta	Aufenthaltszeit in der Säule [h]
TA	Total alkalinity
TC	Total carbon, Summe an Kohlenstoff
TDP	Total dissolved phosphorus (gelöster Gesamtphosphor) in mg/L P
TIC	Total inorganic carbon (Summe an anorganisch gebundenem Kohlenstoff)
T _L	Laufzeit des Versuches
TOC	Total organic carbon (Summe an organisch gebundenem Kohlenstoff)
TS	Trockensubstanz

TU KA	Institut für Mineralogie und Geochemie, TU Karlsruhe
V	Volumen Filtersäule [m ³]
VS	Versuchsserie
XRD	X-ray diffraction, Röntgendiffraktometrie
XRF	X-ray fluorescence, Röntgenfluoreszenzspektroskopie

1 Einleitung und Zielsetzung

Phosphor ist ein essentieller Nährstoff, ohne den ein Weiterleben nicht möglich ist, und der auch nicht durch andere Elemente substituiert werden kann. Deshalb muss Phosphor in großen Mengen vor allem als Zusatz zu Nahrungsmitteln und als Düngemittel eingesetzt werden. Phosphor findet auch in der Tierfuttermittelproduktion, der Wasch- und Reinigungsmittelproduktion sowie in anderen gewerblich-industriellen Zwecken Anwendung. Die Weltreserven an Phosphor sind jedoch begrenzt. Es liegen Schätzungen vor, dass der Vorrat an schadstoffarmem Phosphor bei dynamischer Fortsetzung des bisherigen Phosphoreinsatzes nur noch etwa 30 bis 100 Jahre ökonomisch vertretbar abgebaut werden kann, weshalb mit einem Kostenanstieg für Phosphor und damit für Düngemittel zu rechnen ist (ATV, 2003).

Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung und einer Schonung der Phosphorreserven muss es somit ein vorrangiges Ziel der Industrieländer sein, mithilfe innovativer Verfahren ein Phosphorrecycling voranzutreiben und vorhandene Potentiale zu nutzen. So kann ein signifikanter Anteil des bei der landwirtschaftlichen Düngung erforderlichen Phosphates aus dem in beträchtlicher Menge an im Abwasser vorhanden Phosphors ersetzt werden.

Es war daher das Ziel des Projekts, ein Verfahrenskonzept zu einer möglichst einfachen Rückgewinnung von Phosphor aus verschiedenen Abwässern zu entwickeln. Hierzu bot sich das Prinzip der „Aktivfiltration“ an, d.h. die Idee, den Phosphor auf einem Trägermaterial festzulegen und das erhaltene Produkt als solches zu verwerten.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Aktueller Stand der Phosphorelimination aus Abwasser

Aufgrund der möglichen problematischen Auswirkungen von Phosphor in Gewässern (Stichwort Eutrophierung) ergibt sich die Notwendigkeit, Phosphat aus den kommunalen Abwässern in jedem Fall ausreichend zu eliminieren. Deshalb sind in Österreich von den Kläranlagen Ablaufgrenzwerte von 1 mg/L P-tot und 0,8 mg/L PO₄-P einzuhalten; was üblicherweise mit Fällungsverfahren mit Metallsalzen bzw. Bio-P-Verfahren in Kombination mit Fällungsverfahren realisiert wird. Neben den damit verbundenen unerwünschten Effekten auf die Vorfluterqualität (Aufsalzung) entstehen erheblich höhere Betriebskosten durch die Behandlung und Entsorgung des anfallenden Tertiärschlammes. Diese Problematik wird sich künftig noch weiter zuspitzen, da die landwirtschaftliche Verwertung als bisher kostengünstigste Variante der Klärschlamm Entsorgung durch Verschärfung der Grenzwerte stark eingeschränkt werden wird. Ebenso wird die direkte Deponierung der Klärschlämme auf Grund von neu eingeführten Grenzwerten bezüglich der TOC-Gehalte sehr erschwert bzw. praktisch unterbunden werden. Als Alternative verbleibt dann nur die Verbrennung des Klärschlammes und die Deponierung der volumenreduzierten Klärschlammasche. Dadurch wird aber der Phosphor grundsätzlich dem biologischen Kreislauf entzogen. Dessen Rückgewinnung aus Klärschlamm und –asche ist dann nur mit hohem Chemikalieneinsatz und kostenintensivem technischen Aufwand möglich (Abschnitt 2.2).

2.2 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

Phosphor kann prinzipiell direkt aus dem Abwasser, aus dem Klärschlamm und aus der Klärschlammasche zurückgewonnen werden. Entsprechend der vielen potentiell möglichen Verfahren laufen derzeit weltweit Forschungsaktivitäten, um ein wirtschaftlich vertretbares Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor zu entwickeln. Bislang gibt es jedoch noch kein technisch ausgereiftes Verfahren.

Als Beispiel für ein Phosphatrecycling aus der Abwasserphase kann hier die Ausfällung von Struvit aus der wässrigen Phase angeführt werden, welche vor allem in Japan angewandt wird. Dazu ist jedoch ein stöchiometrisches Verhältnis von Ammonium, Magnesium und Phosphat von 1:1:1 notwendig. In den Niederlanden wurde der DHV-Crystalator-Prozess entwickelt, bei dem die Abscheidung des Phosphors in Wirbelschichtreaktoren mit Sand als Impfkristall als Calciumphosphat erfolgt (Piekema & Gaastra, (1993). Hierbei muss beachtet werden, dass für dieses Verfahren große Mengen an Chemikalien zur CO₂-Entfernung und pH-Justierung eingesetzt werden müssen.

Als Beispiel zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ist das Krepro-Verfahren, welches in Schweden entwickelt wurde, zu nennen. Das in Dänemark entwickelte BioCon-Verfahren ist hingegen als ein Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche konzipiert. In beiden Fällen ist ebenfalls ein hoher technischer Aufwand und der Einsatz zahlreicher Chemikalien notwendig.

Die Phosphatrückgewinnung direkt aus der Abwasserphase ist trotz des im Vergleich zu Klärschlamm und –asche geringeren Rückgewinnungspotentials sinnvoll. Da Phosphat im Abwasser bereits größtenteils in gelöster Form vorliegt, ist das Recycling mit technisch und energetisch weniger aufwändigen und weniger chemikalienintensiven Verfahren möglich, während Klärschlamm und –asche thermisch und/oder chemisch aufgeschlossen werden müssen, um Phosphat in die flüssige Phase zu transferieren.

Im gegenständlichen Forschungsvorhaben sollte das Kristallisationsverfahren (Donnert & Salecker, 1999) zur großtechnischen Reife entwickelt werden. Es war vorgesehen, verschiedene Materialien (z.B. Calcium-Silikat-Hydrat) als Trägermaterial für die Phosphatabscheidung aus der wässrigen Phase einzusetzen. Das Verfahren sollte sowohl im Haupt- als auch im Nebenstromverfahren einsetzbar sein, wobei insbesondere eine Kombination des Verfahrens mit dem Phostrip-Verfahren als besonders Erfolg versprechend erachtet wurde, da hier geringe Volumenströme hoher Phosphorkonzentration für eine Phosphor-Rückgewinnung effizient genutzt werden können. Vorteil dieses Verfahrenskonzeptes wäre, dass dabei auf eine chemikalienintensive und teure pH-Justierung und CO₂ Ausstrippung verzichtet werden kann, keine Aufsalzung des Ablaufs erfolgt und ein vermehrter Schlammanfall vermieden wird.

Das Verfahrenskonzept sieht vor, die Fällung von Phosphat durch einen Kristallisationsprozess zu ersetzen, bei dem an einem Trägermaterial im Filter Calciumphosphat einer Qualität entsteht, welche (i) direkt als Düngemittel eingesetzt werden und/oder (ii) als Sekundärrohstoff für die Phosphorindustrie zur Verfügung gestellt werden kann, um so den Phosphorkreislauf wieder zu schließen.

3 Projektteam und Projektstruktur

Das Projektteam, die Struktur der beteiligten Partner und deren Zuständigkeiten im Projekt sind nachfolgend kurz zusammengefasst:

3.1 Projektpartner

Die beteiligten Partner am Forschungsprojekt waren:

Posch & Partner GmbH

Forschungszentrum Karlsruhe

Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser und Geotechnologie

Machowetz & Partner Ziviltechniker GmbH

RHV Mittleres Trattnachtal: mitbeteiligt, da in der Kläranlage Hofkirchen/Trattnach viele Betriebsversuche durchgeführt wurden, aber nicht direkt als Projektpartner involviert.

3.2 Projektstruktur – Zuständigkeiten

3.2.1 Posch & Partner GmbH (P&P)

Die Zuständigkeiten von P&P waren:

- Gesamtkoordination der Projektpartner
- Kommunikation mit dem Förderungsgeber
- Koordination der Berichtslegung sowie finanzielle und vertragliche Abwicklung
- Erstellung von Wirtschaftlichkeitsanalysen
- Bearbeitung und Lösung von verfahrenstechnischen Problemen
- Schnittstelle zum Phostrip-Verfahren

3.2.2 Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser und Geotechnologie (FZK)

Die Zuständigkeiten des FZK waren im Wesentlichen folgende:

- Beratung und Mithilfe beim Versuchsaufbau, Wahl der Filtermaterialien
- Begleitung und Dokumentation der abwassertechnischen Entwicklung mittels wasserchemischer und Feststoffanalytik, die den üblichen Umfang der Betriebsanalytik im Klärwerk übersteigt

- Abdeckung der Fragen aus dem Grundlagenbereich, zusätzliche Optimierung der wassertechnischen Entwicklung durch Modellrechnungen sowie durch mineralogische und chemische Feststoffuntersuchungen am Filtermaterial (Spezifische Oberfläche (BET), FT-Infrarotspektroskopie, Röntgenanalysen, Elektronenmikroskopie, P-Gehalt)
- Optimierung des Endproduktes bezüglich Verwertbarkeit
- Partnersuche für die weitere Nutzung der Ergebnisse des Vorhabens in Deutschland und in Europa (insbesondere auch der Aufbau von Kontakten zur Phosphatindustrie)

3.2.3 Machowetz & Partner Ziviltechniker GmbH (M&P)

Die Verantwortlichkeiten von M&P waren:

- Detailplanung und Einkauf der Versuchsanlagen
- Kontakt zu Herstellern für Vorreinigung und Umsetzung
- Betreuung und Überwachung der Versuche vor Ort
- Analytik vor Ort
- Schnittstelle zum RHV Mittleres Trattnachtal

4 Verfahrensprinzip der Aktivfiltration

Hinsichtlich einer möglichst einfachen Verfahrensentwicklung zur P-Elimination und gleichzeitig zur P-Rückgewinnung aus Abwasser wurde schon früher im FZK ein Konzept entwickelt (Donnert & Salecker, 1999), das auf einer impfkristallinduzierten Phosphatabscheidung beruht. Der Grundgedanke dabei war der, dass die meisten Abwässer in Bezug auf Calciumphosphatverbindungen stark übersättigt sind, und man durch den Zusatz von Impfkristallen das chemische Gleichgewicht zwischen Calcium und Phosphat einstellt, um so ohne Fällmittelzusatz den P-Gehalt im Wasser zu senken (Kristallisationsverfahren).

Bislang wurde das Kristallisationsverfahren großtechnisch nur im Schwebebett mit Sand (Giesen 1999) und im Labormaßstab in Form eines Rührreaktor mit Calcit (Donnert & Salecker, 1999) als Impfmateriale betrieben. In beiden Modifikationen wurde eine Anhebung des pH-Werts auf pH 9-10 durchgeführt, im Falle des Sandes war zusätzlich eine Vorwegentfernung des Carbonats erforderlich.

Hiermit waren aber noch keine entscheidenden Faktoren für den Einsatz einer bestimmten verfahrenstechnischen Variante gegeben. Die Auswahl des Rührreaktors im Falle der Calcitanwendung orientierte sich an den vorhandenen Einrichtungen im FZK.

Neuere Untersuchungen hatten jedoch gezeigt, dass bei Einsatz von Calcit als Impfmateriale auf eine pH-Anhebung und damit auf aufwändige pH-Justierungen und eine Carbonatentfernung vor dem Abscheideprozess im Gegensatz zur Verfahrensentwicklung mit Sand als Trägermateriale verzichtet werden kann (Kaschka & Donnert 2002). Dies ist dadurch möglich, dass nicht nur der Kristallisationsmechanismus für die Fixierung des

Phosphors verantwortlich ist, sondern auch noch zusätzliche Lösungs- und Fällungsprozesse (Auflösung von Calcit, dadurch Ausfallen von Ca-Phosphat) den Prozess unterstützen. Dies ist häufig der Fall, da sich die Wässer nicht immer im Gleichgewicht mit Calcit ($SI_{\text{Calcit}} = 0$) befinden.

Die neueste Entwicklung aus Japan setzt spezielle kugelförmige Pellets aus Calciumsilikathydrat als Trägermaterial zur Phosphatabscheidung ein (Moriyama et al. 2001). Hier tritt ein pH-Anstieg auf über 9,5 ein, der darauf hinweist, dass hier mit Sicherheit nicht nur ein reiner Kristallisationsprozess stattfindet, sondern auch eine chemische Reaktion zwischen Wasser und Material.

Aufbauend auf diesem Kenntnisstand wurde die Einsatzmöglichkeit von derartigen Produkten (siehe Tabelle 6.2-2) als Filtermaterial zur P-Abscheidung im laufenden Projekt mit untersucht.

Das ursprüngliche Ziel des Projektes war es, die theoretischen Verfahrensansätze zu einem einfachen Verfahren, das ohne chemische Vorbehandlungsstufen funktioniert und auf in der kommunalen Abwassertechnik erprobten Systemen (Filtration) beruht, umzusetzen. Das Verfahren sollte sowohl die Phosphatelimination wie auch die Überführung des eliminierten Phosphates in eine wieder verwertbare Form gewährleisten.

5 Vorgangsweise

5.1 Generelle Bemerkungen

Es wurde nach dem Prinzip vorgegangen, aus Kostengründen so viele Versuche als möglich im Labormaßstab am FZK durchzuführen und nur im Labormaßstab bestätigte Optimierungsschritte im halbtechnischen Maßstab mit Stripperüberlauf der Kläranlage Hofkirchen zu erproben. Dies betraf vor allem die konkreten Fragestellungen der wichtigsten Prozessparameter wie T_a , O_b , FFV, etc. sowie die Frage des optimalen Filtermaterials. Fragen der idealen Vorreinigung, Auswirkung des Rückspülens sowie Versuche ohne Vorreinigung wurden direkt in Hofkirchen untersucht, da diese Fragestellungen mit den realen Betriebsbedingungen verknüpft waren.

5.2 Orte der Durchführung der Versuche

Alle Versuche im Dauerbetrieb mit Stripper-Überlauf einer Phostrip-Anlage wurden ausschließlich auf der ARA Hofkirchen durchgeführt. Diese Versuche im halbtechnischen Maßstab sollten:

- a) einen Vergleich zu Vorversuchen am FZK mit „importiertem“ Stripperüberlauf aus Hofkirchen im Labormaßstab erlauben, um so Auswirkungen des „upscalings“ erkennen zu können (Festbett-Technologie, Rührreaktor).
- b) eine Auswahl der geeignetsten und wirtschaftlichsten Vorreinigung erlauben
- c) größere Mengen an beladenem Material produzieren – als Voraussetzung für eine weitere Untersuchung zum Recycling in der Phosphorindustrie und einer Anwendung in der Düngemittelindustrie

- d) realistische Parameter für die Auslegung einer Filtrerrückspülung liefern

Folgende Versuche wurden am FZK durchgeführt:

- a) Versuche mit P-aufgestocktem Bioablauf der Kläranlage des FZK, um wichtige neu aufgetretene Fragestellungen (Variation von Ob und Ta, Test verschiedener Filtermaterialien,) im Detail im Labormaßstab zu untersuchen, bevor sie in Hofkirchen umgesetzt wurden.
- b) Versuch einer halbtechnischen Anwendung des Festbettverfahrens in der Nachklärung (mit P-Aufstockung und geringerem TOC) im Vergleich zu den bereits durchgeführten Versuchen im Labormaßstab (Abschnitt 6.4.4) sowie im Vergleich zur Anwendung mit Stripperüberlauf in Hofkirchen.
- c) Versuch einer halbtechnischen Anwendung des Schwebebettverfahrens in der Nachklärung (mit P-Aufstockung und geringerem TOC) als Alternative zur Rührreakorttechnologie und zum Festbettverfahren.

5.3 Geplante Abwicklung des Vorhabens in Teilprojekten

Das Vorhaben wurde gemäß dem Antrag in mehreren Teilprojekten abgewickelt. Allerdings ließen sich Überschneidungen, wie in Abschnitt 5.4 dargelegt, nicht immer vermeiden.

5.3.1 Teilprojekt 1: Orientierungsversuche

Die Ziele des Teilprojekts 1 waren:

- erste Erfahrungen zur Versuchsdurchführung auf der Kläranlage Hofkirchen zu sammeln
- das Betriebspersonal einzuweisen
- die bisherigen Ergebnisse mit realem Abwasser zu verifizieren
- erste Hinweise auf den Einfluss der Ob und der Ta im Durchlaufbetrieb zu gewinnen
- erste Aufschlüsse über das Recyclingprodukt zu erhalten

Dazu wurden folgende Experimente durchgeführt:

- erste Orientierungsversuche zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Oberflächenbeschickungen (Ob = 0,5 m/h, 1 m/h, 1,5 m/h)
- Untersuchung des Einflusses der Materialkörnung (grob, fein)
- Untersuchung der Notwendigkeit der Vorreinigung des Stripperüberlaufs (siehe TP 2) und des Ablaufs der Nachklärung (Abschnitte 6.4.3 bis 6.4.6) durch Versuche in vertikal durchströmten Zylindern

Zusätzlich konnten dabei erste Vergleiche zwischen Up- und Downflow-Systemen angestellt werden. Parallel dazu wurde ein Ausgangskostenmodell des angestrebten Verfahrens erarbeitet, sowie ein Kostenziel (Kosten der Simultanfällung) definiert.

5.3.2 Teilprojekt 2: Vorreinigung

Die Orientierungsversuche in Teilprojekt 1 hatten schon sehr bald gezeigt, dass der im Stipperüberlauf enthaltene Rest-Feststoffgehalt zu Verstopfungen und einem signifikanten Anstieg des Filterwiderstandes in den Festbettsäulen führte und somit eine Entfernung der Feststoffe unumgänglich notwendig war. (Abschnitt 6.5.3). Daher wurden dem Antrag entsprechend etablierte Vorreinigungsverfahren nach dem Stand der Technik mit angemieteten Demonstrationsanlagen erprobt (Kapitel 7.6).

Konkretes Ziel von Teilprojekt 2 war es:

- ein geeignetes Vorreinigungsverfahren festzulegen, mit dem eventuell sogar Rückspülungen im Festbettbetrieb vermieden werden könnten.

Hierfür wurden

- ein Trommelsieb
- ein Papierbandfilter
- ein Biofilter und
- eine Elektroflotation

den Filtersäulen vorgeschaltet und auf ihre Tauglichkeit und Wirksamkeit untersucht. Als Alternative zur Vorreinigung wurde eine kontinuierliche Rückspülung (Abschnitte 6.5.3) der Filtersäulen und eine Anordnung als Zweischichtfilter mit abgestufter Körnung (Abschnitt 6.5.3.1) erprobt.

5.3.3 Teilprojekt 3: Endgültige Verfahrensfestlegung

Ziel von Teilprojekt 3 war:

- Festlegung und Optimierung der Versuchsanlage (Vorreinigung, Betriebsparameter) für einen störungsfreien Betrieb
- Festlegung des endgültigen Filtermaterials inklusive Korngröße

Dazu wurde:

- eine vertikale Up- und Downflow-Versuchsanordnung im halbtechnischen Maßstab in Festbettsäulen erprobt (Abschnitt 6.5.3)
- die Notwendigkeit einer Rückspülung der Festbettsäulen bei feststofffreiem Zulauf (mittels Elektroflotation laut Abschnitt 7.4.4 erreicht) untersucht
- der Einfluss eines regelmäßigen Rückspülens mit Leitungswasser und Filtrat (Ablauf Festbettsäule) auf die Effizienz des Festbettbetriebs untersucht
- Rührreaktorversuche mit verschiedenen Körnungen eines Herstellers im Labor- (FZK) und halbtechnischen Maßstab (50 L) mit dem Ziel eines realistischen Upscalings zum Großmaßstab durchgeführt (Abschnitte 6.4.7 und 6.5.7)
- im Labormaßstab die Effizienz von Tobermorit unterschiedlicher Hersteller und Körnungen untersucht (FZK) (Abschnitt 6.4.4)

- Schwebebettversuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab mit Tobermorit unterschiedlicher Hersteller und Körnungen durchgeführt (FZK) (Abschnitt 6.4.8, 6.4.9)
- ein Vertikalfilter (120 L, $Ob = 2 \text{ m/h}$, $Ta = 1 \text{ h}$) mit der Möglichkeit einer tiefenaufgelösten Probennahme mit phosphat-aufgestocktem Ablauf der Nachklärung (10 mg/L P) erprobt (FZK), um die stattfindenden Mechanismen in der Säule zu untersuchen (Abschnitte 6.4.6 und 7.1.4.3)
- die Effizienz einer zweistufigen Filtration mit verschiedenen Filtermaterialien mit Ablauf der Nachklärung im Labormaßstab (FZK) untersucht (Abschnitt 6.4.5)
- eine Kosten-/Nutzen-Kalkulation eines Recyclings in der phosphatverarbeitenden Industrie inkl. Frachtkosten geklärt. Zusätzlich wird eine ausführliche Darstellung der Wirtschaftlichkeit in Abschnitt 8 wiedergegeben.
- zusätzlich zum Projektantrag die Düngemittleignung mittels erster Extraktionsversuche untersucht (Abschnitt 7.8.2)

5.3.4 Teilprojekt 4: Verfahrensoptimierung im Pilotmaßstab

Ziele des letzten Teilprojekts waren laut Projektantrag:

- die Langzeittauglichkeit des Aktivfiltrationssystems mit Ablauf aus dem Nachklärbecken oder des Stripperüberlaufs unter Beweis zu stellen
- die Dokumentation der Erfolge und Probleme
- die Festlegung der endgültigen Betriebsparameter
- Erfassung und Einfluss der fortschreitenden Belegung der Filtermaterialoberflächen mit Phosphat
- der Phosphorindustrie konkrete Angaben über den Recyclingstoff zu liefern

Dazu wurden:

- In Langzeitversuchen die Festbetttechnologie mit der Rührreaktor- und der Schwebebett-Technologie verglichen
- Die maximal erreichbare P-Beladung des Filtermaterials der Festbettsäulen sowohl in Laborversuchen (FZK) als auch des entstandenen Produkts der Versuchssäulen in Hofkirchen untersucht (Abschnitte 6.5.4, 6.5.5, 6.5.6).
- Von den Filtermaterialien wurden auch Materialproben an die phosphatverarbeitende Industrie zu weiteren Analysen zur Verfügung gestellt.
- Oberflächenuntersuchungen am Material durchgeführt (FTIR-ATR, ESEM)

5.4 Änderungen in der Durchführung des Projekts

Es gab einige Änderungen im Projektverlauf, die sich aus den Erfahrungen im Betrieb ergaben.

5.4.1 Strenge Gliederung der Teilprojekte

Es ergaben sich hinsichtlich der strengen Gliederung in Teilprojekte, was vor allem die Teilprojekte 3 und 4 betraf, größere Veränderungen. Dies war dadurch begründet, dass jede Versuchsaufstellung im Festbett eine Laufzeit von mindestens 1.500 Bettvolumina benötigte (ca. 2 Monate), um signifikante Tendenzen ableiten zu können.

Deshalb wurde die Durchführung der Versuche so geteilt, dass in Hofkirchen hauptsächlich halbtechnische Versuche im Festbett und Rührreaktor (Abschnitt 5.4.2) durchgeführt wurden. Diese dienten auch dem Zweck, lange Laufzeiten und damit verbunden brauchbare Beladungen des Filtermaterials bezüglich Phosphat zu erlangen bzw. Fragestellungen zu klären, die im unmittelbarem Zusammenhang mit der tatsächlichen Zusammensetzung des Abwassers standen (Vorreinigung).

Um dennoch möglichst viele Anlagenvariationen und -kombinationen auch in Hofkirchen erproben zu können, wurden bis zu 5 Festbett-Säulen mit Stripperüberlauf parallel betrieben, was den Aufwand der Versuchsdurchführung und Betreuung weit über das geplante angenommene Maß erhöhte. Zusätzlich wurden dann noch Versuche mit Rührreaktoren durchgeführt (Abschnitt 6.5.7). Es war daher nicht mehr möglich, zusätzlich Festbett-Versuche in der Nachklärung der Kläranlage Hofkirchen durchzuführen. Diese Versuche wurden an das FZK übertragen. Auch die meisten anderen Versuche wurden aus Zeitgründen im Klein- (Festbett, Rührreaktor) und halbtechnischen Maßstab (Schwebebett) im FZK durchgeführt.

5.4.1 Vorreinigung durch Elektrofiltration

Mit den ursprünglich geplanten und auch getesteten Vorreinigungen (Siebtrommel, Biofilter, Papierbandfilter) war es nicht möglich, einen störungsfreien (sprich verstopfungsfreien und somit rückspülfreien) Versuchsdurchlauf einer Versuchssäule aufrecht zu halten. Als Folge davon konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob gewisse Effekte in den Säulen, wie Phosphatdurchbrüche oder Filterverstopfungen einer unzureichenden Vorreinigung oder dem Prozess an sich zuzuordnen waren.

Um diese Frage ausreichend zu klären, wurde eine „perfekte“ Vorreinigung (Elektroflotation) angemietet, welche zwar in der Großanwendung wirtschaftlich nicht sinnvoll ist (Abschnitt 7.4.5), aber mit der diese „Störungen“ im Versuchsbetrieb ausgeschlossen werden konnten, um so die Auswirkungen einer Rückspülung auf die Interaktion Filtermaterial – Abwasser im Festbett besser beurteilen zu können. Das weitere Auftreten von Filterverstopfungen konnte so einem Biobewuchs zugeordnet werden, da ein Schlammeintrag in die Säulen ausgeschlossen werden konnte (Abschnitte 7.5.3 und 7.5.4).

5.4.2 Einsatz der Rührreaktor- und der Schwebebetttechnik

Durch das o.a. Auftreten von Filterverstopfungen und Durchbrüchen veranlasst, wurden auch noch Versuche mit der Rührreaktor- und der Schwebebetttechnik konzipiert. Beide Systeme versprachen eine wesentlich unempfindlichere Reaktion gegenüber dem Eintrag von Feststoffen, da, wie bereits oben erwähnt, die Elektroflotation nur für den Versuchsbetrieb geeignet war und keineswegs in irgendwelche Planungen für eine Großanlage einbezogen werden konnte.

Die Aufteilung der Versuche zwischen den Partnern war dabei, dass in Hofkirchen hauptsächlich Rührreaktorversuche durchgeführt wurden (Abschnitt 6.6), im FZK hingegen diesbezüglich nur Vorversuche (Abschnitt 6.4.7). Dagegen wurden sämtliche Versuche mit der Schwebebetttechnologie im FZK durchgeführt (Abschnitte 6.4.8 und 6.4.9).

6 Versuchsaufbau

6.1 Zusammensetzung der untersuchten Wässer

Die nachstehende Tabelle 6.1-1 zeigt im Überblick die Zusammensetzung der eingesetzten Versuchswässer, d.h. von zwei Phostrip-Wässern aus dem Stripperüberlauf der ARA Hofkirchen, vom Biologieablauf der Kläranlage FZK und vom Leitungswasser FZK. Beim Stripperüberlauf schwankten die Gehalte an P-tot im Bereich zwischen ca. 10 und 25 mg/L SRP, dies war von der Betriebsführung der Kläranlage (hauptsächlich vom Rücklaufschlammverhältnis) abhängig.

Bei sämtlichen Versuchen mit Ablauf der biologischen Kläranlage des FZK wurde das Wasser mit einer NaH_2PO_4 -Stammlösung auf einen Sollwert von ca. 10 mg/L bzw. 25 mg/L P aufgestockt. Der Grund war, dass von der Idee her die fast überall angewandte Simultanfällung des Phosphors durch eine derartige Aktivfiltration ersetzt werden sollte, so dass der eingestellte P-Wert realistische Verhältnisse ohne Fällung wiedergab und die höhere P-Konzentration von 25 mg/L P die Verhältnisse der ARA Hofkirchen widerspiegeln sollte.

Tabelle 6.1-1: Übersicht über die in den Versuchen eingesetzten natürlichen und künstlichen Abwässer. Berechnung des SI_{Calcit} , von IOS und LABI nach dem Programm BWASA (Eberle & Donnert, 2002) und dem Programm PhreeQC (Parkhurst & Appelo, 1999).

	Überlauf Stripper ARA Hofkirchen		Bio-Ablauf FZK	Leitungswasser FZK
	Hofkirchen (2001 – 2002)	Hofkirchen (8.4.2003)	eingestellt auf ca. 10 / 25 mg/L P	eingestellt auf ca. 10 / 25 mg/L P
pH	7,04 - 7,28	7,1	7,3 - 7,6	7,52 – 7,57
LF 25 °C [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	624	--	1.360 – 2.175	~ 630
Ks/DIC [mmol/L]	5,37	5,97	4,20 – 5,80	4,37 – 4,53
Anionen [mmol/L]				
F				
Cl	1,02 – 1,09	2,90	6,70 – 10,7	0,73 – 0,83
SO ₄	0,25 – 0,29	0,50	1,08 – 2,37	0,69 – 0,94
NH ₄			0,04 – 0,58	< 0,1
NO ₃	0,09 – 0,10	0,02	0,04 – 0,14	0,041 – 0,045
SRP	0,82 – 0,37	0,2 – 0,65	0,32 – 0,40	0,30
Kationen [mmol/L]				
Ca	1,18 – 2,04	2,01	1,80 – 2,11	1,72 - 2,49
Mg	0,72 – 0,91	1,0	0,60 - 0,87	0,55 – 0,60
Na	1,79 – 2,31	4,2	5,70 – 11,70	0,76 – 1,12
K	0,59 – 0,65	0,55	1,51 – 3,48	0,11 – 0,15
berechnete Größen				
SI_{Calcit}	-0,60/+ 0,12	-0,04/+0,01		+ 0,44 – 0,47
IOS [mmol/L]		13,8		10,0 - 11,2
LABI [%]		8,6		0,5 - 4,6

6.2 Eingesetzte Materialien

Die eingesetzten Materialien, die im weiteren Sinn als Impfkristalle oder auch als Material zur chemischen Reaktion angesehen werden können, waren Calcit und Calcium-Silikat-Hydrat unterschiedlicher Qualität.

6.2.1 Calcit (Material C)

Das Material C (Calcit) ist grundsätzlich in einer großen Variabilität erhältlich, was Preis und Eigenschaften anbelangt. Eingesetzt wurde in den entsprechenden Versuchen nur das in Tabelle 6.2-1 aufgelistete Material, das bei Großabnahme mit 55 €/t verhältnismäßig preiswert ist.

Tabelle 6.2-1: Chemische Zusammensetzung von Material C; Dichte: 1,5 t/m³, Korngröße: 1200 – 1800 mm, BET-Oberfläche 1,5 m²/g, Preis: 240 €/t (bei Abnahme von 100 t nur 55 €/t)

Hauptelemente [%]							
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO
0,25	9,97	0,15	0,026	<0,0001	0,002		0,004
Spurenelemente [mg/kg]							
P	S	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni	As
110	800	5	<0,25	0,25	<2	1,9	0,25

6.2.2 Calcium-Silikat-Hydrate (Material A und B)

In der nachstehenden Tabelle 6.2-2 sind die technischen Daten von den im Rahmen des Projektes eingesetzten Calcium-Silikat-Hydrat-Produkten zusammengestellt. Der Preis liegt mit ca. 200 €/t im Vergleich zu Material C in vorigen Abschnitt (ca. 55 €/t bei Großabnahme laut Tabelle 2) wesentlich höher, und auch nur unter der Voraussetzung, dass die Anlage groß genug ist, um den Großabnehmerpreis nutzen zu können.

Zu den eingesetzten Materialien ist folgendes anzumerken:

Bei den Materialien der Serie A handelt es sich um Abfall der Bauindustrie (Ausschuss Fertighausproduktion, Verwendung als Ölbinder und Katzenstreu). Die Serie B beinhaltet Produkte, die für bestimmte industrielle Zwecke (insbesondere Füllstoffe und Farbpigmente) synthetisiert wurden. Der wesentliche Unterschied der beiden Materialklassen besteht darin, dass die Materialien der Serie B wesentlich geringere Gehalte an Schwermetallen aufweisen (Tabelle 6.2-2), was vom Standpunkt des P – Recyclings (Abschnitt 7.8) einen Vorteil darstellt. Eine Ausnahme stellt das Material B2 dar, bei dem es sich ebenfalls um ein Ausschussprodukt handelt und das auf Grund seiner Konsistenz (nur Nasstransport, keine definierte Korngrößenverteilung) sowieso nicht für einen Einsatz in Frage kam. Beim Material B4 fehlen die Angaben über die Schwermetallgehalte. Die Konzentrationen dürften jedoch in der Größenordnung der Materialien B3 und B5 liegen, da die Unterscheidung B1 bis B5 hauptsächlich in der Korngröße zu sehen ist – mit Ausnahme von B2 (s.o.).

Tabelle 6.2-2: Vergleich der eingesetzten Calciumsilikathydrat-Produkte verschiedener Firmen (A und B) in verschiedenen Korngrößen und Modifikationen (1, 2, 3); n.a.: nicht analysiert; k.A.: keine Angaben

Firma	A		B				
	A1	A2	B1	B2	B3	B4	B5
Kosten [EUR/t]	243	195	250-300	~80-100 ^{4,8,9}	250-300	250-300	250-300
Schüttdichte [kg/m ³]	485 ² -506 ¹ -620 ³	390 ² -430 ¹ -550 ³	348 ³ (340-490) ²	k.A.	420 ³	486	480
Dichte [g/cm ³]	k.A.	k.A.	2,41 ³	k.A.	2,7 ³	2.42-2.46	2.42-2.46
Körnung [mm]	0,3-1,6	1-6	1-3	k.A.	0,1-1,6	0-1,0	0-0,3
BET-SSA [m ² /g]	29,5 ¹² /24,2 ¹³	28,5 ¹² /25 ¹³	48 ¹² /65 ³	19 ¹² /15 ¹³	65 ³	k.A.	k.A.
Mikroporen bez. auf Oberfläche [%]	20	20	26	37	n.a.	n.a.	n.a.
Feuchtegehalt [%]	10,9 ¹⁴	15,1 ¹⁴	12,32	10	n.a.	n.a.	n.a.
Glühverlust [%]	10 ¹¹ , 11,8 ¹⁶	10-15 ⁷ , 19 ¹¹	10 ¹¹	10 ¹¹	12,5 ¹⁴	10 ¹¹	10 ¹¹
pH	10,33 ¹⁰	9,95 ¹⁰	10,4 ^{3,6}	n.a.	10,4 ^{3,6}	n.a.	n.a.
Hauptelemente [%]							
SiO ₂	54,8 ¹⁴	52,5 ¹⁴	55,5 ³		56,5 ¹⁴	n.a.	
CaO	27,2 ¹⁴	25,7 ¹⁴	37,5 ¹⁴	33,1 ¹⁴	29,4 ¹⁴	n.a.	32,2 ¹⁴
Al ₂ O ₃	2,59 ¹⁴	2,42 ¹⁴	0,23 ¹⁵	1,86 ¹⁵	0,26 ¹⁴	n.a.	
MgO	0,50 ¹⁴	0,48 ¹⁴	0,19 ¹⁵	0,23 ¹⁵	0,25 ¹⁴	n.a.	
Fe ₂ O ₃	1,09 ¹⁴	0,99 ¹⁴	0,08 ^{15,14}	0,77 ¹⁴	0,14 ¹⁴	n.a.	0,06 ¹⁴
TiO ₂	0,08 ¹⁴	0,08 ¹⁴	0,05 ^{15,14}	0,09 ¹⁴	0,04 ¹⁴	n.a.	0,03 ¹⁴
K ₂ O	0,92 ¹⁴	<0,95 ¹⁴	<0,50 ¹⁵	0,69 ¹⁵	0,04 ^{3,14}	n.a.	
Na ₂ O	0,24 ¹⁴	0,22 ¹⁴	0,009 ¹⁵	0,15 ¹⁵	<0,05 ¹⁴	n.a.	
MnO	0,03 ^{14,15,16}	0,02 ¹⁴	0,001 ¹⁵	0,02 ^{14,15}	0,02 ¹⁴	n.a.	<0,02 ¹⁴
Spurenelemente [mg/kg]							
P	218 ¹⁴	218 ¹⁴	19 ¹⁵	282 ¹⁵	44 ¹⁴	n.a.	
S	8520 ¹⁶	9930 ¹⁵	18,2 ¹⁴	7100 ¹⁵		n.a.	16,3 ¹⁴
Zn	65 ¹⁴	79 ¹⁴	9 ¹⁴	95 ¹⁴	9 ¹⁴	n.a.	9 ¹⁴
Cd	<0,3 ¹⁴	0 ¹⁴	<0,3 ¹⁴	1 ¹⁴	<0,3 ¹⁴	n.a.	0 ¹⁴
Cu	22 ^{16,14}	19 ¹⁴	11 ¹⁴	9 ¹⁴	8 ¹⁴	n.a.	<7 ¹⁴
Pb	<5 ¹⁴	<5 ¹⁴	<5 ¹⁴	4,9 ¹⁴	<5 ¹⁴	n.a.	<5 ¹⁴
Cr	84 ¹⁴	70 ¹⁴	<1 ^{14,15}	27 ¹⁵	28 ¹⁴	n.a.	
Ni	37 ¹⁴	34 ¹⁴	<20 ¹⁴	3,7 ¹⁵	25 ¹⁴	n.a.	
As	<5 ¹⁴	5 ¹⁴	<5 ¹⁴	<5 ¹⁴	<5 ¹⁴	n.a.	<5 ¹⁴

¹ Bestimmung FZK; ² Angaben in Liste der geprüften Ölbinder, April 2002; ³ Firmenangabe

⁴ wird normalerweise nur nass transportiert, Firmen-Schätzung; ⁵ Fe_{tot},

⁶ Beständig in Wasser und Laugen, bei pH < 4 Umsetzung zu Kieselsäure und Ca-Salzen; ⁷ 1000 °C, ⁸ 75 EUR/m³ Transport in big pac/LKW-Container, ⁹ 125 EUR/m³ in Säcken abgepackt

¹⁰ 2 g in 100 g Deionat, ¹¹ 3 h bei 1000 °C; ¹² BET (Multipoint, FZK); ¹³ BET (2-point, FZK);

¹⁴ XRF-Analyse (semi-quantitativ), TU KA, IMG; ¹⁵ Vollaufschluss (HF, HClO₄) FZK; ¹⁶ XRF (quantitativ), BGR

6.2.3 Apatit als Impfkristall

Informative Voruntersuchungen zeigten, dass auch ein Ca-Phosphat-Material grundsätzlich als Impfkristall geeignet sein kann. Aus ökonomischen Überlegungen heraus wurde aber von einer weiteren Verfolgung dieser Idee Abstand genommen – wenn einigermaßen saubere

Rohphosphate immer seltener werden, sollte man sie nicht noch zum Recycling des Phosphors heranziehen. Genauere Angaben befinden sich im Zwischenbericht (Abschnitte 5.4.9 und 6.1.9).

6.3 Analytik

6.3.1 Wasserproben

In den Zu- und Ablaufproben der Säulen wurde der pH-Wert nach einer Zweipunktkalibrierung mit zertifizierten Pufferlösungen mit einem Metrohm-pH-Sensor gemessen.

Die Wasserproben wurden photometrisch nach DIN EN 1189 D 11 bezüglich Orthophosphat (SRP, soluble reactive phosphorus) wechselweise mit einem Lamda 12 UV/Vis-Spektralphotometer (Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von 707,6 nm bzw. einem WTW-Spektralphotometer MPM1500 bei einer Wellenlänge von 690 nm untersucht.

6.3.2 Feststoffanalytik

Mittels XRF wurden an ausgewählten Proben des Filtermaterials nach Abschluss der Versuche sowie des Original-Materials A1 semiquantitative Übersichtsanalysen durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer Rh-Röhre und 50 kV Spannung mit dem Spectrace 5000 der Firma Tracor.

Außerdem wurde die genauere chemische Zusammensetzung des Materials analysiert. Hierzu wurden die Proben nach Abschluss der Versuche mit HNO_3 p.a. bei 105 °C über Nacht aufgeschlossen. Zusätzlich wurde das Originalmaterial per HF-HClO_4 -Aufschluss in Lösung gebracht. Aus den Aufschlusslösungen wurde jeweils der Gesamtphosphatgehalt laut Abschnitt 6.3.1 photometrisch gemessen. Des Weiteren wurde eine Multielementanalyse mittels ICP-AES (Vista, Varian) durchgeführt, wobei das Hauptinteresse der Bestimmung des Ca- und des Schwermetallgehalts galt.

Eine qualitative Mineralanalyse des Filtermaterials in der Größenordnung oberhalb von 5 % erfolgte mittels XRD. Die Messung wurde mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ D5000, Siemens, in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-Anode und Graphit-Monochromator durchgeführt ($\text{Cu-K}\alpha = 0.15406$ nm, 40 kV, 25 mV, Step-scan, 2θ 3-75°).

Einige Proben wurden bei 600 °C 1,5 Stunden gegläht und als Pulverpräparat (Probenhalter mit 25 mm Durchmesser) nochmals der Röntgenbeugung unterzogen, um möglicherweise schlecht kristallisierte Ca-Phosphate in besser kristallisierte Produkte überzuführen.

Einzelne Partikel des Filtermaterials wurden je 32fach mittels Infrarot-Spektroskopie (FTIR) per Bruker IFS 66 mit einer Globar-Quelle und einem DTGS-Detektor untersucht. Die oberflächenspezifischen Analysen erfolgten mittels einer GoldenGate ATR (attenuated total reflection)-Diamanten-Zelle über Einfachreflexion. Dabei wurden einzelne Probenpartikel mit einem Anpressdruck von 90 cNm auf den Diamanten gedrückt. Als Referenzmaterialien dienten Calcit „C“, 11-Å-Tobermorit „A1“, Quarzmehl und Hydroxylapatit (Firma Merck).

Aufnahmen zur Topographie ausgewählter Partikel des Filtermaterials wurden mit einem XL 30 ESEM (Philips, Niederlande) unter Vakuum gemacht. Die chemische Zusammensetzung

der Partikeloberfläche in einem Radius von > 10 µm konnte qualitativ und semi-quantitativ mit der an das ESEM gekoppelten EDX (Philips, Niederlande) ermittelt werden.

6.4 Versuchsbedingungen der Laborversuche im FZK

Es wurden, wie bereits in Kapitel 5.1 erwähnt, mehrere Serien von Dauerversuchen mit kleinen Laborsäulen durchgeführt, um wichtige Fragen bezüglich Materialauswahl, Oberflächenbeschickung und Aufenthaltszeit bereits vorab zu klären, d.h. vor den Versuchen im halbtechnischen Maßstab in Hofkirchen.

6.4.1 Versuche mit Calcit (Material C laut 6.2.1)

Es wurden zwei Experimente mit unterschiedlichen Wässern durchgeführt:

- a) Versuch 1 mit Leitungswasser, das auf $c(P)^0$ von 10 mg/L P aufgestockt wurde
- b) Versuch 2 mit Biologieablauf der Kläranlage FZK, ebenfalls mit $c(P)^0 = 10$ mg/L P

Die Versuchsbedingungen sind in der nachstehenden Tabelle 6.4-1 zusammengestellt.

Tabelle 6.4-1: Versuchsbedingungen von Laborversuchen zur P-Elimination aus Biologieablauf und Leitungswasser bzw. Biologieablauf mit Material C

	Versuch 1	Versuch 2
Säulenmaterial	PVC	
innerer Durchmesser	3,5 cm	3,5 cm
Füllung	Material C	Material C
Zulauf	Leitungswasser + 10 mg/L P	Biologieablauf FZK + 10 mg/L P
BV	136 mL	150 mL
Ta	1,5 Stunden	2 Stunden
Beschickung	von unten	
Oberflächenbeschickung	0,08 m/h	0,15 m/h
Durchsatz	90,7 mL/h	150 mL/h.

6.4.2 Versuch mit natürlichem Phostrip-Wasser, Material A1

Für diesen Versuch wurde Original-Wasser des Stripper-Überlaufs der ARA Hofkirchen zum FZK transportiert. Die Wasserzusammensetzung ist in Tabelle 6.1-1 in Abschnitt 6.1 angegeben. Der Versuch wurde zweistufig durchgeführt, d.h. nach 1367 BV wurde eine zweite Säule nachgeschaltet. Die Versuchsbedingungen sind in der nachstehenden Tabelle 6.4-2 zusammengestellt.

Tabelle 6.4-2: Versuchsbedingungen für Säulenversuche mit Stripper-Überlauf der ARA Hofkirchen

	Säule 1	Säule 2 nach 1367 BV nachgeschaltet
Säulenmaterial	PVC	
innerer Durchmesser	3,6 cm	3,5 cm
Füllung	138 g Material A1	93,2 g Material A1
Zulauf	Überlauf Stripper ARA Hofkirchen	
BV	260 mL	168,3 mL
Ta	1 Stunde	1 Stunde
Beschickung	von unten	
Ob	0,25 m/h	0,25 m/h
Durchsatz	0,26 L/h	0,26 L/h

6.4.3 Versuche mit Biologieablauf (Kläranlage FZK) und Material A1 (Optimierung der Ta)

Es wurden zwei konsekutive Säulenversuche durchgeführt, deren Parameter in Tabelle 6.4-3 zusammengestellt sind. Die Wasserzusammensetzung ist in Tabelle 6.1-1 in Abschnitt 6.1 aufgelistet.

Tabelle 6.4-3: Versuchsparameter für Säulenversuche mit Biologieablauf; Material A1

	Säule 1	Säule 2
Säulenmaterial	PVC	
innerer Durchmesser	3,5 cm	
Füllung	81 g Material A1	90 g Material A1
Zulauf	Biologieablauf FZK (10 mg/L P)	
BV	150 mL	
Ta	0,5 / 1 Stunde	1 Stunde
Beschickung	von unten	
Oberflächenbeschickung	0,32 m/h / 0,16 m/h	0,16 m/h
Durchsatz	300 mL/h / 150 mL/h	150 mL/h.
Summe BV	3600	4400

Säule 2 wurde nach Versuchende in sechs verschiedene Schichten von 0,5 bis 6 cm Dicke geteilt, wobei hierzu die unterschiedlichen Farben und/oder Körnungen als Indikator dienten. Die einzelnen Proben wurden dann bei 105 °C getrocknet, um den Gesamtphosphatgehalt (TP) und die SSA zu bestimmen und mögliche Ca-Phosphatphasen per XRD aus Pulverpräparaten und per FTIR an der Oberfläche einzelner Partikel des Trägermaterials zu detektieren. Zusätzlich wurde die BET-SSA des Filtermaterials beider Säulen ermittelt.

6.4.4 Versuche mit Biologieablauf (Kläranlage FZK) mit den Materialien A1, A2, B1, B2 und B3

Es wurden weitere Versuche mit Biologieablauf der Kläranlage FZK, aufgestockt auf 10 mg/L P, durchgeführt, um Vergleiche mit den Ca-Silikat-Hydraten von zwei verschiedenen Lieferanten und unterschiedlichen Produktqualitäten (Tabelle 6.2-2) anstellen zu können. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.4-4 zusammengestellt.

Tabelle 6.4-4: Versuchsparameter für Säulenversuche mit Biologieablauf (10 mg/L P), Material A1, A2, B1 und B2 gemäß Tabelle 6.2-2

Firma	A		B		
	A1	A2	B1	B2	B3
Körnung					
Säulenmaterial	PVC				
innerer Durchmesser	4,0 cm		3,5 cm		4,0 cm
Füllung	63,7 g	54,2 g	38 g	40 g	60 g
Füllhöhe	10 cm			11 cm	12 cm
Zulauf	Biologieablauf FZK (10 mg/L P)				
BV	126 mL		96 mL	106 mL	150 mL
Ta	~1 Stunde				
Beschickung	von unten				
Ob	0,095 m/h		0,104 m/h		0.119 m/h
Durchsatz	120 mL/h		100 mL/h		150 mL/h

6.4.5 Versuche mit Reihenschaltung aus Material A1 und C (2 Säulen hintereinander)

Es wurde auch versucht, zweistufige Filterverfahren anzuwenden, d.h. eine Materialkombination von A1 und C in zwei getrennten hintereinander geschalteten Säulen zu testen. In der Reihenschaltung 1 wurde versucht, die C-Säule als zusätzliche Ca-Quelle der A1-Säule nachzuschalten, um die Filterstandzeit zu verlängern. In Reihenschaltung 2 sollte die Filterwirkung (Biofilm!) der C-Säule untersucht werden. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.4-5 zusammengestellt.

Tabelle 6.4-5: Versuchsbedingungen für einen zweistufigen Säulenversuch, Stufe 1: A1 und Stufe 2: C, Ob = 0,08 m/h, Biologieablauf FZK (10 mg/L P)

	Reihenschaltung 1		Reihenschaltung 2 (doppelter Ansatz a, b)	
Reihenfolge	Säule 1	Säule 2 nachgeschaltet	Säule 1	Säule 2 nachgeschaltet
Material	A1	C	C	A1
Säulenmaterial	Glas			
Innendurchmesser	3 cm			
A1 / % (g)	100 (45)	-	-	100 (45)
C / % (g)	-	100 (110)	100 (110)	-
Zulauf	Bioablauf FZK	Ablauf Säule 1	Bioablauf FZK	Ablauf Säule 1
BV / mL	80	80	80	80
Ta / h	1			
Beschickung	von unten			
Ob / m/h	0.11			
Durchsatz / mL/h	80			
Summe BV	4600	4600	4800	4700

6.4.6 Festbett-Experiment im halbtechnischen Maßstab mit Material A1

Erste halbtechnische Versuche mit Material A1 in einer Festbettsäule wurden mit Biologieablauf der Nachklärung (FZK-Kläranlage, 10 mg/L P) durchgeführt, um die Wechselwirkungen zwischen A1 und dem Abwasser detaillierter zu untersuchen, insbesondere die Reaktionsbedingungen zu Versuchsbeginn. Auch hier wurde eine Ta von 1 Stunde angesetzt. Die Ob lag bei 1,6 m/h. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 6.4-6 zusammengestellt.

Tabelle 6.4-6: Versuchsbedingungen für einen halbtechnischen Säulenversuch im Festbett mit A1 als Filtermaterial, Ob = 1,6 m/h, Biologieablauf FZK (10 mg/L P)

	Säule (Material A1)
Säulenmaterial	PP
innerer Durchmesser	28 cm
Kiesstützschicht 4/16, 4/32	10 kg, 10 kg
Füllung	40 kg Material A1
Füllhöhe	160 cm
Zulauf	Biologieablauf FZK (10 mg/L P)
BV	97,5 L
Ta	1 h
Beschickung	von unten
Oberflächenbeschickung	1,6 m/h
Durchsatz	97.8 L/h
Summe BV	200

6.4.7 Rührreaktorversuche mit den Materialien B3 und B5 im Labormaßstab

Um die grundsätzliche Eignung von Rührreaktoren zu untersuchen, wurden erste Vorversuche im Labormaßstab am FZK mit Biologieablauf der Nachklärung (Kläranlage FZK), aufgestockt auf 10 mg/L P, durchgeführt. Versuche A und B wurden als Kinetikversuch/Batchversuch betrieben, d.h. mit einmaliger Reaktorbefüllung und zeitaufgelöster Probennahme. Dabei wurde in Versuch A der Einfluss variierender FFV von 0,1, 1, 2, 5, 10 und 20 Gew.-% in je 2,5 L Lösung untersucht (Tabelle 6.4-7). Versuch B diente dazu, die Auswirkung verschiedener Rührerdrehzahlen (0, 50, 150, 250, 350, 450 rpm) auf die P-Eliminationsleistung zu ermitteln. Die Versuche C und D wurden im Durchlaufbetrieb bei einer Ta von 1 Stunde (bzw. teilweise 2 Stunden) mit 5 Gew.-% FFV und einer Drehzahl von 250 rpm durchgeführt. In den Versuchen A, B und C kam Material B3 zum Einsatz, im Versuch D vergleichsweise das feinkörnigste Material B5.

Nach Abschluss der Versuche A und B wurde die Abrasion des Kristallisationsmaterials infolge Rührens quantifiziert. Dazu wurde am Ende der Versuche der Feststoff der einzelnen Reaktoren mittels Nassaussiebung in Fraktionen < 0,5 mm und > 0,5 mm separiert und teilweise die P-Ausbeute bzw. -Beladung analysiert (Versuch A). In Versuch C wurde nach Abschluss des Versuchs der Feststoff gleichermaßen aufgetrennt. In Versuch D wurde der Ablauf inklusive ausgeschwemmter Festphase von je einer Stunde aufgefangen, um den Materialaustrag bei Verwendung der feinsten Kornfraktion über die Zeit zu quantifizieren.

Tabelle 6.4-7: Versuchsaufbau der Rührreaktorversuche im Labormaßstab mit Biologieablauf der Nachklärung (FZK, 10 mg/L P) unter Verwendung der Materialien B3 (Versuche A, B, C) und B5 (Versuch D)

	Batchbetrieb		Durchlaufbetrieb	
	Versuch A	Versuch B	Versuch C	Versuch D
Material	B3			B5
Drehzahl Rührer rpm	250	0, 50, 150, 250, 350, 450	250	
FFV / Gew-%	0, 1, 2, 5, 10, 20	5		
Ta / h			1 (2)	1
Versuchsdauer / h	24	21,5	23,5 (6)	9
Volumen des Biologieablaufs (10 mg/L P) / L	2,5			

6.4.8 Schwebebettversuche im Labormaßstab

Diese Versuche sollten den Einfluss von Klärschlamm im Abwasser auf die Filtrationseigenschaften einer Säule zeigen und aufklären, ob ein Schwebebett prinzipiell als Verfahren geeignet ist. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6.4-8 zusammengestellt, die zeigen, dass es sich bei

- Versuch a) um einen echten Eliminationsversuch mit Material A1 (P-aufgestocker Bioablauf)
- Versuch b) um einen Versuch mit Schlammzudosierung zu P-aufgestocktem Leitungswasser (10-30 mg/L P) mit Material B3

handelte. Auf Grund der Versuchsbedingungen muss gesagt werden, dass es sich nicht um echte klassische Schwebebettversuche handelte. Hierzu war die Ob noch viel zu gering.

In Versuch a) war aber rein optisch zu sehen, dass der gesamte Inhalt des Filters umgewälzt wurde, also echt in Schwebelagerung war. Was mit dieser Anordnung erreicht werden sollte, war eine gleichmäßigere Durchströmung des Festbetts. Dadurch konnte die Ta bei gleichem Eliminationsergebnis wesentlich herabgesetzt werden. Auf die Verhältnisse in Hofkirchen (Abschnitt 6.5.1) bezogen, würde sich damit bei einer Filterbetthöhe von 1 m eine Ob von ca. 3 m/h realisieren lassen, wenn der untere Säulenabschluss konisch anstatt zylindrisch ausgeführt werden würde (Abschnitt 7.5.1).

Der Versuch b) diente allein dazu, die Schlammproblematik zu untersuchen. Hier war keine Umwälzung des Materials zu beobachten.

Tabelle 6.4-8: Versuchsbedingungen von Schwebebettversuchen mit Material A1 und B3 mit Schlammzusatz

	Versuch a	Versuch b
Säulenmaterial	Glas-Trichter (1700 mL)	
Füllung	78 g Material A1	80 g Material B3
Zulauf	Bioablauf (FZK) (30 mg/L P)	Leitungswasser + 5 % Schlamm Bioablauf (FZK) + 10 – 30 mg/L P
BV	150 mL	1250 mL
Ta im Material	~0,3 Stunden	1 Stunde
Beschickung	von unten	
Ob	0,05	0,12 m/h
Durchsatz	420 mL/h	1500 mL/h.
FFV / Gew.- %	5	6

6.4.9 Schwebebettversuche im halbtechnischen Maßstab

Zur Bestimmung der verfahrenstechnischen Parameter FFV und Ta im Hinblick auf eine optimale P-Eliminationsleistung und P-Rückgewinnung mittels Schwebebetttechnologie wurden zunächst Kurzzeitversuche im Batchbetrieb (Abschnitt 6.4.9.1) durchgeführt. Mit den dadurch ermittelten optimalen Rahmenparametern wurden zur Entwicklung und Optimierung der P-Rückgewinnung mittels Schwebebetttechnologie Langzeitexperimente im sogenannten „Bypass-System“ (Abbildung 6.4-1b, Abschnitt 6.4.9.2) durchgeführt.

6.4.9.1 Schwebebettversuche im Batchbetrieb (Reaktionskinetik)

Zur Bestimmung der verfahrenstechnischen Parameter FFV und Ta im Hinblick auf eine optimale P-Eliminationsleistung und P-Rückgewinnung mittels Schwebebetttechnologie wurden zunächst Batchversuche (Kurzzeitversuche) in einer halbtechnischen Apparatur mit einem Reaktorvolumen von 40 Litern sowohl mit Leitungswasser als auch mit Biologieablauf der Nachklärung (FZK), jeweils aufgestockt auf 10 bzw. 25 mg/L P, durchgeführt (Tabelle 6.4-9). D. h., das P-haltige Wasser wurde in das Schwebebett gepumpt und über die Dauer des Batchbetriebs im Kreislauf geführt (vgl. Abbildung 6.4-1a). Jeder Wiederholungsversuch wurde dann mit dem Kristallisationsmaterial des vorhergehenden Versuches, jedoch mit frischer P-Lösung betrieben.

Die in der unten stehenden Tabelle 6.4-9 unter FFV angegebenen Gew.-% an Material sind dabei immer auf das Reaktorvolumen von 40 Litern bezogen. Die Ta betrug, auf das statische Bett bezogen, 0,3 h. Dies bedeutet, dass sich die Ta im expandierten Bett von 26 Minuten auf 31 Minuten mit abnehmendem Anteil an Gew.-% (in der Reihenfolge von 10 Vol-% zu 40 Vol-%) veränderte.

Tabelle 6.4-9: Durchgeführte Batch-Versuche in Schwebebetttechnik mit Wiederverwendung (1-3mal) von Material A1 und B4 in Leitungswasser und Biologieablauf mit Ausgangskonzentrationen an P von 10 bzw. 25 mg/L P und FFV*** von 5, 10 und 20 Gew- % (statisches Bett), Ta*** - bezogen auf das statische Bett - 0,3 h; *bezogen auf das Gesamt-Reaktorvolumen von 40 L, ** bezogen auf das Volumen des expandierten Betts , ***bezogen auf das statische Bett

Wasser	P-Konz. mg/L P	FFV Gew-%*	Material	Pumpe m ³ /h	Bettexpansion %	FFV Gew-%**	Ta* / h (**)
Leitungswasser + P	10	5	A1	2,5	37	36	3,3 (0,45)
		10			80	28	1,7 (0,6)
	25	5 (2x)		2,5 (13)	37 (43)	36 (35)	3,3 (0,45 (0,41))
		10		2,5	80	28	1,7 (0,6)
Bioablauf + P	10	5			2,5	37	36
		10		80		28	1,7 (0,6)
	25	5	2,5 (13)	37	36	3,3 (0,45)	
		10 (2x)		(23)	28 (41)	1,7 (0,6 (0,41))	
		20	13	43	35	0,8 (0,48)	
		5		B4	70	29	3,3 (0,56)

6.4.9.2 Schwebebettversuche im Durchlaufbetrieb (Bypass-System)

Mit den durch die Batchversuche ermittelten optimalen Rahmenparametern (siehe voriger Abschnitt 6.4.9.1) wurden zur Optimierung der Schwebebetttechnologie Langzeitexperimente im sogenannten „Bypass-System“ (Abbildung 6.4-1b) mit 5 Gew-% FFV (auf den Gesamtreaktor von 40 Litern bezogen) unter Verwendung sowohl von P-aufgestocktem Leitungswasser (25 mg/L P) als auch von aufgestocktem Biologieablauf (FZK-Kläranlage, 25 mg/L P) durchgeführt (Tabelle 6.4-10). Die Aufenthaltszeit betrug im Gegensatz zu den Festbettversuchen nur 20 (bzw. 10) Minuten im statischen Festbett. Hierbei wurde das gesamte Schwebebett umgewälzt (Pumpe für Rezirkulationsstrom, Tabelle 6.4-10) und, wie in der o.a. Abbildung 6.4-1b zu sehen, ein Teilstrom aus dem System entnommen und rezirkuliert.

Tabelle 6.4-10: Versuchsbedingungen der Schwebebettversuche im Bypass-System mit P-aufgestocktem Leitungswasser bzw. Biologieablauf (Kläranlage FZK) ($c(P)_0 \sim 25$ mg/L P), Ta^{***} im statischen Bett des Kristallisationsmaterials = 0.3 h; *bezogen auf das Gesamt-Reaktorvolumen von 40 L, ** bezogen auf das Volumen des expandierten Betts, ***bezogen auf das statische Bett

	EB5	EB1	EB2	EB3	EB4
Wasser	Leitungswasser + 25 mg/L P	Biologieablauf + 25 mg/L P			
Material	A1			B4	
1 BV statisch / L	4	8	16	4	
1 BV expandiert / L	5	10	25	5	
FFV / Gew.- %*	5	10	20	5	
FFV / Gew.- %**	38	39	32	38	
Bettexpansion / %	30	27	57	32	
Pumpe / m ³ /h (real)	3,5 (2,2)		16 (10,2)	6,5 (4,1)	
Ta im Gesamtreaktor / min	200	100	50	200	
Ta im statischen Bett ***/ min	20				
Ta im expandierten Bett **/ min	26	25	31	26	
Ob / m/h	0,38	0,76	1,52	0,38	
Ob Rezirkulation für Bettexpansion / m/h	70 - 111		110-325	130-207	
Summe BV***	7100	3600	3800	2500	>1800
Summe BV**	5500	2760	3000	1590	>1400

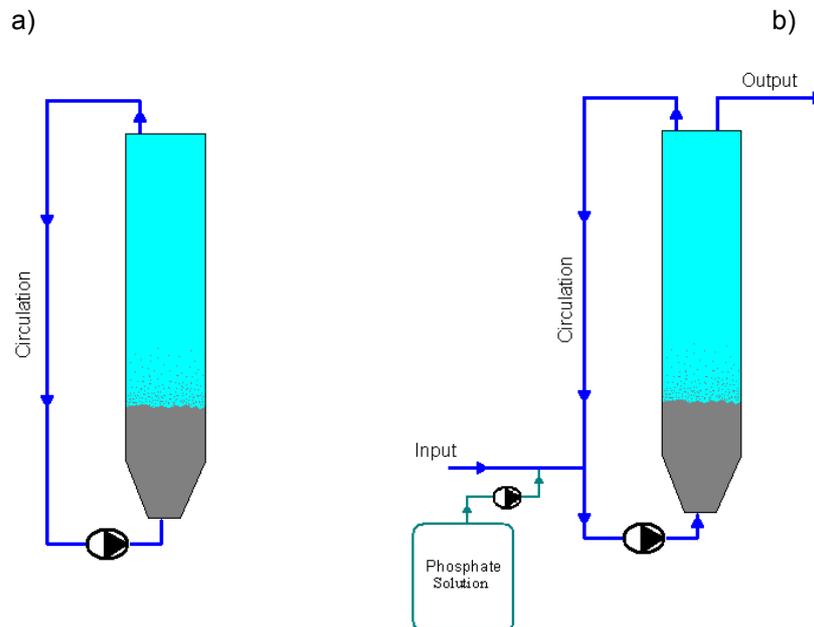


Abbildung 6.4-1: Schema zum Aufbau der Schwebebettversuche. a) Batch-Versuche zur Reaktionskinetik (Kurzzeitversuche mit Wiederholungsversuchen), b) Bypass-System für Langzeitversuche mit P-Dosierung und Teilablauf

6.5 Festbettversuche auf der ARA Hofkirchen

Wie bereits erwähnt, wurden die halbtechnischen Versuche mit Phostrip-Wasser (Stripper-Überlauf) auf der Kläranlage Hofkirchen / Trattnach des RHV Mittleres Trattnachtal durchgeführt. Die Anlage ist auf 7000 EGW zur simultanen Schlammstabilisierung und mit einem Bio-P Verfahren im Nebenstrom (dem Phostrip-Prozess) ausgebaut. Im Rechengebäude wurde eine Versuchsanlage, die es ermöglichte mehrere Säulen simultan zu betreiben, aufgebaut (vgl. Tabelle 6.5-1 und die nachstehenden Abbildungen 6.5-1 bis 6.5-4).

6.5.1 Auslegungsparameter der Festbettsäulen

Für die Dimensionierung des angestrebten Verfahrens im Festbett sind die wesentlichsten Parameter die Aufenthaltszeit (T_a) und die Oberflächenbeschickung (Ob), weshalb sich das Hauptaugenmerk zuerst auf die maximal zulässige Größe der Ob bzw. auf die mindest T_a gerichtet hat.

6.5.1.1 Hydraulische Aufenthaltszeit T_a

Bei der Wahl der T_a für die Versuche im Festbett auf der ARA Hofkirchen wurde auf die bisherigen Ergebnisse der Festbettversuche des FZK zurückgegriffen. Diese hatten gezeigt, dass eine $T_a \geq 1$ Stunde notwendig ist, um befriedigende Eliminationsleistungen zu erzielen (Abschnitte 6.4.1 – 6.4.3). Daher wurde in den Festbettversuchen eine T_a von 1,0 – 2,0 h eingesetzt.

6.5.1.2 Oberflächenbeschickung Ob

Entsprechend den bisherigen Ergebnissen des FZK konnte festgehalten werden, dass für eine $Ob \leq 0,2 \text{ m/h}$ keine Änderung der Eliminationsleistung in den Festbettsäulen festzustellen war. Da dieser Wert aber für eine wirtschaftliche Auslegung einer Anlage zu klein ist, wurde in den Versuchen auf der ARA Hofkirchen die Ob in den Festbettsäulen zwischen 0,5 und 2,0 m/h variiert und deren Auswirkung beurteilt (Abschnitt 6.5.6)

6.5.2 Orientierungsversuch im Festbettverfahren

Ein erster Orientierungsversuch im halbtechnischen Maßstab wurde mit Stripper-Überlauf am 10. März 2003 gestartet. Eine entsprechende Versuchsanlage wurde, wie in Abbildung 6.5-1 dargestellt, aufgebaut und bestand im Wesentlichen aus dem Verteilerbecken, einem Biofilter als Vorreinigung sowie 2 Festbettsäulen (S1 und S3).

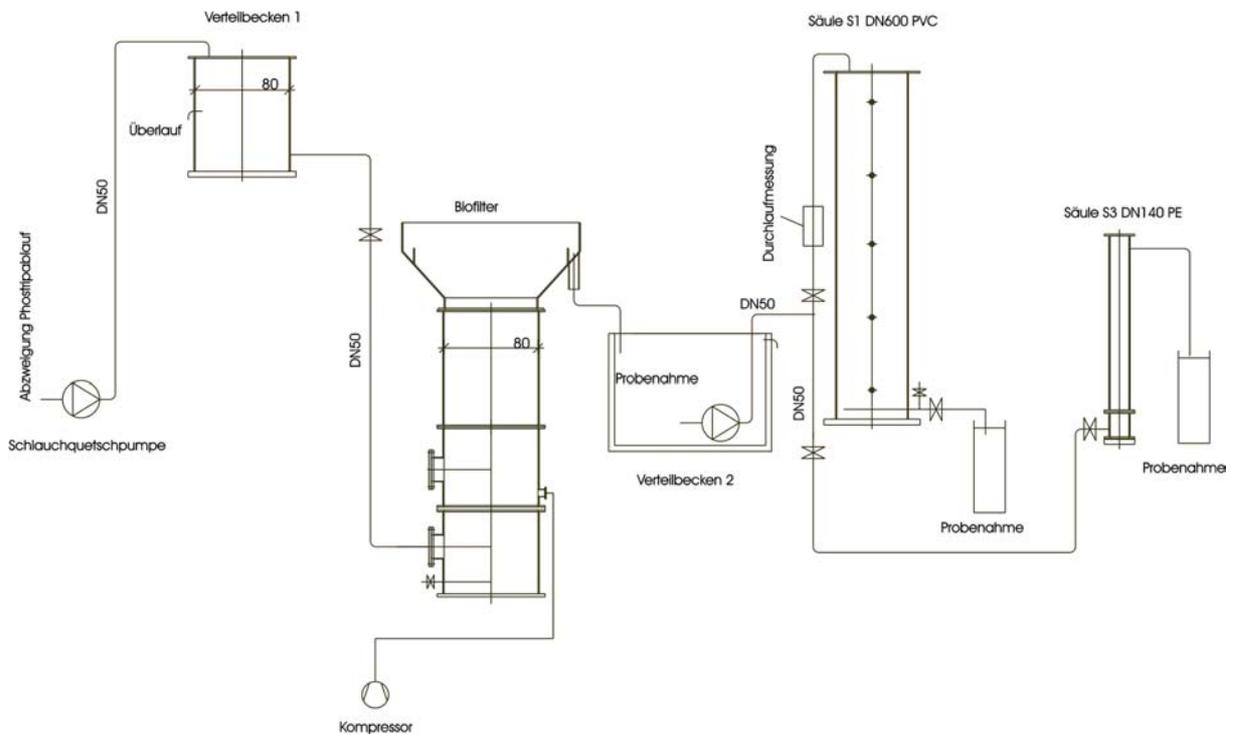


Abbildung 6.5-1: Versuchsaufbau Orientierungsphase

Die Ziele dieser ersten Versuchsphase waren:

- Sammeln erster Erfahrungen mit der Versuchsdurchführung in der Kläranlage Hofkirchen
- Einweisen des Betriebspersonals
- Verifizierung der bisherigen Ergebnisse an realem Abwasser

Die mit der Versuchsanordnung behandelten Fragestellungen waren:

- Erste Hinweise auf Oberflächenbeschickung (Ob) und Aufenthaltszeiten (Ta) im Durchlaufbetrieb
- Hinweise auf Durchströmungsrichtung (Upflow, Downflow)
- Hinweise auf Eignung des gewählten Materials bzw. der Korngröße zur P-Elimination (P-Ausbeute des Produkts für ein Recycling)
- Notwendigkeit bzw. Leistungsvermögen unterschiedlicher Vorreinigungen (Abschnitt 6.5.4)

Entsprechend den gewählten Fragestellungen wurde die Versuchsanordnung mit den in Tabelle 6.5-1 angeführten Parametern betrieben. Als Filtermaterial wurde Material A2 verwendet. Die Beschickung erfolgte mit Stripperüberlauf, der mittels Biofilter vorgereinigt wurde.

Tabelle 6.5-1: Rahmenparameter der Säulen 1 und 3 vom 10. März bis zum 7. April 2003 (Filtermaterial A2)

Säule	Innen- Ø [m]	Füllhöhe mit Material A2 [m]	Durchfluss [m ³ /h]	Ta [h]	Ob [m/h]	Richtung
S1	0,60	0,75	0,140	1,5	0,5	↓
S3	0,14	1,12	0,027	0,66	1,7	↑

Folgendes Messprogramm wurde durchgeführt:

- Messung und Kontrolle der Durchflussmengen der Säulen
- PO₄-P Gehalte im Phostripüberlauf, im Ablauf der Vorreinigung und in den Säulenabläufen (täglich)
- AFS im Phostrip-Überlauf und im Ablauf der Vorreinigung (täglich)
- CSB im Phostrip-Überlauf, im Ablauf der Vorreinigung und in den Säulenabläufen (zweimal wöchentlich)
- Messungen und Analysen am FZK die über das auf der ARA mögliche Ausmaß hinausgingen (nach Bedarf)

Die Säule S3 musste bereits am 20. März außer Betrieb genommen werden, da das Filtermaterial ausgeschwemmt wurde (das Dosierventil hatte sich selbsttätig verstellt). S1 wurde am 7. April außer Betrieb genommen werden, da aufgrund der verwendeten Säulenbeschickung kein konstanter Betrieb aufrechterhalten werden konnte. (Kapitel 6.3.1).

6.5.3 Betrieb ohne Vorreinigung mit kürzeren Rückspülintervallen (Festbett)

Die Ziele und die zu behandelnden Fragestellungen dieser Versuchsphase waren:

- Betriebsweise, welche mit Phostripüberlauf ohne Vorreinigung, jedoch mit kurzem Rückspülintervall oder permanenter Rückspülung auskommt
- Verwendung von Material A1 und Material A2 als Zweisechichtfilter
- weitere Hinweise zur Beschickungsrichtung

6.5.3.1 Säule S1 – Zweisechichtiger Filteraufbau - Beschickung von oben (Downflow)

Entsprechend den oben angeführten Fragestellungen wurde die Versuchsanordnung, wie in Abbildung 6.5-2 dargestellt, mit den in Tabelle 6.5-2 angeführten Parametern betrieben. Als Filtermaterial wurde ein zweisechichtiger Filteraufbau (0,35 m Material A2 über 1,55 m Material A1) gewählt. Die Beschickung erfolgte direkt mit Phostripüberlauf ohne Vorreinigung.

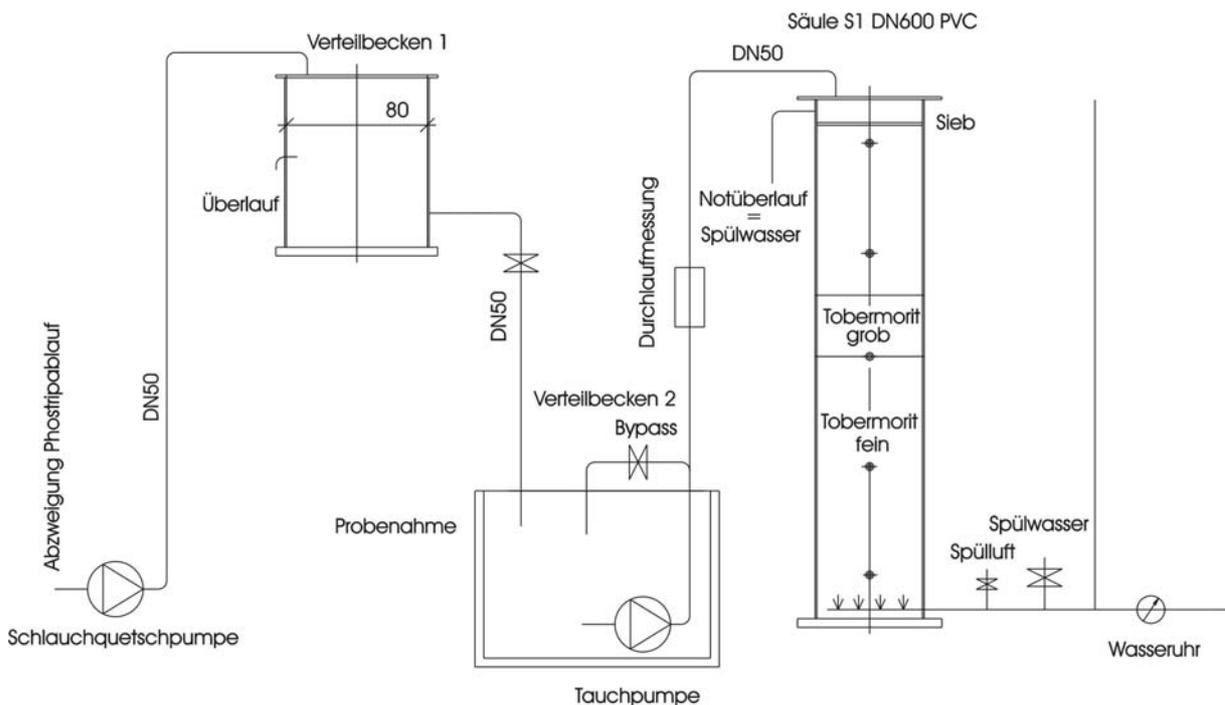


Abbildung 6.5-2: Versuchsaufbau Säule S1 (downflow)

Tabelle 6.5-2: Rahmenparameter zum Downflow-Betrieb der Säule 1 als Zweisechichtfilter mit Filtermaterialien A1 und A2 vom 4. Juli bis 9. September 2003

Säule	Innen-Ø [m]	Füllhöhe [m]	Durchfluss [m ³ /h]	Ta [h]	Ob [m/h]	Richtung
S1	0,48	1,55 (A1) / 0,35 (A2)	0,430	1,0	1,5	↓

Wie aus Tabelle 6.5-2 ersichtlich ist, wurde die Säule zunächst von oben beschickt. Durch den zweischichtigen Filteraufbau sollten die gröberen Schlammpartikel bereits in der oberen Filterschicht zurückgehalten werden und somit ein rasches Verblocken des Filters und das Eindringen dieser Schlammpartikel in tiefere Filterschichten verhindert werden. Somit sollte das Rückspülen der Filtersäule effizient möglich sein, da die Rückstände wegen der Beschickung von oben nicht durch die gesamte Filterschicht gespült werden mussten. Um eine möglichst komplette und gleichmäßige Spülung des Materials zu gewährleisten, wurde am Säulenboden ein Schlauch spiralförmig eingebaut und mit Bohrungen ($d = 3 \text{ mm}$) versehen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Lochabstände in der Säulenmitte größer waren als am Rand der Säule, damit eine möglichst gleich große Wassermenge pro Flächeneinheit während des Rückspülens ausströmen konnte. Ferner wurde angenommen, dass es aufgrund der etwas geringeren spezifischen Dichte des Materials A2 während des Rückspülens zu keiner Durchmischung der beiden Filtermaterialien kommen würde und das Material A2 über dem Material A1 sedimentiert. Um einen Verlust an Filtermaterial während des Rückspülvorgangs zu vermeiden, wurde ein auf einem Ring befestigtes Aluminiumsieb mit einer Maschenweite von 0,4 mm unterhalb des Säulenablaufs montiert.

6.5.3.2 Säule S1 – Beschickung von unten (Upflow):

Aufgrund der beim Downflow-Versuch (Abschnitt 6.5.3.1) in Folge des Rückspülens aufgetretenen Filtermaterialumkehr und des zu hohen Filterwiderstandes wurde auf eine Beschickung von unten mittels eines perforierten Schlauches umgestellt. Dabei zeigte sich, dass die Schlammflocken durch den Filterkörper durchwanderten und sich anschließend auf der Oberfläche der Filterschicht absetzten. Das gleiche Phänomen konnte auch bei entsprechenden Laborversuchen am FZK (Abschnitt 6.4.8) festgestellt werden.

6.5.3.3 Säule S5 – Rückspülung nach dem Mammutpumpenprinzip

Als zusätzliche Verfahrensvariante wurde eine nach dem Mammutpumpenprinzip betriebene Säule zum Einsatz gebracht. Dabei sollte das unbehandelte Stripperüberlaufwasser aufwärts durch das Filtermaterial strömen (upflow). Das Filtermaterial selbst fiel durch eine Lochplatte und sollte filterwiderstandsabhängig oder kontinuierlich in dem zentral angeordneten Steigrohr durch das Einbringen von Luft und Wasser von unten nach oben transportiert und dabei gewaschen werden. In dem am oberen Rand der Filtersäule angeordnetem Abfluss wurde der Schlamm abgezogen, während das gewaschene Filtermaterial sich danach wieder oben auf der vorhandenen Filterschicht absetzte und langsam nach unten wanderte, wobei der Schlammgehalt wieder anstieg.

6.5.4 Versuchsserie 1 (Festbett) – Vergleich verschiedener Vorreinigungsverfahren

Nachdem der Orientierungsversuch nach relativ kurzer Zeit abgebrochen werden musste, wurde in der Zeit vom 3. - 7. April eine neue Versuchsserie gestartet. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 6.5-3 dargestellt und bestand im Wesentlichen aus:

- 3 unterschiedlichen Verfahren zur Vorreinigung. Dabei handelte es sich um einen
 - o Biofilter,
 - o einen Papierfilter der Fa. AWATECH sowie einen

- Trommelfilter der Fa. PVS Fabrikat Hydrotech
- 3 Versuchssäulen (S2, S3, S4) mit entsprechenden Beschickungspumpen
- Wasserzähler bzw. Auffangbehälter zur Durchflussmengenkontrolle

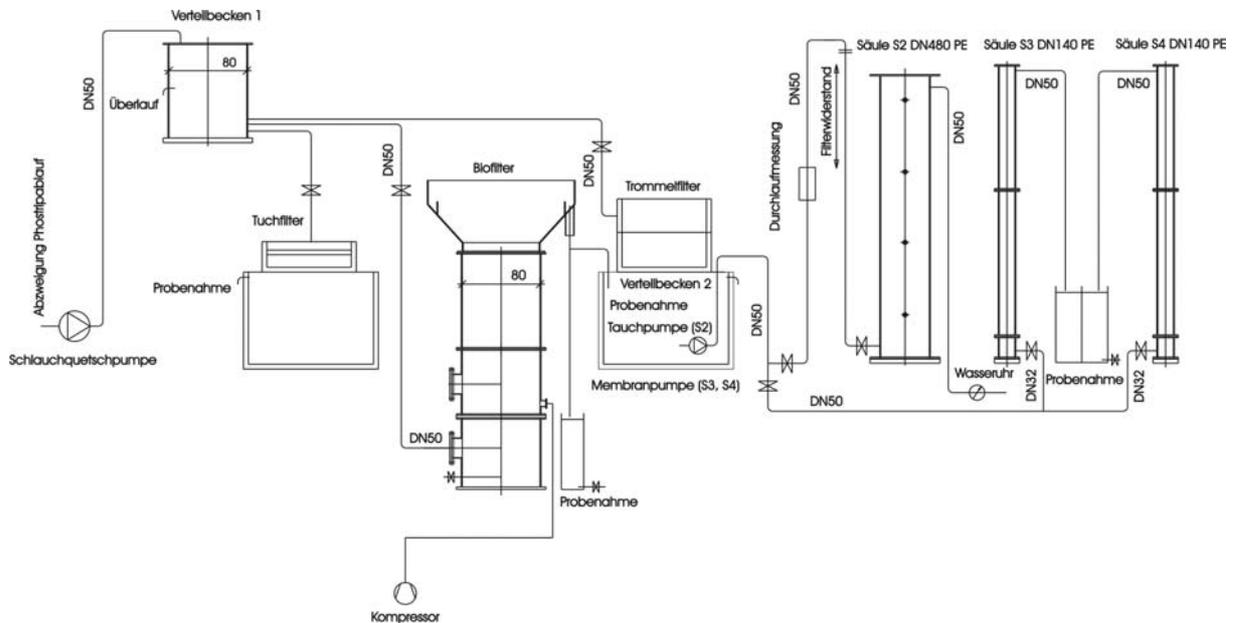


Abbildung 6.5-3: Versuchsaufbau Versuchsserie 1

Die Ziele und die behandelten Fragestellungen waren:

- Einfluss der Oberflächenbeschickung (Ob) auf Eliminationsleistung und Verfahrenstechnik
- Untersuchung verschiedener Vorreinigungsmethoden in Hinblick auf CSB- und AFS-Elimination
- Erzielbare Filtermaterialstandzeiten und Entwicklung der Eliminationsleistung bei P- und schlammreichem Phostrip-Abwasser
- Aussagen über Filterwiderstände und mögliche Gegenmaßnahmen
- Aussagen über Filtrerrückspülung und Alternativen

Entsprechend den oben angeführten Fragestellungen wurde die Versuchsanordnung mit den in Tabelle 6.5.-3 angeführten Parametern betrieben. Als Filtermaterial wurde Material A1 über einem 40 cm hohen Stützkörper aus Kies 4/16 gewählt und die Beschickung mit Stripperüberlauf, vorgereinigt mittels Trommelfilter (Maschenweite = 18 bzw. 10 μm), durchgeführt.

Tabelle 6.5-3: Rahmenparameter zum Filterbetrieb der Säulen S2, S3 und S4 vom 4. April bis zum 9. September 2003 (Filtermaterial A1)

Säule	Innen-Ø [m]	Füllhöhe [m]	Durchfluss [m ³ /h]	Ta [h]	Ob [m/h]	Richtung
S2	0,48	1,5	0,271	1,0	1,5	↑
S3	0,14	1,0	0,015	1,0	1,0	↑
S4	0,14	0,5	0,008	1,0	0,5	↑

Das Messprogramm wurde in Analogie zum Vorversuch durchgeführt.

Alle 3 Säulen mussten infolge des starken Filterwiderstands bzw. einer vermuteten Kanalbildung rückgespült werden (Abschnitt 7.2.7). Dabei zeigte sich, dass nur sehr kleine Rückspülgeschwindigkeiten anwendbar waren, um Materialverluste durch Ausschwemmen zu verhindern. Diese Säulen wurden auch zweimal vollständig entleert, das Material in einer Wanne gewaschen und anschließend wieder in die Säulen gefüllt. Die Ergebnisse der Untersuchungen der Waschwässer und Waschschlämme sind in Abschnitt 7.2.8 diskutiert.

6.5.5 Versuchsserie 2 (Festbett) – Vergleich von Material B3 und A1 als Filtermaterial, Vergleich Vorreinigung Elektroflotation mit Biofilter

Die wesentlichste Änderung in dieser Versuchsserie war, dass als Vorreinigung eine Elektroflotationsanlage der Fa. Dr. Baer Verfahrenstechnik GmbH zum Einsatz kam (Abschnitt 7.6.4). Damit sollte eine optimale Vorreinigung in Bezug auf die Entfernung von AFS erzielt werden. Mit dem Ablauf dieser Anlage sollten 3 Säulen mit den in Tabelle 6.5-4 dargestellten Parametern im Upflow betrieben werden. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 6.5-4 dargestellt.

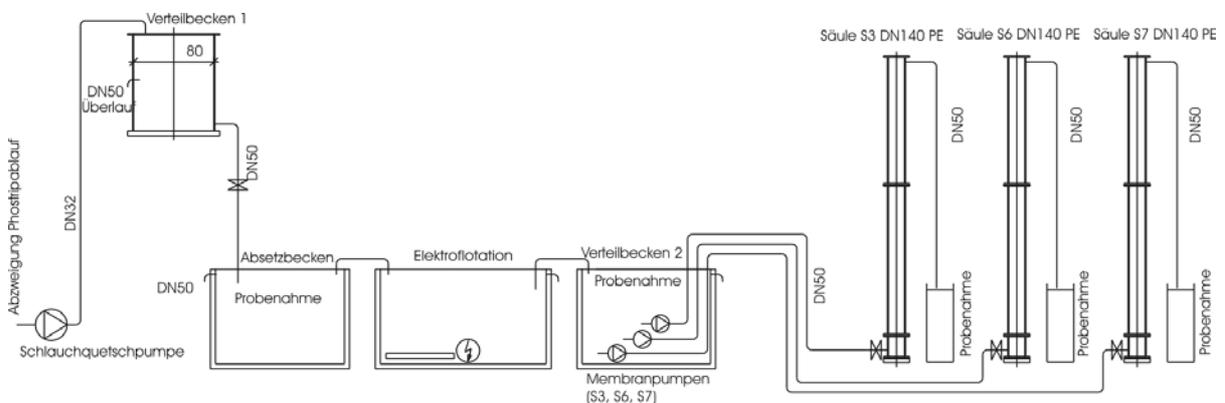


Abbildung 6.5-4: Versuchsaufbau Versuchsserie 2

Tabelle 6.5-4: Rahmenparameter zum Filterbetrieb der Säulen S3, S6 und S7 vom 7. Oktober 2003 bis zum 28. Jänner 2004

Säule	Innen- Ø [m]	Füllhöhe mit Mat. A1/B3 [m]	Durchfluss [m ³ /h]	Ta [h]	Ob [m/h]	Rückspül- frequenz
S3	0,14	1,5 / B3	0,023	1,0	1,5	1 x pro Wo
S6	0,14	1,5 / A1	0,023	1,0	1,5	Ohne RS
S7	0,14	1,5 / B3	0,023	1,0	1,5	Ohne RS

Die Ziele und die behandelten Fragestellungen waren:

- Schaffung von Randbedingungen, welche denen bei den Laborversuchen am FZK herrschenden Bedingungen möglichst ähnlich sind (geringe Konzentration an AFS)
- Ein Vergleich der Eliminationsleistungen der beiden Filtermaterialien A1 und B3
- Untersuchung des Einflusses der Rückspülfrequenz

Dabei wurde von den Erfahrungen des FZK ausgegangen, wonach es möglich ist, bei optimaler Vorreinigung die Säulen ohne Rückspülung über lange Zeiträume (bis 3500 BV am FZK) zu betreiben. Mittels des simultanen Betriebs zweier vollkommen baugleicher Säulen, sollte es daher möglich sein, den Einfluss der Rückspülung auf die Standzeit des Materials zu ermitteln (S3 und S7), sowie Unterschiede in der Eliminationsleistung der beiden Materialien festzustellen (S3 und S6).

6.5.6 Versuchsserie 3 (Festbett) – Vergleich des Rückspülens mit Leitungswasser und Filtrat, Material B3, Variation von Ob und Ta

Die Versuchsanordnung für die Versuchsserie 3 entspricht weitestgehend der Versuchsserie 2 (Abbildung 6.5-4). Die Festbettsäulen S3, S6 und S7 wurden mit den in Tabelle 6.5-4 angeführten Parametern betrieben. Als Filtermaterial wurde jeweils B3 über einem 40 cm hohen Stützkörper aus Kies 4/16 verwendet. Die Beschickung erfolgte wiederum im Upflow mit mittels der EF vorgereinigtem Stripperüberlauf.

Die Ziele und die behandelten Fragestellungen waren:

- Untersuchung des Einflusses der Spülwasserart (Leitungswasser oder Filtrat; Vergleich S6 mit S7) auf die PO₄-P Eliminationsleistung
- Untersuchung des Einflusses der Rückspülfrequenz (Vergleich mit anderen Versuchsserien) auf die PO₄-P Eliminationsleistung
- Einfluss der Variation der Parameter Ob und Ta auf die PO₄-P Eliminationsleistung und die Standzeit der Festbettfilter (Vergleich mit anderen Versuchsserien)

Insbesondere sollte untersucht werden, ob mittels einer Erhöhung der Aufenthaltszeit eine überproportionale Verlängerung der Standzeit und somit eine höhere Beladung des Filtermaterials mit $\text{PO}_4\text{-P}$ erreicht werden kann, wie aus einem Versuch am FZK (Abbildung 7.1-6) abgeleitet wurde. Aufgrund der beschränkten Bauhöhe der Säulen und der am Anfang jedes Versuches feststellbaren Filterbettausdehnung des Materials musste die Ob für diesen Versuch entsprechend reduziert werden. Speziell beim Rückspülen der Säulen kam es zu einer zusätzlichen Filterbettausdehnung. Die Probennahme und -untersuchung wurde analog zu den vorherigen Versuchsserien durchgeführt. Die wesentlichen Versuchsparameter dieser VS 3 sind in Tabelle 6.5-3 zusammengefasst.

Tabelle 6.5-5: Rahmenparameter zum Filterbetrieb der Säulen S3, S6 und S7 vom 2. März 2004 bis zum 7. Juli 2004

Säule	Innen- Ø [m]	Füllhöhe mit Material B3 [m]	Durchfluss [m ³ /h]	Ta [h]	Ob [m/h]	3 x / Wo rückspülen mit:
S3	0,14	2,0	0,031	1,0	2,0	Leitungswasser
S6	0,14	1,0	0,008	2,0	0,5	Leitungswasser
S7	0,14	1,0	0,008	2,0	0,5	Filtrat

6.6 Rührreaktorversuche auf der ARA Hofkirchen

6.6.1 Allgemeines

Aufgrund der verfahrenstechnischen Schwierigkeiten, welche sich in den Versuchen mit Festbett-Technologie abzeichneten (Abschnitt 7.2), wurden parallel zu diesen Experimente im Rührreaktorverfahren durchgeführt. Dadurch sollte sowohl eine Kanalbildung ausgeschlossen als auch auf Rückspülen verzichtet werden können. Ziel war, durch die Anwendung der Rührreaktor-Technologie im Optimalfall auf aufwändige Vorreinigungsverfahren verzichten zu können und somit einen wesentlichen Kostenfaktor zu vermeiden.

Basierend auf den Vorversuchen des FZK (Abschnitt 6.4.7 und 7.5), in denen die grundsätzliche Eignung von Rührreaktoren hinsichtlich der P-Elimination und -Rückgewinnung im Labormaßstab (2,5 L) getestet wurde, wurden die Versuche auf der ARA Hofkirchen im halbtechnischen Maßstab (50 bzw. 60 L) durchgeführt, um die Übertragbarkeit des Verfahrens und ein Upscaling zu ermöglichen.

6.6.2 Versuchsaufbau

Für die Versuchsdurchführung standen 2 Rührbehälter mit Rührwerk und Rührern zur Verfügung (Abbildung 6.6-1). Der Rührbehälter 1 hatte ein Volumen von 60 Litern, war aus

durchsichtigem Kunststoff gefertigt und verfügte über eine Zu- und Ablaufvorrichtung. Der Rührbehälter 2 hingegen hatte ein Volumen von 50 Litern, war undurchsichtig und nicht mit einer Zu- und Ablaufvorrichtung versehen. Daher waren ein Durchlaufbetrieb sowie eine visuelle Beurteilung des Zustandes der Suspension nur mit Rührbehälter 1 möglich. Beide Behälter waren mit einem Stator ausgerüstet (3 blättrig, um jeweils 120 ° versetzt) um eine vollständige Suspension erzeugen zu können. Bei den beiden Rührern handelte es sich um einen 3-flügeligen Propellerrührer sowie um einen 3-stufigen Internig-Rührer.

Für die Versuche wurde wiederum Stripperüberlauf, vorgereinigt (mittels Elektroflotation) oder auch unbehandelt, verwendet. Ein schematischer Aufbau der Rührversuchsanlage ist in Abbildung 6.6-2 dargestellt.



Abbildung 6.6-1: Die beiden Rührreaktoren mit Rührwerk, Rührer und Stator. Links: Rührbehälter 2 (50 L, undurchsichtig, ohne Zu- und Ablaufvorrichtung, dreistufiger Internig-Rührer); rechts: Rührbehälter 1 (60 L, durchsichtig, mit Zu- und Ablaufvorrichtung, dreiflügeliger Propellerrührer)

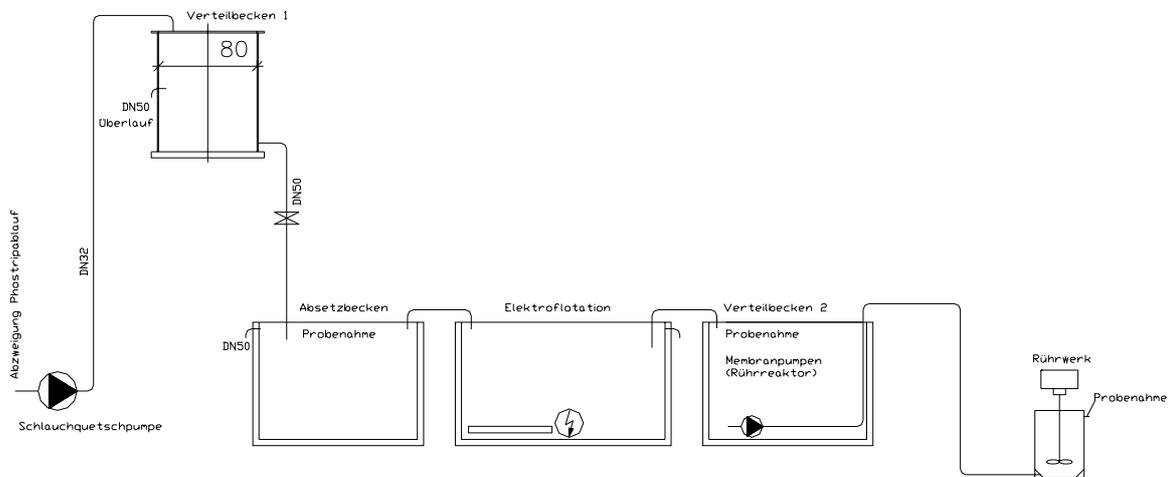


Abbildung 6.6-2: Schema zum Aufbau der Rührversuche

6.6.3 Batchversuche zur Reaktionskinetik

6.6.3.1 Bestimmung des optimalen FFV

In einem ersten Versuch wurden verschiedene FFV im Batch-Betrieb untersucht, wobei die angegebenen FFV als Massenverhältnisse (Masse Tobermorit / Masse Wasser) zu verstehen sind. Das FFV wurde dabei im Bereich von 5,0 bis 12,5 Gew.-% variiert, da sich dieser in den Vorversuchen am FZK als effizientester herausgestellt hatte. Jeder Rührversuch wurde über eine Dauer von 5 Stunden beobachtet und beprobt und es wurden jeweils 3 Befüllungen mit Abwasser ohne Materialtausch vorgenommen. Die Versuche wurden bei einer konstanten Drehzahl von 600 rpm durchgeführt. Die detaillierten Versuchsparameter sind der Tabelle 6.6-1 zu entnehmen.

Tabelle 6.6-1: Versuchsparameter für die Versuche zur Bestimmung des optimalen FFV

FFV	5,0 %		7,5 %		10,0 %		12,5 %	
Rührerart	Propeller	Intermig	Propeller	Intermig	Propeller	Intermig	Propeller	Intermig
Material	B3, B5	B3, B4	B3	B3	B3	B3	B3, B5	B3, B4
Menge [kg]	3	2,5	4,5	3,75	6	5	7,5	6,25
Dauer	3 Befüllungen je 5 Stunden		3 Befüllungen je 5 Stunden		3 Befüllungen je 5 Stunden		3 Befüllungen je 5 Stunden	

6.6.3.2 Bestimmung der Mindestdrehzahl

Eine vollständige Suspension des Trägermaterials ist eine wesentliche Voraussetzung zur Erzielung optimaler Eliminationsleistungen bei Rührversuchen. Diese vollständige Suspension wurde als erreicht angesehen, sobald sich keine Partikel am Boden des Rührreaktors absetzten, also alle Teilchen in Bewegung waren. Die dafür notwendige Drehzahl wurde für die unterschiedlichen FFV mit den beiden zur Verfügung stehenden Rührern in den beiden Reaktoren durchgeführt. In Tabelle 6.6-2 sind die entsprechenden Parameter dieser Versuchsserie zusammengefasst, wobei für diese Serie nur das Material B3 herangezogen wurde.

Tabelle 6.6-2: Versuchsparemeter für die Versuche zur Bestimmung der Mindestdrehzahl

Rührerart	Propeller	Intermig
Reaktorart	1	2
FFV	5,0 %	
	7,5 %	
	10,0 %	
	12,5 %	

6.6.3.3 Bestimmung des Einflusses einer erhöhten Drehzahl

Zusätzlich zum vorangegangenen Versuch sollte auch der Einfluss einer höheren Drehzahl als der Mindestdrehzahl auf die Eliminationsleistung des Materials bezüglich PO₄-P untersucht werden. Dazu wurden wiederum jeweils 5-stündige Batch Versuche mit dem Material B3, einem FFV von 5 Gew.-%, mit der Mindestdrehzahl und einer entsprechend erhöhten Drehzahl in einer bestimmten Rührer-Rührbehälter-Kombination durchgeführt. Die Versuchsparemeter sind in Tabelle 6.6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6.6-3: Versuchsparemeter für die Versuche zur Ermittlung des Einflusses einer erhöhten Drehzahl

Drehzahl	600	525 (Min.-DZ)	500	375 (Min.-DZ)
Rührerart	Propeller		Intermig	
Reaktor	1		2	
FFV [Gew.-%]	5			
Material	B3			

6.6.3.4 Vergleich der Rührerbauart

Es standen 2 verschiedene Rührer zur Versuchsdurchführung zur Verfügung, ein einstufiger, dreiflügeliger Propellerrührer mit einem Propellerdurchmesser (d) von 14 cm, und ein dreistufiger (Stufenabstand 13,5 cm), zweiflügeliger „Intermig“ Rührer mit einem Durchmesser (d) von 17 cm (Abbildung 6.6-2). Anhand der Versuchsdurchführung mit beiden Rührern bei gleichen Rahmenbedingungen (FFV: 5 Gew.-%, Mindestdrehzahl, Reaktorart: Reaktor 1, Vorreinigung: EF, Material: B3, Ta: 5 h und Ausgangskonzentration an PO₄-P: rund 12,0 mg/L) sollte der für das Rührgut optimale Rührer ermittelt werden.

6.6.3.5 Vergleich der Korngrößen von B3

Das Material B stand in 3 unterschiedlichen Korngrößen (B3 ~ 1,5 mm; B4 ~ 0,5 mm; B5 ~ 0,1 mm) zur Verfügung, deren genaue Eigenschaften der Tabelle 6.6-4 zu entnehmen sind. Da die vorangegangenen Versuche jeweils mit dem Material B3 durchgeführt wurden, sollten im Zuge dieser Versuchsserie die beiden feineren Korngrößen B4 und B5 auf ihre PO₄-P-Eliminationsleistung hin untersucht werden. Dabei beschränkten sich die Versuche aus Zeitgründen auf die beiden FFV von 5 und 12 Gew.-%.

In Tabelle 6.6-4 sind die Versuchsparameter für die Versuche zum Vergleich verschiedener Korngrößen von Material B angeführt. Die Kontaktzeit der Impfkristalle mit dem Wasser betrug wiederum 5 Stunden und es erfolgte jeweils eine dreimalige Wiederbefüllung des Behälters mit vorgereinigtem Phostripüberlauf (Elektroflotation).

Tabelle 6.6-4: Versuchsparameter für den Vergleich verschiedener Korngrößen von B3

	B3 (1,5 mm)	B4 (0,5 mm)	B5 (0,1 mm)
FFV [Gew.-%]	5,0 7,5 10,0 12,5	5,0 12,5	5,0 12,5
Rührerart	Intermig / Propeller	Intermig	Propeller
Dauer	3 Befüllungen je 5 Stunden	3 Befüllungen je 5 Stunden	3 Befüllungen je 5 Stunden

6.6.3.6 Langzeitversuch im Batch-Betrieb

Aufgrund der aufgetretenen Schwierigkeiten bezüglich des signifikanten Verlusts an Tobermorit (Abschnitt 7.4.2) im Durchlaufbetrieb wurde versucht, einen Batch-Betrieb im

Rührreaktor zu realisieren. Dabei wurde mit Hilfe von Zeitschaltuhren, welche die entsprechenden Pumpen und den Rührer steuerten, der Arbeitszyklus automatisiert. Dieser setzte sich aus folgenden Arbeitsschritten zusammen:

- Befüllen des Rührreaktors (25 min.)
- Rühren der Suspension (120 min.)
- Absetzen des Trägermaterials (30 min.)
- Entleeren des Rührreaktors (45 min.)

Dies ergab eine gesamte Zyklusdauer von 4 Stunden und somit 6 Befüllungen pro Tag. Die relativ langen Zeiten zum Absetzen und Entleeren wurden gewählt, um den Materialaustrag im Zuge des Wasserwechsels möglichst gering zu halten. Die weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle 6.6-5 zusammengefasst:

Tabelle 6.6-5: Versuchsparameter für den Langzeit-Batch-Versuch

Drehzahl [rpm]	400	Vorreinigung	EF
Rührerart	Propeller	FFV [Gew.-%]	5
Reaktor	1	Material	B4

6.6.4 Durchlaufbetrieb

Auf Basis der Ergebnisse der umfangreichen Batch Versuche wurde ein Durchlaufbetrieb konzipiert. Dabei kam Reaktor 1, ausgestattet mit Zu- und Ablauf in Kombination mit dem Propellerrührer zum Einsatz, und wurde in einem ersten Versuch mit vorgereinigtem Stripperüberlauf so beschickt, dass sich eine hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers von 1 h im Reaktor ergab.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse (Abschnitt 7.4.2) und des Materialverlusts wurde in Versuch 2 die Ta auf 2 h erhöht. Zusätzlich wurde der Propellerrührer in seiner Position etwas tiefer gesetzt (von ursprünglich 13 cm Bodenabstand auf 7 cm) und die Drehzahl von 460 auf 400 rpm reduziert. Dadurch sollte die Klarwasserzone im Reaktor besser eingestellt werden können und der Materialaustrag reduziert werden.

Im Versuch 3 sollte der Einfluss organischer Partikel auf den Eliminationsprozess untersucht werden. Daher wurde in diesem Fall der Rührreaktor direkt mit Stripperüberlauf ohne Vorreinigung beschickt. Der durchschnittlichen Gehalt an AFS betrug 0,30 g/l. Um den Materialaustrag weiter zu unterbinden, wurde die Drehzahl weiter von 400 auf 350 rpm reduziert.

Die Versuchsparameter für alle 3 durchgeführten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.6-6 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 6.6-6: Rahmenbedingungen für die Durchlaufversuche im Rührreaktor

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Material	B4	B4	B4
FFV [%]	5	5	5
DZ [rpm]	460	400	350
Ta [h]	1	2	2
Durchfluss [m ³ /h]	0,06	0,03	0,03
Rührerabstand (Abstand vom Reaktorboden) [cm]	13	7	7
Rührerart	Propeller	Propeller	Propeller
Vorreinigung	EF	EF	keine
Reaktorart	Reaktor A	Reaktor A	Reaktor A

7 Versuchsergebnisse

Neben den in den folgenden Kapiteln aufgeführten Versuchen sind im entsprechenden Zwischenbericht vom November 2003 noch weitere Laborexperimente im Festbett beschrieben, deren Ergebnisse noch kurz erwähnt werden sollen.

- a) Versuch mit künstlichem Phostripwasser: Es hatte sich gezeigt, dass durch einen höheren Ca-Gehalt die Filterstandzeit verlängert wird. Der P-Gehalt am Tobermorit betrug ~ 8-10 % nach 5200 bzw. 5800 BV Durchsatz bei einer Ta von 1 h.
- b) Einsatz von Apatit als Impfkristall: Grundsätzlich ist der Einsatz von Phosphorerz möglich, wie Versuche an Leitungswasser mit 10 mg/L P zeigten. Allerdings war die Erhöhung des P-Gehaltes mit < 2 % P zusätzlich zum Hintergrundwert nicht sehr groß.
- c) Materialmischungen Tobermorit/Calcit: es sollte untersucht werden, ob durch das Mischen der beiden Komponenten eventuell eine Art synergistischer Effekt auftritt, d.h. eventuell die Ca-Quelle des Calcits vom Tobermorit effizient genutzt werden kann. Es zeigte sich aber, dass die erreichte P-Elimination allein vom Gehalt der Zugabe an Tobermorit abhing, mithin kein zusätzlicher Beitrag vom Calcit kam.

7.1 Laborversuche FZK im Festbettverfahren

Die Laborversuche mit kleinen Festbettsäulen wurden durchgeführt, um Aussagen bezüglich Materialauswahl und Einfluss der Zusammensetzung des Wassers vorab zu testen und dann gegebenenfalls in den größeren Maßstab zu übertragen.

7.1.1 Eignung von Calcit

Frühere Experimente (Donnert & Salecker, 1999) hatten gezeigt, dass sich Calcit sehr gut als Impfmateriale für die Phosphatelimination eignen kann, speziell bei höheren Phosphatkonzentrationen, wie sie etwa beim Phostrip-Verfahren auftreten. Calcit ist außerdem ein billiges Massenprodukt, das in verschiedenen Spezifikationen und Eigenschaften (Korngröße, spezifische Oberfläche) in technischer Qualität erhältlich ist.

7.1.1.1 *Effizienz von Calcit in Leitungswasser*

Entsprechende Untersuchungen wurden im FZK mit **Leitungswasser**, das auf 10 mg/L P eingestellt war, durchgeführt. Es wurde eine Ta von 1,5 Stunden eingehalten.

Dabei zeigte sich, dass das Verfahren ohne Anhebung des pH-Werts auskommt und auch eine vorausgehende Entfernung des Carbonats wie bei Sand (Piekema & Gaastra, 1993) sowie in (Giesen, 1999) auch nicht erforderlich ist. Abbildung 7.1-1 zeigt, dass über einen sehr langen Zeitraum ohne weitere Manipulationen eine ca. 60 %ige Elimination realisiert werden konnte. Damit wurde dann eine P-Beladung von 17,5 mg P/g Material C (~ 1.8 % P) erreicht.

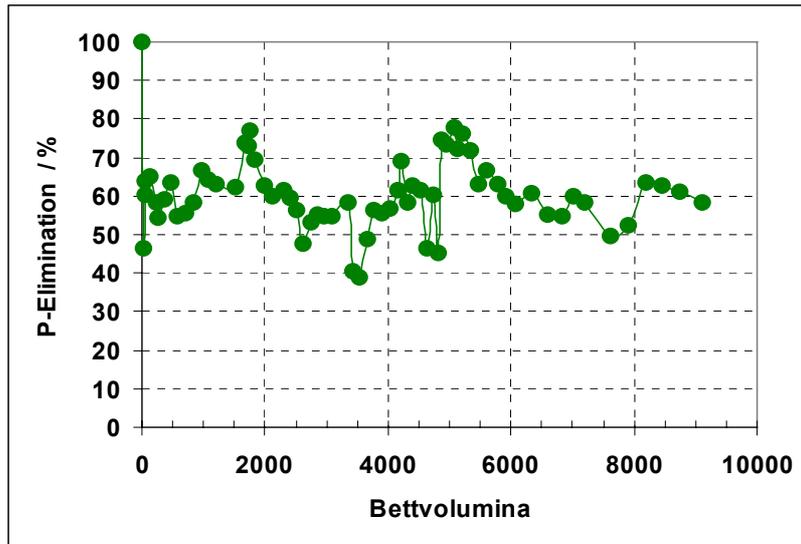


Abbildung 7.1-1: P-Elimination aus P-aufgestocktem Leitungswasser mit Material C, $T_a = 1,5$ Stunden, $C(P)_0 = 10$ mg/L P

Die Ergebnisse oberflächenanalytischer Untersuchungen mit FTIR (Abschnitt 6.3.2) sind in nachstehender Abbildung 7.1-2 dargestellt. Sie zeigen, dass neben der Calcitbande des Originalmaterials auch HAP nachzuweisen war, also die thermodynamisch stabilste Form einer Verbindung aus Calcium und Phosphat (Tung, 1998).

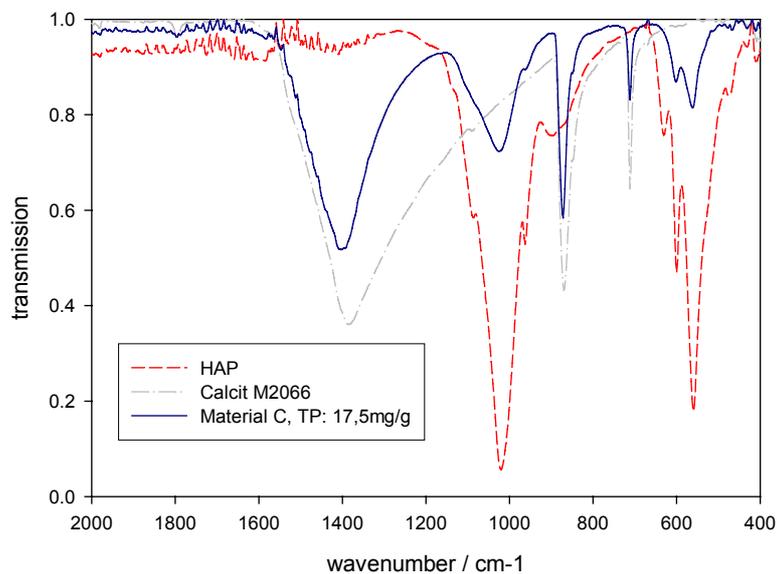


Abbildung 7.1-2: FTIR-Untersuchungen von Material C nach Durchlauf von 6000 BV Leitungswasser mit $c(P)_0$ von 10 mg/L

7.1.1.2 Effizienz von Calcit in Biologieablauf (FZK) (10 mg/L P)

Die P-Elimination sank drastisch auf < 10 % Wirkungsgrad ab, wenn unter identischen Bedingungen anstatt Leitungswasser Biologieablauf ($DOC < 10$ mg/L) eingesetzt wurde. Dies zeigt nachstehende Abbildung 7.1-3.

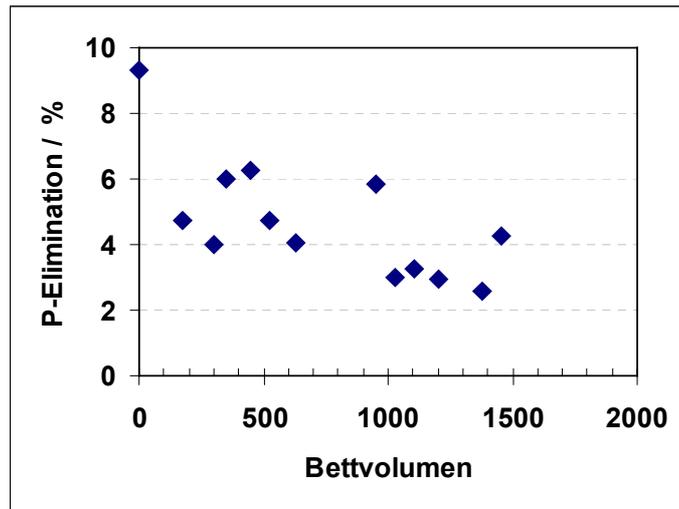


Abbildung 7.1-3: P-Elimination aus P-aufgestocktem Bioablauf (FZK) mit Hilfe von Material C

Somit war davon auszugehen, dass keine vernünftige P-Elimination und Rückgewinnung aus Wässern, die Biologie enthalten, möglich ist, wenn ausschließlich Calcit als Impfmateriale eingesetzt wird.

7.1.2 Effizienz von Material A1 in natürlichem Phostrip-Wasser, zweistufig

Abbildung 7.1-4 zeigt Ergebnisse von ersten Vorversuchen mit natürlichem Phostrip-Wasser (Versuchsbedingungen siehe Abschnitt 6.4.2). Dies war der einzige Fall, dass dieses Wasser aus Hofkirchen (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) in das FZK transportiert wurde. Als Material gelangte A1 (Tabelle 6.2-2) zum Einsatz, da diverse Schüttelversuche gezeigt hatten, dass im Vergleich zu Calcit (siehe voriger Abschnitt) wesentlich bessere Eliminationsraten erhalten werden konnten. Die Ergebnisse zeigten die prinzipielle Eignung des Materials A1 für die Fixierung des Phosphors.

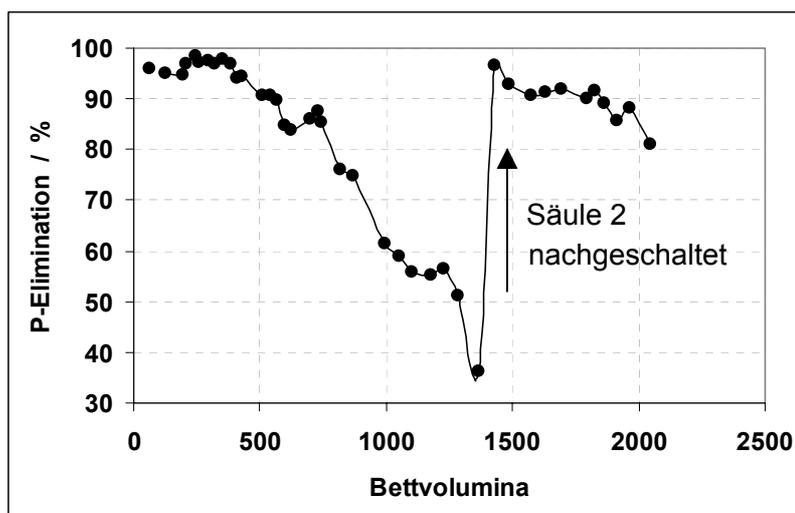


Abbildung 7.1-4: Versuch mit natürlichem Phostrip-Wasser ($c(P)_0 \sim 18 \text{ mg/L P}$) und Material A1 im Labormaßstab, $T_a = 1 \text{ Stunde}$

Die FTIR-Ergebnisse in Abbildung 7.1-5 zeigen, dass das ursprüngliche Säulenmaterial (Ca-Silikat-Hydrat) nicht mehr vorhanden war, es konnte ausschließlich HAP und etwas Calcit nachgewiesen werden.

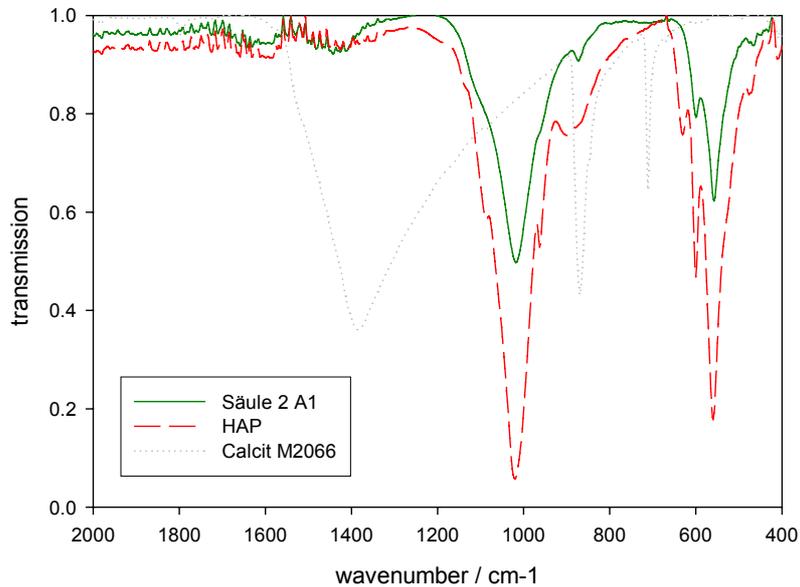


Abbildung 7.1-5: FTIR-Aufnahmen von Material A1 (Säule 1 nach 2000 BV mit natürlichem Phostrap-Wasser, Beladung ca. 10 % P), nachgewiesen: HAP und etwas Calcit

7.1.3 Effizienz von Material A1 in Biologieablauf (Kläranlage FZK)

Abbildung 006 zeigt die Ergebnisse von zwei Säulenversuchen mit aufgestocktem Biologieablauf. Die entsprechenden Versuchsparameter sind in Abschnitt 6.4.4 zusammengestellt.

Im ersten Versuch (Abbildung 7.1-6) wurde zu Beginn bis zu einem Durchsatz von 1250 BV eine Ta von 0,5 Stunden eingehalten (grüne Dreiecke). Da die P-Elimination aber bereits nach einem Durchsatz von ca. 500 BV signifikant abnahm, wurde dann die Ta bis zum Versuchsende (ca. 3500 BV) auf 1 Stunde erhöht. Dies brachte auch eine signifikante Verbesserung der Elimination des Phosphors von 50 % auf ca. 80 %.

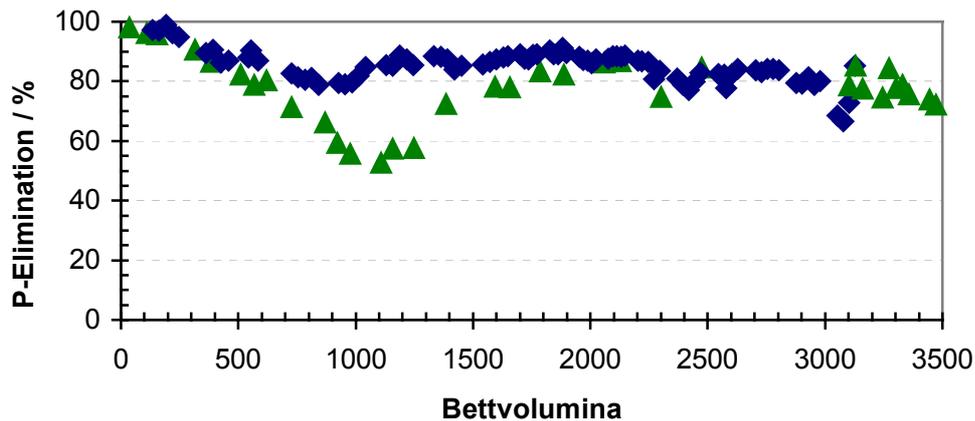


Abbildung 7.1-6: Versuchsergebnisse von zwei Dauerversuchen mit 80 g Material A1, Durchsatzgeschwindigkeit 2 BV/h bis 1250 BV (Dreiecke) bzw. 1 BV/h (Rauten), Biologieablauf FZK (10 mg/L P)

Der zweite Säulenversuch entsprach in der gesamten Geometrie dem ersten Versuch, nur wurde durchgehend eine Aufenthaltszeit (T_a) von einer Stunde eingehalten und dementsprechend eine durchgehend gute Eliminationsrate des Phosphors erreicht. Diese blieb bis zu einem Durchsatz von 3000 BV bei $\geq 80\%$ und nahm dann ab. Dieser Versuch wurde nach einem Durchsatz von ca. 4400 BV beendet (Villa, 2002) und das Material anschließend auf die P-Verteilung in der Säule, d.h. der Chromatographieeffekt (Abschnitt 7.2.7.1) untersucht. Das Material diente auch als erster Ansatzpunkt für eine Beurteilung des Recyclingeffektes, u.zw. bezüglich Zink, Phosphor, Calcit und TOC (Abschnitt 7.7). Bemerkenswert war auch, dass der ganze Versuch ohne eine einzige Rückspülung durchgeführt werden konnte, d.h. keine Filterverstopfungen auftraten.

Abbildung 7.1-7 zeigt den Verlauf des pH-Werts in den beiden Versuchen. Anfänglich stieg der pH-Wert, bedingt durch die Reaktion des Wassers mit A1 auf pH ca. 10,0. Dieser Wert sank sehr rasch auf pH-Werte von ca. 9,0 ab. Mit fortschreitender Erschöpfung des Materials glich sich der pH-Wert im Ablauf immer mehr dem Zulauf-pH-Wert von ca. 7,5 – 7,7 an.

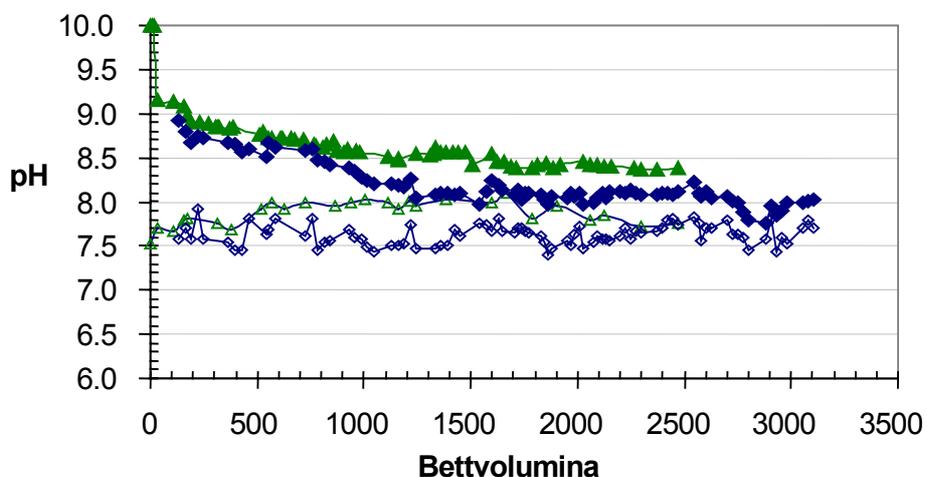


Abbildung 7.1-7: Verlauf der pH-Werte von zwei Dauerversuchen mit 80 g Material A1, Durchsatzgeschwindigkeit 2 BV/h bis 1250 BV (ausgefüllte Dreiecke) bzw. 1 BV/h (ausgefüllte Rauten). Leere Dreiecke bzw. Rauten: pH Wert des Zulaufs (Biologieablauf FZK 10 mg/L P)

Die FTIR-Diagramme in Abbildung 7.1-8, die aus Proben des zweiten Versuchs in der Abbildung 7.1-7 mit einem Durchsatz von durchgehend 1 BV/h stammen, zeigen, dass sowohl die Probe aus dem Zulaufbereich (0 – 1 cm Säulenhöhe) als auch aus dem Ablaufbereich der Säule (14,5 – 15,5 cm Säulenhöhe) deutliche Banden von HAP aufwies, aber auch noch die Ausgangsmaterialien A1 und Calcit vorhanden waren.

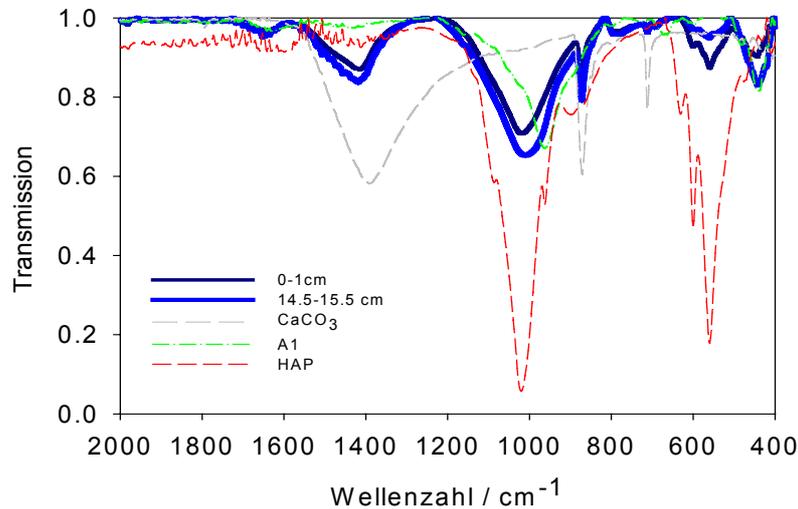


Abbildung 7.1-8: FTIR-Banden von zwei Feststoffproben aus einem Dauerversuch mit 80 g Material A1, Biologieablauf FZK (10 mg/L P), nach 4400 BV Durchsatz

Abbildung 7.1-9 zeigt die XRD-Diagramme von Feststoffproben der S2 in verschiedenen Säulenhöhen. Es sind die Peaks von A1, Quarz und Calcit zu erkennen, zusätzlich schwache, breite Peaks bei $2^\circ\theta = 26^\circ$ und $2^\circ\theta = 32^\circ$, die auf die Bildung von HAP hinweisen. Durch das Glühen der Proben wurden die vermuteten HAP-Peaks zwar etwas deutlicher, bleiben jedoch sehr breit. Daraus lässt sich schließen, dass sich auf dem Kristallisationsmaterial winzige Kriställchen von amorphem bzw. schlecht kristallisiertem HAP gebildet haben (Liu et al., 2001).

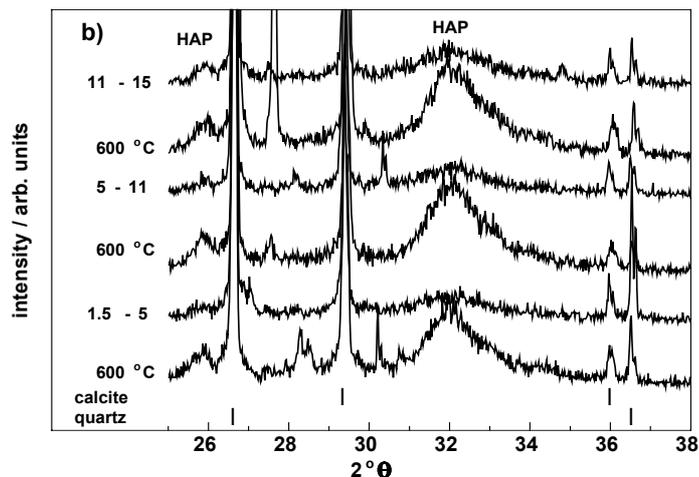


Abbildung 7.1-9: XRD-Diagramm von ungeglühten und geglühten (600°C) Feststoffproben der Säule 2 in verschiedenen Säulenhöhen; Versuch mit Bioablauf 10 mg/L P, Material A1, nach 4400 BV Wasserdurchsatz

7.1.4 Vergleich der Effizienz der Materialien A1, A2, B1, B2 und B3 (Versuche mit Biologieablauf Kläranlage FZK)

7.1.4.1 Vergleichsergebnisse der P-Elimination

Abbildung 7.1-10 zeigt die Ergebnisse von parallelen Säulenversuchen (Versuchsbedingungen in Abschnitt 6.4.4) mit Biologieablauf (FZK, 10 mg/L P). Als bestes Material erwies sich unter diesen Bedingungen A1, das bis zu einem Durchsatz von ca. 3200 BV noch 80 % Wirksamkeit bezüglich der P-Elimination aufwies. Material A2 scheidet wohl auf Grund der groben Körnung von 1 – 6 mm gegenüber A1 (0,3-1,6 mm) von vorne herein aus. Die beiden Materialien der B-Serie verloren ab ca. 2000 BV Durchsatz ihre Wirksamkeit. Ein Versuch mit Material B3 wurde neu begonnen und zeigt, wie ebenfalls in Abbildung 7.1-10 zu sehen ist, eine mehr als 90%ige P-Elimination bis zu einem Durchsatz von 1000 BV.

Anzumerken ist noch zusätzlich, dass eine Rückspülung der Säulen nach ca. 650 BV zu einer deutlichen Verbesserung der Effizienz, insbesondere der Säulen mit den Materialien A1 und B2, führte.

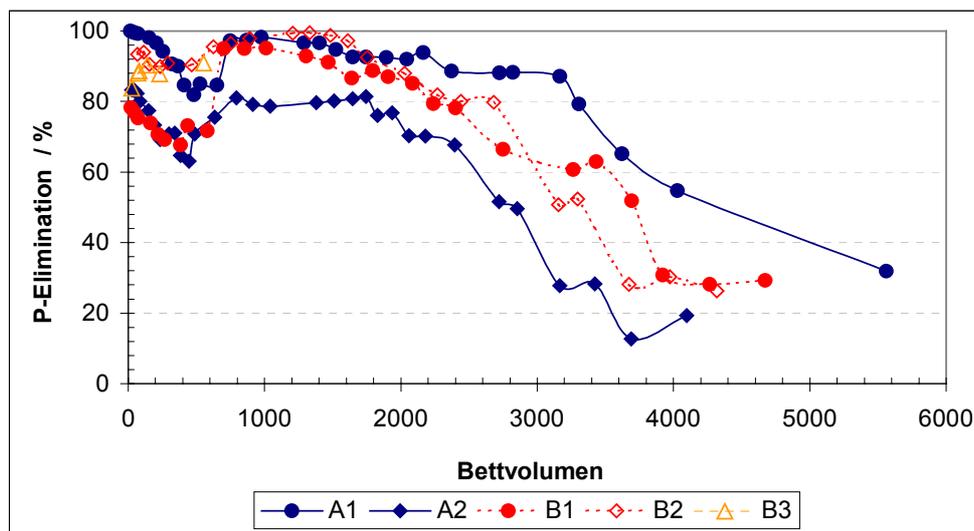


Abbildung 7.1-10: Säulenversuche mit Biologieablauf FZK 10 mg/L P (Zusammensetzung in Tabelle 6.1-1) und fünf Materialien A1, A2, B1, B2 und B3 laut Tabelle 6.4-4

7.1.4.2 P-Gehalte im Filtermaterial

Abbildung 7.1-10a zeigt die Ergebnisse der Feststoffanalysen nach Versuche vom Zulaufbereich (unten), der Säulenmitte und vom Ablaufbereich (oben). Hierbei bleibt festzuhalten, dass die maximal erreichte Beladung 10 % P betrug, ein Wert, der grundsätzlich das Recycling des Phosphors (Abschnitt 7.7) laut Aussage der P-Industrie ermöglichen würde, aber an der unteren Grenze liegt (Schipper et al., 2001). Deshalb wurden im weiteren Projektverlauf Versuche mit Reihenschaltung (nächster Abschnitt 7.1.5) und der Schwebebetttechnik (Abschnitt 7.5) durchgeführt, um die erreichbare P-Beladung des Filtermaterials weiter zu steigern.

Dieser Wert von ca. 10 % P im Feststoff wurde auch nur im unteren Teil der Kolonnen erhalten, im mittleren und oberen Teil der Säule waren die Beladungswerte mit ca. 4 – 8 %

auf jeden Fall für eine weitere Verwertung zu niedrig. Man erkennt also den Chromatographieeffekt (Abschnitt 7.2.7.1) noch sehr deutlich.

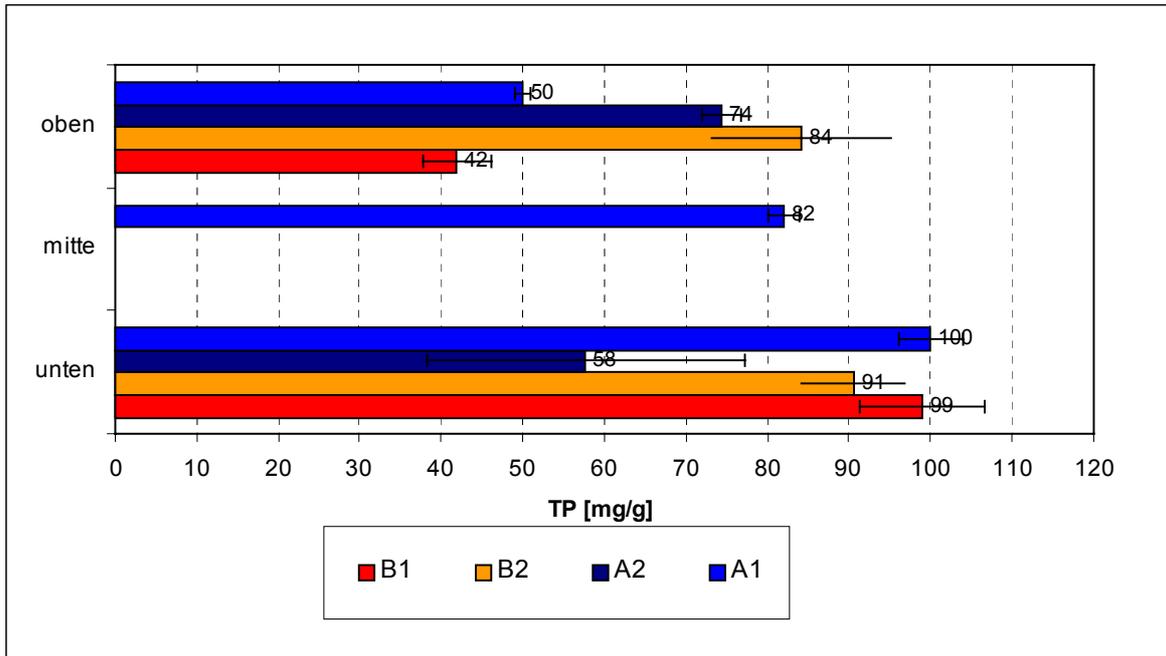


Abbildung 7.1-10a: P-Gehalte von Feststoffproben (Säulenversuche mit Biologieablauf FZK 10 mg/L P (Zusammensetzung in Tabelle 6.1-1) (4 Materialien A1, A2, B1 und B2 laut Tabelle 6.4-4)

7.1.4.3 Aussagen über den Mechanismus der P-Elimination

In einem halbertechnischen Versuch mit Material A1 (Kapitel 6.4.6) wurden auch die wasserchemischen Daten etwas genauer mitverfolgt. Sie sind teilweise in Abbildung 7.1-11 zusammengestellt.

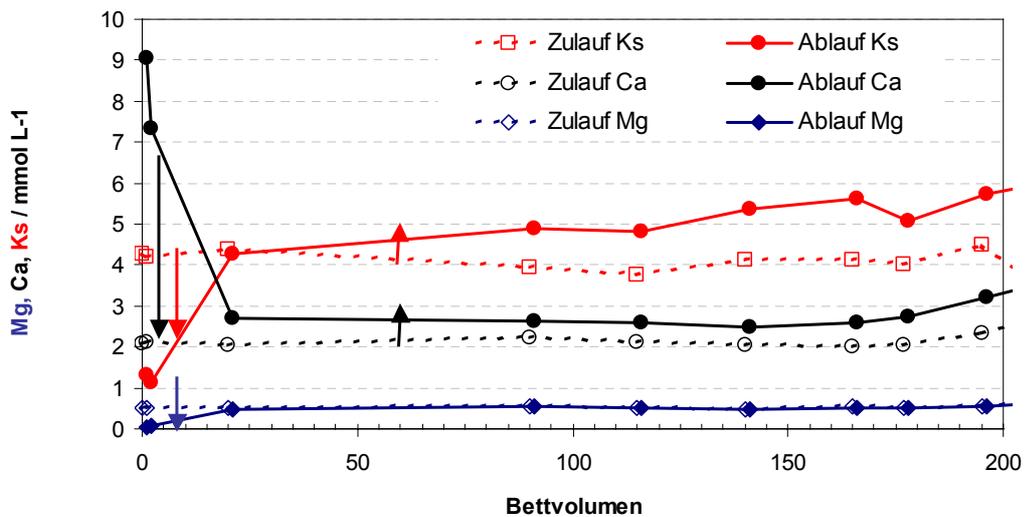


Abbildung 7.1-11: Säulenversuch mit Biologieablauf FZK 10 mg/L P (Zusammensetzung in Tabelle 6.1-1) und Material A1 laut Tabelle 6.4-4

Zu Beginn des Versuches stieg der Ca-Gehalt im Wasser von ca. 2 mmol/ Ca auf 9 mmol/L Ca an, um dann nach 24 BV Wasserdurchsatz auf ca. 2,8 mmol/L Ca abzufallen. Der Ks-

Wert sank dementsprechend zu Beginn gegenüber dem Originalwasser ab. Zusätzlich wurde in den ersten 24 – 48 Stunden auch eine Zunahme der Konzentrationen an Na, K und des SO_4 detektiert. Der pH-Wert stieg zu Beginn auf ca. pH = 9,0 an. Somit kann zu Beginn von einer Calcitfällung ausgegangen werden, die dann auch Ca-Phosphat mitfällte. Im weiteren Verlauf schien es sich dementsprechend um eine direkte Ca-P-Fällung zu handeln.

Später (nach ca. 24 h) erfolgte bereits wieder ein Anstieg des Ks-Werts. Der Ablaufwert bezüglich Ca blieb jeweils um ca. 0,5 mmol/L gegenüber dem Zulauf erhöht, was auf eine Calcitlösung hindeutet, die für eine kontinuierliche Fällung weiterer Ca-Phosphate wichtig ist.

7.1.5 Effizienz einer Reihenschaltung der Materialien A1 und C in 2 Säulen (Versuche mit Biologieablauf FZK)

Als Alternative zu den Materialmischungen in einer Säule wurde auch ein Versuch mit Reihenschaltungen von zwei Säulen mit Material A1 und C durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Abschnitt 6.4.5 (Tabelle 6.4-5) beschrieben, die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 7.1-12 und Abbildung 7.1-12a (TP-Gehalte im Feststoff) dargestellt.

Reihenschaltung 1: Säule 1: A1, Säule 2: C

Reihenschaltung 2 (umgekehrte Anordnung): Säule 1: C, Säule 2: A1)

Schaltung 2a C-Säule von oben beschickt.

Schaltung 2b C-Säule von unten beschickt.

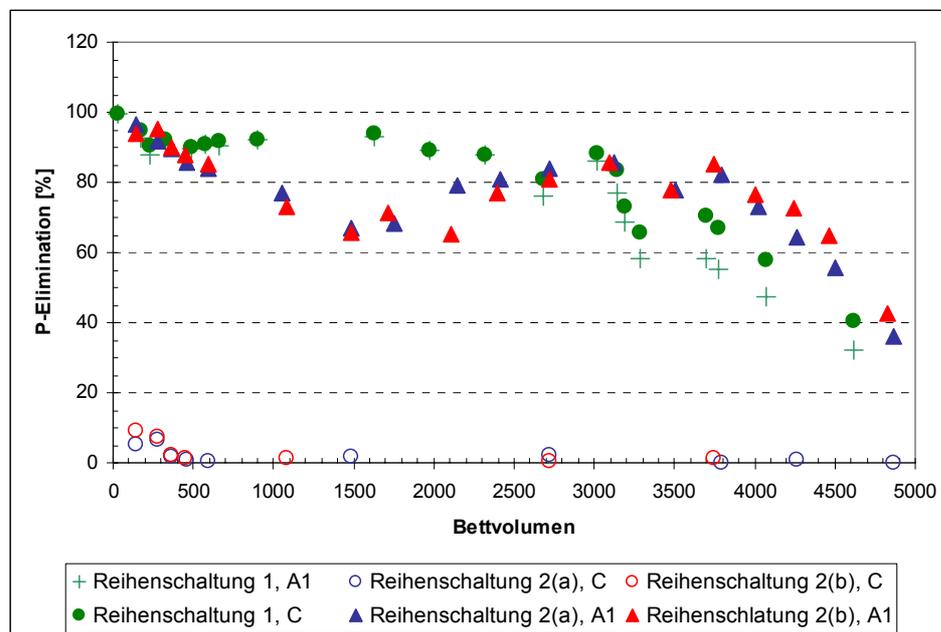


Abbildung 7.1-12: Versuch mit Reihenschaltung von zwei Säulen mit Biologieablauf FZK 10 mg/L P, Ta jeweils 1 h, Ob 0,08 m/h (Tabelle 6.4-5 in Abschnitt 6.4.7); Reihenschaltung 1: Material C hinter Material A1 (grüne Symbole); Reihenschaltung 2: Material C vor Material A1 (blaue und rote Symbole); Kreise: Effizienz des Materials C, Dreiecke und Kreuze: Effizienz des Materials A1 in Abhängigkeit der Reihenfolge der hintereinander geschalteten Säulen.

7.1.5.1 Nachgeschaltete C-Säule (Reihenschaltung 1)

Zu Beginn des Versuches zeigte die nachgeschaltete Säule mit Material C keinerlei Wirkung. Mit dem Nachlassen der Wirksamkeit von Material A1 wurde jedoch auch die P-Elimination des Materials C in der zweiten Säule etwas wirksamer, wenngleich die Effekte bei weitem nicht ausreichend waren, um die Versuche nach einem Durchsatz von 4600 BV weiter fortzusetzen. Insofern wurde die ursprüngliche Zielsetzung teilweise bestätigt, da die nachgeschaltete C-Säule ursprünglich dazu gedacht war, als zusätzliche Ca-Quelle zu dienen, wenn die Effizienz von A1 nachlässt.

7.1.5.2 Vorgeschaltete C-Säule (Reihenschaltung 2)

Die vorgeschaltete C-Säule zeigte zu Versuchsbeginn eine weniger als 10 %ige P-Eliminationsleistung, die innerhalb von ~ 500 BV auf 0 % zurückging. Die Effizienz der nachgeschalteten A1-Säule nahm von 95 % P-Elimination kontinuierlich auf ein Minimum von 65 % ab (1500 - 2200 BV). Nach einem Wasserdurchsatz von 2200 BV nahm die Effizienz der Säule jedoch kontinuierlich wieder zu, die Effizienz der P-Elimination betrug wieder bis zu 80 – 85 %. Die vorgeschaltete C-Säule scheint als eine Art Vorfilter bezüglich organischen Materials zu wirken und somit die A1-Säule zu schonen, wenngleich dieses Material weniger anfällig gegenüber höheren DOC-Konzentrationen ist. Die Filterstandzeit verlängerte sich wohl infolge geringeren DOC-Eintrags im Vergleich zur A1-Säule mit nachgeschalteter C-Säule um ca. 900 BV.

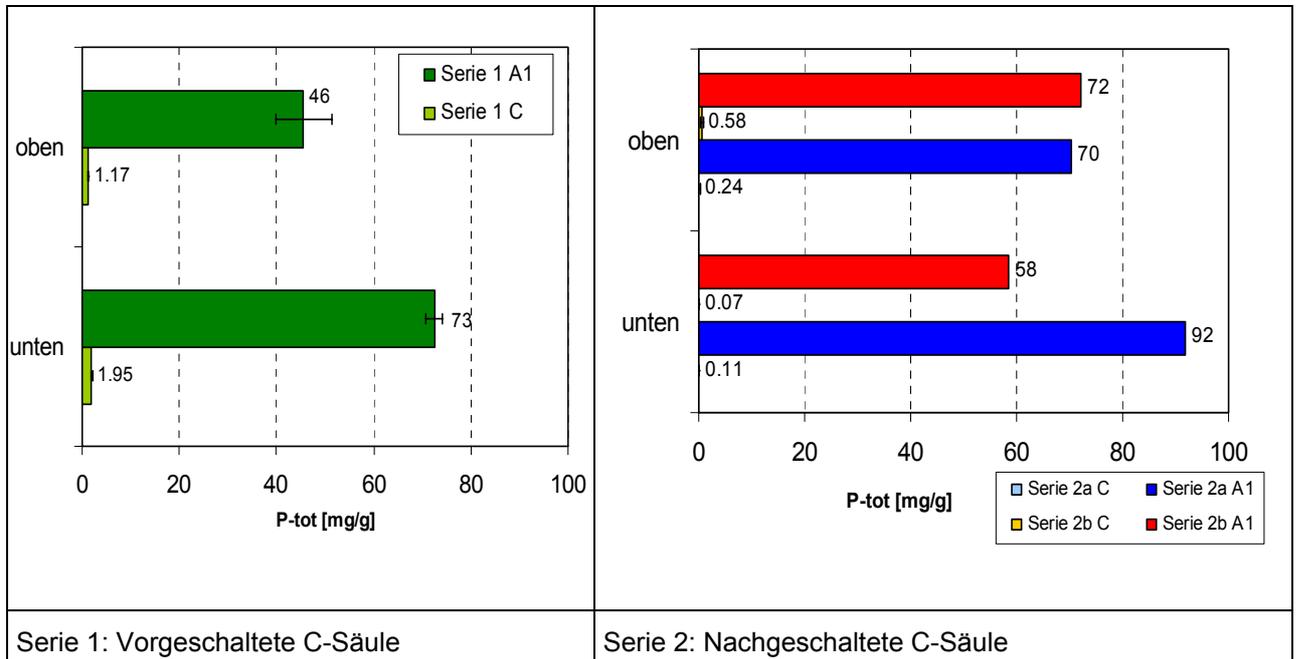


Abbildung 7.1-12a: P-tot-Gehalte im Feststoff der Versuche Reihenschaltungen Serie 1 und 2 (Tabelle 6.4-5)

Abbildung 7.1-12a zeigt die Ergebnisse der Phosphorgehalte im Feststoff der Reihenschaltungen. Man erkennt in Serie 1 und Serie 2a den Chromatographieeffekt (Abschnitt 7.2.7.1) noch sehr deutlich. Beim Vergleich der Absolutwerte der erreichten P-Beladungen spiegelt sich auch die verlängerte Versuchsdauer der Reihenschaltung 2 wieder, da die erreichten P-Beladungen erheblich höher waren als bei Serie 1. Auch die

etwas höhere P-Beladung in der C-Säule der Serie 1 gegenüber Serie 2 deckt sich mit dem oben beschriebenen Versuchsverlauf, da bei Nachlassen der Wirksamkeit der A1-Säule doch ein kleiner P-Eliminationseffekt der C-Säule, wie oben beschrieben, festgestellt wurde.

7.2 Versuchsanlagen in Hofkirchen (Festbett-Säulen)

7.2.1 Orientierungsversuche

Im ersten Orientierungsversuch mit Material A2 zeigte sich, dass die Eliminationsrate im Bereich von 65 – 85 % lag (Abbildung 7.2-1), wobei in der kurzen Betriebszeit keine Tendenz der Werte in Abhängigkeit von den durchströmten BV festgestellt werden konnte. Die sehr niedrige Eliminationsrate nach rund 230 BV war offensichtlich eine Folge der äußerst niedrigen $\text{PO}_4\text{-P}$ Konzentration im Stripperüberlauf aufgrund einer Betriebsumstellung der Phostrip- Anlage. Die Eliminationsleistung entsprach in etwa den Resultaten von gleichzeitig am FZK mit grobkörnigem Tobermorit (A2) durchgeführten Säulenversuchen (Abschnitt 7.1.4) und war mit Werten von unter 80 % niedriger, als es die früher am FZK durchgeführten Ergebnisse mit feinkörnigem Tobermorit (A1) erwarten ließen (Abschnitt 7.1.3). Dies lässt darauf schließen, dass sich trotz gleicher spezifischer Oberfläche A1 besser zur Elimination eignet. Deshalb wurden in den Folgeversuchen nur noch die Materialien A1 und B3 (feinkörniges Material) eingesetzt.

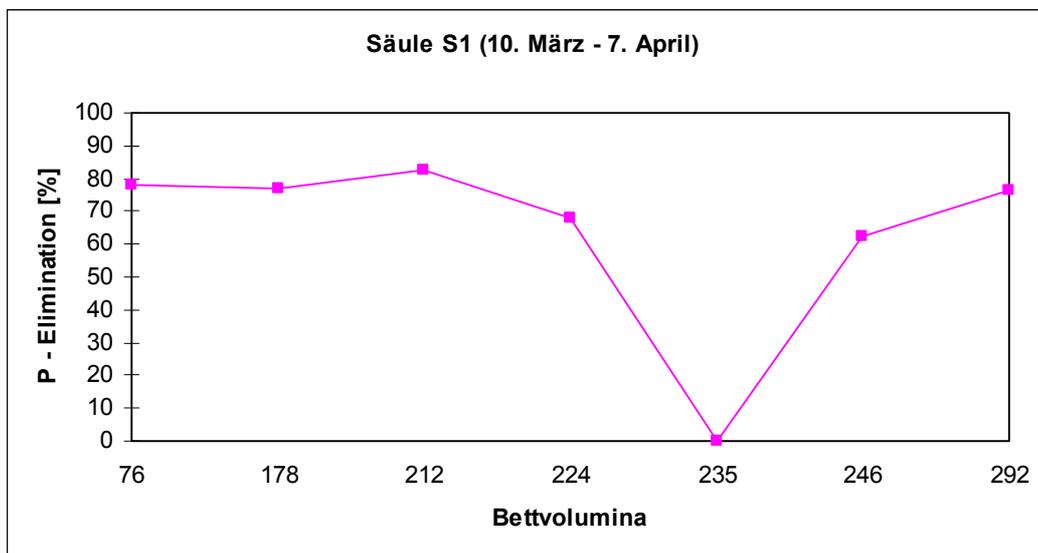


Abbildung 7.2-1: Ergebnisse des Orientierungsversuchs mit Material A2

7.2.2 Versuchsserie 1 (Festbett)

7.2.2.1 Entwicklung der Eliminationsleistung – Filterstandzeit

Die Säulen S2, S3 und S4 wurden in der Versuchsserie 1 mit unterschiedlicher Oberflächenbeschickung (Tabelle 6.5-3) bis zu einem Durchsatz von 3500 BV betrieben. Die dabei erzielten $\text{PO}_4\text{-P}$ Eliminationsleistungen sind in den Abbildungen 7.2-2 – 7.2-4

dargestellt. Dabei ist auf der Ordinate die $\text{PO}_4\text{-P}$ Elimination in Prozent und auf der Abszisse die Anzahl durchströmter BV aufgetragen. Betrachtet man die Abbildung 7.2-2, so kann festgestellt werden, dass bei der Säule S2 die $\text{PO}_4\text{-P}$ Eliminationsleistung bis zu einem Bettvolumen von rund 1500 im Bereich zwischen 75 und 90 % lag und keine eindeutige Tendenz zur Abnahme der Eliminationsleistung aufwies. Es stellte sich allerdings heraus, dass es in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen zu einer Kanalbildung im Filtermaterial kam, die praktisch ein Durchströmen des Abwassers ohne P-Elimination zur Folge hatte. Durch Rückspülen konnte die Eliminationsleistung immer wieder verbessert werden. Ab 1500 BV erfolgte eine tendenzielle Abnahme der P-Elimination. Auch durch Rückspülen konnte nur eine kurzfristige Erholung erzielt werden, wobei das dafür notwendige Rückspülintervall immer kürzer wurde. Nach rund 1900 BV sank die Eliminationsleistung auf Werte unter 40 % und der Versuch wurde nach 2300 BV beendet.

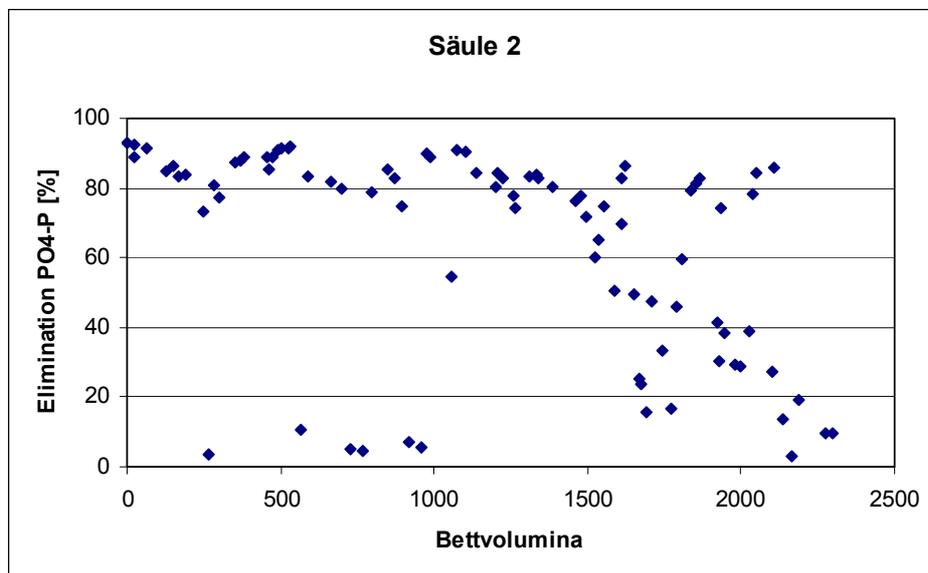


Abbildung 7.2-2: Ergebnisse der Säule S2 während der Versuchsserie 1

Abbildung 7.2-3 zeigt die Eliminationsleistung der Säule S3. Während der ersten 700 BV wurde der $\text{PO}_4\text{-P}$ Gehalt des Abwassers konstant um über 80 % reduziert. Zwischen 700 und 2200 BV erfolgte eine Zunahme der Ablaufwerte und die Eliminationsrate sank auf Werte zwischen 60 und 80 %. Diese Erhöhung der $\text{PO}_4\text{-P}$ Ablaufkonzentrationen nach etwa 400 - 700 BV zeigte sich auch in den Laborversuchen des FZK (Abschnitte 7.1.4 und 7.1.5). Nach einem Durchsatz von rund 2200 BV sank die Eliminationsrate abrupt auf Werte unter 30 % ab. Daher wurde diese Versuchsphase nach 2600 BV Durchsatz beendet. Generell war auch bei dieser Säule ein Rückspülen analog zur Säule S2 alle 150 - 200 BV notwendig, wodurch die Eliminationsleistung der Säule wieder regeneriert werden konnte. Mit längerer Laufzeit (nach rund 1300 BV) ließ allerdings der Effekt des Rückspülens nach.

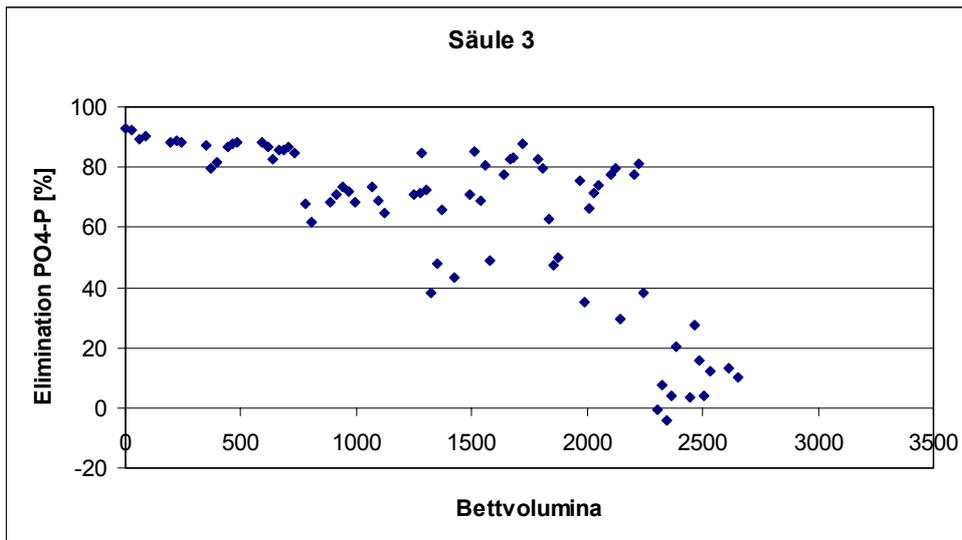


Abbildung 7.2-3: Ergebnisse der Säule S3 aus Versuchsserie 1

Die Ergebnisse der Säule S4, dargestellt in Abbildung 7.2-4, unterscheiden sich von S3 durch eine bessere Eliminationleistung ab etwa 1000 BV und in der Folge durch eine längere Standzeit. Allerdings zeigte sich auch eine Abnahme der Eliminationsleistung auf unter 80 % nach rund 850 BV und auf unter 50 % nach 2200 BV. Diese Säule wurde bis 3500 BV betrieben, wobei für die letzten 500 BV aber nur eine Eliminationsleistung von unter 20 % erzielt werden konnte.

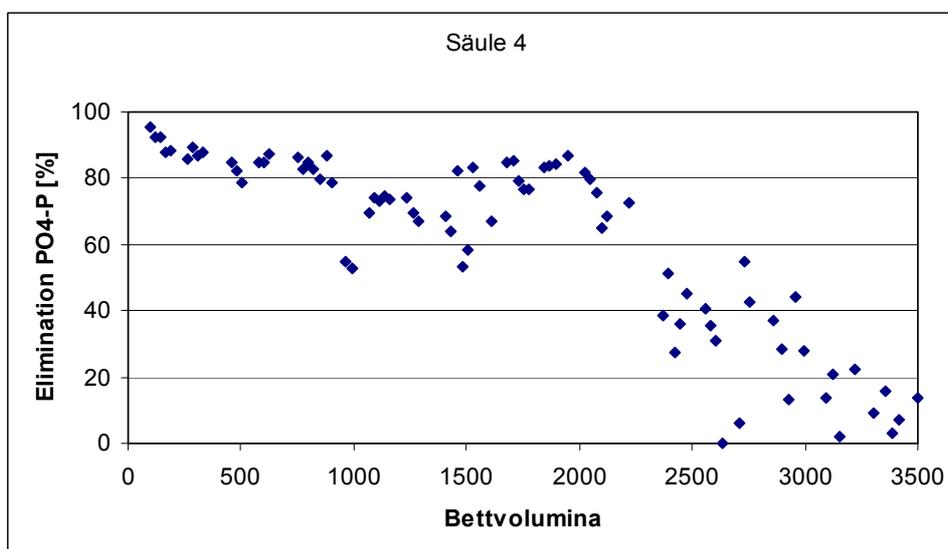


Abbildung 7.2-4: Ergebnisse der Säule S4 der Versuchsserie 1

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass unter den gegebenen Umständen bei der Säule S2 bis etwa 1600 BV (entspricht rund 66 Tage) eine Elimination von über 60 % erzielt werden konnte. Bei den Säulen S3 und S4 war diese P-Eliminationsleistung > 60 % bis zu 2200 BV (rund 90 Tage) zu beobachten. Allerdings war festzustellen, dass im Bereich über 2200 BV die Säule S4 deutlich bessere Eliminationsraten als S3 aufwies.

Abbildung 7.2-5 zeigt die P-tot-Gehalte der Feststoffproben der Versuchsanlagen in Hofkirchen nach Abschluss der ersten Versuchsphase. Man erkennt, dass in S2 trotz Rückspülens eine Art Chromatographie-Effekt (Abschnitt 7.2.7.1) zu sehen ist, d.h. der P-Gehalt ist im Zulaufbereich am höchsten. Dieser Effekt ist aber nicht sehr stark ausgeprägt. In S3 tritt der Effekt noch abgeschwächt auf, bei S4 jedoch überhaupt nicht mehr. Dies liegt wohl an den o.a. höheren Eliminationsleistungen von S4 gegenüber S3 bzw. gegenüber S2. Dazu passt auch der Befund, dass die Säule S3 ca. 6,0 – 8,4 % (Mischprobe) und S4 mit 8,0 % P-tot (Mischprobe 9,0 %) höhere Beladungswerte als S2 mit ca. 4,0 - 5 % P-tot aufwies. Bei den Mischproben „Misch nach Waschen“ handelte es sich um Proben der Säulen S3 und S4 nach dem Waschen im September 2003 (Abschnitt 7.2.8). Wie in Abbildung 7.2-6 dargestellt ist, hatte sich das Material von S3 und S4 vollkommen umgesetzt, nicht aber das Material der Säule S2.

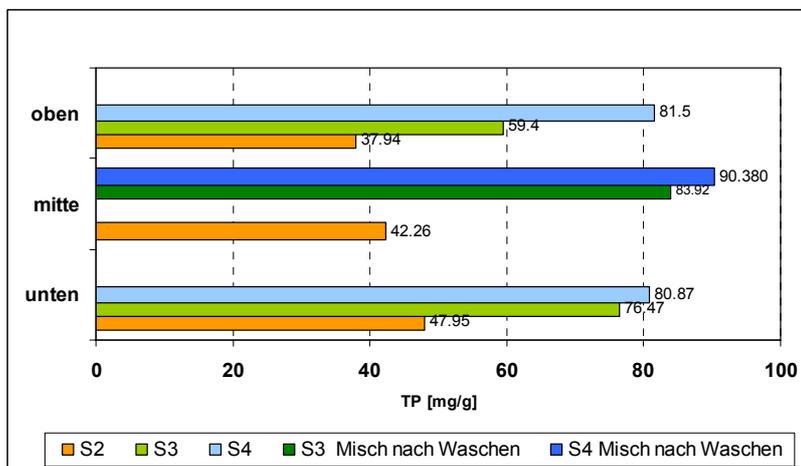


Abbildung 7.2-5: Nasschemisch ermittelte P-tot-Daten der Versuchssäulen aus Hofkirchen im Tiefenprofil:

Abbildung 7.2-6 zeigt die FTIR-Diagramme der Säulen aus Hofkirchen nach Abschluss der ersten Versuchsphase. In S2 (Abbildung links) sind deutliche Banden des Ausgangsmaterials A1 sowie von Calcit zu erkennen, auch die Bildung von HAP lässt sich, wenn auch nur schwach, nachweisen. Das Material von S4 (und auch S3, die FTIR-Diagramme sind identisch) weist (Abbildung rechts) die typische Zusammensetzung bei beginnender Erschöpfung des Säulenmaterials A1 auf: das Ausgangsmaterial A1 ist kaum mehr zu erkennen, die HAP-Banden sind viel deutlicher als bei S2. Dies ist ebenfalls eine Bestätigung der o.a. Erklärung für die P-Verteilung in den Säulen S2, S3 und S4 nach Abschluss der Versuche in Abbildung 7.2-5.

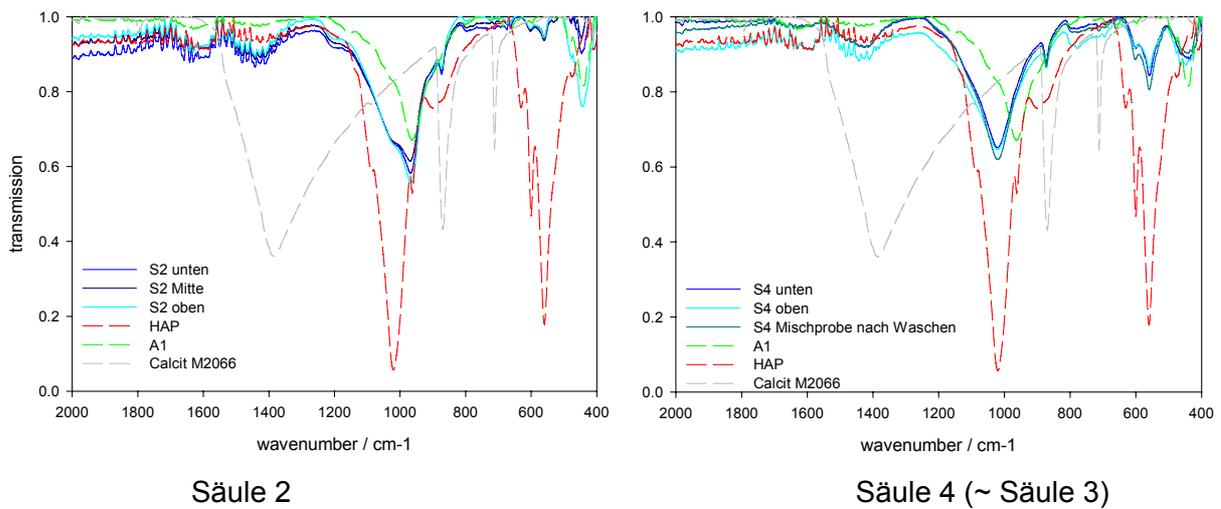


Abbildung 7.2-6: FTIR- Diagramme der Materialien der Säulen S2 und S4 der Versuche in Hofkirchen

Diese o.a. Befunde bestätigen sich in den entsprechenden XRD-Diagrammen in Abbildung 7.2-7. Die Probe der Säule S2 zeigt die Peaks von Tobermorit (A1) und Quarz, in S3 sowie in S4 ist Quarz und Calcit deutlich nachweisbar, HAP jeweils höchstens in Spuren ($2^\circ\theta = 31^\circ$, $= 26^\circ$).

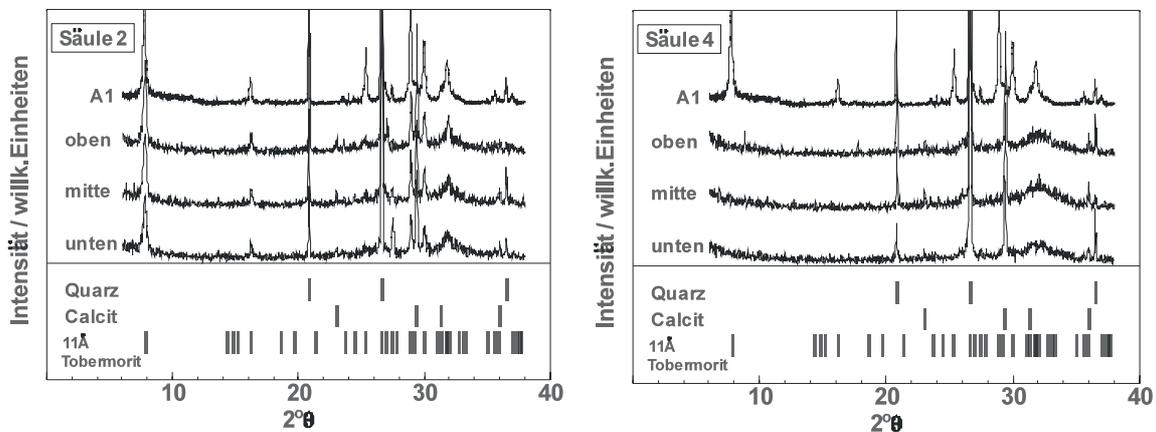
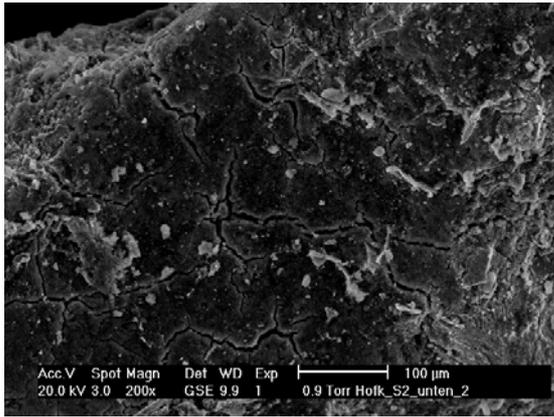


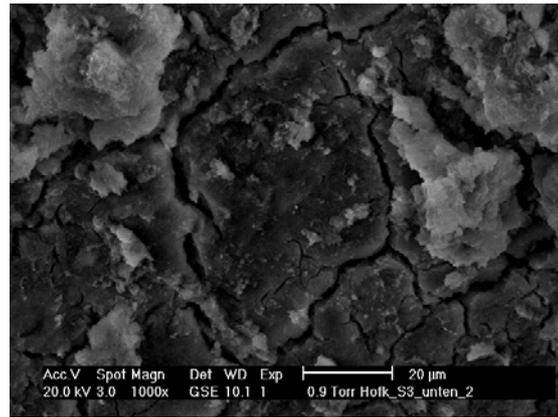
Abbildung 7.2-7: XRD-Diagramme der Säulenmaterialien Hofkirchen nach Abschluss Versuchsphase 1

In Abbildung 7.2-8 links (S2 aus dem Zulaufbereich) sind deutliche Trockenrisse zu erkennen, die auf ein HAP-Coating schließen lassen (Berg et al., 2002). Über EDX wurden 6 % P nachgewiesen, was mit den Daten aus Abbildung 7.2-5 recht gut übereinstimmt.

Im rechten Teil der Abbildung 7.2-8 (S3 aus dem Zulaufbereich) sind ebenfalls wieder Trockenrisse zu erkennen, mit EDX wurde ein Gehalt von 8.7 % P (vgl. TP) bestimmt, per XRF $> 10\%$.



S2 (Zulauf)



S3 (Zulauf)

Abbildung 7.2-8: ESEM/EDX Aufnahmen der Säulenmaterialien S2 und S3 Hofkirchen nach Abschluss, jeweils Proben unten, d. h. im Zulaufbereich

In Abbildung 7.2-9 (Aufnahmen von Säulenmaterial S4 unten) sind im linken Teil schuppige Lösungs-/Wachstumsstrukturen von Calciten zu erkennen. Das rechte Teilbild zeigt wieder Trockenrisse von HAP, obwohl mit EDX nur 4 % P (vgl. TP: 9 %) gemessen wurden, was mit dem Bild und den Daten aus Abbildung 7.2-5 und den XRF-Messungen mit 11 % P-tot nicht übereinstimmt. Der Calcit weist wieder eher auf eine Erschöpfung des Materials nach Zersetzung des Ca-Silikat-Hydrats hin.

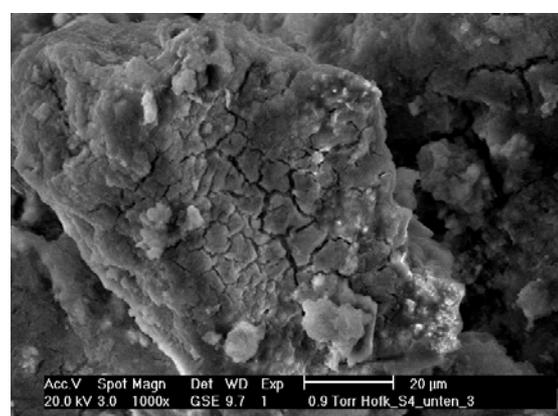
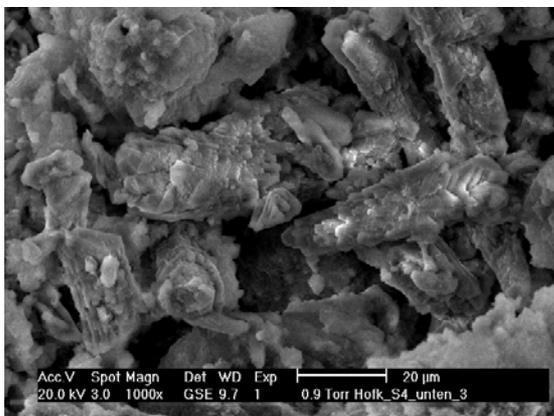


Abbildung 7.2-9: ESEM/EDX Aufnahmen des Säulenmaterials S4 Hofkirchen nach Abschluss, jeweils Proben unten (Zulaufbereich)

Die Ergebnisse der Proben hinsichtlich des TOC und des Wassergehalts sind in Abschnitt 7.7 aufgeführt.

7.2.2.2 Einfluss der Oberflächenbeschickung

Wie in Abschnitt 6.5.4 beschrieben, wurden die 3 parallel betriebenen Säulen während der VS 1 mit den Oberflächenbeschickungen 1,5 (S2); 1,0 (S3) und 0,5 (S4) [m/h] beaufschlagt. Entsprechend den Beschreibungen der Eliminationsleistungen der einzelnen Säulen wiesen diese zwar Unterschiede auf, sie waren jedoch nicht so groß wie eigentlich erwartet. Abbildung 7.2-10 zeigt einen Vergleich der durch nichtlineare Regression angenäherten Eliminationsleistungen der einzelnen Säulen. Es ist erkennbar, dass es bis rund 1300 BV

keinen signifikanten Unterschied zwischen den 3 Säulen gab, die Säule S4 wies lediglich geringfügig niedrigere Eliminationsraten als S2 und S3 auf. Bei 1300 BV fiel allerdings die Leistung der Säule S2 bereits deutlich ab, während dieser Abfall für S3 erst bei rund 1700 und bei S4 erst bei rund 2000 BV beobachtet werden konnte. Es ergab sich somit für S4 eine um rund 800 BV verlängerte Standzeit des Filtermaterials als für S2. Ein deutlicherer Einfluss der Oberflächenbeschickung konnte auf die Betriebsweise der Säulen abgeleitet werden. So musste die Säule S2 rund doppelt so oft rückgespült werden wie die Säulen S3 und S4.

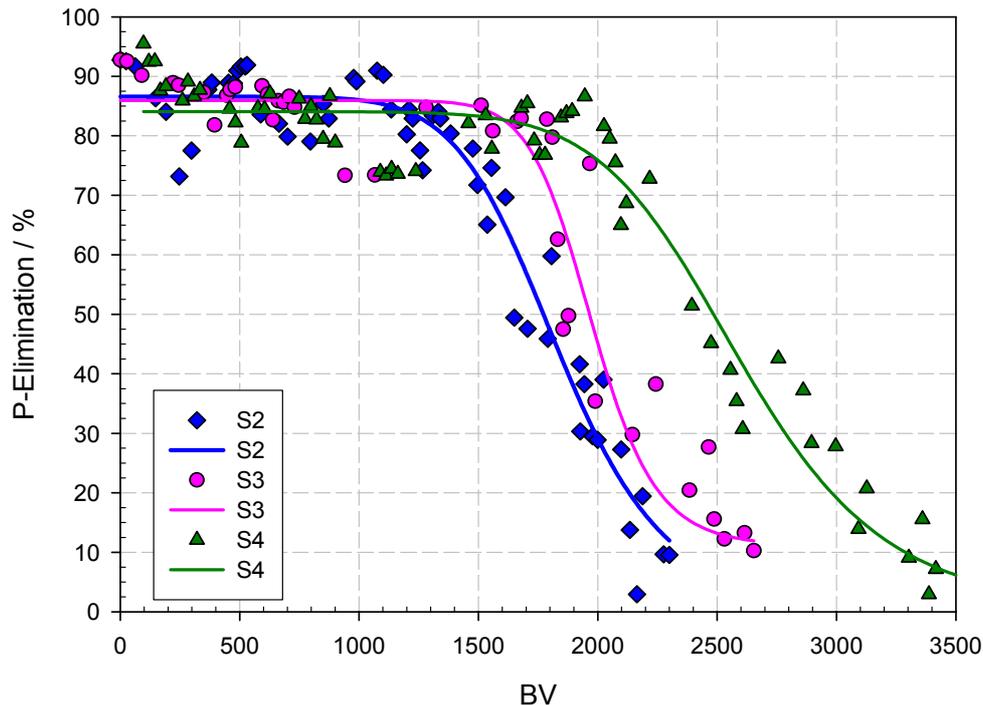


Abbildung 7.2-10: Vergleich der Ergebnisse der Säulen S2, S3 und S4 während der Versuchsserie 1

7.2.3 Versuchsserie 2 (Festbett)

7.2.3.1 Entwicklung der Eliminationsleistung

Die Eliminationsleistungen der S3, S6 und S7 sind in den Abbildungen 7.2-11 – 7.2.13 dargestellt, wobei die rot gekennzeichneten Datenpunkte auf eine im Anschluss an die Beprobung durchgeführte Säulentrückspülung hinweisen. Die wichtigste Aussage dieser Versuchsserie 2 ist, dass es entgegen den Erwartungen trotz optimaler Vorreinigung nicht möglich gewesen ist, die Säulen über einen längeren Zeitraum (> 1 Woche = 170 BV) ohne Rückspülen zu betreiben. Das heißt, es kommt auch ohne dem Vorhandensein von AFS zu einer Kanalbildung im Säulenmaterial und zu Bioclogging, welches ein Rückspülen notwendig macht.

Der Abbildung 7.2-11 kann entnommen werden, dass im Fall der Säule S3 die Eliminationsleistung bis etwa 1500 BV annähernd einer linearen Abnahme unterlag. Dies im Gegensatz zu den Ergebnissen der Versuchsserie 1 (Abbildung 7.2-2), in der anfangs die

Eliminationsleistung nahezu konstant gewesen ist, und ab rund 1300 BV ein signifikanter Abfall erfolgte.

Nach diesen 1500 BV kam es zu einem Rückgang der Eliminationsleistung auf unter 50%. Das wöchentliche Rückspülen der Säule in Form einer Luft–Wasser–Spülung hatte fortan auch nicht mehr den Effekt einer Steigerung der Eliminationsleistung zur Folge, wie dies sowohl während den ersten 1500 BV der betrachteten Säule S3 als auch in der Versuchsserie 1 festgestellt werden konnte. Deshalb wurde die Versuchslaufzeit der Säule S3 nach rund 2200 BV beendet. Die theoretische PO4-P Beladung des Materials betrug rund 6%. Diese ist im Vergleich mit der Säule S2 aus der Versuchsserie 1 um 3,5% geringer. Die Gründe dafür liegen einerseits an einer durchschnittlich geringeren PO4-P Zulaufkonzentration, andererseits auch an der etwas schlechteren Eliminationsleistung des Filtermaterials B3 im konkreten Fall und der etwas kürzeren Versuchslaufzeit.

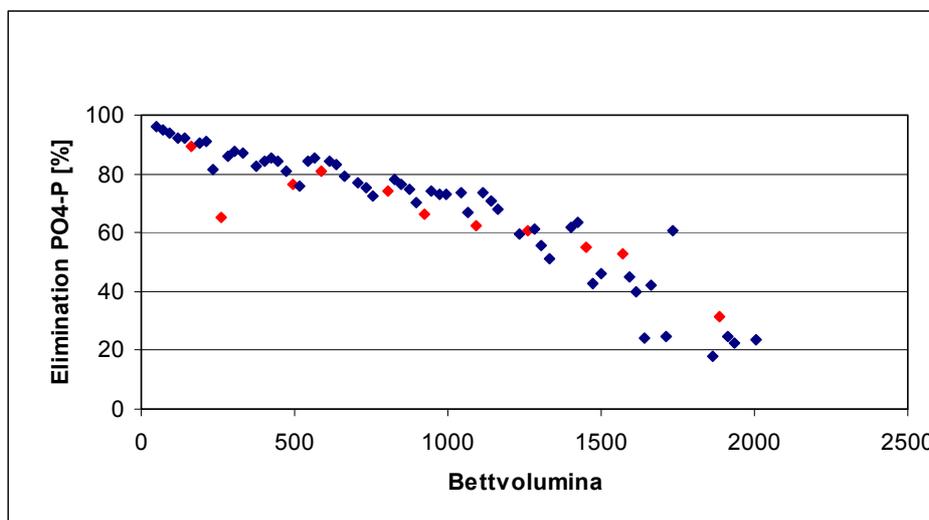


Abbildung 7.2-11: Ergebnisse der Säule S3 während der Versuchsserie 2

In Abbildung 7.2-12 ist die Eliminationsleistung der Säule S6 dargestellt. Unerwarteterweise kam es nach einer Laufzeit von etwa 170 BV zu einem drastischen Abfall der Eliminationsleistung des Filtermaterials. Es wurde angenommen, dass dies aufgrund einer Kanalbildung, wie sie bereits in der Versuchsserie 1 beobachtet werden konnte, erfolgte. Daher wurde als erste Maßnahme versucht, durch eine Reduktion der Beschickung auf $Ob = 0,3$ m/h diesen Kanal wieder zu schließen. Nachdem sich diese Methode als nicht wirkungsvoll herausgestellt hat, wurde in einem nächsten Schritt die Säule zurückgespült. Dabei wurde vorerst eine reine Luftspülung mit zunehmender Rückspüldauer (2, 5, 10, 20, 40 min.) angewandt. Durch diese Luftspülung konnte die Eliminationsleistung zwar kurzfristig erhöht werden, jedoch nicht über eine befriedigende Laufzeit und auf einen befriedigenden Wert. Erst beim Versuch eine Luft–Wasser–Spülung durchzuführen, hat sich der Grund für die schlechten Ergebnisse gezeigt: Das Material in der Säule hat sich zu einer pfpfenförmigen Masse zusammengeklebt, welche bei der Wasserspülung ausgetreten ist. Es kann also auch aus dieser Tatsache abgeleitet werden, dass sich ein Filtersäulenbetrieb ohne Rückspülen nur sehr schwer realisieren lässt, wobei dieses in Form einer Luft–Wasser–Spülung zu erfolgen hat.

Generell hat die Eliminationsleistung aufgrund der bereits beschriebenen Charakteristika der Säule stark variiert. Nach rund 1800 BV konnte allerdings trotz der angewandten Rückspülung keine Verbesserung der Eliminationsleistung erzielt werden, weshalb der Versuch nach 2000 BV beendet wurde. Die theoretische Beladung des Materials war mit 4% PO₄-P niedrig.

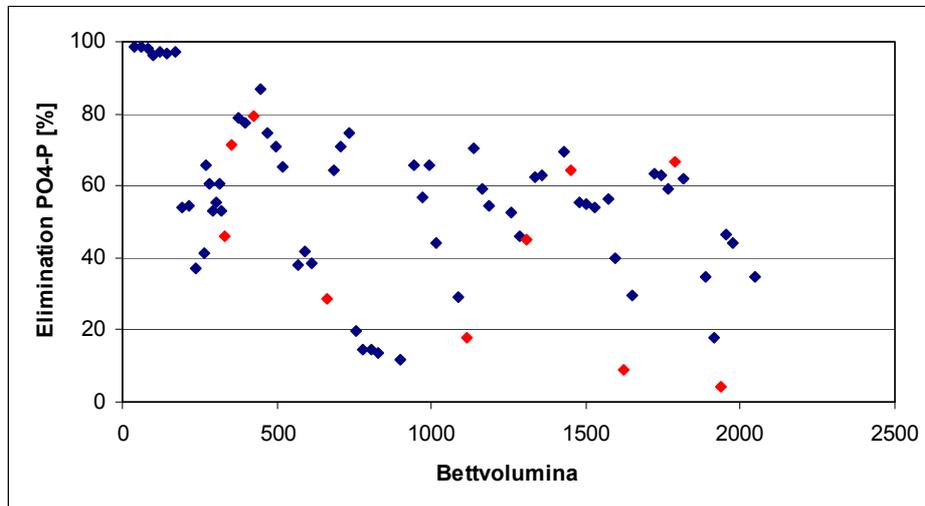


Abbildung 7.2-12: Ergebnisse der Säule S6 während der Versuchsserie 2

Die Eliminationsleistung der Säule S7 (Abbildung 7.2-13) zeigte für die ersten 800 BV ein ähnliches Verhalten wie die Säule S6. Allerdings war der Abfall der Eliminationsleistung nach den ersten 170 BV nicht so abrupt wie im Falle von S6, sondern folgte annähernd einer Exponentialfunktion, was auf biologische Prozesse im Säulenmaterial schließen lässt. Ab etwa 1000 BV hat sich allerdings gezeigt, dass eine Eliminationsleistung von rund 60 % ohne Rückspülung bis rund 2000 BV aufrecht erhalten werden konnte. Aufgrund des anschließenden Abfalls der Eliminationsleistung wurde der Versuch der Säule S7 bei 2100 BV beendet. Die relative Beladung des Materials mit PO₄-P betrug theoretisch 5% und lag somit ebenfalls unter dem für eine Wiederverwendung notwendigen Wert.

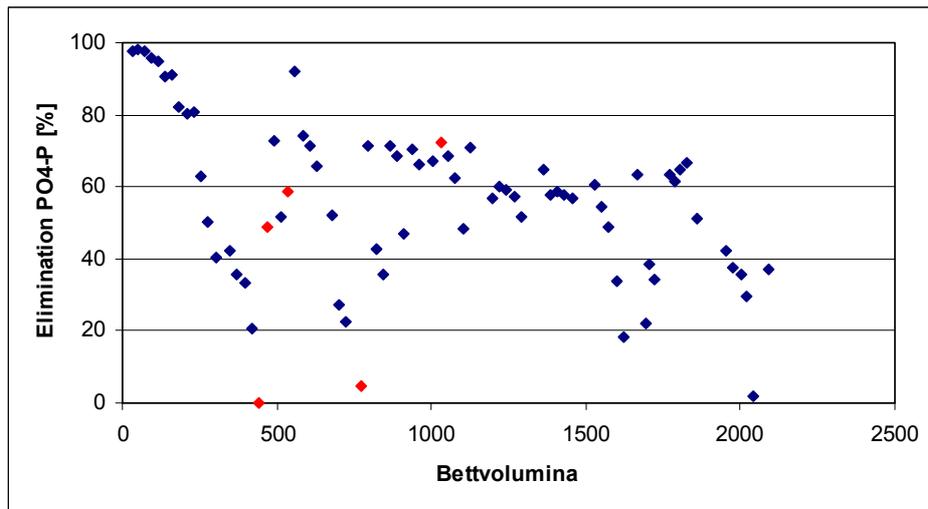


Abbildung 7.2-13: Ergebnisse der Säule S7 während der Versuchsserie 2

7.2.3.2 Einfluss des Materials

In Abbildung 7.2-14 ist der unmittelbare Vergleich der Säulen S6 mit der Säule S7 und somit des Materials A1 mit B3 dargestellt. Wie bereits oben erwähnt, kam es zu verfahrenstechnischen Schwierigkeiten, welche die Vergleichbarkeit der beiden Säulen beeinflusst haben. Allerdings wurden beide Säulen sporadisch rückgespült und auch alle anderen Betriebsparameter (Ob, Ta, Säulendurchmesser, etc.) waren identisch. In Abbildung 7.2-14 kann man erkennen, dass kein wesentlicher Unterschied in der Eliminationsleistung der beiden Materialien feststellbar war und auch die durchschnittlichen Eliminationsleistungen mit 53 % und 56 % annähernd gleich waren. Einen deutlichen Unterschied gab es allerdings betreffend des nasschemisch ermittelten P-tot Gehalts des Filtermaterials, worauf nachfolgend näher eingegangen wird.

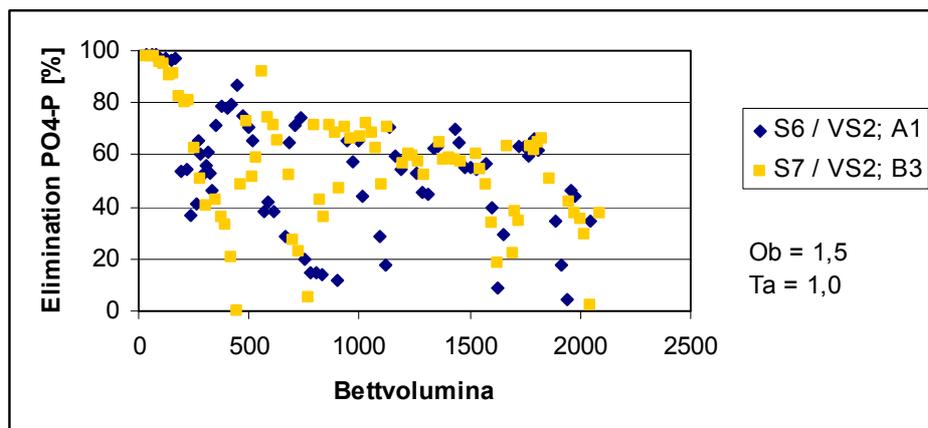


Abbildung 7.2-14: Vergleich von S6 mit S7 während der Versuchsserie 2

7.2.3.3 *Ergebnisse der Untersuchungen der Festphasen*

In Abbildung 7.2-15 sind zwei Säulenfüllungen aus Säule 3 und Säule 7 (jeweils Material B3) zu sehen, wobei die Materialien nach Abschluss der jeweiligen Versuche entnommen wurden. Die Färbung der Materialien ist deutlich unterschiedlich.



Abbildung 7.2-15: Material B3 aus den Säulen S3 und S7 der Versuchsserie 2 (Festbettversuche) nach Versuche

In Abbildung 7.2-16 sind die Ergebnisse der nasschemischen Bestimmung des P-tot Gehalts dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Farbe mit dem P-Gehalt korreliert, denn die dunklere Säule S3 enthält ca. 10 % P-tot, demgegenüber S7 nur ca. 5,3 % P-tot. Ein Vergleich mit den theoretisch errechneten Werten zeigt zwar die gleiche Tendenz, allerdings weichen insbesondere die Werte der Säulen S3 und S6 davon ab. So ist der gemessene Gehalt an P-tot im Falle von S6 noch niedriger als berechnet, während der Gehalt von S3 mit annähernd 10 % überraschend hoch war und somit das Kriterium des relativen PO₄-P Gehalts erfüllte. Eine mögliche Ursache für diesen hohen P-tot Gehalt könnte der Verlust an Filtermaterial durch Materialaustrag und auch durch chemische Umsetzung des Tobermorits gewesen sein. Erwähnenswert ist auch noch der große Unterschied in den P-tot Werten zwischen S6 und S7, obwohl der theoretische Beladungsunterschied lediglich 1 % betrug. Dazu kann angemerkt werden, dass sich auch in nachfolgenden Untersuchungen gezeigt hat, dass das Material B3 tendenziell höhere P-tot Beladungswerte aufwies als theoretisch berechnet wurden. Eine stichhaltige Erklärung konnte dafür nicht gefunden werden.

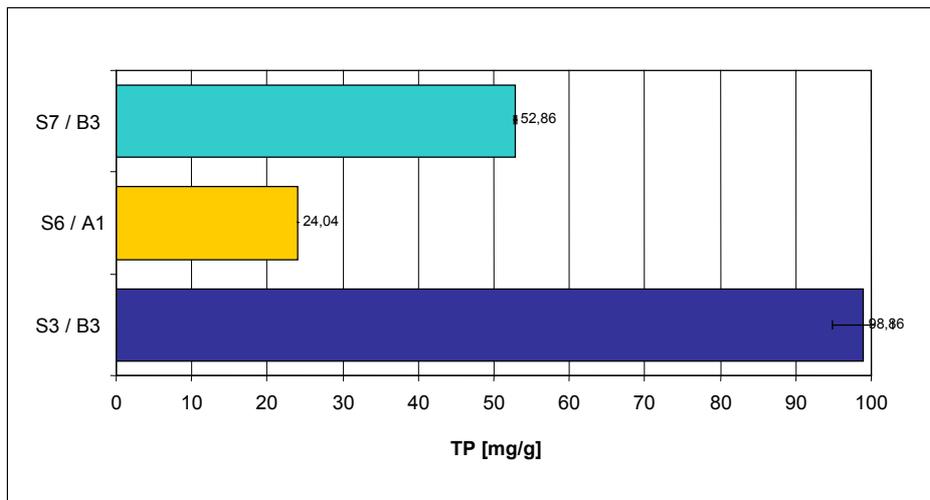


Abbildung 7.2-16: P-tot-Gehalte der 3 Säulen der Versuchsserie 2 (Festbett) (S3 und S7: Material B3, S6: Material A1)

Die FTIR-Diagramme in Abbildung 7.2-17 bestätigen die o.a. Befunde. In Säule S6 mit nur 2,5 % P ist HAP nur sehr schwach zu sehen, die meisten Peaks stammen vom Ausgangsmaterial. Die Säulen S3 und S7 zeigen hingegen deutliche Peaks von HAP, das Ausgangsmaterial ist jedoch auch noch gut zu erkennen (450 cm^{-1}). Bezüglich S3 mit Material B3 steht dies auch in Übereinstimmung mit dem XRD-Diagramm in Abbildung 7.2-18.

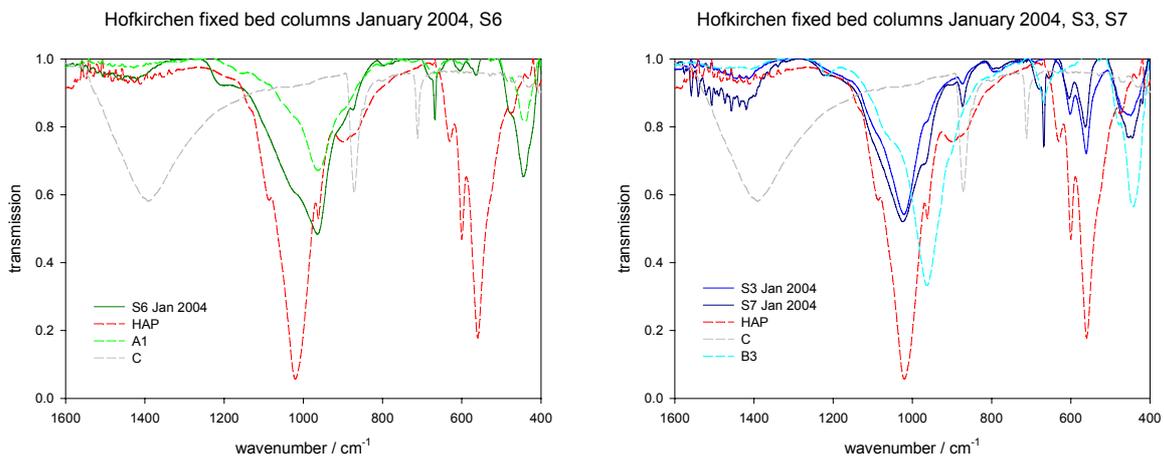


Abbildung 7.2-17: FTIR-Diagramme, Versuchsserie 2 (Festbett), Säulen S3 und S7 (Material B3), S6 (Material A1)

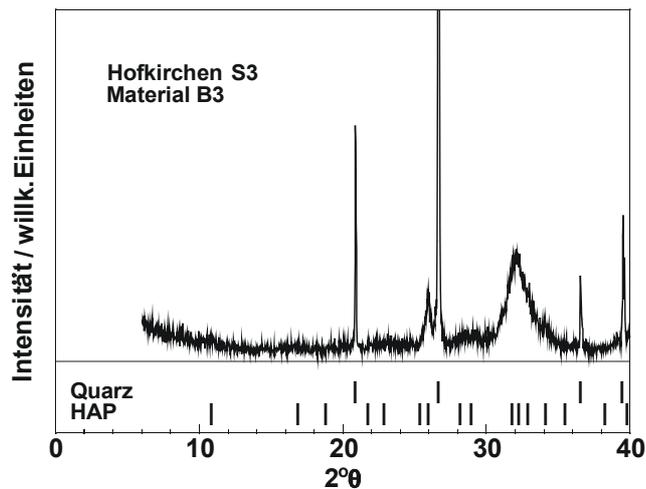


Abbildung 7.2-18: XRD-Diagramm - Hofkirchen, Versuchsserie 2, Säulen S3 (Material B3)

In Abbildung 7.2-19 links (S3 aus Versuchsserie 2, Zulaufbereich) sind deutliche Trockenrisse zu erkennen, die auf ein HAP-Coating schließen lassen (Liu et al. 2001, Berg et al., 2004, a,b). Dies stimmt mit dem Gehalt von ca. 10 % P gut zusammen. Im rechten Teil der Abbildung 7.2-19 (S3 aus dem Zulaufbereich) sind ebenfalls wieder Trockenrisse zu erkennen, mit EDX wurde ein Gehalt von 8.7 % P (vgl. P-tot) bestimmt.

Eine Tabelle mit allen Analysenwerten bezüglich der chemischen Detailzusammensetzung (XRF) befindet sich im Anhang (Abschnitt 13.1).

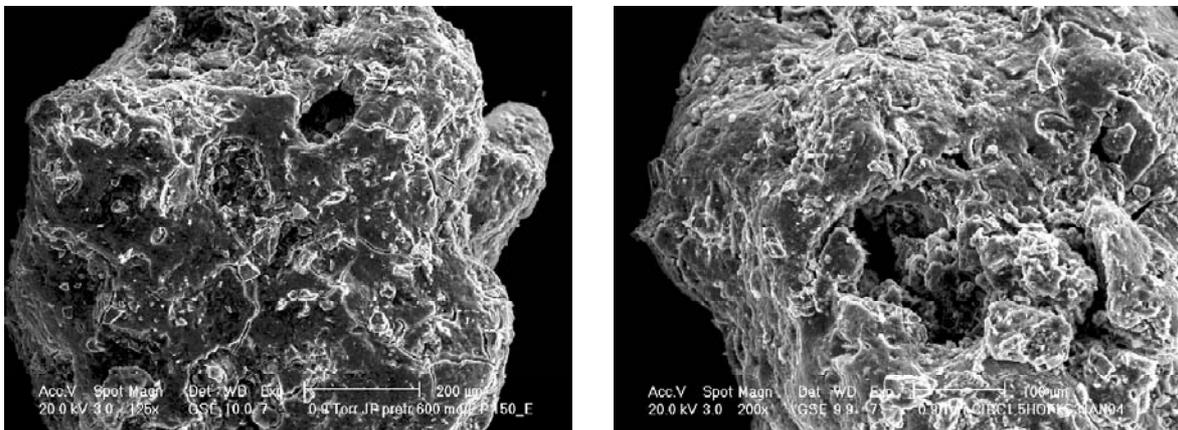


Abbildung 7.2-19: ESEM/EDX Aufnahmen des Materials, Versuchsserie 2, Säulen S3 (Material B3)

7.2.4 Versuchsserie 3 (Festbett)

7.2.4.1 Entwicklung der Eliminationsleistung

In den Abbildungen 7.2-20 und 7.2-22 sind die Ergebnisse in der gewohnten Weise dargestellt. Abbildung 7.2-20 zeigt, dass in Säule 3 zu Beginn eine PO₄-P Eliminationsleistung von ca. 80% erreicht wurde, die bis zu einem Wasserdurchsatz von 300 BV aufrechterhalten werden konnte. Danach erfolgte eine kontinuierliche Abnahme auf rund 60 % Elimination bis zu einem Wasserdurchsatz von ungefähr 800 BV. Im Anschluss konnte

eine relativ konstante Elimination zwischen 50 und 60 % bis zu einer Laufzeit von 1400 BV verzeichnet werden. Zwischen 800 und 1000 BV kam es zu Schwankungen der Eliminationsleistung, die auf eine stark variierende Zulaufkonzentration zurückzuführen waren. Nach einem Wasserdurchsatz von rund 1400 BV nahm die Eliminationsleistung signifikant ab, d. h. nach ca. 1600 BV sank die Leistung auf unter 20 %, woraufhin der Versuch abgebrochen wurde. Es konnte trotz Rückspülung keine Erhöhung der PO₄-P-Elimination mehr erreicht werden. Die durchschnittliche Zulaufkonzentration dieser Versuchssäule lag bei 15 mg/L PO₄-P. Am Ende des Versuches konnte eine theoretische relative Beladung an PO₄-P von ungefähr 3 % errechnet werden. Dieser Wert lag jedoch weit unter den Ergebnissen der entsprechenden nasschemischen Untersuchungen, welche eine Beladung von rund 7 % ergaben. Beim Abbau der Säule war festzustellen, dass es während des Betriebs zu einem beträchtlichen Materialaustrag gekommen sein musste, da nur noch eine Filterschichthöhe von ca. 1 m von ursprünglich 2 m vorhanden war. Dies erklärt sowohl den Unterschied zwischen theoretischer und praktischer Beladung als auch die relativ schlechte Eliminationsleistung. Letzteres deshalb, da sich aufgrund des fehlenden Materials in der Säule und der hohen Ob eine Ta beträchtlich unter 1 h eingestellt haben musste. Jedoch konnte rein visuell bei der Rückspülung und beim täglichen Betrieb kein Materialaustrag wahrgenommen werden. Die theoretische Beladung wurde über die ursprüngliche Materialmenge berechnet, so dass die P-Beladung infolge des Massenverlusts praktisch höher ausfiel.

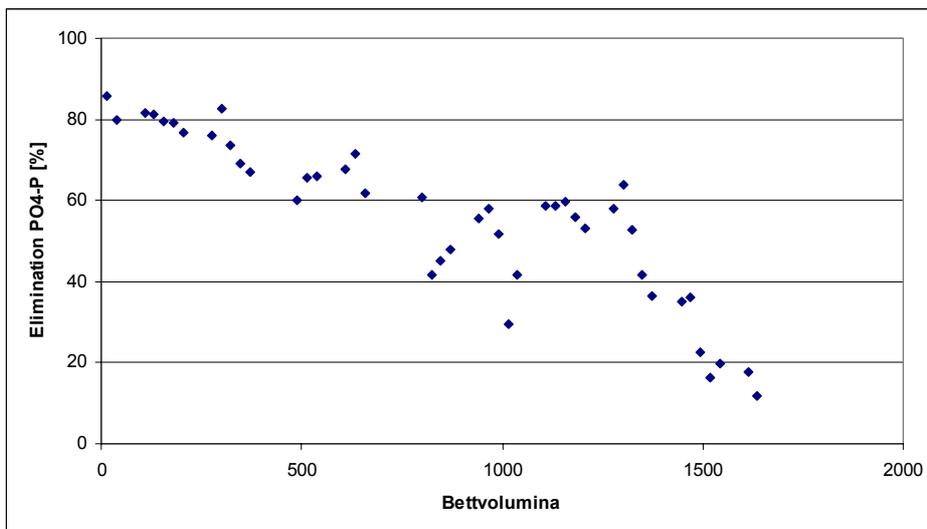


Abbildung 7.2-20: PO₄-P Elimination der Säule S3 in Versuchsserie 3

Der Versuch mit den Säulen S6 und S7 diente einerseits der Ermittlung des Einflusses der Spülwasserart auf die Effizienz und Standzeit der Filtersäulen, andererseits sollte mit der erhöhten Aufenthaltszeit die Möglichkeit einer überproportionalen Verlängerung der Standzeit und damit Erhöhung der Beladung untersucht werden. Dafür wurde zum Rückspülen der Säule S6 Leitungswasser und für Säule S7 Filtrat verwendet.

In der Abbildung 7.2-21 ist der Vergleich der Säulen S6 und S7 hinsichtlich der PO₄-P-Elimination dargestellt. Es konnte kein Einfluss der Spülwasserart auf die Effizienz nachgewiesen werden. Die Eliminationsleistungen waren nahezu identisch. In den ersten 100 BV Wasserdurchsatz konnte eine PO₄-P-Eliminationsleistung von ca. 90 % erreicht

werden. Danach erfolgte eine annähernd lineare Abnahme auf 70 % bis zu einem Wasserdurchsatz von ungefähr 200. Diese relativ konstante PO₄-P-Elimination zwischen 60 und 70 % konnte aufrecht erhalten werden. Da kein Unterschied zwischen den beiden Säulen feststellbar war, wurde der Versuch in Säule S7 nach einem Wasserdurchsatz von ca. 450 BV abgebrochen.

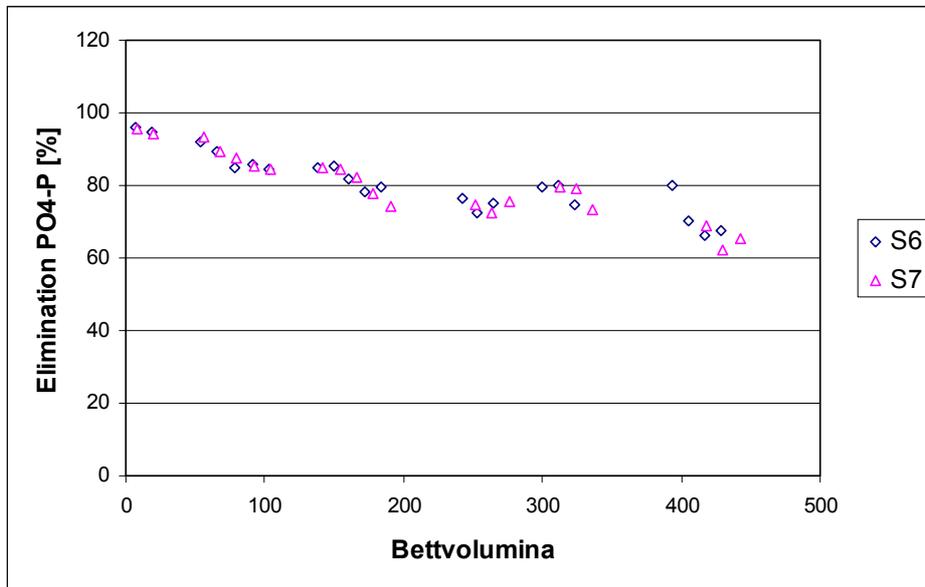


Abbildung 7.2-21: Vergleich der Effizienz der PO₄-P-Elimination der Säulen S6 und S7 in Versuchsserie 3

Abbildung 7.2-22 zeigt jedoch, dass die Eliminationsleistung der Säule S6 bezüglich PO₄-P nach einem Wasserdurchsatz von rund 800 BV wieder auf über 80 % anstieg, nachdem diese im Bereich zwischen 400 und 600 BV Wasserdurchsatz auf Werte knapp über 60 % gesunken war. Zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs wurde eine theoretische Beladung von 4,3 % berechnet (nasschemisch 5,7 %). Aufgrund der Beschränkung der Projektlaufzeit konnte diese Säule nicht ausreichend lange betrieben werden, um die tatsächliche Standzeit der Filtersäule ermitteln zu können.

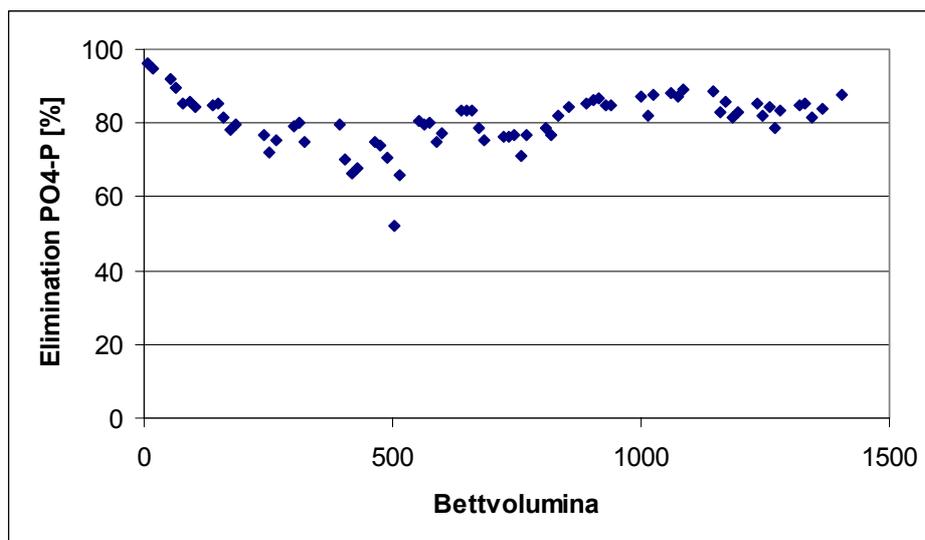


Abbildung 7.2-22: PO₄-P-Elimination der Säule S6 in Versuchsserie 3

7.2.4.2 Ergebnisse der Untersuchungen der Festphasen (Säulen S3 und S6)

Rein optisch unterschied sich das verbrauchte Material des Versuchs mit S6 gegenüber den früheren Experimenten aus VS 1 und VS 2 (Abschnitte 7.2.2 und 7.2.3) und S3 aus der gleichen Serie. Das Material dieser Säule war aus hellen und dunklen Partikeln gemischt. Eine Erklärung steht noch aus, eventuell könnte es sich um Rückspüleffekte handeln.

Der P-tot-Gehalt der Säule S3 betrug 7,05 % P-tot, jener der Säule S6 5,7 % P-tot. Dies bedeutet, dass die Säulen noch nicht richtig ausreagiert waren, denn nach den Ergebnissen FZK (Abschnitt 7.5.2.2.8, Tabelle 7.5-1) sollten Gehalte von ca. 10 % P-tot und mehr erreicht werden können.

Dies bestätigt Abbildung 7.2-23, welche die entsprechenden FTIR-Diagramme zeigt. In sämtlichen Fraktionen sind noch Calcitanteile und teilweise auch noch das Ausgangsmaterial zu erkennen.

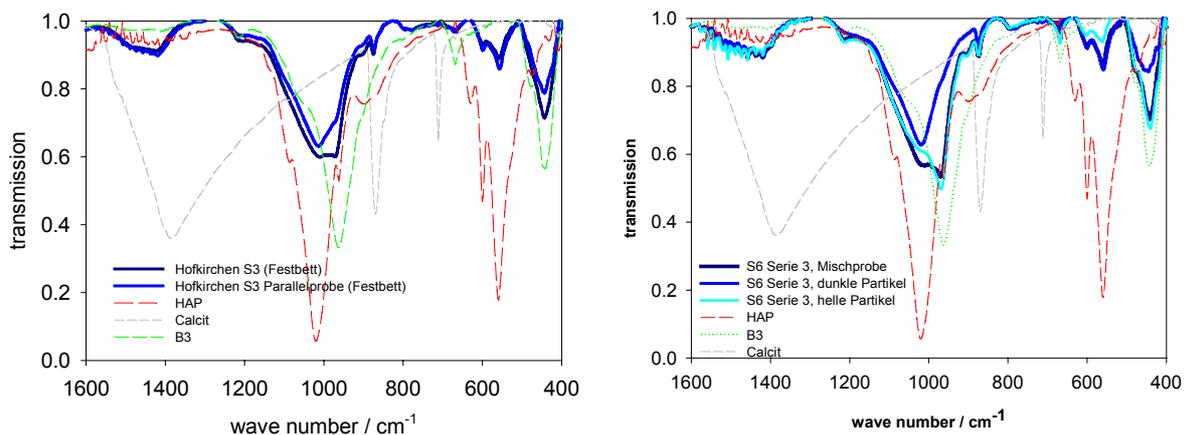


Abbildung 7.2-23: FTIR-Diagramme von Säulen Hofkirchen (Versuchsserie 3)

a) Säule S3

b) Säule S6 (helle, dunkle Partikel und Mischprobe)

Die gestrichelten Linien sind jeweils Referenzmaterialien, die durchgezogenen Linien charakterisieren die IR-Spektren der Proben der Festbettversuche (S3 und S6).

Bei S3 (Abbildung 7.2-23 a) sieht man deutlich die Übereinstimmung des Endproduktes mit der roten (Apatit) und grünen Referenz (B3). Bei ca. 900 cm^{-1} sieht man noch einen kleinen Calcitpeak. Interessant ist bei der Bande um 1100 cm^{-1} , dass es einen Übergang von B3 nach HAP zu geben scheint, da die Spitze des Peaks vor allem in der dunkelblauen Probe sowohl mit B3 als auch HAP übereinstimmt (eine Art Doppelpeak), der bei der Parallelprobe jedoch schon eher zu HAP verschoben ist.

Bei der Säule S6 (Abbildung 7.2-23 b) ist ebenfalls der oben beschriebene „Doppelpeak“ für die Mischprobe und die hellen Partikel zu sehen. Hier handelt es sich noch eher um das Ausgangsmaterial, das sich im Übergang zu HAP befindet. Die Probe der dunklen Partikel zeigt hingegen eindeutig HAP, es ist aber auch noch Ausgangsmaterial B3 zu erkennen.

Grundsätzlich kann man feststellen, dass der HAP-Gehalt mit den Farben aus der VS 3 korreliert, d.h. je dunkler das Material war, desto höher war der Gehalt an P-tot.

7.2.5 Ausgewählte Vergleiche von Säulenergebnissen verschiedener Versuchsserien

In Tabelle 7.2-1 sind die wesentlichen Betriebsparameter und Ergebnisse aller Säulenversuche im Festbettverfahren für die Versuchsserien 1, 2 und 3 in Hofkirchen zusammengefasst.

Tabelle 7.2-1: Betriebsparameter und Ergebnisse der Festbettsäulen in Hofkirchen

	S2 / VS 1	S3 / VS 1	S4 / VS 1	S3 / VS 2	S6 / VS 2	S7 / VS 2	S3 / VS 3	S6 / VS 3	S7 / VS 3
Säulenmaterial	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE	PE
Innen-Ø [m]	0,480	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140	0,140
Füllmaterial	A1	A1	A1	B3	A1	B3	B3	B3	B3
Füllhöhe [m]	1,5	1	0,5	1,5	1,5	1,5	2	1	1
Kies 4/16 [m]	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Durchfluss [m³/h]	0,271	0,015	0,008	0,023	0,023	0,023	0,031	0,008	0,008
Beschickung	von unten	von unten	von unten	von unten	von unten	von unten	von unten	von unten	von unten
Ta [h]	1	1	1	1	1	1	1	2	2
Ob[m/h]	1,5	1	0,5	1,5	1,5	1,5	2	0,5	0,5
Spülung mittels	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Leitungswasser	Filtrat
Spülintervall	Nach Bedarf	Alle 150 – 200 BV	1 x pro Woche	1 x pro Woche	1 x pro Woche	Nach Bedarf	3 x / Woche	3 x / Woche	3 x / Woche
TP (theor) [%]	9,6	8,3	9,4	5,7	4,0	5,1	3,3	4,2	1,4
TP (nassche) [%]	4,3	8,4	9,0	9,9	2,4	5,3	7,1	5,7	-
Summe BV	2300	2600	3500	2200	2000	2000	1600	1400	440

Nachfolgend werden ausgewählte Ergebnisse der Festbettexperimente unterschiedlicher Versuchsserien miteinander verglichen, um daraus weitere Rückschlüsse auf die Auswirkungen und damit Relevanz verschiedener Bemessungsparameter ziehen zu können.

7.2.5.1 Einfluss der Versuchsgeometrie

In Abbildung 7.2-24 ist der Vergleich der Säulen S6 / VS2 und S2 / VS1 dargestellt. Beide Säulen wurden mit gleicher Ta (1,0) und Ob (1,5), gleichem Filtermaterial (A1) und mit nach Bedarf durchgeführtem Rückspülen betrieben. Der wesentliche Unterschied bestand somit im Durchmesser der Filtersäulen. Es zeigte sich, dass S2 / VS1 mit einem Durchmesser von 0,48 m gegenüber S6 / VS2 mit einem Durchmesser von 0,14 m deutlich bessere Eliminationsraten aufwies. So betrug die mittlere Eliminationsleistung für S6 / VS2 53 % und für S2/ VS1 64 %. Neben den bereits erwähnten Problemen bei der Versuchsdurchführung von S6 / VS2 (Abschnitt 7.2.3) könnte auch der Einfluss von Randeffekten, der ja bei kleineren Säulen stärker ausgeprägt ist, zu dem Unterschied in der Eliminationsleistung beigetragen haben.

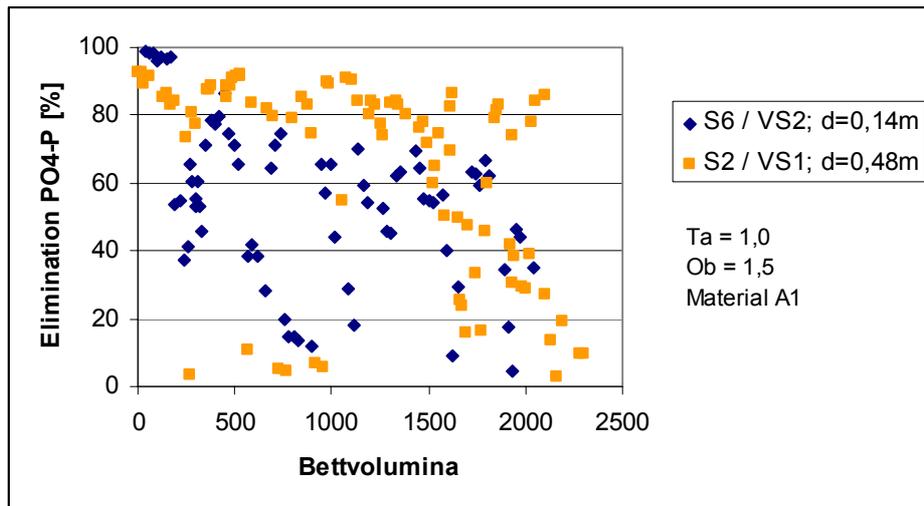


Abbildung 7.2-24: Vergleich der Säule S6 / VS2 mit S2 / VS1 zur Ermittlung des Einflusses der Säulengeometrie auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

Das gleiche Phänomen zeigte sich auch im Vergleich zwischen den Säulen S2 / VS1 und S3 / VS2, allerdings in wesentlich geringerem Ausmaß (Abbildung 7.2-25). Dies lässt den Schluss zu, dass mit einer großtechnische Anlage tendenziell bessere Eliminationsleistungen zu erzielen sein sollten als insbesondere in den relativ kleinen Säulen mit einem Durchmesser von lediglich 0,14 m nachgewiesen wurden.

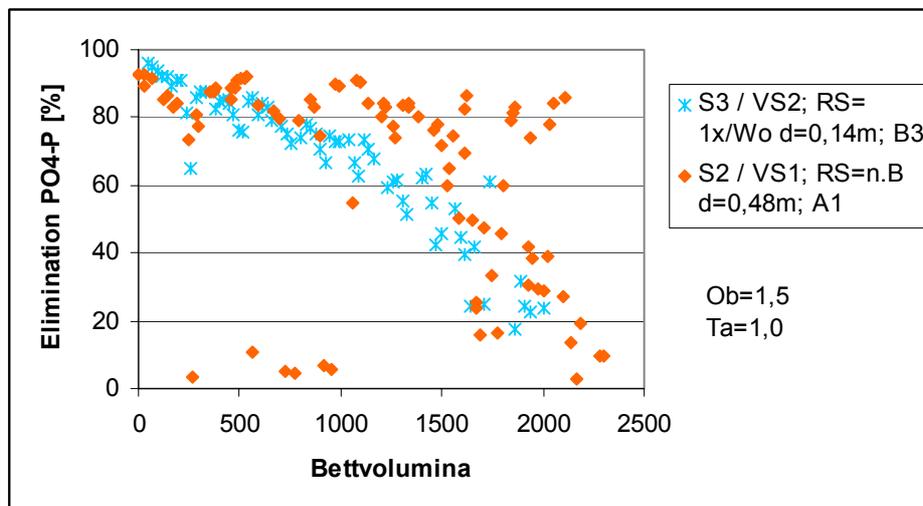


Abbildung 7.2-25: Vergleich der Säule S2 / VS1 mit S3 / VS 2 zur Ermittlung des Einflusses der Säulengeometrie auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

7.2.5.2 Einfluss der RS-Frequenz

In Abbildung 7.2-26 ist ein Vergleich zwischen den Säulen S4 / VS1 und S6 / VS3 dargestellt. In der Anfangsphase des Versuchs wies Säule S4 / VS1 trotz geringerer Ta bessere Eliminationsraten auf als Säule S6 / VS3. Dies kehrte sich allerdings im Bereich zwischen rund 1000 und 1500 BV um. Wie in Abschnitt 7.2.3.2 dargestellt, sollte das unterschiedliche eingesetzte Material keinen allzu großen Einfluss auf die Eliminationsleistung ausgeübt haben. Angesichts der weiteren Unterschiede in den

Betriebsparametern (T_a), konnte zumindest die Aussage getroffen werden, dass sich ein 3-maliges Rückspülen / Woche im Vergleich zu 1-maligen Rückspülen nicht negativ auf die Eliminationsleistung auswirken sollte.

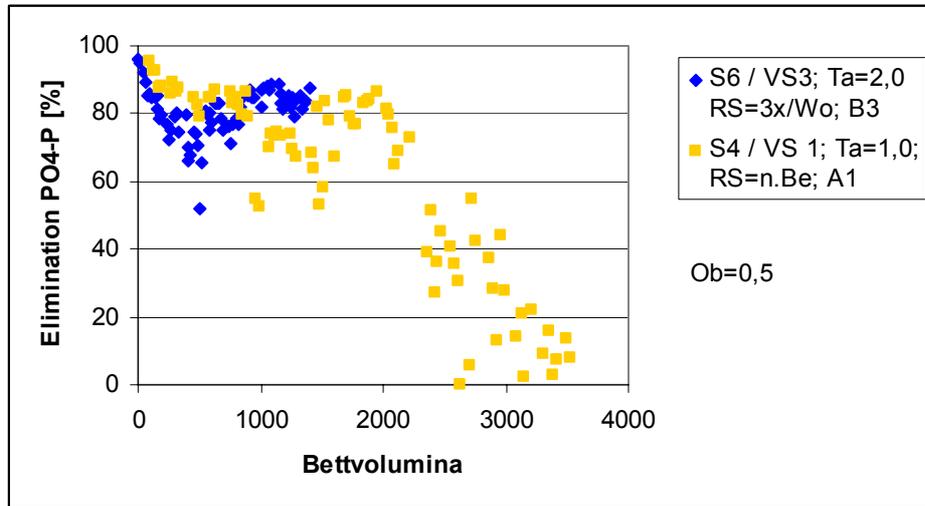


Abbildung 7.2-26: Vergleich der Säule S6 / VS3 mit S4 / VS1 zur Ermittlung des Einflusses der RS-Frequenz auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

7.2.5.3 Einfluss der Ob

In Abbildung 7.2-27 ist der unmittelbare Vergleich zwischen den Säulen S3 / VS3 und S3 / VS 2 dargestellt. Die beiden Säulen unterschieden sich in der Ob und in der Frequenz der durchgeführten Rückspülungen (S3 / VS3: $Ob=2,0$ $RS=3x/Wo$; S3 / VS 2: $Ob=1,5$ $RS=1x/Wo$). Es zeigte sich, dass die Säule S3 / VS2 sowohl eine höhere Eliminationsleistung (durchschnittlich 60 %; S3 / VS2, S3 / VS3 55 %) als auch eine um rund 250 BV längere Standzeit aufwies. Bereits in VS1 hatte sich gezeigt, dass eine höhere Ob tendenziell eine geringere Standzeit des Festbettfilters bewirkte. Allerdings konnte während dieser VS 1 in der Anfangsphase kein wesentlicher Unterschied in der Eliminationsleistung festgestellt werden (Abbildung 7.2-4), wie dies im aktuellen Vergleich der Fall war. Inwieweit der Materialaustrag bei höheren Ob (verfahrenstechnisch bedingt durch Upflow-Betrieb und Änderung in der Sieblinie des Materials) dieses Ergebnis beeinflusste, konnte nicht nachgewiesen werden.

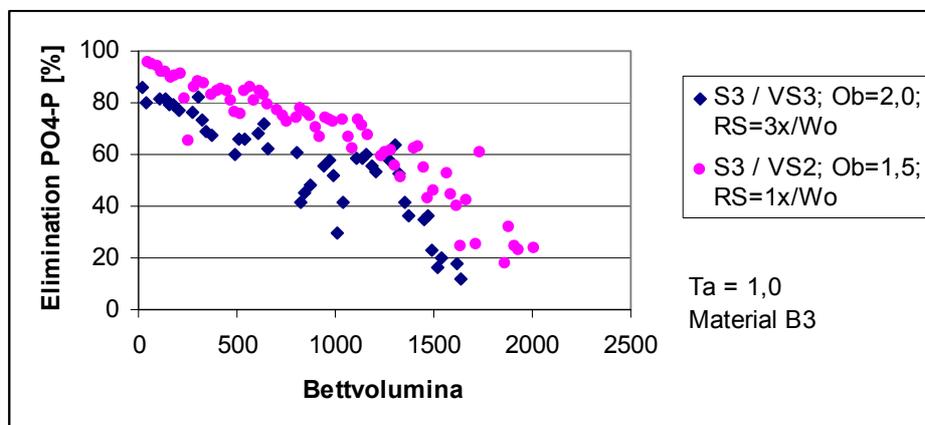


Abbildung 7.2-27: Vergleich der Säule S3 / VS3 mit S3 / VS2 zur Ermittlung des Einflusses der Ob auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich auch im Vergleich der Säulen S4 / VS1 und S3 / VS3 (Abbildung 7.2-28). Auch dabei erzielte die Säule mit der geringeren Ob von 0,5 (S4 / VS1) eine höhere Eliminationsrate und eine längere Standzeit als die Säule mit der Ob = 2,0 (S3 / VS4).

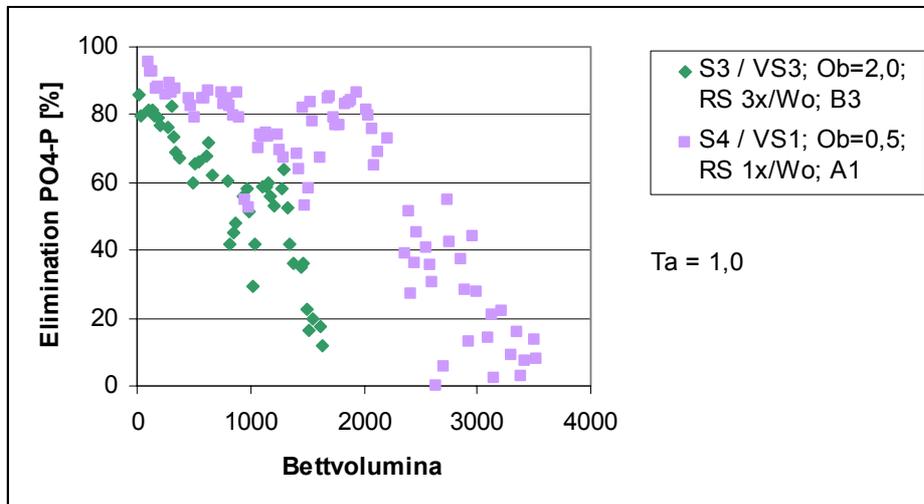


Abbildung 7.2-28: Vergleich von Säule S3 / VS3 mit S4 / VS1 zur Ermittlung des Einflusses der Ob auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

In Abbildung 7.2-29 ist der Vergleich von Säule S4 / VS1 mit S3 / VS2 dargestellt. Ähnlich wie in der VS 1 war zwar die anfängliche Eliminationsleistung trotz der unterschiedlichen Ob annähernd gleich; allerdings war die Standzeit des Festbettfilters in der Säule S4 / VS1 um rund 700 BV länger. Dies war auch der Grund für die relativ hohe Beladung des Materials mit PO₄-P (siehe Tabelle 7.2-1). Der Grund für die tatsächlich hohe Beladung des Materials in S3 / VS2 könnte, wie bereits in der Beschreibung des Einzelversuchs erwähnt, auf einen gewissen Materialverlust während des Betriebs zurückgeführt werden.

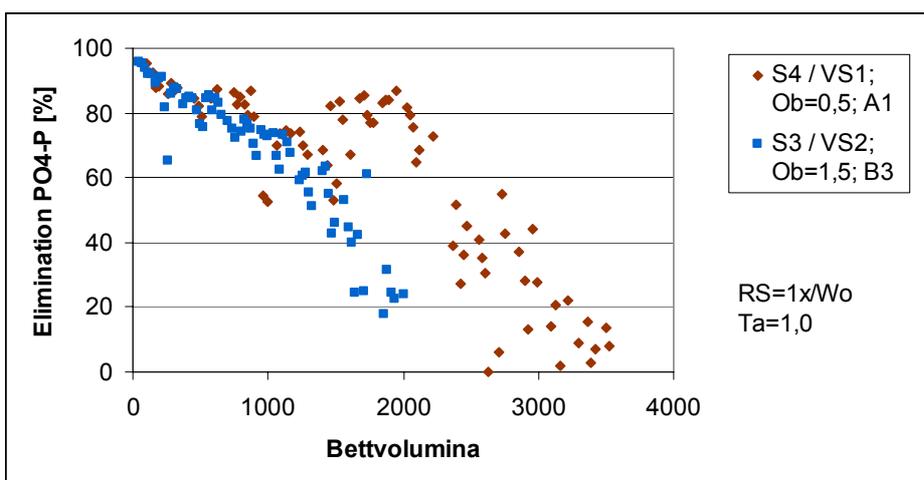


Abbildung 7.2-29: Vergleich von Säule S3 / VS2 mit S4 / VS1 zur Ermittlung des Einflusses der Ob auf die Effizienz der PO4-P-Elimination

7.2.6 Abhängigkeit PO4-P Konzentration – Eliminationsrate

Entgegen den ersten im Zwischenbericht veröffentlichten Ergebnissen konnte in den Versuchsserien 2 und 3 eine Abhängigkeit der Eliminationsrate von der PO4-P Zulaufkonzentration festgestellt werden. Dabei schien die PO4-P Eliminationsleistung in Prozent umso besser zu sein, je höher die Zulaufkonzentration war. In Abbildung 7.2-30 wird der Zusammenhang der beiden Parameter deutlich, in der als repräsentatives Beispiel die Ergebnisse der Säule S6 / VS3 dargestellt wurden. Abbildung 7.2-31 zeigt deutlich, dass die Ablaufkonzentration an PO4-P immer konstant blieb, während die Zulaufkonzentrationen häufig stark schwankten. Aufgrund dieser Tatsache wäre es für die Wirtschaftlichkeit von Bedeutung, eine möglichst hohe Zulaufkonzentration zu erreichen, da die Eliminationsleistung eine bessere ist und man somit eine hohe Beladung am Material früher erreichen würde. Zusätzlich wird durch die konstanten Ablaufwerte auf die gute Pufferkapazität des Verfahrens gegenüber Belastungsspitzen hingewiesen.

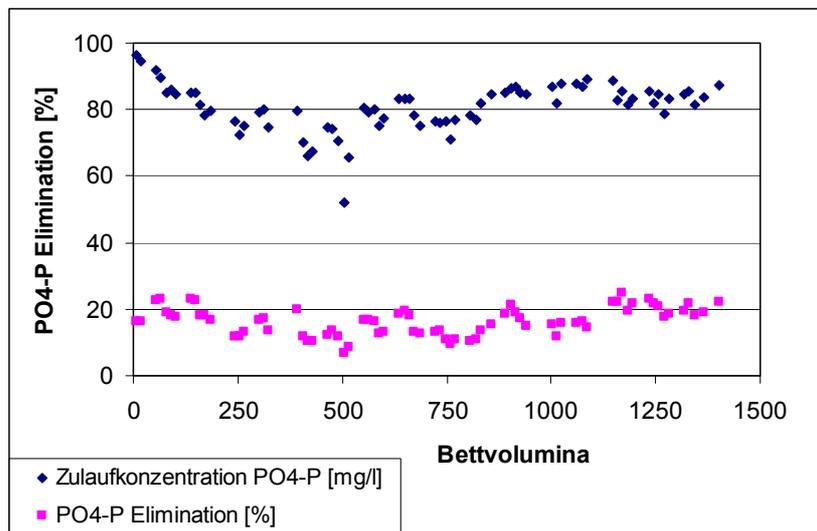


Abbildung 7.2-30: Abhängigkeit der PO4-P Eliminationsleistung [%] von der Zulaufkonzentration in der Säule S6 / VS3

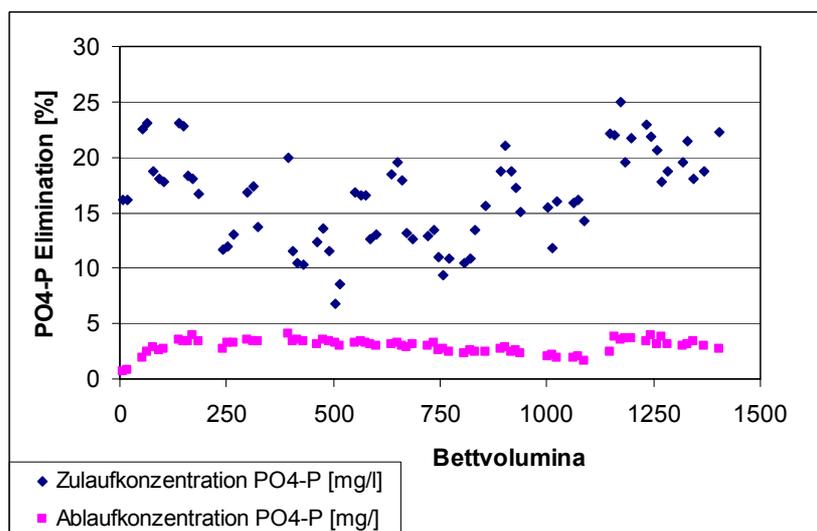


Abbildung 7.2-31: Vergleich von PO4-P Zu- und Ablaufkonzentration [mg/l] in der Säule S6 / VS3

7.2.7 Rückspülung

Bei einer Rückspülung treten mehrere Effekte auf:

- a) die Feststoffe (Schlamm etc.) werden entfernt
- b) das Material wird zumindest teilweise vermischt (Chromatographieeffekt)
- c) es wird Sauerstoff in das System eingetragen.

Auf diese Punkte wird im Folgenden eingegangen.

7.2.7.1 *Der Chromatographieeffekt*

Generell stellt sich beim Durchgang eines Mediums durch die Säule ein sog. Chromatographieeffekt ein, d.h. der entweder adsorptiv oder chemisch am Material gebundene Stoff (z.B. Phosphat) reichert sich zuerst im Zulaufbereich der Säule an. Dies ist bereits in Abbildung 7.1-12a erwähnt und taucht auch bei weiteren Versuchen (insbesondere im Festbett) auf. Offensichtlich wird dieser Effekt auch durch Rückspülen nicht ganz zerstört, wie Abbildung 7.2-5 am Beispiel von Hofkirchener Säulenversuchen zeigt. Dies weist darauf hin, dass durch das Rückspülen keine vollständige Vermischung des Materials bewirkt wurde. Der Effekt nimmt aber bei stärkerer Beladung der Säulen in jedem Fall, mit und ohne Rückspülen, ab.

7.2.7.2 *Notwendigkeit einer Rückspülung*

Die Notwendigkeit einer Rückspülung hat sich sowohl im Orientierungsversuch (hoher Filterwiderstand) als auch in der Versuchsserie 1 (S1 up- und downflow, S2, S3 und S4 als upflow) gezeigt. Bei Säule S1 war dies durch das rasche Ansteigen des Filterwiderstandes notwendig, während bei Säule S2 nach rund 250 BV ein signifikanter Leistungsabfall erfolgte. Vermutlich war Kanalbildung im Filtermaterial dafür verantwortlich, wodurch das Abwasser nicht mehr durch den Tobermorit filtriert wurde sondern das Filtermaterial ohne Kontakt auf bevorzugten Wegen passierte. Dies wurde durch die vergleichbaren pH-Werte im Zu- und Ablauf bestätigt. Die Kanalbildung konnte durch Rückspülen mit Luft und Wasser behoben werden, wodurch offensichtlich diese bevorzugten Fließkanäle wieder beseitigt wurden und wieder eine gleichmäßige Filtration des Abwassers durch das Filtermaterial möglich wurden. Dieses Rückspülen musste bei der Säule S2 anfangs rund alle 170 BV (einmal pro Woche), ab ungefähr 1000 BV allerdings 2 - 3 mal pro Woche durchgeführt werden. Aber auch bei den Säulen S3 und S4 konnte durch ein erstmaliges Rückspülen nach etwa 350 BV und in der Folge in einem Intervall von etwa 170 BV (einmal pro Woche) die Eliminationsleistung jeweils wieder gesteigert werden.

7.2.7.3 *Filterwiderstände und Gegenmaßnahmen*

Im Zuge des Betriebs der downflow durchströmten Säule im Orientierungsversuch hat sich gezeigt, dass der Filterwiderstand trotz Vorreinigung aufgrund der präsenten Schlammflocken kontinuierlich anstieg. Das Rückspülen über die Filterkerze am Säulenboden konnte folgendermaßen durchgeführt werden:

In einem ersten Schritt wurde Druckluft für die Dauer von etwa 2 Minuten eingebracht. Danach wurde in einem 2. Schritt Filtratwasser über einen Kugelhahn abgelassen, sodass ein Freibord zum Notüberlauf entstand. Dann wurde gleichzeitig mit Luft und Wasser gespült,

was zu einer intensiven Durchwirbelung des Tobermorits führte. Als nächster Schritt wurde nur mit Wasser solange gespült, bis das Spülwasser optisch frei von Schlammpartikeln war, im Durchschnitt rund 15 Minuten. Es zeigte sich, dass das Austragen von Filtermaterial beim Rückspülen durch die Wahl einer geeigneten Oberflächenbeschickung auch ohne Sieb kontrolliert werden konnte. Die entsprechende Oberflächenbeschickung, bei der es zwar zum Austrag des Schlammes aber nicht des Tobermorits kam, lag bei einer Größenordnung von rd. 14 m/h. Dies ist ein wichtiges Ergebnis hinsichtlich der Berechnung des Spülwasserverbrauchs.

Auffallend war, dass mit den eingebauten Rückspüldüsen keine gleichmäßige, den gesamten Filterkörper behandelnde Durchspülung erreicht werden konnte. Deshalb wurde auch im Hauptversuch der perforierte Schlauch bei der Säule S1 zum Einsatz gebracht, womit eine relativ gleichmäßige Verteilung des Spülwassers erzielt werden konnte.

Wie bereits erwähnt, konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenbeschickung einen Einfluss auf das Rückspülintervall hatte. So musste die Säule S2 (Ob = 1,5 m/h) rund doppelt so oft (d. h. durchschnittlich 2 mal pro Woche) gespült werden wie die beiden anderen Säulen. Dieses Ergebnis ist insofern plausibel, als der Schlammeintrag auf die Filteroberfläche infolge der größeren Oberflächenbeschickung ebenfalls erhöht ist.

Ebenso musste die Rückspülfrequenz bei den ohne Vorreinigung betriebenen Versuchen auf etwa 2-mal täglich erhöht werden.

Bei den mit vorgereinigtem Abwasser durchströmten Säulen stieg der Filterwiderstand in den Säulen im Durchschnitt pro Betriebstag, also pro 24 BV, um etwa 0,1 m WS an, wobei dieser Wert sehr stark variierte. Die Stauhöhe war aufgrund der beschränkten Bauhöhe bei den abwärts durchströmten Säulen auf etwa 1,20 m WS beschränkt. Der Filterwiderstand konnte durch Rückspülen wieder nahezu auf den Anfangswert von rund 0,2 m WS reduziert werden.

7.2.7.4 *Betrieb ohne Vorreinigung*

Beim Versuch, Säule S1 mit nicht vorgereinigtem Phostrip-Überlauf downflow zu beschicken, stieg der Filterwiderstand sehr rasch auf Werte über 1,20 m WS an, sodass es zum Überlaufen des Abwassers kam und der Versuch nicht dauerhaft durchgeführt werden konnte. Der durchschnittliche Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen in diesem Abwasser betrug 68 mg/L.

7.2.7.4.1 Zweischichtiger Filteraufbau

Es stellte sich heraus, dass es bei der Verwendung von Material A2 und A1 in Form eines Zweischichtfilters zu einer nahezu vollständigen Umkehrung des Filterschichtenaufbaus beim Rückspülen kam. Das gröbere Material (A2) setzte sich rascher ab, das feinere (A1) sedimentierte über dem groben Filtermaterial. Der Dichteunterschied zwischen dem groben und feinen Material war also nicht ausreichend, um die Filterschichttrennung aufrecht zu erhalten, sodass es zu einer Durchmischung bzw. in weiterer Folge zu einer Umkehrung der beiden Materialien kam. Diese Materialkombination wäre nur bei mechanischer Trennung der Materialien durchzuführen. Außerdem war bei der abwärts durchströmten Säule S1 der rasch ansteigende Filterwiderstand aufgrund der beschränkten Bauhöhe ein weiteres Problem. Daher wurde in der Folge versucht, die Beschickung der Säule von unten im *upflow* durchzuführen. Dabei kam es schon nach einigen Stunden zu einer offensichtlichen

Kanalbildung, welche wiederum nur durch Rückspülen beseitigt werden konnte. Vermutlich war auch der hohe Feststoffgehalt im Abwasser mitverantwortlich für diese rasche Kanalbildung, da dadurch kleine Porenhohlräume gebildet wurden und somit die Filtrationsgeschwindigkeit wesentlich erhöht wurde, was wiederum die Kanalbildung begünstigte.

Bemerkenswert ist auch, dass die Schlammflocken durch das Filtermaterial hindurchwanderten und sich oben auf der Filterschicht absetzten. Dieser Effekt hat sich auch bei entsprechenden Laborversuchen am FZK gezeigt (Abschnitt 7.5.1.2). Die in Abbildung 7.2-32 dargestellten Eliminationsleistungen zeigen, dass aufgrund des hohen Filterwiderstands (*downflow*) und der Kanalbildung (*upflow*) kein kontinuierlicher Betrieb möglich war. Zudem konnte mit Hilfe vergleichbarer Versuche im FZK gezeigt werden, dass die Ergebnisse auch durch die Rücklösung von $\text{PO}_4\text{-P}$ aus dem auf der Filterschicht abgelagerten Schlamm beeinflusst wurden.

Allerdings ist festzuhalten, dass der Schlamm im Abwasser in erster Linie ein verfahrenstechnisches Problem darstellt und den chemischen Prozess der Phosphatanlagerung nicht signifikant behindert. Daher wurde ein zusätzlicher Versuch mit Säule S5 aufgebaut, bei welchem eine automatische, eventuell auch kontinuierliche Filtermaterialrückspülung, betrieben werden sollte.

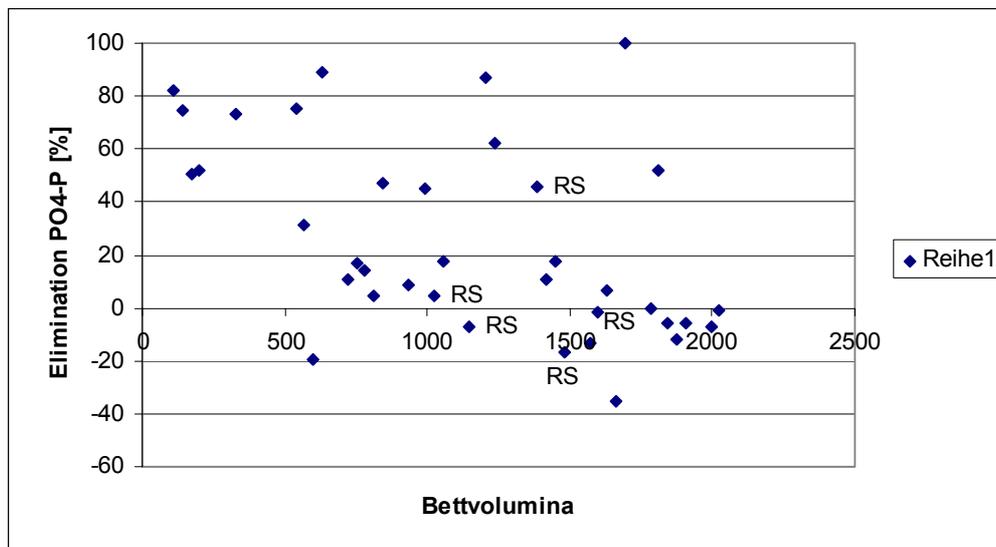


Abbildung 7.2-32: Ergebnisse der Säule S1 während der Versuchsserie 1

7.2.7.4.2 Säule S5: Rückspülung mit Mammutpumpenprinzip

Bei dieser selbstgebauten Anlage hat sich gezeigt, dass das oben beschriebene Verfahren grundsätzlich mit Tobermorit anwendbar ist, jedoch konnte mit den vorhandenen Mitteln kein Dauerbetrieb aufrechterhalten werden.

7.2.8 Ergebnisse der Untersuchungen der Waschwässer und Schlämme aus Hofkirchen

Im Mai 2003 wurde die Säulen S3 / VS1 und im September 2003 die Säulen S3 und S4 /VS1) aus der Versuchsanlage Hofkirchen (Abschnitt 6.5.4) entleert und das Material mit Wasser gewaschen, um es von Schlamm zu befreien. Die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 7.2-2 (Mai 2003 für S3 und S4), Tabelle 7.2-3 (S3 September 2003) und Tabelle 7.2-4 (S4 September 2003).

Im Mai 2003 wurden erheblich höhere SRP-Konzentration in den Waschwässern gefunden als bei der Waschung im September 2003. Hierbei könnte es sich unter Umständen um Rücklöseeffekte aus dem Schlamm beim Transport der unfiltrierten Proben zum FZK handeln.

Interessant ist, dass die P-tot-Gehalte des abfiltrierten Schlamms der Waschwässer vergleichbar mit dem Gehalt des Filtermaterials selbst sind und sogar durch das Waschen tendenziell eine Zunahme erfolgte. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch das Waschen mit Wasser eine Sauerstoffzufuhr erfolgte und der Phosphor dadurch aus dem Wasser am Material fixiert wurde, d.h. eine Art Bio-P-Elimination erfolgte. Auch könnte feinstes Ca-Phosphat-Material mit dem Schlamm abfiltriert worden sein, wie die geringen TOC-Gehalte unterstreichen (Tabelle 7.2-3).

Tabelle 7.2-2: Analysen von Waschwässern Versuch Hofkirchen Phase 1 vom Mai 2003

Waschen des Filtermaterials am 16. 5. 2003			S3 Spülanfang	S3 Spülende	S4 Waschen	S4 Waschen
Waschwasserr	Wasser	SRP [mg/L]	7,3	4,4	6,7	4,2
	Schlamm	P-tot [mg/g TS]	30	45	31	33
Filtermaterial		P-tot [mg/g TS]	37	45	36	42

Tabelle 7.2-3: Analysen von Waschwässern Versuch Hofkirchen Phase 1 vom September 2003 (S3); *) Der normale Phostrip-Schlamm hat einen TOC von 28 %

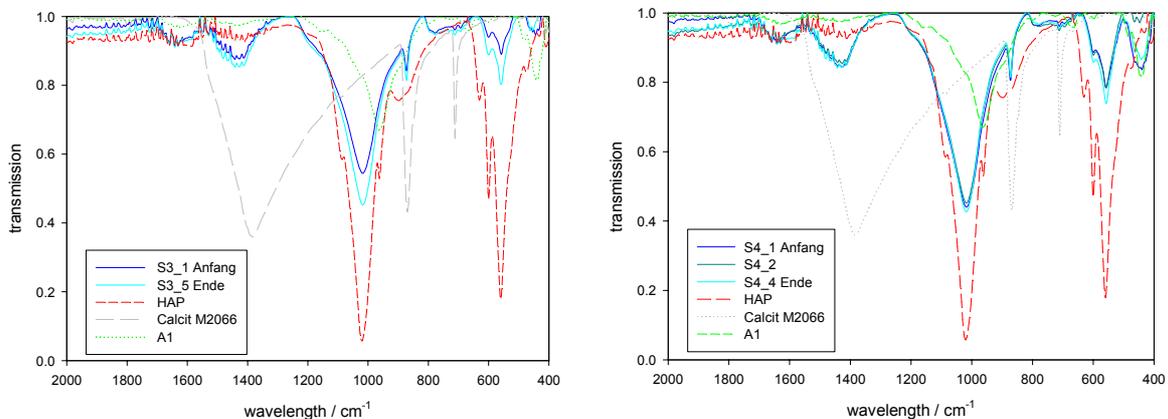
Säule 3	September 2003		1. Waschen	2. Waschen	3. Waschen	4. Waschen	5. Waschen
Waschwasser	Wasser	SRP [mg/L]	0,12	0,08	0,07	0,06	0,06
	Schlamm	P-tot [mg/g TS]	46	46	49	54	57
Filtermaterial		P-tot [mg/g TS]	59-76				85
		TOC [%]*)	5,6	4,4	2,8	1,2	1,16

Tabelle 7.2-4: Analysen von Waschwässern Versuch Hofkirchen Phase 1 vom September 2003 (S4)

Säule 4	September 2003		1. Waschen	2. Waschen	3. Waschen	4. Waschen
Waschwasser	Wasser	SRP [mg/L]	0,12	0,09	0,07	0,06
	Schlamm	P-tot [mg/g TS]	58	63	66	74
Filtermaterial		P-tot [mg/g TS]	81			91

Das Material wurde nachher auf den P-tot-Gehalt analysiert, diese Werte sind in Abbildung 7.2-33 als „Misch nach Waschen“ eingetragen. Die Werte sind sogar etwas höher als die P-Gehalte in den Säulen vor dem Waschen. **Damit kann konstatiert werden, dass kein P vom Filtermaterial während des Waschens oder Rückspülens abgewaschen wird** (Vgl. Ergebnisse Wasserlöslichkeit, Düngemittelcharakterisierung, Elution, Anhang 13.2). Dies zeigen auch die P-Daten der Filtermaterialien in den drei obigen Tabellen.

Die FTIR-Diagramme der abfiltrierten Schlämme aus den Waschwässern in Abbildung 7.2-33 bestätigen, dass der Schlamm im Waschwasser HAP und nicht mehr viel Organik enthält, wie dies auch an den TOC-Gehalten in Tabelle 7.2-3 zu sehen ist. Der TOC-Gehalt des Ausgangsschlamms betrug 28 %, ging jedoch mit zunehmendem Waschgang auf nur 6 % bis ca. 1 % C zurück.



S3: 1. und 5. (letzte) Waschung

S4: 1., 2. und 4. (letzte) Waschung

Abbildung 7.2-33: FTIR-Diagramme der Filtrerrückstände der Waschwässer aus Hofkirchen

In der obigen Abbildung 7.2-33 links sind in den Filtrerrückständen S3 nur HAP und Calcit zu erkennen, aber kein Ausgangsmaterial A1 mehr. Analog verhält es sich mit den Schlämmen von S4. Diese Ergebnisse sind mit den Ergebnissen der Filtermaterialien der Säulen S3 und S4 aus Hofkirchen vergleichbar, siehe Abbildung 7.2-6 in Abschnitt 7.2.2.1.

Die Auswirkung einer erforderlichen Rückspülung auf die Kostenstruktur des Verfahrens ist in Abschnitt 8 dargestellt.

7.2.9 Zusammenfassung:

Die Ergebnisse der Säulenversuche können hinsichtlich der Betriebsparameter folgendermaßen zusammengefasst werden: Um eine ansprechende Eliminationsleistung gewährleisten zu können soll die T_a nicht unter den Wert von 1 h abgesenkt werden. Eine Erhöhung der T_a auf 2 h hatte innerhalb der ersten 1500 BV keinen wesentlichen Einfluss auf die Eliminationsleistung. Im Gegensatz dazu scheint die Ob einen entscheidenden Einfluss auf die Eliminationsleistung zu haben. Insbesondere die Standzeiten der Festbettsäulen nahmen mit geringerer Ob zu. Da diese geringere Ob jedoch gleichzeitig auch einen niedrigeren Wasserdurchsatz und somit geringere Beladung bedeuteten, konnte eine Ob von 1,5 m/h als idealer Wert angesetzt werden. Betreffend des Rückspülens konnte gesagt werden, dass dies bei Festbettsäulen unvermeidlich war. Dabei machte es keinen Unterschied, ob dies mit Säulenfiltrat oder Leitungswasser vorgenommen wurde. Allerdings war es notwendig, das Rückspülen mit einem Luft-Wasser-Gemisch und regelmäßig mindestens 1 mal pro Woche durchzuführen. Betreffend des Materials kann gesagt werden, dass es hinsichtlich der Eliminationsleistung nicht entscheidend ist, ob Materials B3 oder A1 eingesetzt wird. Allerdings ergab sich auf Grund anderer Charakteristika, dass das Materials B3 gegenüber A1 zu bevorzugen ist (siehe Abschnitt 7.7).

7.3 Rührreaktorverfahren im Labormaßstab am FZK

7.3.1 Einfluss des FFV

Abbildung 7.3-1 zeigt Versuchsergebnisse, die mit verschiedenen FFV bei einer Rührerleistung von 250 rpm durchgeführt wurden. Es ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem eingesetzten FFV und der P-Eliminationsleistung zu erkennen. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 250 rpm konnte für FFV von 5, 10 und 20 Gew.-% eine mehr als 85 %ige P-Elimination erzielt werden. Eine P-Elimination von 80 % wurde bei Einsatz von 2 Gew.-% FFV nach 2 h erreicht, unter Verwendung von 1 % FFV nach 3,5 h. Nach 24 h betrug die P-Elimination für alle angewandten FFV ~ 90 – 95 % - auch für ein FFV von 0,1 Gew.-%. Der Unterschied bezüglich der P-Elimination war jedoch im Vergleich weniger signifikant, wenn FFV von 5, 10 und 20 Gew.-% eingesetzt wurden, als bei Einsatz einer geringeren FFV.

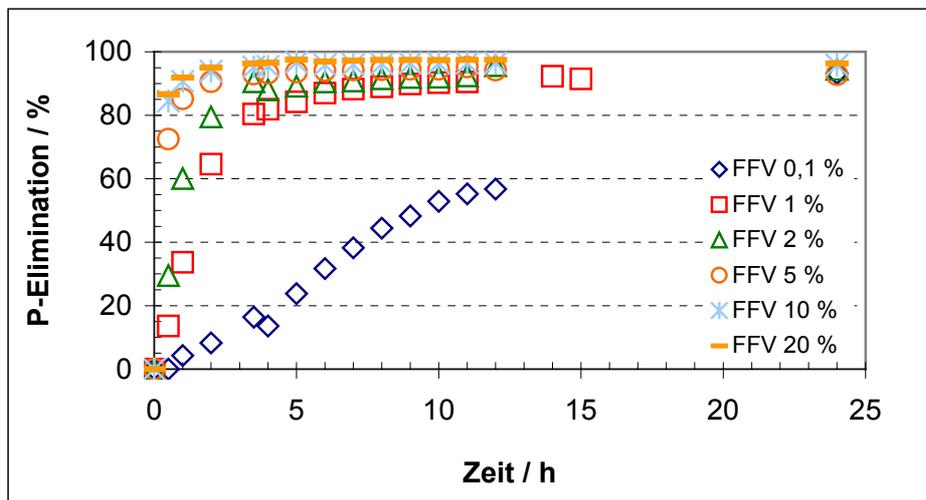


Abbildung 7.3-1: Zusammenhang zwischen eingesetztem FFV an B3 und der P-Elimination im Rührreaktor als Batchbetrieb.

Die Untersuchung der Fein- (< 0,5 mm) und Grobfraktion (> 0,5 mm) der Festphase nach Abschluss der Versuche nach 24 h mit 1 bzw. 20 Gew.-% FFV bezüglich des P-Gehalts ergab, dass die P-Konzentration der Feinfraktion vergleichsweise höher war im Vergleich zur groben Fraktion (Abbildung 7.3-2). Der Anteil der Feinfraktion an der gesamten Festphase nahm mit zunehmendem FFV von ~ 5 Gew.-% (0,1 – 2 Gew.-% FFV) auf 11 (5 Gew.-% FFV), 14 (10 Gew.-% FFV) und 16 % (20 Gew.-% FFV) zu.

Im Hinblick auf eine möglichst optimale P-Ausbeute bei ausreichend effizienter P-Elimination erschien es daher angemessen, die Versuche mit einem FFV von 5 Gew.-% fortzusetzen.

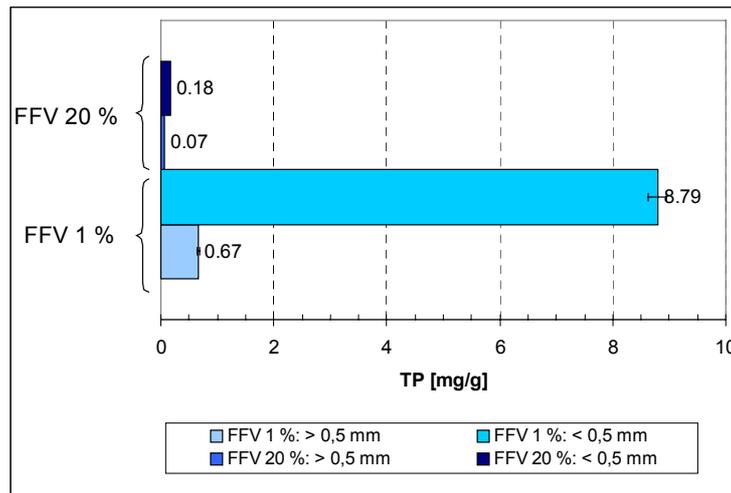


Abbildung 7.3-2: P-Ausbeute der Festphase (B3) nach 24 h Reaktionszeit der Versuche mit FFV von 1 Gew.- % bzw 20 Gew.- % und Separation in zwei Fraktionen > und < 0,5 mm.

7.3.2 Einfluss der DZ

Die Variation der Rührer-DZ unter Einsatz von 5 Gew.- % FFV an Material B3 (Abbildung 7.3-3) zeigte eine mehr als 80 %ige P-Elimination für eine DZ, die 250 rpm überstieg. Die Ergebnisse für die DZ 250 waren identisch im Vergleich zu einer DZ von 450 rpm. Nach 24 h wurde aber für alle DZ eine P-Elimination von ~ 95 % erzielt. Ohne Rühren konnte nach 24 h jedoch nur eine maximale P-Eliminationsleistung von 40 % erreicht werden. Eine gute Übereinstimmung zeigte auch der Wiederholungsversuch bezüglich der P-Elimination unter Verwendung von 5 Gew.- % B3 bei 250 rpm im Vergleich zu dem entsprechenden Versuch in Abschnitt 7.3.1.

Der Rührprozess führte aber zu einer Abrasion des Materials und damit zu einer Erhöhung des Feinanteils mit zunehmender DZ, wie Abbildung 7.3-4 zu entnehmen ist. Dies war im Hinblick auf den Durchlaufbetrieb (Abschnitt 7.3.3) zu beachten, da bei Verlust des vergleichsweise wesentlich reaktiveren Feinmaterials mit einer signifikanten Abnahme der P-Elimination zu rechnen ist.

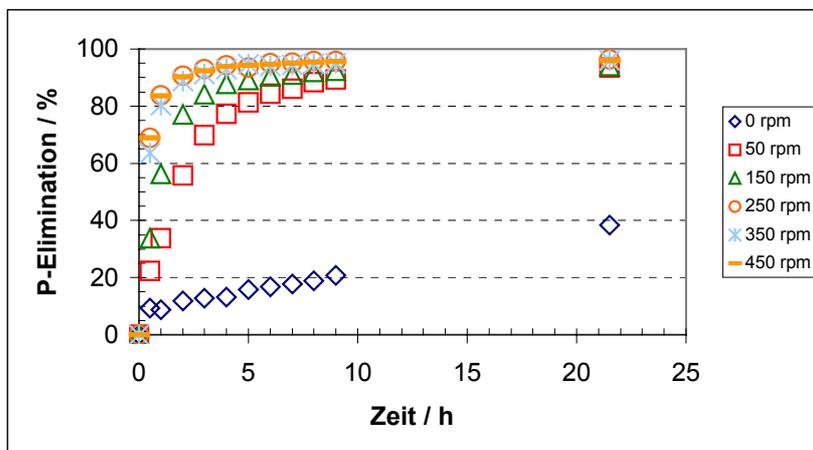


Abbildung 7.3-3: Zusammenhang zwischen der eingesetzten Rührer-DZ und der P-Elimination unter Einsatz eines FFV von 5 Gew.- % von Material B3

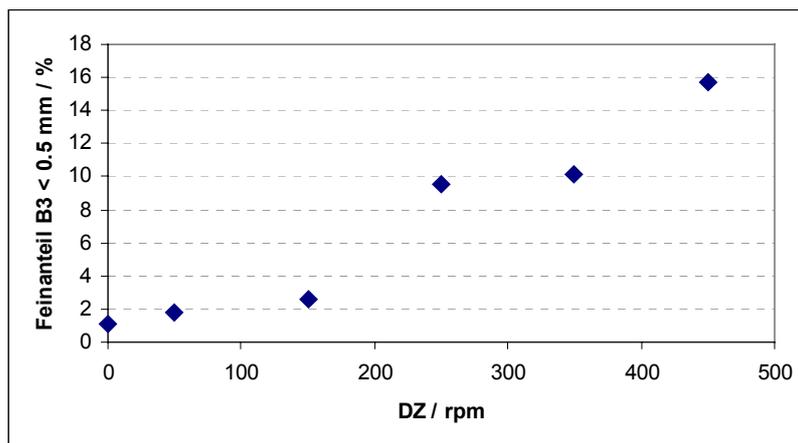


Abbildung 7.3-4: Zusammenhang zwischen der eingesetzten Rührer-DZ und dem entstandenen Feinanteil des Materials B3 von < 0,5 mm

7.3.3 Einfluss des Materialaustrags / der Korngröße im Durchlaufbetrieb

Die Ergebnisse in Abbildung 7.3-5 zeigen, dass unter Verwendung von 5 Gew.- % Material B3, einer Rührgeschwindigkeit von 250 rpm und einer Ta von 1 h mit P-aufgestocktem Bioablauf der FZK-Kläranlage (10 mg/L P) nach ca. 4 Stunden Versuchsdauer nur eine relativ konstante P-Elimination von 65 % erreicht wurde. Laut den in den Abschnitten 7.3.1 und 7.3.2 beschriebenen Ergebnissen wäre bei der Ta von 1 h eine P-Elimination von ca. 85 % zu erwarten gewesen. Für diese Differenz wurde ein rascher Materialverlust von ca. 15 % infolge Austrags durch Abrasion verantwortlich gemacht. Diese Vermutung wurde zusätzlich dadurch untermauert, dass unter den Versuchsbedingungen in Abschnitt 7.3.2 nach Versuchsende ein Feinanteil < 0,5 mm von ca. 9,5 % bezogen auf das gesamte Material B3 separiert wurde, im Durchlaufbetrieb dagegen nur 2,4 %. Daher war vor allem von einer Auswaschung des reaktiveren Feinanteils im Durchlaufbetrieb auszugehen. Zum einen erwies sich also das Zerreißen des Materials infolge Rührens positiv hinsichtlich der Reaktivität der feinen Korngrößen im Hinblick auf die P-Elimination, zum anderen wurden jedoch insbesondere diese Partikel im Durchlaufbetrieb aus dem System ausgetragen (vgl. Abschnitt 7.4.2).

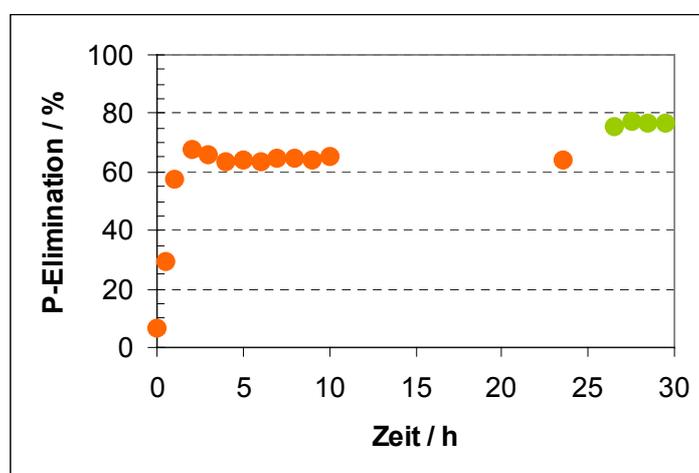


Abbildung 7.3-5: P-Elimination im Durchlaufbetrieb des Rührreaktors unter Verwendung des Materials B3 in einem FFV von 5 Gew.- %, einer Rührer-DZ von 250 rpm in Bioablauf der FZK-Kläranlage (10 mg/L P) bei einer Ta von 1 h (orange) bzw. 2 h (grün)

Die Erhöhung der Ta auf 2 h nach 26,5 h Versuchsdauer bewirkte eine zusätzliche Verbesserung der P-Elimination um ca. 10 % auf 75 % P-Eliminationsleistung. Im Vergleich zu den Batchversuchen wäre hier mit einer theoretischen P-Elimination von ~ 90 % zu rechnen gewesen. Jedoch war vermutlich ein Großteil an Feinmaterial zu diesem Zeitpunkt bereits ausgewaschen und somit lag ein geringeres FFV als das ursprünglich eingesetzte FFV von 5 Gew.-% vor. Gerade wegen dieses Verlustes an Feinmaterial war diese Verbesserung der P-Elimination um 10 % bei doppelter Ta bemerkenswert und machte den Einfluss dieses Versuchsparameters deutlich.

Vergleichende Versuche im Durchlaufbetrieb unter Verwendung von Material B5 ergaben eine maximal 80 %ige P-Elimination bei einer Ta von 1 h nach einer Versuchsdauer von 1 h. Diese Effizienz nahm aber innerhalb von 8 h Versuchsdauer linear auf 40 % ab (Abbildung 7.3-6). Diese relativ geringe Wirksamkeit der feinen Krongröße beruht auf der signifikanten Auswaschung an Material insbesondere zu Versuchsbeginn. Bereits innerhalb der ersten Stunde trat ein Materialverlust von mehr als 45 % auf, der exponentiell auf 20 %, 10 %, 4 % auf ca. 1 % nach 8 Stunden abnahm (Abbildung 7.3-7).

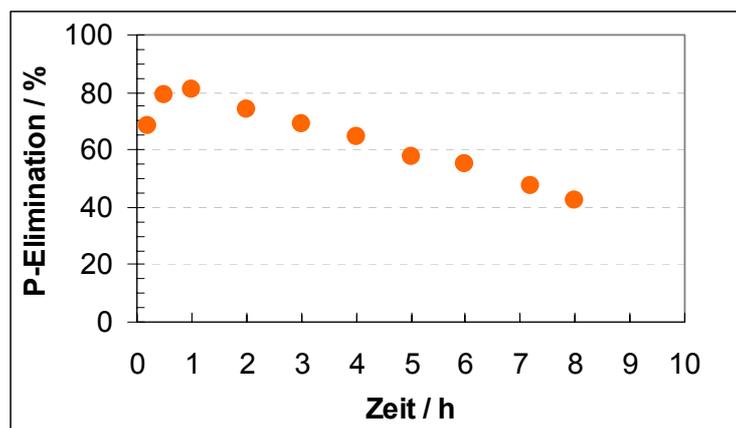


Abbildung 7.3-6: P-Elimination im Durchlaufbetrieb des Rührreaktors unter Verwendung des Materials B5 in einem FFV von 5 Gew.-%, einer Rührer-DZ von 250 rpm in Bioablauf der FZK-Kläranlage (10 mg/L P) bei einer Ta von 1 h

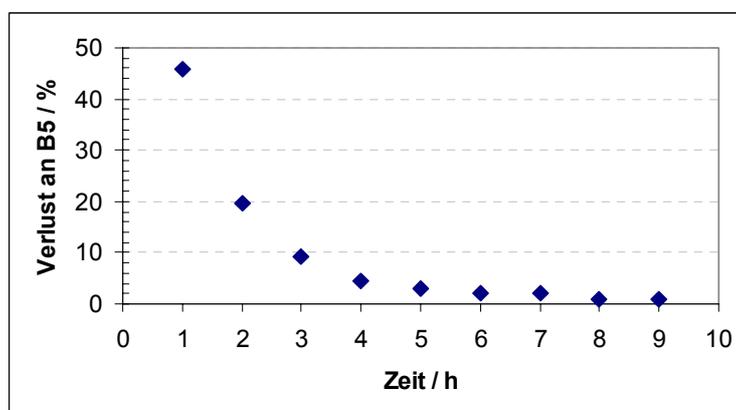


Abbildung 7.3-7: Verlust an Material B5 im Durchlaufbetrieb bei einer Ta von 1 h bei einem FFV von 5 Gew.-%, einer Rührer-DZ von 250 rpm in Bioablauf der FZK-Kläranlage (10 mg/L P)

7.4 Rührreakortertechnologie – halbtechnische Versuche mit den Materialien B3, B4 und B5 und zwei unterschiedlichen Rührsystemen in Hofkirchen

7.4.1 Batchversuche zur Reaktionskinetik

7.4.1.1 Bestimmung des optimalen FFV

In Abbildung 7.4-1 ist beispielhaft das Ergebnis für einen Batch-Versuch nach 3-facher Wiederverwendung des Materials B3 dargestellt. Generell ist zu sagen, dass die Ergebnisse für die beiden Rührerarten recht ähnlich waren. Außerdem konnte in Abhängigkeit von der Häufigkeit der Wiederverwendung des Materials kein bedeutender Unterschied in der $\text{PO}_4\text{-P}$ -Elimination bezogen auf die verschiedenen FFV zueinander festgestellt werden. Der größte Unterschied in den Eliminationsleistungen trat in der ersten Stunde der Versuchslaufzeit auf, während sie sich im weiteren Verlauf einander angleichen. In dieser ersten Stunde konnte jeweils durch eine höhere Konzentration an Tobermorit eine höhere Eliminationsleistung erzielt werden. Berücksichtigt man jedoch, dass aufgrund eines höheren FFV Verhältnisses auch eine entsprechend längere Standzeit des Materials notwendig wäre, um die geforderte Mindestbeladung des Trägermaterials an $\text{PO}_4\text{-P}$ von ~ 10 % zu erreichen, so erschien ein FFV von 5 Gew.-% bei einer T_a von einer Stunde als am besten geeignet für weitere Versuche.

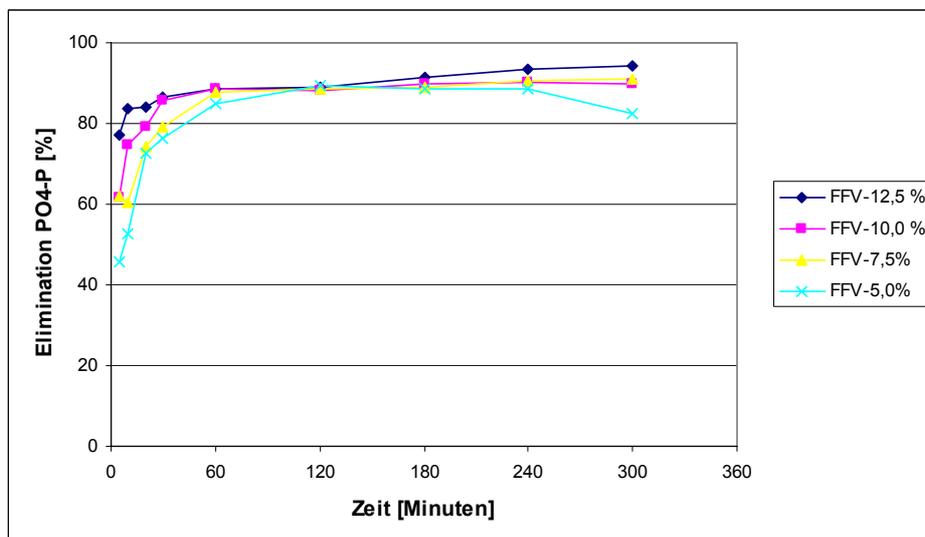


Abbildung 7.4-1: Ergebnisse des Batch-Versuches mit Material B3, 3. Wiederverwendung und Einsatz des Propellerrührers für die untersuchten FFV von 5,0 7,5, 10 und 15 Gew.- %

7.4.1.2 Bestimmung der Mindestdrehzahl

Aus der Tabelle 7.4-1 ist ersichtlich, dass die Mindestdrehzahl, abgesehen vom eingesetzten Material (für diese Versuchsserie nur B3), noch vom FFV, der Rührerart und von der Reaktorform abhängig ist. Die Reaktorgeometrie beeinflusste dabei die notwendige Drehzahl, um das Material in Schwebelage zu halten, stärker als das FFV. Den größten Einfluss auf die Drehzahl hatte jedoch die Rührerart. Im Gegensatz zum 3-stufigen Intermig-Rührer

war der Propeller-Rührer nur einstufig aufgebaut. Daher war auch eine viel höhere Drehzahl notwendig, um das gesamte Material in Suspension zu halten. Die Drehzahl für den Intermig-Rührer lag immer unter 500 rpm, während für den Propeller-Rührer immer eine Drehzahl von mehr als 500 rpm notwendig war.

Tabelle 7.4-1: Minstdrehzahl Intermig-Rührer / Propeller-Rührer bei unterschiedlichen FFV und in Rührreaktoren unterschiedlicher Geometrie

FFV [Gew.- %]	Reaktor 1 / Propeller [rpm]	Reaktor 1 / Intermig [rpm]	Reaktor 2 / Intermig [rpm]
5,0	525	190	375
7,5	565	225	375
10,0	590	235	< 500
12,5	610	250	< 500

7.4.1.3 Ermittlung des Einflusses einer erhöhten Drehzahl

Der Vergleich der beiden Rührsysteme (Kombination Rührbehälter und Rührer) bei den verschiedenen Drehzahlen ist in Abbildung 7.4-2 dargestellt. Beim Intermig-Rührer wurden die Drehzahlen 500 rpm mit 375 rpm und beim Propeller-Rührer die Drehzahlen 600 rpm mit 525 rpm verglichen. Es zeigte sich sowohl beim Intermig-Rührer als auch beim Propeller-Rührer bei erhöhter Drehzahl eine bessere Eliminationsleistung bezüglich PO₄-P. Beim Propeller-Rührer lag die Phosphorelimination in den ersten Minuten bei beiden Drehzahlen bei ca. 70 %. Im Gegensatz dazu lag beim Intermig-Rührer die Elimination bei 40 bzw. 60 %. Nach ca. 60 Minuten konnte bei beiden Rührern bei erhöhter Drehzahl eine über 90 %ige PO₄-P-Elimination verzeichnet werden. Bei minimaler Drehzahl konnte diese Eliminationsleistung jedoch auch nach 300 Minuten nicht erreicht werden.

Zusammenfassend kann jedoch festgehalten werden, dass mit beiden Rührsystemen eine vergleichbare Größenordnung hinsichtlich der PO₄-P-Elimination erreicht wurde. Nur in der Anfangsphase war die Leistung des Propeller-Rührers um rund 10 % erhöht.

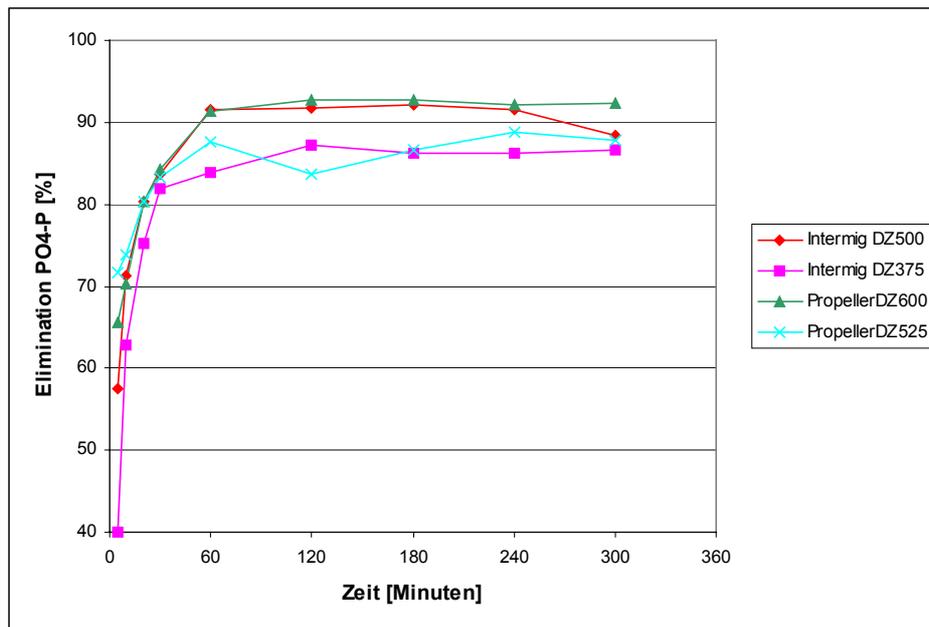


Abbildung 7.4-2: Ergebnisse der Batch-Versuche mit Material B3 für die beiden Rührsysteme bei Mindest- und erhöhter Drehzahl

7.4.1.4 Vergleich der Rührerbauart

Im Reaktor 1 wurden zwei verschiedene Rührerarten – Intermig- und Propeller-Rührer – miteinander verglichen. Beide Versuche wurden bei der jeweiligen Mindestdrehzahl unter Verwendung von Material B3 mit einer Zeitdauer von 5 Stunden durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung der Phosphorelimination der beiden Versuche ist in Abbildung 7.4-3 dargestellt. Nach 90 Minuten konnte bei beiden Systemen eine PO₄-P-Elimination von rund 85 % erreicht werden. Zu Versuchsbeginn zeigte der Propeller-Rührer jedoch eine deutlich bessere Eliminationsleistung. So wurde in den ersten 5 Minuten beim Propeller-Rührer eine 70 %ige PO₄-P-Elimination und im Gegensatz dazu beim Intermig-Rührer nur eine 35 %ige Elimination erreicht. Um eine Elimination > 80 % zu erreichen, benötigte der Propeller-Rührer ca. 30 Minuten und der Intermig-Rührer ca. 60 Minuten. Aus diesen Gründen wurde in den nachfolgenden Langzeitversuchen der Propeller-Rührer eingesetzt.

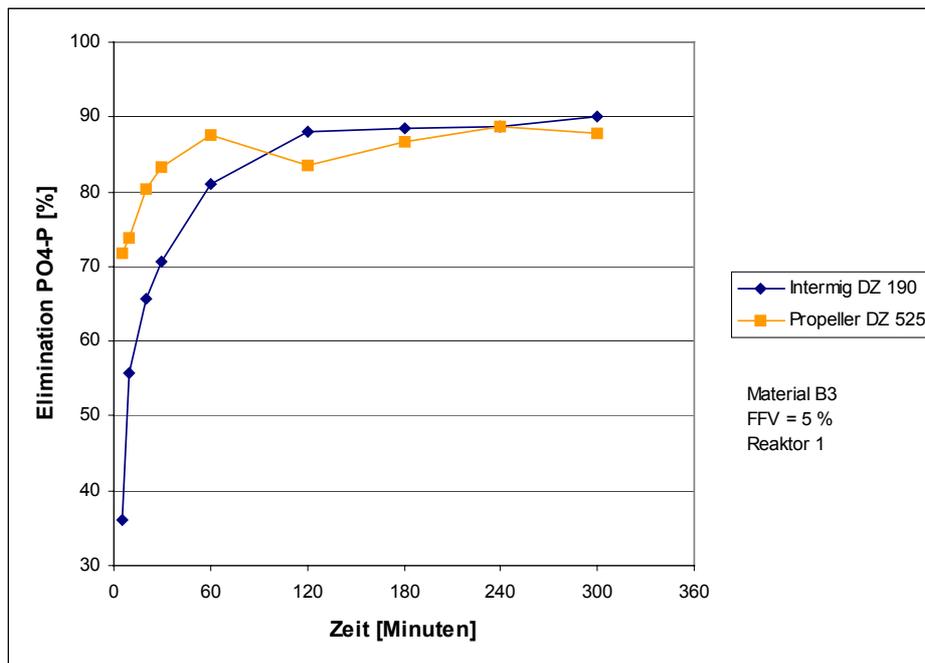


Abbildung 7.4-3: Ergebnisse der Batch-Versuche zum Vergleich der Effizienz hinsichtlich der PO₄-P-Elimination in Abhängigkeit der Rührerbauart

7.4.1.5 Vergleich der Korngrößen von B3

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Abhängigkeit der Eliminationsleistung des Materials B von der Korngröße sind in den beiden Abbildungen 7.4-4 und 7.4-5 für die FFV von 5 bzw. 12,5 % dargestellt. Anhand der beiden Abbildungen kann man erkennen, dass bei dem Material B4 und einem FFV von 5 % bereits nach 40 Minuten über 90 % des Phosphors eliminiert waren. Bei einem FFV von 12,5 % erreichte man diesen Wert jedoch schon in den ersten 5 Minuten. Der Abbildung 7.4-4 ist zu entnehmen, dass eine 90 %ige Elimination mit allen drei Materialien nach unterschiedlicher Versuchsdauer (B3 = 45 min; B4 = 5 min; B5 = 60min) erreicht wurde.

Die beiden Abbildungen 7.4-4 und 7.4-5 zeigen, dass das Material B4 in beiden Fällen (FFV 5 % bzw. 12,5 %) die effizienteste Eliminationsleistung aufwies. Dabei wurde eine signifikant hohe PO₄-P Elimination von >90 % jeweils zumindest innerhalb der ersten 60 Minuten erreicht. Aus diesem Grund wurde diese Korngröße auch in den nachfolgenden Langzeitversuchen eingesetzt.

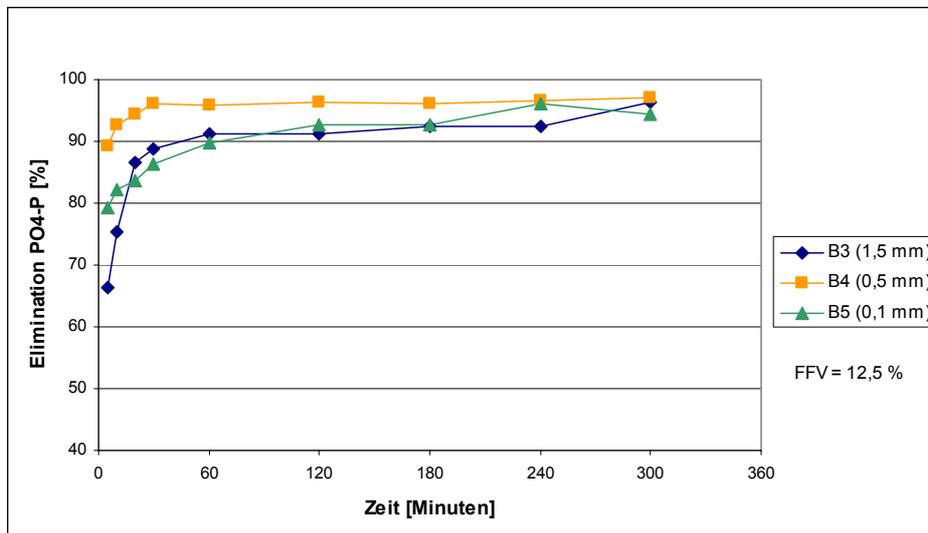


Abbildung 7.4-4: Ergebnisse der Batch-Versuche: Einfluss der Korngröße auf die PO4-P-Elimination bei einem FFV von 5 %

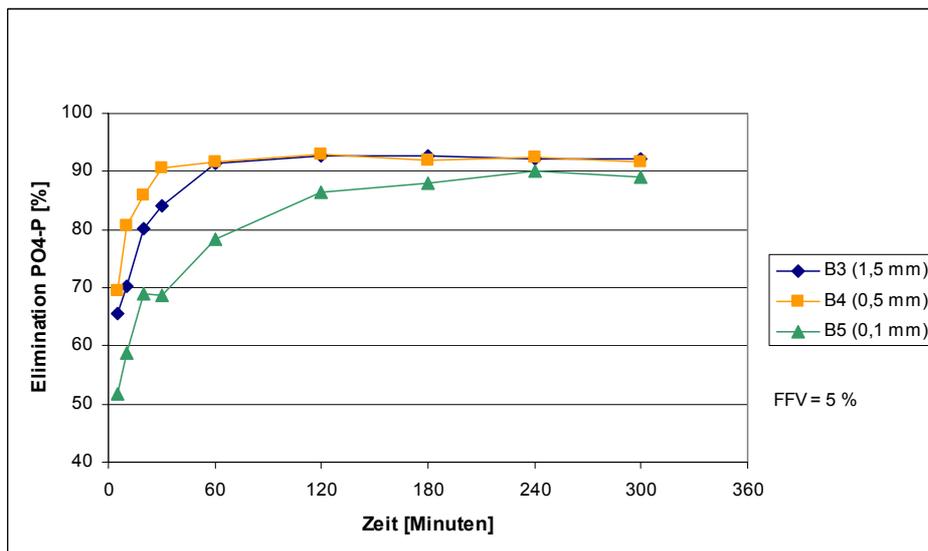


Abbildung 7.4-5: Ergebnisse der Batch-Versuche: Einfluss der Korngröße auf die PO4-P-Elimination bei einem FFV von 12,5 %

7.4.1.6 Langzeitversuch im Batch-Betrieb

Die Eliminationsleistungen bezüglich PO4-P während des Langzeitversuchs im Batch-Betrieb sind in Abbildung 7.4-6 dargestellt. Da sowohl der Leihvertrag für die EF als auch das Ende der Projektlaufzeit die Versuchslaufzeit limitierten, konnten insgesamt nur 170 Arbeitszyklen durchfahren werden. Aus Abbildung 7.4-6 wird deutlich, dass über die gesamte Laufzeit eine relativ konstante PO4-P-Elimination von 80 % erreicht werden konnte und keine signifikante Abnahme erfolgte. Dies ergab eine theoretische PO4-P Beladung des Materials von 5,4 %, wobei allerdings nasschemisch nur 3,9 % P-tot nachgewiesen werden konnten. Dieser Unterschied war umso überraschender, da auch während des Langzeit-Batch-Betriebs ein Materialverlust von etwa 50 % auftrat und somit eine höhere tatsächliche Beladung des verbliebenen Restmaterials zu erwarten gewesen wäre.

Festzuhalten ist, dass dieser Verlust an B4 im Rührreaktor vor allem während der ersten 50 Befüllungen auftrat, während die Materialmenge im Reaktor anschließend nahezu konstant

blieb. Der Materialverlust ist vermutlich wiederum einerseits auf die Korngrößenverkleinerung infolge chemisch bedingter Lösungs- und Mineralumwandlungsprozesse mit anschließendem Ausspülen der Bestandteile sowie andererseits auf das Ausschwemmen des Feinstanteils des ursprünglich eingefüllten Materials B4 in den ersten Arbeitszyklen zurückzuführen. Das Feinmaterial hat aufgrund der vergleichsweise größeren spezifischen Oberfläche eine besonders ausgeprägte Affinität hinsichtlich der P-Fixierung und ist sowohl als Sorbens als auch als Impfkristall wirksamer als die gröberen Partikel des Materials B4. Dieser Austrag, der vermutlich bereits signifikant P-beladenen Feinstpartikel könnte den Minderbefund der P-Beladung erklären, wobei zusätzlich auch ein methodischer Fehler von bis zu 1 % in der nasschemischen P-tot-Bestimmung zu berücksichtigen ist.

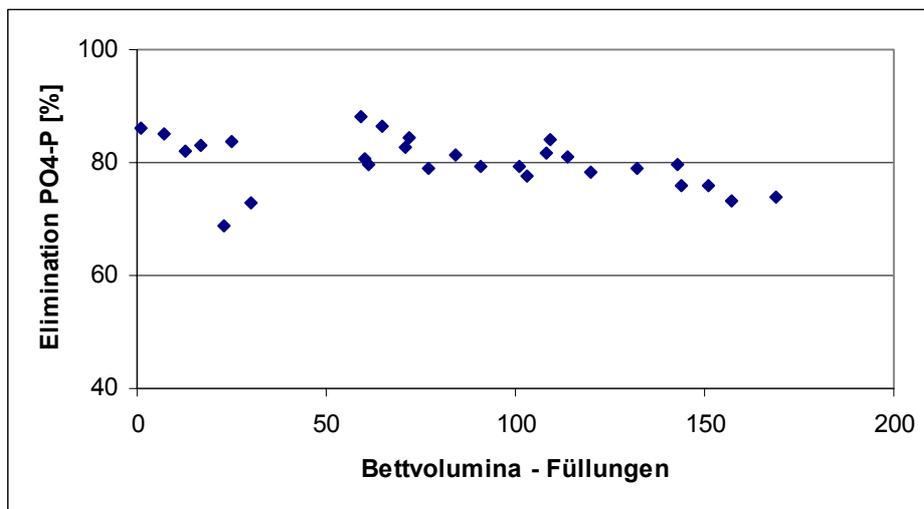


Abbildung 7.4-6: PO4-P-Elimination im Langzeit-Batch-Betrieb bezogen auf die Anzahl der Reaktorbefüllungen

Die nachfolgende Abbildung 7.4-7 zeigt eindeutige B3-Banden bei 450 cm^{-1} , bei 850 cm^{-1} zusätzlich Andeutungen von Calcitbanden. Interessant ist der Wellenzahlbereich 900 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} . Hier ist wieder ein Übergang von B3 und HAP zu sehen, da die Peakspitzen in der Mitte der Referenzbanden von B3 und HAP liegen. Da die Peakspitzen so abgerundet sind, kann man eher auf amorphes Ca-Phosphat (ACP) schließen (Termine & Eanes, 1972) als Vorläuferphase zu HAP, da HAP das stabilste Ca-P-Mineral ist, das selten spontan ausfällt, sondern sich eher aus amorphen Phasen langsam umwandelt.

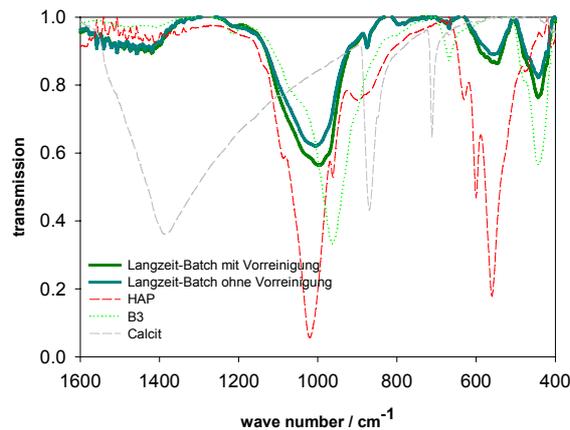


Abbildung 7.4-7: FTIR-Diagramm des Langzeitbatchversuches

7.4.2 Durchlaufbetrieb

7.4.2.1 Versuch 1

Dieser Durchlaufversuch wurde mit einem FFV von 5 %, vorgereinigtem Phostripüberlauf, einer Ta von 1h und einer Drehzahl von 460 rpm betrieben. In den ersten 48 Stunden bildete sich dabei an der Wasseroberfläche eine Klarwasserzone von ungefähr 12 cm aus, deren Schichtstärke nach und nach abnahm. Nach ca. 120 Stunden konnte keine Klarwasserzone mehr ausgemacht werden und es kam in der Folge zu einem beträchtlichen Materialaustrag, sodass am Ende der Laufzeit nur mehr rund 20 % des ursprünglich eingefüllten Materials vorhanden waren. Zwar wurde versucht das Tobermorit mit einem Sieb (0,1 mm) aufzufangen und regelmäßig in den Behälter rückzuführen, aber der Feinstanteil konnte auch damit nicht rückgehalten werden. Der Abbildung 7.4-8 kann man die Entwicklung der PO₄-P Elimination über die Zeit entnehmen. Die P-Elimination lag in den ersten 48 Stunden bei rund 50 % und nahm danach kontinuierlich ab. Nach ca. 150 Stunden war nur noch eine Eliminationsleistung von 25 % festzustellen. Der Versuch wurde nach rund 180 Stunden Betriebszeit, bei einer theoretischen PO₄-P Beladung von 1,5 %, abgebrochen, da die P-Eliminationsleistung auf Werte unter 20 % gesunken war. Die durchschnittliche Zulaufkonzentration an PO₄-P lag bei ~ 12 mg/l und war somit sehr niedrig. Die Schwankungen im Zeitraum zwischen 60 und 100 Stunden konnten auf eine starke Abnahme der Zulaufkonzentration auf zwischenzeitlich ca. 6 mg/l PO₄-P zurückgeführt werden.

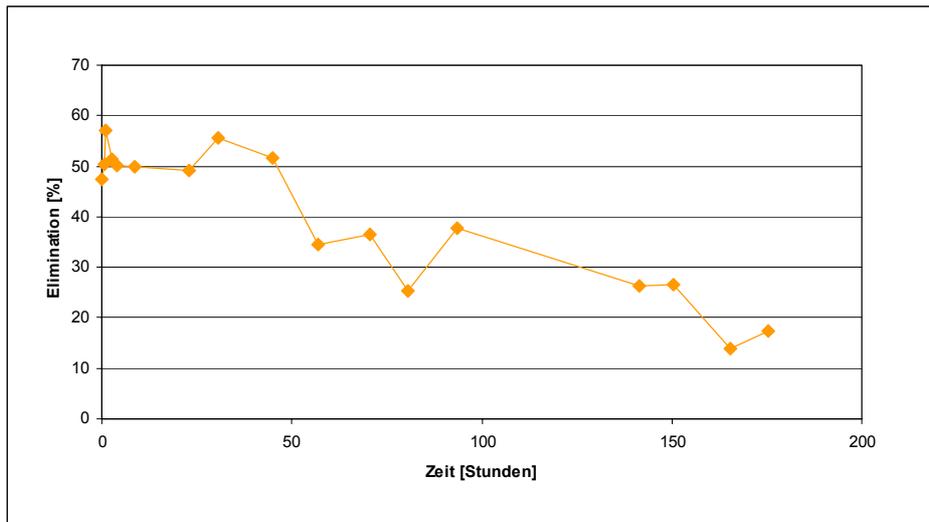


Abbildung 7.4.-8: Phosphorelimination im Durchlaufversuch bei einer Ta von 1 h mit Vorreinigung

7.4.2.2 Versuch 2

Dieser Durchlaufversuch wurde im Unterschied zu Versuch 1 mit einer Ta von zwei Stunden und einer Drehzahl von nur 400 rpm betrieben. Die Reduzierung der Drehzahl wurde vorgenommen, um den Materialaustrag zu vermeiden bzw. zu verringern, wobei trotz der geringeren Drehzahl das gesamte Material in Suspension gehalten wurde. Zu Beginn bildete sich eine Klarwasserzone von rund 15 cm aus, die jedoch wiederum im Laufe des Versuchs verschwand. Das Material wurde wie im Versuch 1 in einem Sieb (0,1 mm) aufgefangen und rückgeführt. Es zeigte sich - wie in Abbildung 7.4-9 dargestellt - im Gegensatz zu Versuch 1 eine deutlich bessere PO₄-P-Eliminationsleistung. In den ersten 12 Stunden betrug die Elimination ca. 80 % und fiel danach auf 60 - 70 % ab. Diese 65 %ige Elimination hielt bis zu 160 Stunden an. Danach war eine kontinuierliche Abnahme zu verzeichnen. Nach 250 Stunden wurde noch eine 40 %ige Elimination erreicht, nach 280 Stunden betrug die Elimination jedoch nur noch 10 %, weshalb der Versuch zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wurde. Die durchschnittliche Zulaufkonzentration an PO₄-P lag bei rund 15 mg/l und die theoretische PO₄-P Beladung des Materials betrug 2,3 %.

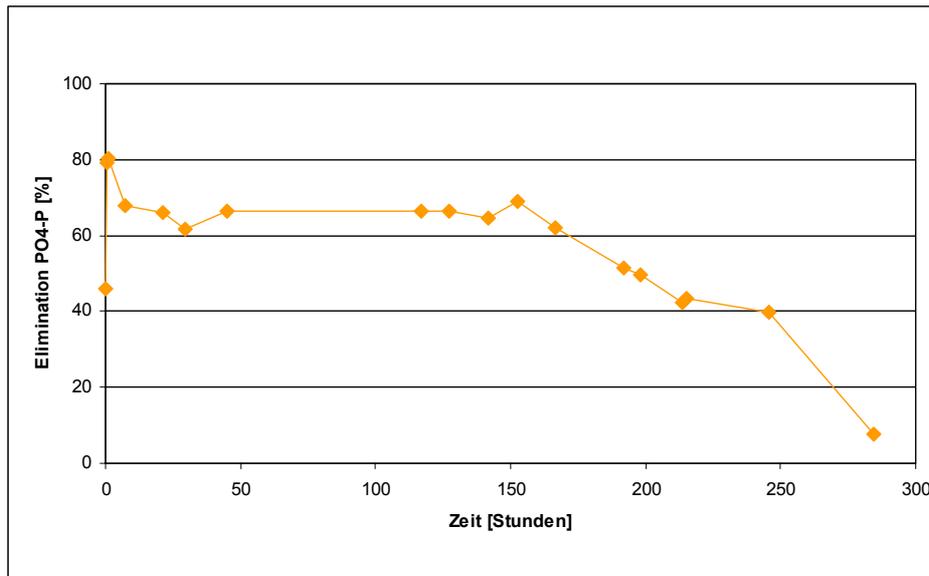


Abbildung 7.4-9: Phosphorelimination im Durchlaufversuch bei einer Ta von 2 h mit Vorreinigung

7.4.2.3 Versuch 3

Im Gegensatz zu Versuch 2 wurde bei diesem Durchlaufversuch der Phostripüberlauf ohne Vorreinigung verwendet und die Drehzahl wurde nochmals auf 350 rpm verringert, um den Materialaustrag zu minimieren bzw. möglichst zu unterbinden. Zu Beginn des Versuches bildete sich eine Klarwasserzone aus, die im Vergleich zu den vorigen Versuchen deutlich länger und bis zu 190 Stunden sichtbar blieb. Durch Ausbildung einer aus den AFS gebildeten „Deckschicht“ im Rührreaktor, kam es zumindest vorübergehend zu einer Verringerung des Materialaustrags. Allerdings vermengten sich Teile der AFS auch mit den Impfkristallen und führten somit zu einer Verunreinigung des Materials. Die P-Elimination dieses Durchlaufversuches ist in Abbildung 7.4-10 dargestellt. Die PO4-P Elimination betrug bis rund 100 Stunden 70 %, was ungefähr der Elimination mit Vorreinigung im Versuch 2 entsprach. Danach verringerte sich in einem Zeitraum von ca. 120 Stunden die Leistung auf etwa 50 %. Nach 235 Stunden wurde der Versuch bei einem Eliminationswert von unter 40 % abgebrochen. Eine Abschätzung des verbliebenen Materials am Ende dieses Versuchs ergab, dass trotz aller Gegenmaßnahmen rund 68 % des ursprünglichen Materials ausgetragen wurden. Die theoretische PO4-P Beladung des Tobermorits war mit 2,4 % ähnlich zu der des Versuchs 2.

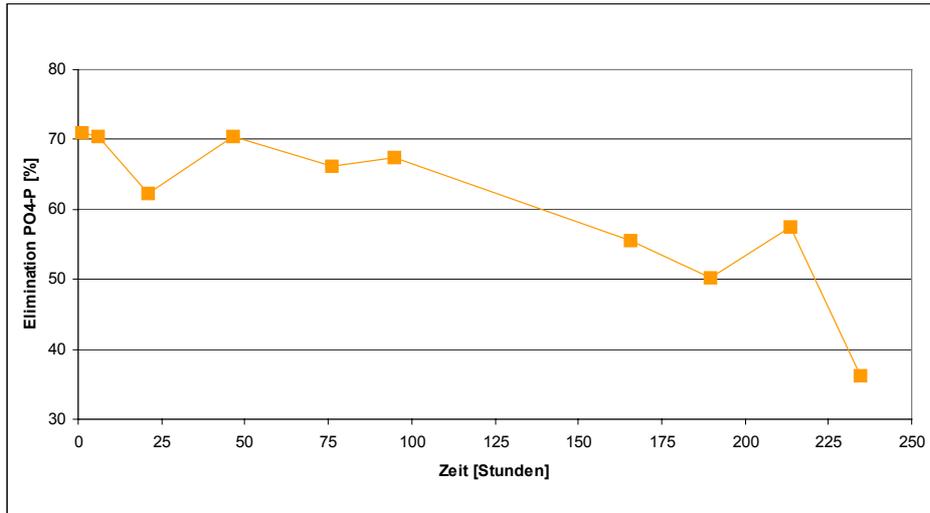


Abbildung 7.4-10: Phosphorelimination im Durchlaufversuch bei einer Ta von 2 h ohne Vorreinigung

Die FTIR Untersuchung des zugehörigen Materials ist in Abbildung 7.4-11 dargestellt. In diesem Diagramm überwiegen noch die Banden des Ausgangsmaterials. Zusätzlich hat sich aber bereits etwas HAP gebildet. Bei 850 cm^{-1} sind zusätzlich Andeutungen von Calcitbanden zu erkennen.

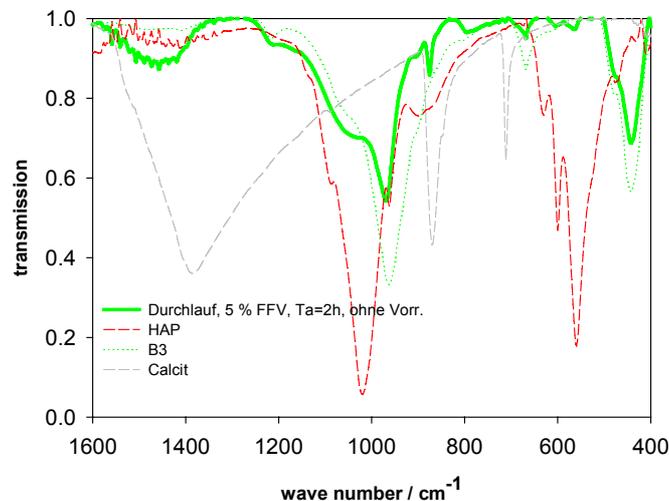


Abbildung 7.4-11: FTIR-Diagramm Durchlauf-Rührversuch 3

7.4.2.4 Nasschemisch ermittelte P-tot Werte

In Abbildung 7.4-12 sind die nasschemisch ermittelten P-tot Werte der Durchlaufversuche dargestellt. Man sieht, dass die tatsächliche P-tot Beladung jeweils rund doppelt so hoch war, wie theoretisch berechnet. Es kann angenommen werden, dass dies in erster Linie aufgrund der hohen Materialverluste zustande kam.

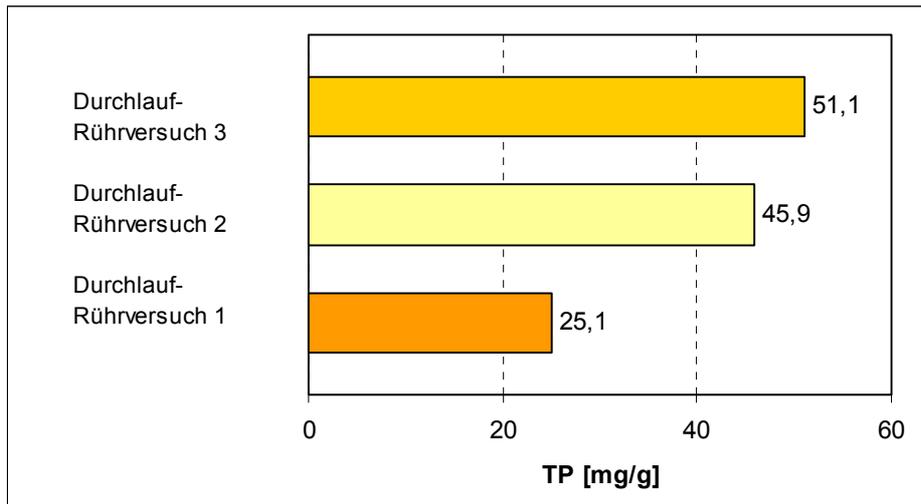


Abbildung 7.4-12: Nasschemisch ermittelte P-tot Werte der Durchlauf-Rührversuche

7.4.2 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu den Rührversuchen festzuhalten, dass sich der Materialverlust als größtes Problem herausgestellt hat. Dieser war besonders im Durchlaufbetrieb, jedoch auch in den durchgeführten Batch Versuchen festzustellen. Wie bereits erwähnt wurde, kann der Materialverlust einerseits auf die Korngrößenverkleinerung aufgrund chemisch bedingter Lösungs- und Mineralumwandlungsprozesse mit anschließendem Ausspülen dieser Bestandteile sowie andererseits auf das Ausschwemmen des Feinstanteils des eingefüllten Tobermorits zurückgeführt werden. Das Einstellen einer Klarwasserzone durch eine Verringerung der Drehzahl war jeweils nur von kurzer Wirksamkeit (rund 10 h) und natürlich auch dahingehend beschränkt, dass eine vollständige Suspension des Materials erreicht werden sollte. Großtechnisch sollte es allerdings machbar sein, die Klarwasserzone über der Suspension in einem Ausmaß einzustellen, welches den Austrag effizienter reduziert.

Mit den durchgeführten Versuchen ist es nicht gelungen, die geforderte Beladung von rund 10 % P-tot zu erreichen. Diesbezüglich am hoffnungsvollsten schien der Langzeit Batch Versuch, der allerdings aus zeitlichen Gründen abgebrochen werden musste.

7.5 Versuche mit der Schwebebetttechnik im FZK

Da es sich, wie im vorigen Teil beschrieben, gezeigt hatte, dass bei der Rührreaktortechnik mit Materialverlusten durch Austrag gerechnet werden musste, wurde auch die verfahrenstechnische Variante des Schwebebetts im FZK intensiv untersucht. Hierzu wurden zunächst Vorversuche im Batchbetrieb und anschließend Durchlaufversuche durchgeführt.

7.5.1 Versuche zur Schwebebetttechnik im Labormaßstab

Wie bereits in der Beschreibung der Versuchsbedingungen in Abschnitt 6.4.8 vorgestellt, handelte es sich bei diesen Experimenten grundsätzlich nicht um echte klassische

Schwebebettversuche, da die Ob hierzu noch viel zu gering war. Im Versuch mit Material A1 (Abschnitt 7.5.1.1) war das Material aber rein optisch im Schwebезustand. Die Versuche mit dieser Anordnung (Abbildung 7.5-2) dienten aber vor allem zur Untersuchung von zwei wichtigen Teilaspekten:

- a) Es sollte untersucht werden, ob durch das Ansetzen eines unteren konischen Teils eine bessere Durchströmung erreicht werden kann, um eine geringere T_a und damit eine höhere Ob zu realisieren.
- b) Es sollte die Frage geklärt werden, ob und in welchem Maße es notwendig ist, den Schlamm vor der Aktivfiltration aus dem jeweiligen Wasser zu entfernen (Abschnitt 7.6, Frage der Vorreinigung). Hierzu wurden Versuche mit dieser „Schwebebettanordnung“ mit Material B3 durchgeführt. Die prinzipielle Anordnung kann Abbildung 7.5-2 entnommen werden.

7.5.1.1 Effizienz von Material A1

Dieser Versuch wurde ohne Schlammzusatz durchgeführt, wobei das Material optisch gesehen im Schwebезustand war. Da der Versuch auf die Verhältnisse in Hofkirchen ausgerichtet war, wurde FZK-Bioablauf gewählt, der auf $c(P)_0 = 30 \text{ mg/L P}$ eingestellt war. Die Ergebnisse, dargestellt in Abbildung 7.5-1, zeigen, dass mit der Schwebebettanordnung der Phosphor erheblich besser eliminiert wurde als in den Säulenversuchen.

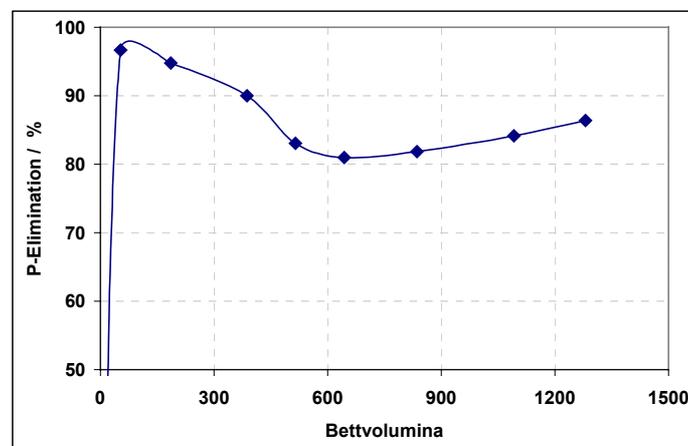


Abbildung 7.5-1: Ergebnisse eines Schwebebettversuchs mit Material A1, FZK-Bioablauf mit 30 mg/L P , $T_a = 0,3 \text{ h}$ (Tabelle 6.4-8)

Damit gelang es, die T_a im Bett des Kristallisationsmaterials auf 20 Minuten zu senken. Bezogen auf die Hofkirchener Versuche (Abschnitt 6.5) würde dies bei einer Füllhöhe der Säulen von 1 m einer Ob von ca. 3 m/h entsprechen. Daher wurde diese verfahrenstechnische Variante im halbtechnischen Maßstab weiterentwickelt und optimiert (Abschnitte 6.4.9 und 7.5.2).

7.5.1.2 Effizienz von Material B3

Um die Frage zu klären, ob und in welchem Maße es notwendig ist, den Schlamm vor der Aktivfiltration aus dem jeweiligen Wasser zu entfernen (Abschnitt 7.6), wurden

Schwebebettversuche mit dem Material B3 durchgeführt. Außerdem traten in Hofkirchen zu dieser Zeit Probleme mit den Feststoffen in der ohne Vorreinigung betriebenen Säule S1 auf, da sich der Schlamm auf dem Filtermaterial absetzte und sich die P-Konzentration im Ablauf signifikant erhöhte (Abschnitt 7.2.7.4). Hierzu wurden dem Leitungswasser 5 % Klärschlamm der Kläranlage FZK zugesetzt und der Versuch, wie in Tabelle 6.4-8 in Abschnitt 6.4.8 aufgeführt, betrieben.



Abbildung 7.5-2: Schwebebettversuch mit 5 % Schlammzusatz und Material B3
(Leitungswasser, 30 mg/L P, Ta = 1h)

5 % Schlamm
Ausgangstatus

5 % Schlamm
Durchbruch nach 1 Tag

5 % Schlamm
nach 7 Tagen

Abbildung 7.5-2 zeigt, dass der Schlamm bereits nach kurzer Zeit durchbrach und sich innerhalb von 3 Tagen oben auf dem Filtermaterial ablagerte. Dies zeigt auch Abbildung 7.5-3, in der auf der rechten Abszissenachse die Mächtigkeit der Schlammschicht eingetragen ist. Bei einem Durchsatz von 20 BV war noch keine Schlammschicht festzustellen, bei 42 BV Durchsatz, also ca. nach zwei Tagen, war die Schicht schon fast vollständig ausgebildet und erhöhte sich fortlaufend (nicht mehr dargestellt).

Wie Abbildung 7.5-3 zeigt, traten eindeutige Rücklöseeffekte bezüglich Phosphor in der Schlammschicht auf. Dies kann man an den erhöhten P Werten im Ablauf der Schlammschicht (ausgefüllte Kreise) im Vergleich zum Ablauf unterhalb der Schlammschicht (ausgefüllte Rauten) erkennen. Vermutlich handelt es sich, wie bei den Bio-P-Verfahren, um eine P-Rücklösung aus dem Schlamm im anaeroben Medium.

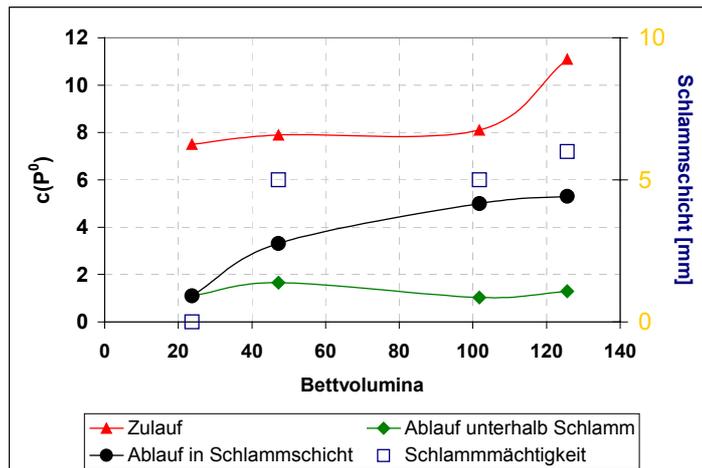


Abbildung 7.5-3: Ergebnisse eines Schwebebettversuchs mit B3 und 5 % Schlammzusatz, FZK-Bioablauf 30 mg/L P, $T_a = 0,3$ h (Tabelle 6.4-8)

Auf Grund dieser Ergebnisse muss ein Schlammeintrag in eine Säule möglichst vermieden werden, um derartige P-Rücklösungen zu vermeiden.

7.5.2 Versuche mit dem Schwebebettssystem im halbtechnischen Maßstab

Grundsätzlich wurden in einem Reaktormaßstab von 40 Litern sowohl Batch- als auch Durchlaufversuche (Bypassexperimente) durchgeführt. Die genauen Versuchsbedingungen sind in den Abschnitten 6.4.9.1 bzw. 6.4.9.2 (Tabellen 6.4-9 bzw. 6.4-10) angegeben. Die prinzipielle Anordnung beider Systeme zeigt Abbildung 6.4-1.

7.5.2.1 Ergebnisse der Batch-Versuche zur Reaktionskinetik

Mit diesen Versuchen sollten verschiedene Einflussfaktoren geklärt werden, um dann gezielt Durchlaufversuche (Abschnitt 7.5.2.2) durchführen zu können. Die genauen Versuchsbedingungen sind im Abschnitt 6.4.9.1 (Tabelle 6.4-9) aufgeführt.

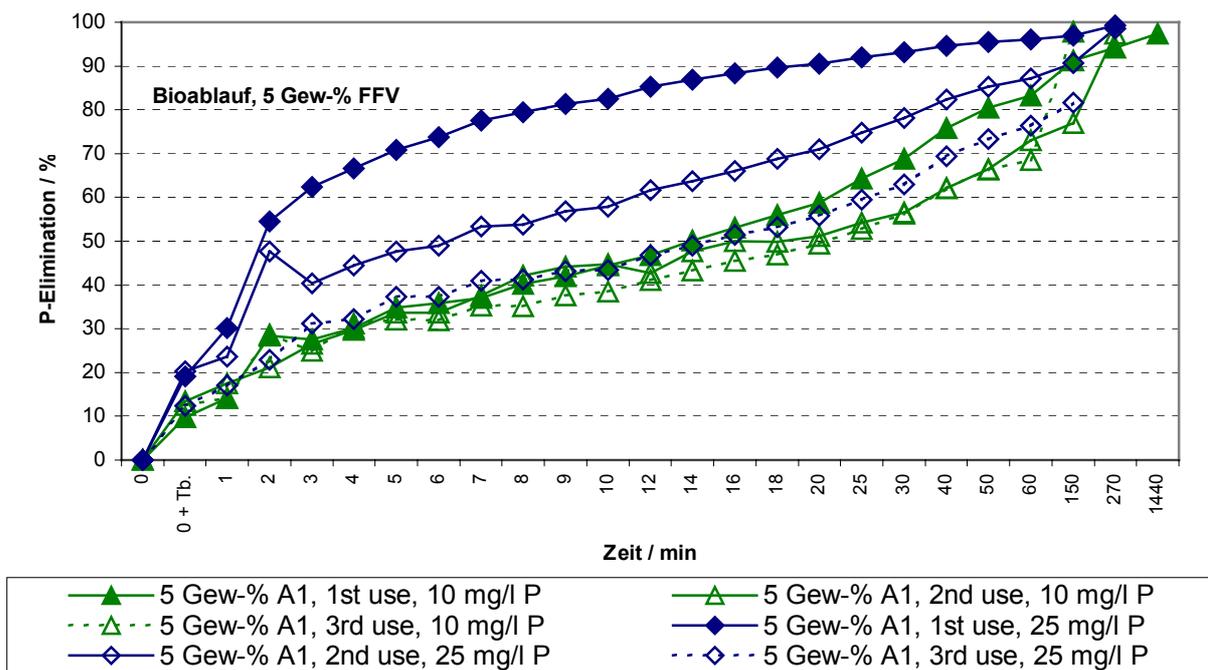
7.5.2.1.1 Einfluss des DOC (Vergleich Leitungswasser, Bioablauf FZK-Kläranlage)

Im allgemeinen war die P-Elimination mittels A1 in P-aufgestocktem Leitungswasser effizienter als in P-aufgestocktem Bioablauf, was vermutlich auf den Einfluss des eigentlich nicht sehr hohen DOC-Gehalts von 6 - 12 mg/L im Bioablauf der Kläranlage des FZK zurückzuführen war. Die Effizienz nahm generell mit jeder Wiederverwendung von Material A1 vor allem in Leitungswasser ab, wobei dann meist eine ähnliche Wirksamkeit des Materials in der dritten Wiederverwendung in Leitungswasser wie beim ersten Einsatz in Bioablauf festzustellen war. Ein höheres FFV (auf das statische Bett bezogen) und/oder eine höhere P-Konzentration von 25 mg/L P führten zu einer Angleichung der Ergebnisse und somit zu einer deutlichen Reduzierung der Unterschiede der Effizienz in beiden verwendeten Wässern. Bei einem FFV von 10 Gew.-% wurde nach mehr als 90 Minuten eine P-Elimination von nahezu 100 % in beiden Wässern erreicht. Dies traf unter Einsatz eines FFV von nur 5 Gew.-% nur für die Versuche mit Leitungswasser zu.

7.5.2.1.2 Einfluss der P-Konzentration auf die P-Elimination (Bioablauf)

Es war davon auszugehen, dass eine höhere P-Konzentration infolge der stärkeren Übersättigung den Phosphor effizienter eliminiert würde. Jedoch scheint der Parameter P-

Zulaufkonzentration mit dem Parameter FFV gekoppelt zu sein (Abschnitt 7.5.2.1.3). Bei einem FFV von 5 Gew.-% war die P-Elimination zwischen 3 und 20 Minuten Reaktionszeit zu 30 – 40 % effizienter bei der höheren Zulaufkonzentration von 25 mg/L P im Vergleich zur geringeren Zulaufkonzentration von 10 mg/L P. Mit jeder Wiederverwendung des Materials A1 näherte sich die Effizienz jedoch den Ergebnissen aus den Versuchen mit einer Konzentration von 10 mg/L P (Abbildung 7.5-4) an. In den Versuchen mit 10 Gew.-% FFV waren die Ergebnisse relativ unabhängig von der P-Zulaufkonzentration (Abbildung 7.5-5). Auffallend war jedoch, dass die erste Wiederverwendung des Materials meist effizienter war



als das neu eingesetzte Material A1.

Abbildung 7.5-4: Vergleich der Effizienz von 5 Gew.-% FFV (A1) bei zwei verschiedenen P-Zulaufkonzentrationen von 10 bzw. 25 mg/L P, zweimalige Wiederverwendung des Filtermaterials im Schwebebett als Batchbetrieb

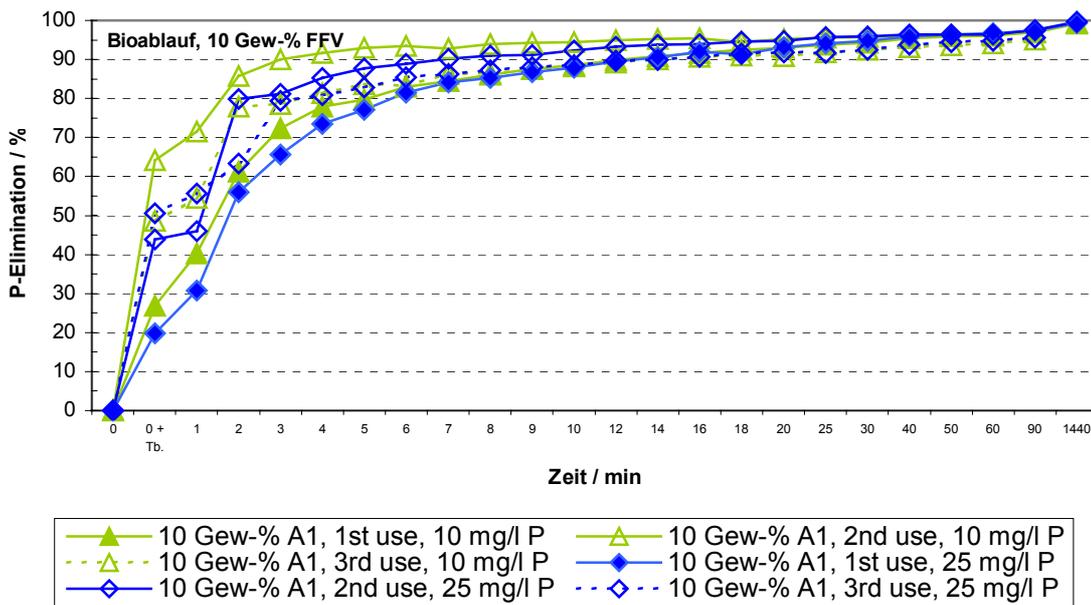


Abbildung 7.5-5: Vergleich der Effizienz von 10 Gew.-% FFV (A1) bei zwei verschiedenen P-Zulaufkonzentrationen von 10 bzw. 25 mg/L P, zweimalige Wiederverwendung des Filtermaterials im Schwebebett als Batchbetrieb

7.5.2.1.3 Einfluss des FFV auf die Effizienz der P-Elimination (Bioablauf)

Ein FFV von 10 Gew.-% war generell effizienter als ein FFV von 5 Gew.-%. Insbesondere bei der geringeren P-Zulaufkonzentration von 10 mg/L P ergab sich ein signifikanter Unterschied zwischen der P-Elimination unter Zusatz beider FFV. Bei einer P-Konzentration von 25 mg/L P waren die Ergebnisse bezüglich der ersten Verwendung von A1 jedoch relativ gut vergleichbar (Abbildung 7.5-6).

Insgesamt ist festzuhalten, dass die Effizienz der 10 Gew.-% FFV jedoch bei der ersten Wiederverwendung (2nd reuse) und einer Ausgangskonzentration von 10 mg/L P am höchsten war, während bei dem geringern FFV von 5 Gew.-% eine höhere Zulaufkonzentration von 25 mg/L P zu einer besseren P-Elimination beitrug. Bei einem FFV von 20 Gew.-% war zwischen den Wiederverwendungen kaum mehr ein Unterschied zu sehen.

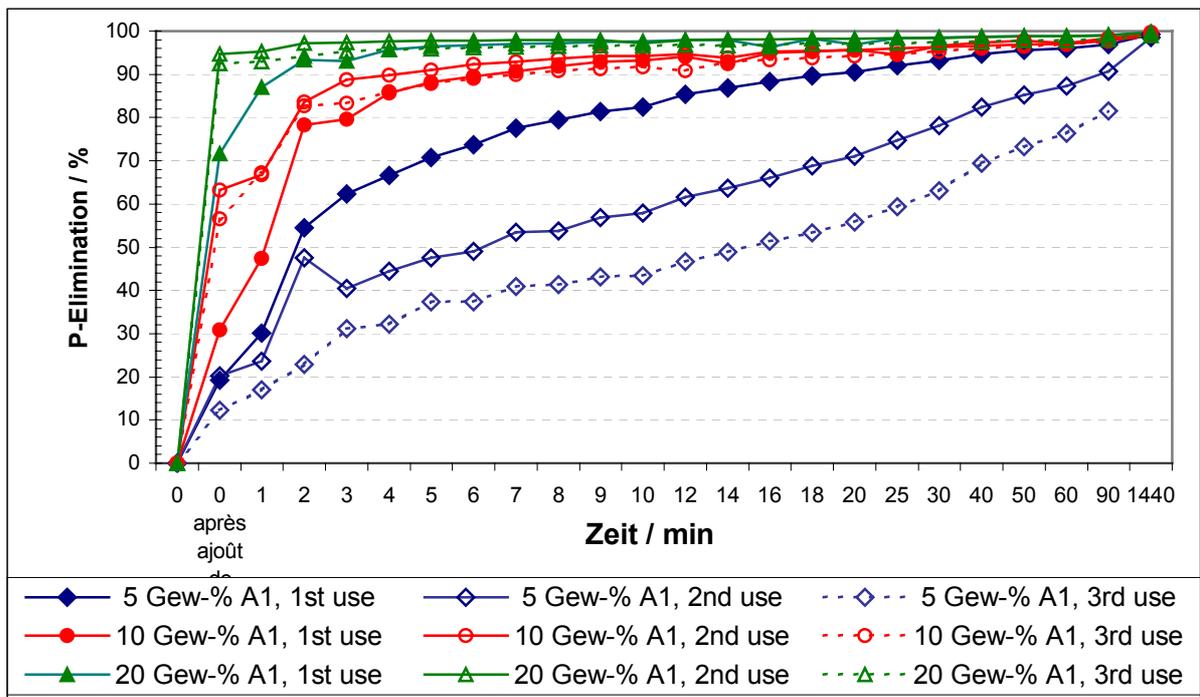


Abbildung 7.5-6: Vergleich der P-Elimination bei einer Zulaufkonzentration von 25 mg/L P bei FFV von 5, 10 und 20 Gew.-% FFV (A1), zweimalige Wiederverwendung des Filtermaterials im Schwebebett als Batchbetrieb

7.5.2.1.4 Einfluss des eingesetzten Materials

Generell war A1 bezüglich der P-Elimination beim ersten Einsatz effizienter als B3 (Abbildung 7.5-7a), wobei eine deutliche Verbesserung der Leistung nach 30 – 40 Minuten Reaktion bezüglich des Materials B3 festzustellen war. Sowohl bei Verwendung von A1 als auch von B3 nahm die Wirksamkeit tendenziell mit zunehmender Wiederverwendung ab, so dass sich langfristig gesehen bzw. in einem Bypass-Betrieb A1 relativ ähnlich wie B3 verhalten dürfte. Bei B3 zeigte sich vor allem in der ersten halben Stunde Versuchsdauer eher eine Zunahme der P-Eliminationsrate mit jeder Wiederverwendung (Abbildung 7.5-7b).

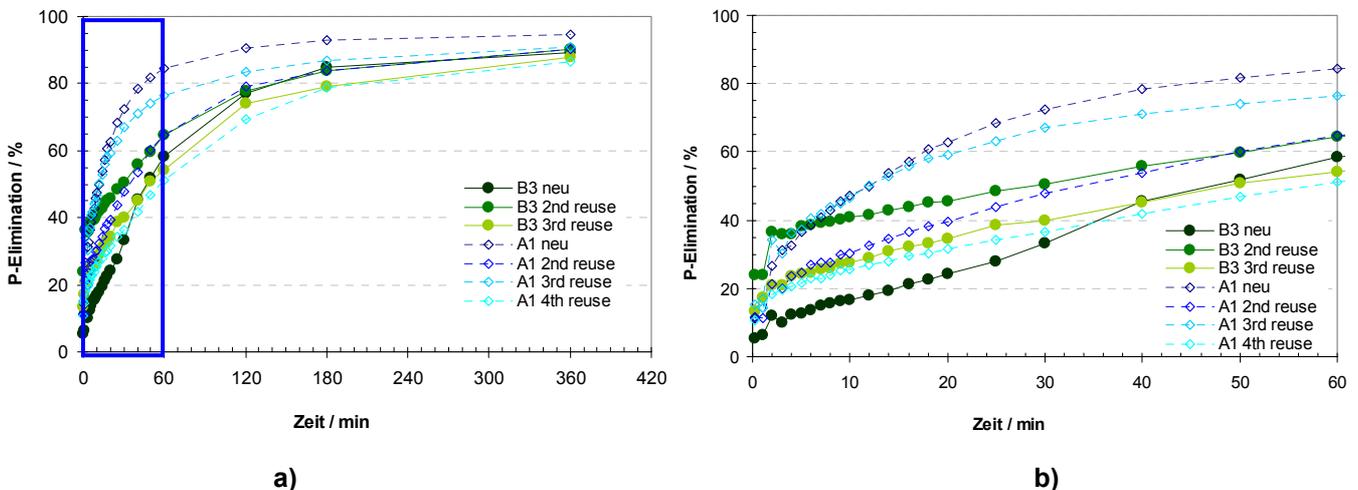


Abbildung 7.5-7: Vergleich der Materialien A1 und B3 bezüglich der P-Elimination im Schwebebett. Batchbetrieb; 5 Gew.-% FFV, 10 mg/L P, Bioablauf der Kläranlage FZK
 a) Übersicht über 6 h Versuchsdauer b) Ausschnitt aus a)

Abbildung 7.5-8 gibt einen Vergleich der Materialien A1 und B4 bei FFV 5 Gew.-% mit Biologieablauf Kläranlage FZK 25 mg/L P. Hier war wieder die gute Wirksamkeit des Materials A1 bei Neuzugabe festzustellen, wobei die Wirksamkeit beim Reuse nachließ. Im Gegensatz hierzu verbesserte sich das Material B4 bei den Wiederverwendungen. Im Endeffekt erreichten daher beide Materialien die gleiche Wirksamkeit.

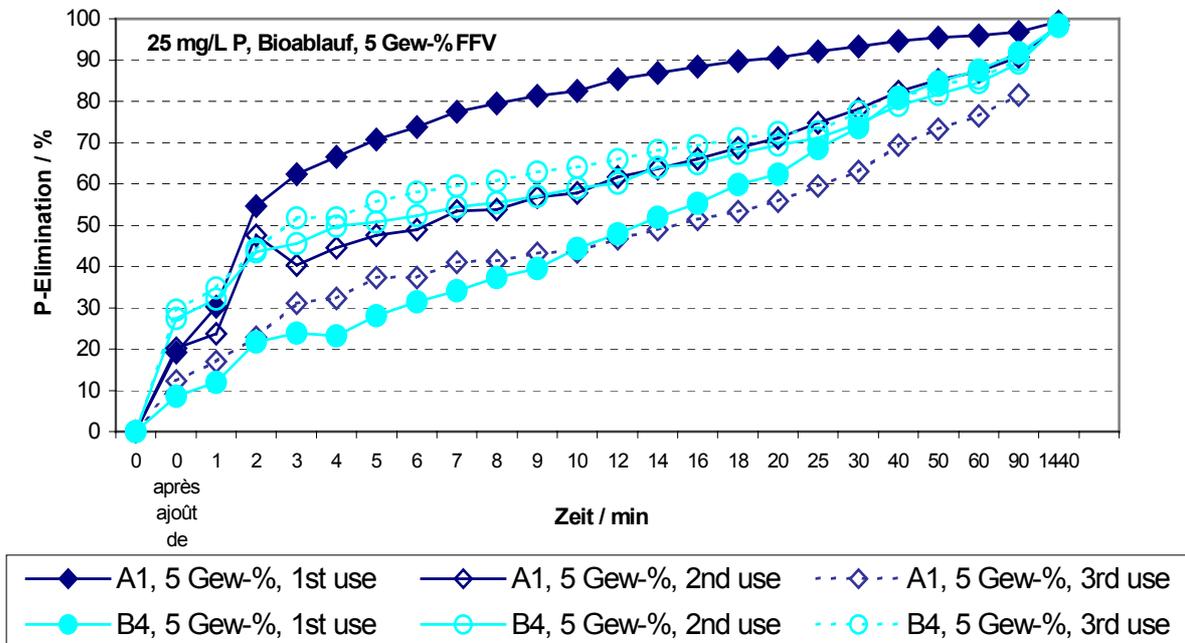


Abbildung 7.5-8: Vergleich der Materialien A1 und B4 bezüglich der P-Elimination im Schwebebett. Batchbetrieb; 5 Gew.-% FFV, 25 mg/L P, Bioablauf der Kläranlage FZK

7.5.2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Batch-Versuche

Aus den Batch-Versuchen konnte gefolgert werden, dass zumindest ein FFV von 10 Gew.-% realisiert werden sollte, um eine stabile P-Elimination zu erreichen, da bei geringerem FFV bereits die erste Wiederverwendung einen Leistungsabfall anzeigte. Dadurch konnte eventuell auch eine Verkürzung der HRT realisiert werden (Abschnitt 7.5.2.2.1). Damit war außerdem auch eine von der P-Zulaufkonzentration wesentlich unabhängige Fahrweise zu erwarten, d.h. ein besseres Abpuffern und damit ein stabilerer Ablaufwert.

Über die Materialauswahl konnte noch kein abschließendes Urteil gefällt werden, da nach insgesamt drei Wiederverwendungen noch kein stabiler Zustand erreicht worden war, der schließlich entscheidend ist. Da die verschiedenen Materialien einem einheitliche Eliminationswert zustrebten, war nur von geringen Unterschieden in der Wirksamkeit auszugehen, was aber im Dauerversuch geprüft werden musste.

7.5.2.2 Ergebnisse der halbtechnischen Bypassversuche

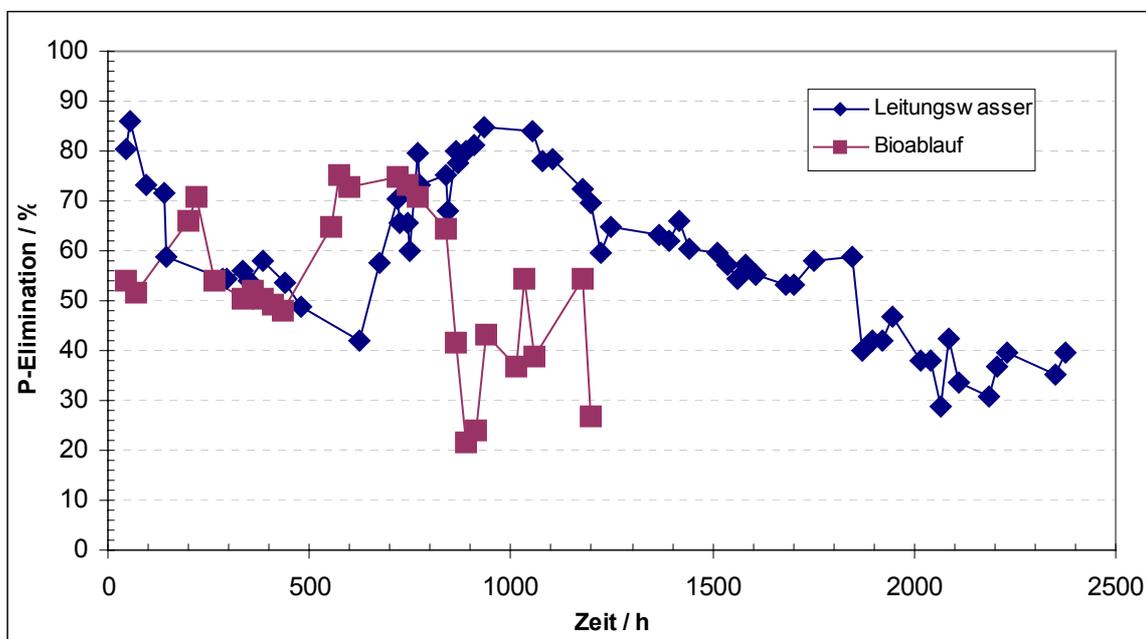
Mit dieser Versuchsanordnung wurden unter den an Hand der Batch-Versuche optimierten Bedingungen Durchlaufexperimente durchgeführt. Die genauen Versuchsbedingungen und die nötigen Erläuterungen zum gesamten Bypasssystem sind im Abschnitt 6.4.9.2 (Tabelle 6.4-10) aufgeführt. Die hauptsächliche Erwartung, die in diese Versuche gesetzt wurde, war,

durch eine bessere Ausnutzung der Oberfläche höhere P- Beladungswerte der Festbettphasen zu erreichen, was sich günstig auf ein P - Recycling auswirken sollte (Abschnitt 7.7). Demgegenüber war es nicht gelungen, im Festbett Beladungswerte von > 10 % P im Feststoff zu erreichen, vermutlich bedingt durch Kanalbildungen, die P-Beladungen der Filtermaterialien betragen maximal 10 % P im Zulaufbereich der Säulen (Abbildung 7.1-10a).

Die Problematik der Definition der HRT, die bereits in Tabelle 6.4-10 angedeutet ist, sei in diesem Zusammenhang nochmals verdeutlicht. Je nach Definition ergeben sich vollkommen unterschiedliche Aufenthaltszeiten. Bei einem Durchsatz von 3 BV/h bezogen auf das statische Bett (Ta 20 Minuten) ergaben sich nur geringfügig unterschiedliche HRTs im expandierten Bett, die zwischen 25 und 31 Minuten liegen, obwohl das FFV zwischen 5 – 20 Gew.-% im statischen Bereich variiert wurde. Doch auch dieses Verhältnis war im expandierten Bett nur geringfügig unterschiedlich, zwischen 32 – 39 %, da die Bettexpansion mit zunehmendem statischen FFV stark anstieg. Deshalb wurden alle Abbildungen in diesem Abschnitt mit einer Zeitachse als Abszisse versehen, die Umrechnung kann dann gegebenenfalls nach o.a. Tabelle 6.4-10 vorgenommen werden.

7.5.2.2.1 Vergleich Leitungswasser- Biologieablauf (25 mg/L P)

Abbildung 7.5-9 zeigt den Einfluss des Zulaufwassers auf die P-Elimination. Wiederum war das Wasser mit einem DOC-Gehalt von ca. 6 - 12 mg/L (Tabelle 6.1-1) in der Eliminationsleistung wesentlich schlechter als das Leitungswasser. Dies bedeutet, dass nicht nur bei Calcit (Abschnitt 7.1.1.2), sondern auch bei Material A1 ein verzögernder Einfluss



des DOC auf die P-Elimination festzustellen war.

Abbildung 7.5-9: Vergleich von Leitungswasser und Biologieablauf (25 mg/L P) im Schwebebett, Bypassbetrieb, Material A1. 5 Gew.-% FFV, 3 BV/h statisch

Insgesamt liefen beide Versuche im Vergleich zu den Festbettexperimenten wesentlich besser, ein gesamter Durchsatz mit Biologieablauf von ca. 3600 BV statisch (siehe Einleitung des Kapitels Bypassexperimente 7.5.2.2) und ca. 7100 BV für Leitungswasser entsprach zwar den früheren Zahlen im Festbett (Abschnitte 7.1.1.1 und 7.1.3), jedoch war die Ta im Schwebebett (je nach Definition, vgl. Tabelle 6.4-10) kürzer. In der Säule, die mit Biologieablauf betrieben wurde, war nach ca. 2000 BV Durchsatz die Ausbildung einer Schicht mit Biofilm, die sich am oberen Ende ansammelte, zu beobachten. Auch die Farbe des verbrauchten Tobermorits war erheblich dunkler als das entsprechende Material in der Leitungswassersäule.

7.5.2.2.2 Einfluss des FFV auf die P-Elimination (Bioablauf FZK-Kläranlage 25 mg/L P)

Abbildung 7.5-9a zeigt den Einfluss des eingesetzten FFV von Material A1 auf die P-Elimination. Hiernach zeigten die Versuche mit einem geringeren FFV-Verhältnis von 5 bis 10 Gew.-% bessere Ergebnisse als der Versuch mit 20 Gew.-%. Eine Möglichkeit der Erklärung besteht darin, dass die Umwälzpumpe eine zu geringe Leistung aufwies, um das gesamte Material in Schwebelage zu halten, da die übrigen Parameter (Ta im expandierten Bett etc. siehe Tabelle 6.4-10) ziemlich ähnlich waren.

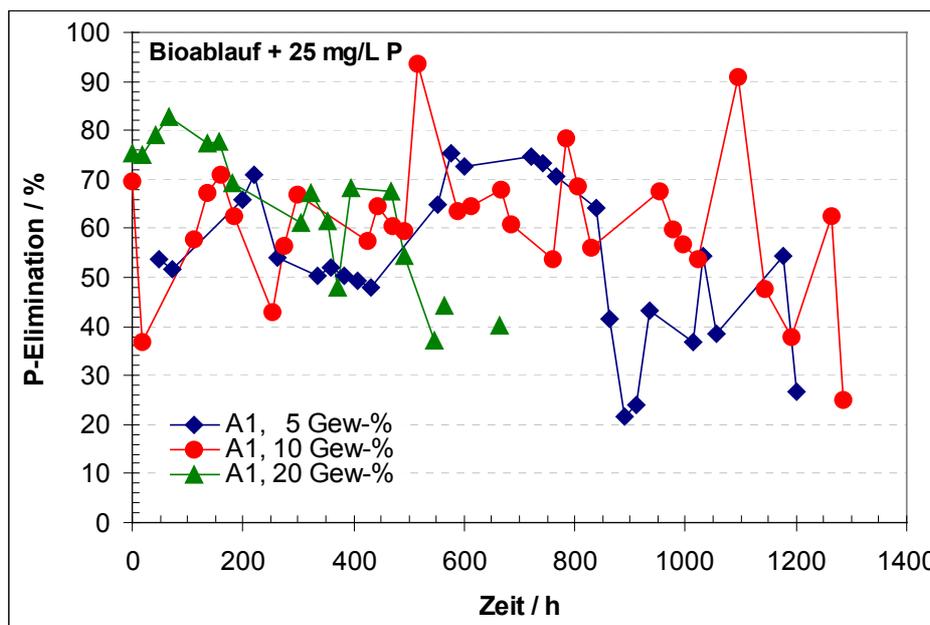


Abbildung 7.5-9a: Vergleich von verschiedenen FFV: Schwebebett, Bypassbetrieb, Material A1, 5 – 20 Gew.-% FFV, Biologieablauf der Kläranlage FZK 25 mg/L P, 3 BV/h statisch

7.5.2.2.3 Einfluss der pH-Werts (Biologieablauf FZK-Kläranlage 25 mg/L P)

Wie Abbildung 7.5-9b zeigt, ist der pH-Wert ein guter Indikator für die Wirksamkeit der Säule bezüglich P-Elimination. Anfänglich steigt der pH-Wert des Ablaufs, wie bereits in Abschnitt 7.1.4 beschreiben, auf Grund der diversen Lösungs- und Fällungsvorgänge gegen pH = 9,0 an und fällt langsam bis zum pH-Wert des Zulaufs ab. Letzteres bedeutet, dass dann keine Reaktionen mehr stattfinden und die Säule inaktiv wird, d.h. das Material hat sich erschöpft. Dies lässt sich in Abbildung 7.5-9b schön verfolgen.

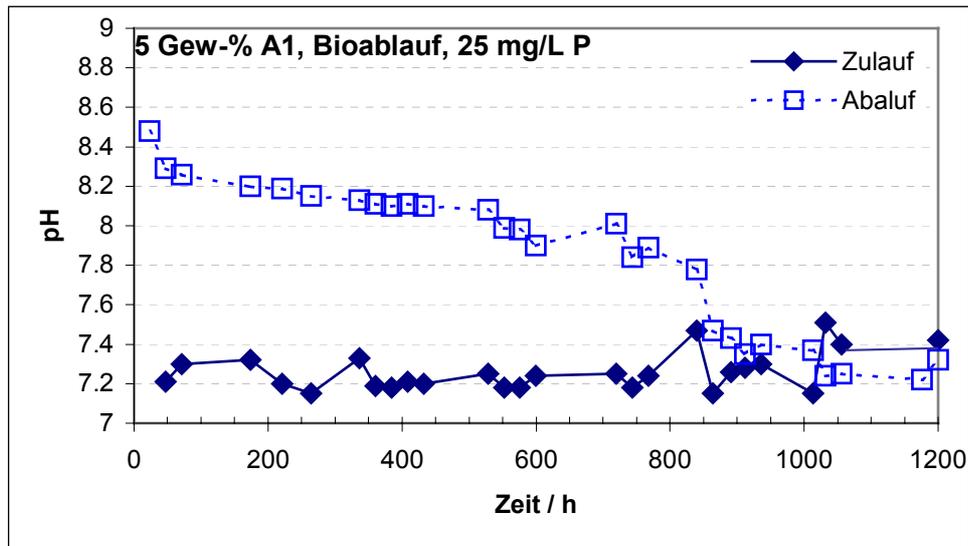


Abbildung 7.5-9b: pH-Wert-Verlauf im Schwebebett. Bypassbetrieb, Material A1, 5 Gew.-% FFV, Biologieablauf der Kläranlage FZK 25 mg/L P, 3 BV/h statisch

7.5.2.2.4 Einfluss einer Stoßbelastung (Biologieablauf FZK-Kläranlage 25 mg/L P)

Ein weiterer Vorteil der Schwebebetttechnik zeigt sich in Abbildung 7.5-9c. Hier wurde ein Versuch mit sehr stark schwankenden P-Zulaufwerten (20 – 110 mg/L P) gefahren. Trotzdem gelang es, den Ablaufwert konstant bei ca. 8 mg/L P zu halten. Damit wurde auch die Aussage bestätigt (Abschnitt 7.5.2.1.5), dass mit einem FFV ab 10 Gew.-% eine Vergleichmäßigung der Ablaufwerte erreichbar sein sollte.

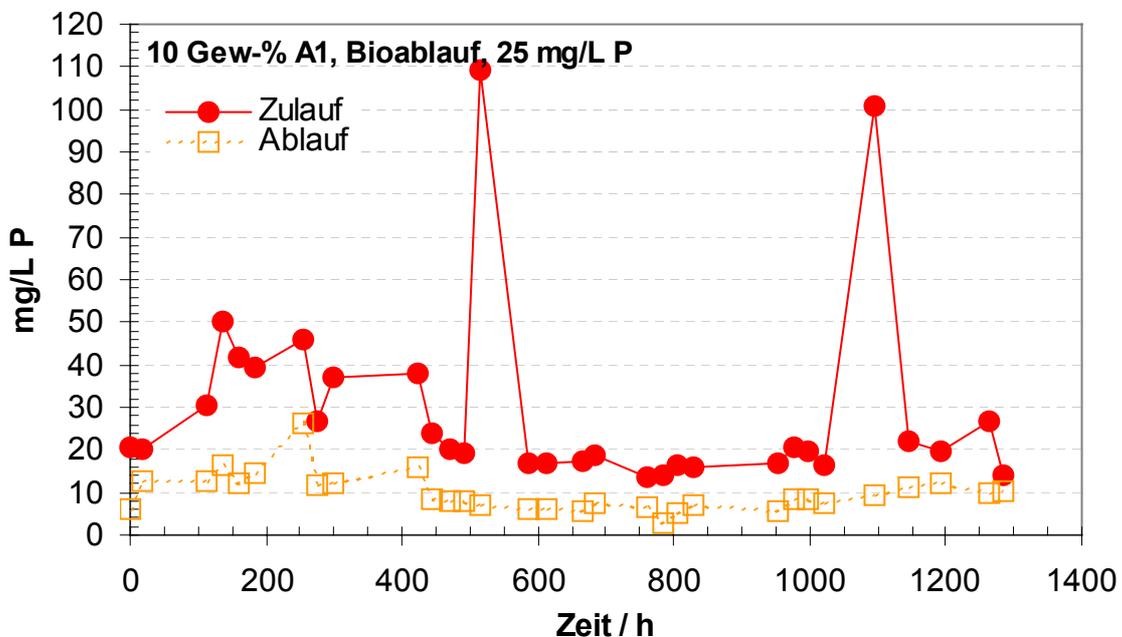


Abbildung 7.5-9c: Stoßbelastung im Schwebebett, Bypassbetrieb, Material A1, 10 Gew.-% FFV, Biologieablauf der Kläranlage FZK 20 - 110 mg/L P, 3 BV/h statisch

7.5.2.2.5 Korngrößenverschiebung im Schwebebett (Material A1)

Abbildung 7.5-9d zeigt die Entwicklung der Korngrößenverteilung der beiden Versuche mit Leitungswasser und Biologieablauf (Abschnitt 7.5.2.2.1) nach 3600 bzw. 7100 BV Durchsatz. In beiden Versuchen ist ein Übergang zu feinkörnigerem Material festzustellen, der aber beim Versuch mit Biologieablauf trotz des geringeren Gesamtdurchsatzes wesentlich deutlicher ausgeprägt ist.

Mit Leitungswasser nahm die Fraktion 0,8 – 1 mm auf ca. die Hälfte ab, dafür nahmen die beiden Fraktionen zwischen 0,15 und 0,63 mm zu, die Fraktion 0,63 – 0,8 mm veränderte sich nicht. Mit Biologieablauf verschwand die Fraktion 0,8 – 1 mm fast vollständig, die Fraktion 0,63 – 0,8 mm nahm um die Hälfte ab, ein Teil fand sich dann in der Fraktion 0,5 – 0,63 mm wieder, der Hauptteil hatte sich aber noch weiter auf 0,25 – 0,5 mm zerkleinert.

Diese Befunde deuten darauf hin, dass bei LW nur eine mechanische Zerkleinerung stattgefunden hat. Bei Bioablauf handelt es sich hingegen außer den rein mechanischen zusätzlich um biochemische Vorgänge. D.h., dass sich ein Biofilm auf der Festkörperoberfläche überwiegend grober Partikel (0,8 – 1 mm) ausbildete, der der Zerkleinerung weiter Vorschub leistete.

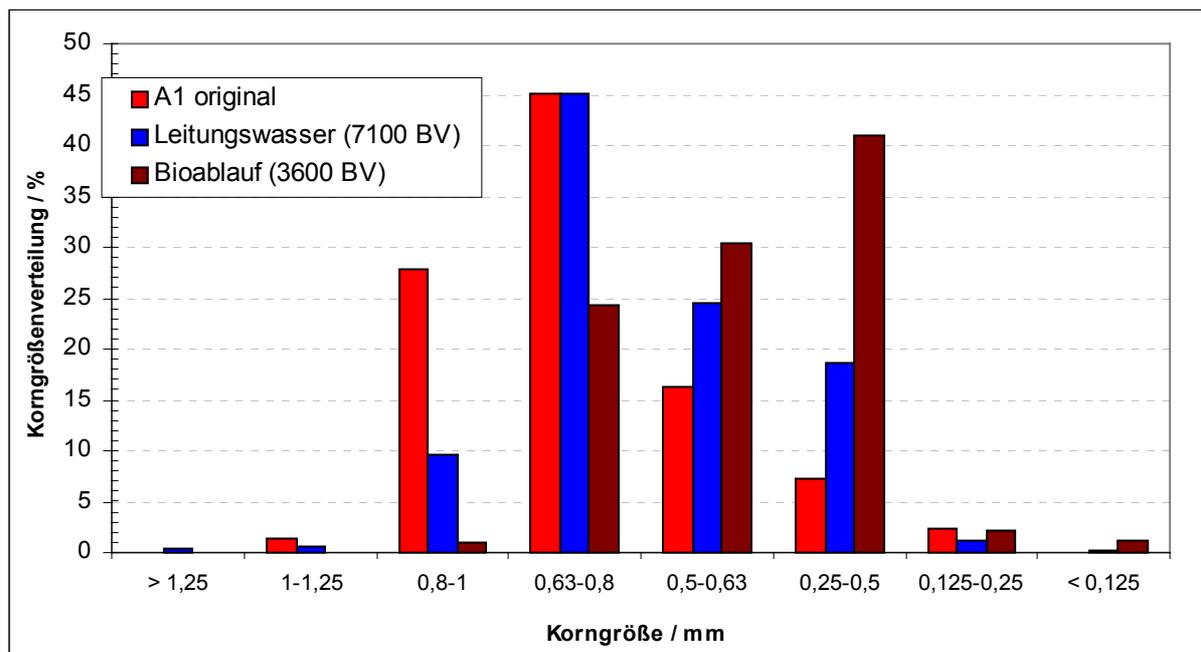


Abbildung 7.5-9d: Entwicklung der Korngrößenverteilung, Versuch laut Abbildung 7.5-9, Vergleich von Leitungswasser und Biologieablauf (25 mg/L P) im Schwebebett. Bypassbetrieb, Material A1, 5 Gew.-% FFV, 3 BV/h statisch

7.5.2.2.6 Korngrößenverteilung der Originalmaterialien A1 und B4

Abbildung 7.5-9e zeigt die Ergebnisse von Siebanalysen, die die Spannweiten der Korngrößen der beiden Originalmaterialien A1 und B4 zeigen. Man kann erkennen, dass das Material B4 grundsätzlich etwas zu den kleineren Korngrößen tendiert, die Fraktion 0,8 – 1 mm ist im Gegensatz zu Material A1 praktisch nicht vorhanden, dafür ist die Fraktion 0,25 – 0,5 mm praktisch eine Hauptfraktion bei B4, nicht aber bei A1. Von diesem Befund her konnte

man unter Umständen eine etwas bessere Wirksamkeit von Material B4 gegenüber A1 erwarten

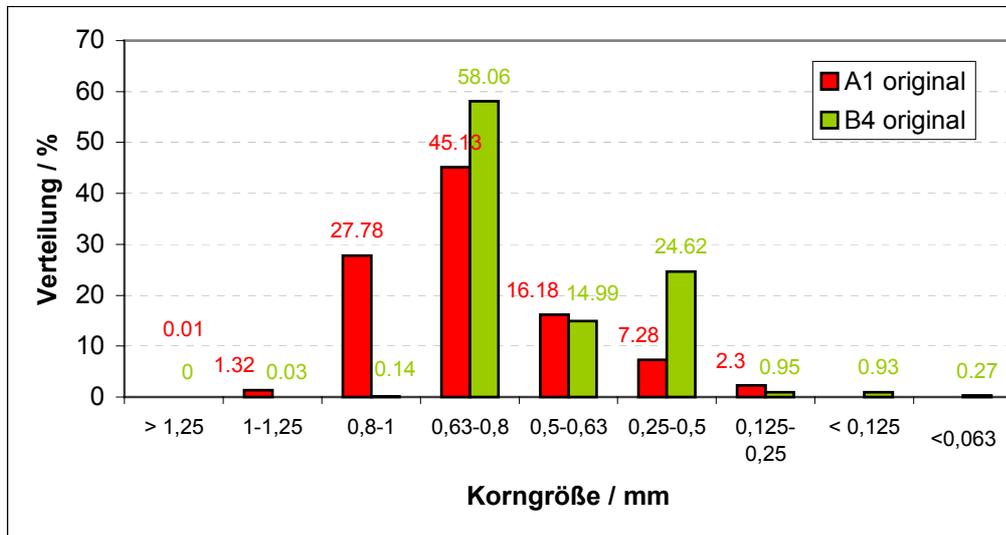


Abbildung 7.5-9e: Korngrößenverteilung, Vergleich von A1 und B4 original

7.5.2.2.7 Vergleichsversuch Material A1 und B4

Die entsprechenden Ergebnisse eines Vergleichsversuchs zeigt Abbildung 7.5-9f. Das Material B4 eliminiert derzeit immer noch mehr an Phosphor im Vergleich zu A1. Dies bedeutet, dass im Augenblick die im vorigen Abschnitt aufgestellte Erwartung noch erfüllt werden kann.

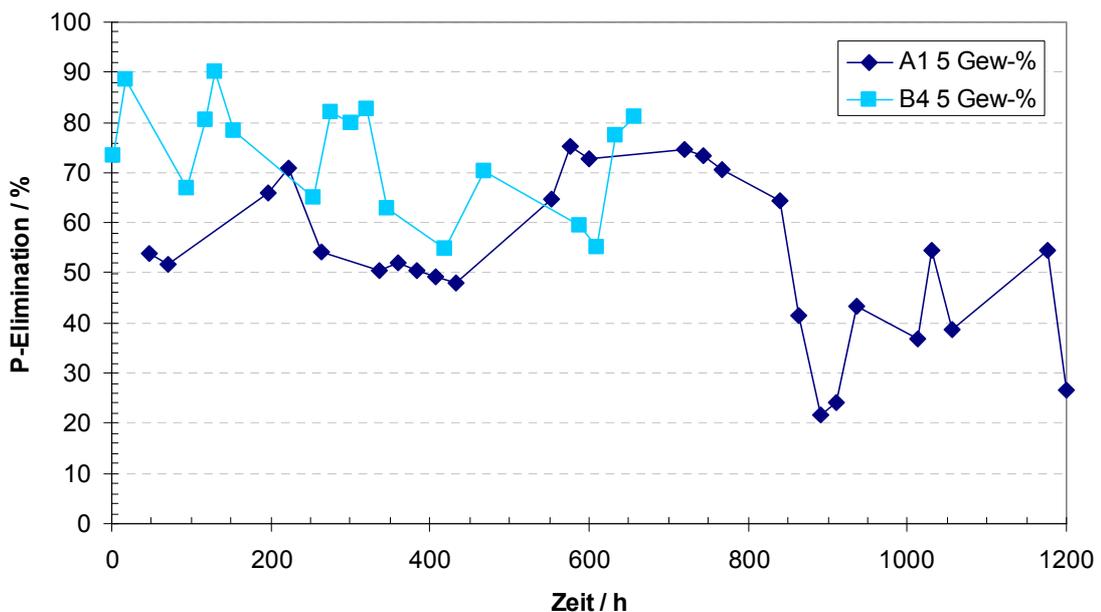


Abbildung 7.5-9f: Vergleichsversuch von A1 und B4 original. Biologieablauf 25 mg/L P, FFV 5 Gew.-%, HRT 20 Minuten im statischen Bett

7.5.2.2.8 P-Ausbeute und Mineralogie der erhaltenen Produkte

Die P-Ausbeute des Filtermaterials der Leitungswassersäule im Bypass-System betrug nach 2800 BV bzw. ~ 40 Tagen Versuchsdauer ca. 6,7 % P-tot. Nach ~ 4800 BV (~ 66 Tage) konnte eine P-tot-Konzentration von mehr als 11 % detektiert werden (Tabelle 7.5-1). Die bedeutet, dass bei Einsatz von 5 Gew.-% FFV an Material A1 und einer P-Zulaufkonzentration von ~ 25 mg/L P im Modellwasser mit in Abbildung 7.5-9a gezeigter P-Elimination zumindest innerhalb von ca. 2 Monaten das Mindestziel an P-Beladung von 10 % erreicht werden kann. Im Vergleich zum Festbett war die Standzeit im Schwebebett demnach länger, wenn man die Anzahl an Bettvolumina vergleicht, der Materialverbrauch vergleichsweise geringer, die Effizienz bis zur erwünschten P-Beladung weitaus besser mit ~ 60 % (im Festbett war die geringe Effizienz nach einem Wasserdurchsatz von 3000 BV noch bedeutsam, um die 10 % P-Beladung zu erreichen, obwohl die Filterleistung nicht mehr befriedigend war) und die P-Beladung erfolgte in wesentlich kürzerer Zeit. Infolge der geringen Ta von 20 Minuten im Schwebebett war demzufolge auch der Wasserdurchsatz im Vergleich zum Festbettsystem wesentlich höher.

Mit Biologieablauf waren die Durchsätze geringer, dennoch konnten auch hier Gehalte von knapp 10 % P realisiert werden. Der TOC-Gehalt war mit 0,91 mg/kg (LW) bzw. 2,32 mg/kg (Bioablauf) ziemlich unterschiedlich, jedoch grundsätzlich nicht besonders hoch, wenn man die Anforderungen der P-Industrie berücksichtigt (Tabelle 7.7-1, Abschnitt 7.7.1).

Die P-tot-Konzentrationen sowie die TOC-Gehalte der Versuche mit LW und Bioablauf (Abschnitt 7.5.2.2.1) sind in nachstehender Tabelle 7.5-1 zusammengestellt.

Tabelle 7.5-1: P-Konzentrationen (P-tot) im Feststoffmaterial von Bypass-Versuchen mit LW und Biologieablauf 25 mg/L P (7.3.2.2.1), 5 und 20 Gew.-% A1, nach verschiedenen Durchsätzen (theoretisch aus dem Versuchsverlauf, gemessen nach Aufschluss)

Leitungswasser				Biologieablauf 25 mg/L P			
FFV 5 Gew.-%							
BV	P-tot (% P) theoretisch	P-tot (%P) gemessen	TOC mg/g	BV	P-tot (% P) theoretisch	P-tot (%P) gemessen	TOC mg/g
2800	6,5	6,7					
4800	10,0	11,0					
7127	30,0	13,4	0,91	3600	11,9	10,5	2,32
FFV 20 Gew.-%							
				2500	10,4	9,8	

Per FTIR-ATR-Analyse waren schon nach einem Wasserdurchsatz (Leitungswasser) von 2800 BV deutliche Banden im Bereich, der für Hydroxylapatit – dem stabilsten Ca-P-Mineral - charakteristisch ist (HAP), zu erkennen (Abbildung 7.5-10a). Jedoch konnten noch Spuren vom Originalmaterial A1 detektiert werden. Im Vergleich zum Spektrum nach einem Wasserdurchsatz (Leitungswasser) von ca. 4800 BV (Abbildung 7.5-10a) fällt auf, dass eine

Peakverschiebung im Bereich der Wellenzahl 900 – 1050 cm^{-1} erfolgte, d. h. ein Übergang von A1 zu einer Mischform nach 2800 BV hin zu einer apatitartigen Komponente. A1 war nicht mehr detektierbar.

Abbildung 7.5-10b zeigt die FTIR-Diagramme von Proben, die nach Versuchsende (LW 7100 BV, Bioablauf 3600 BV) entnommen wurden. Beim Leitungswasserversuch hatten sich die HAP-Peaks noch etwas verdeutlicht, vom Originalmaterial war nichts mehr nachzuweisen. Beim Versuch mit Biologieablauf ist noch etwas Originalmaterial nachzuweisen.

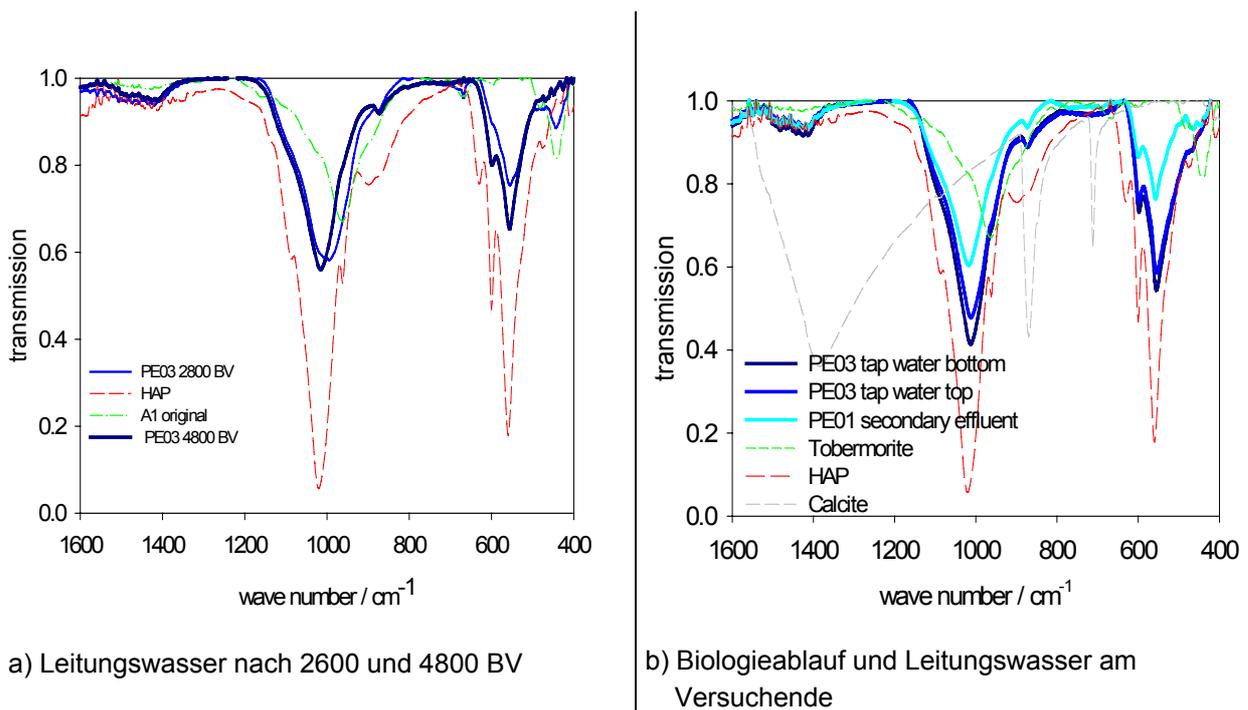


Abbildung 7.5-10: FTIR-ATR-Untersuchungen von Feststoff-Proben aus Schwebelbetsäulen (Abschnitt 7.5.2.2.1)

- a) (bypass, PE03) mit Leitungswasser + 25 mg/L P nach ~ 2800 (~ 5 % P-tot-Ausbeute) und 4800 BV (~ 11 % P-tot-Ausbeute)
- b) Biologieablauf und Leitungswasser LW: 7100 BV, Bioabl: 3600 BV

Auch per XRD konnte HAP nachgewiesen werden (Abbildung 7.5-11). Abbildung 7.5-11a zeigt die XRD Ergebnisse des Leitungswasserversuchs, wobei zu verschiedenen Versuchszeiten Proben entnommen wurden. Die fortschreitende HAP-Bildung kann grundsätzlich sehr schön verfolgt werden. Nach 4800 BV Durchsatz betrug der theoretisch berechnete P-Gehalt ca. 10 % P-tot, am Versuchsende ca. 30 % P-tot, praktisch wurden 13,4 % P-tot gemessen. Durch den Glühvorgang der nach einem Wasserdurchsatz von 4800 BV entnommenen Feststoffprobe der Schwebelbetsäule mit Leitungswasser (25 mg/L P) wurden die breiten schwachen HAP-Peaks etwas deutlicher infolge der besseren Kristallinität durch thermische Behandlung. Da jedoch die Peaks immer noch sehr breit waren, sind die apatitartigen Minerale vermutlich sehr klein (Liu et al. 2001, Stoch et al. 1999).

Abbildung 7.5-11b zeigt die XRD-Ergebnisse des Versuchs mit Biologieablauf. Am Versuchsende betrug der theoretisch berechnete P-tot-Gehalt 11,9 %, praktisch wurden 10,5 % P-tot gemessen. Die HAP-Bildung ist ebenfalls deutlich zu erkennen.

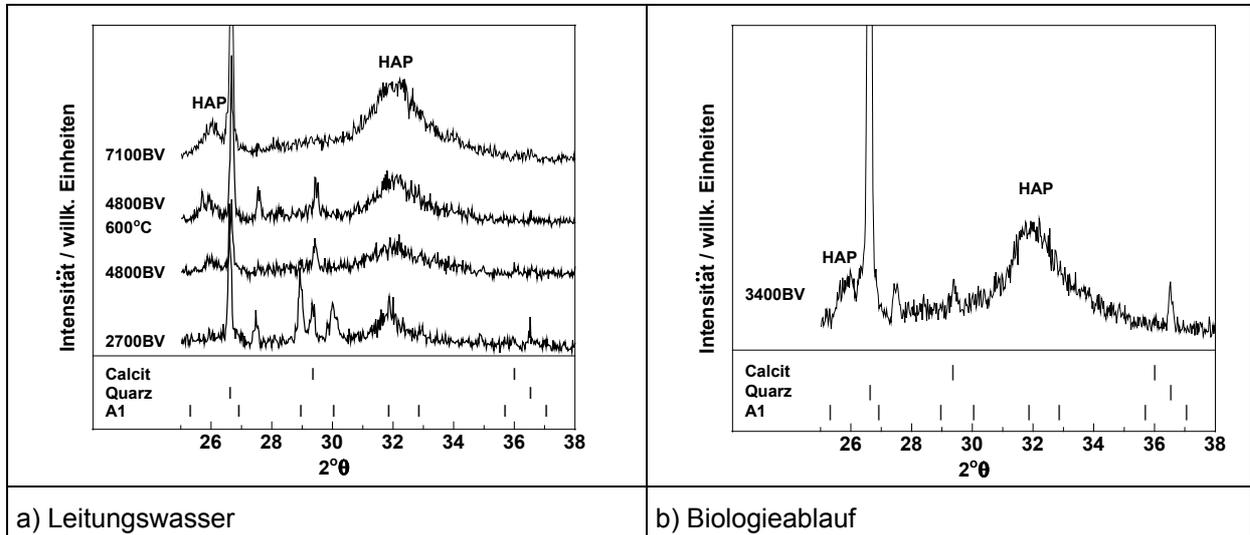


Abbildung 7.5-11: XRD-Analyse der Feststoffproben aus Schwebebettexperimenten (Bypass-System, 5 Gew.- % FFV, 25 mg/L P)

- a) Leitungswasser nach verschiedenen Wasserdurchsätzen.
- b) Biologieablauf nach Versuchsende

Die ESEM-Untersuchungen zeigten eine relativ glatte Oberfläche der nach einem Wasserdurchsatz von ca. 2800 BV aus dem Schwebebett (Leitungswasser, 5 Gew.- % FFV, 25 mg/L P) entnommenen Feststoffprobe mit einem TP-Gehalt von ca. 6.7 % (Abbildung 7.5-12a). Der Vergleich zur relativ porösen und rauen Oberfläche des Originalmaterials lässt darauf schließen, dass infolge der permanenten Bewegung im Schwebebett eine Abrundung der Partikel hervorgerufen wird, die auch eine gewisse Abrasion des Materials zur Folge hat, wie anhand einer feinkörnigen Schicht nach Sedimentation des Materials nach Abschalten der Zirkulationspumpe festzustellen war. Die Risse an der Oberfläche sind charakteristisch für die Ausbildung eines „Coatings“ an der Mineraloberfläche (Liu et al., 2001, Berg et al., 2004a,b). Per EDX konnte eine Zusammensetzung dieser Schicht von Ca, P und O gescannt werden. In Abbildung 7.5-12b gab ein „Fenster“ infolge des Abplatzens einer Scholle des Ca-P-coatings den Blick auf das Originalmaterial A1 frei, wie durch EDX-Scan bestätigt wurde.

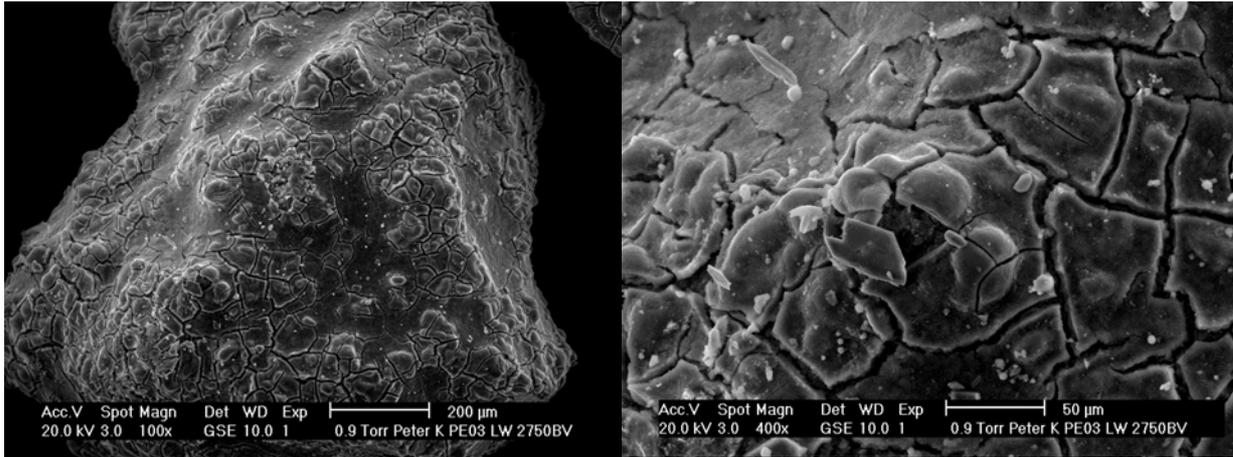


Abbildung 7.5-12: ESEM-Untersuchungen der nach ~2800 BV entnommenen Probe (6.7 % TP-Ausbeute)

a) abgerundeter Partikel mit Trockenrissen

b) in der Mitte wurde ein Plättchen des Ca-P-„coatings“ entfernt („Fenster“), darunter konnte das Ausgangsmaterial A1 per EDX detektiert werden.

7.6 Untersuchte Vorreinigungsverfahren

Ein geeignete Vorreinigung zur Behandlung des Phostrip-Überlaufs zu finden hat sich als eine wichtige Komponente des Projekts herausgestellt. Speziell bei einer Verwendung von Calcit als Filtermaterial ist das Vorhandensein von organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC, DOC) im Abwasser problematisch, da dies zu einer signifikanten Abnahme der Phosphor-Eliminationsleistung führt, wie Versuche des FZK gezeigt haben (Abschnitt 7.1.2, 7.1.3). Obwohl Tobermorit diesbezüglich weniger anfällig ist, hat sich gezeigt, dass es aufgrund der hohen Konzentration von AFS zu Betriebsstörungen (hoher Filterwiderstand, Kanalbildung und Rücklösung von $\text{PO}_4\text{-P}$) kommen kann, und somit eine effiziente Vorreinigung zumindest bei nicht automatisierter Rückspülung notwendig ist. Im Falle von Rührreaktoren führte das Vorhandensein von AFS zu einer praktisch nicht mehr umkehrbaren Vermischung dieser mit dem Tobermorit, was wiederum zu Problemen bei anschließendem Recycling oder auch bei der Verwendung als Düngemittel führen würde. Aus diesen Gründen wurden vier Vorreinigungsverfahren installiert, welche auf ihre Effizienz in Bezug auf Reduktion von CSB und AFS untersucht wurden. Die vier untersuchten Methoden waren i) ein Papierbandfilter (7.6.1) ii) eine Siebtrommel (7.6.2), iii) ein Biofilter (7.6.3) und iv) eine Elektroflotationsanlage (7.6.4), die im folgenden näher erläutert werden:

7.6.1 Papierbandfilter

Der Papierbandfilter, welcher von der Fa. AWATEC Abwassertechnik angemietet wurde, war vom 28. März bis zum 23. April in Einsatz. Der Papierfilter (Abbildung 7.6-1) zeichnet sich durch eine äußerst einfache Betriebsweise aus. Das zu behandelnde Abwasser wird dabei in eine mit Filtervlies ausgelegte Drahtgittermulde eingeleitet und filtert dann drucklos durch das Vlies. Dieses Vlies ist in einem Bereich von 5 - 40 g/m^2 erhältlich, wobei im aktuellen Fall ein Vlies mit einer Dichte von 30 g/m^2 zum Einsatz kam. Auf Grund des Rückhalts von

Schmutzstoffen kommt es zu einer Reduktion der Durchsatzrate und somit zu einer Erhöhung des Wasserstandes. Wird ein bestimmter Wasserspiegel erreicht, schaltet der Schwimmer einen Elektromotor ein, welcher das Drahtgitter und mit ihm das Vlies weiterbewegt, um wieder neue Filterfläche mit höherer Durchsatzrate in Einsatz zu bringen. Die durchschnittliche Eliminationsrate betrug 51 % für den CSB und 76 % für die AFS. Als problematisch haben sich hingegen die geringe erzielbare Durchflussmenge und der hohe Papierfilterverbrauch herausgestellt. Nach Rücksprache mit der Fa. AWATEC, welche den Papierfilter zur Verfügung gestellt hat, ist eine entsprechende Anlage auf Durchflüsse von bis zu 1500 L/h beschränkt und unter diesem Gesichtspunkt somit für den geplanten Einsatz auf einer kommunalen ARA nicht geeignet. In Abbildung 7.6-2 ist der Zusammenhang zwischen dem spezifischen Durchfluss und dem dazugehörigen Papierfilterverbrauch dargestellt. Die lineare Korrelation entspricht den Erwartungen, wenn von einer konstanten Schmutzstofffracht im Stripperüberlauf ausgegangen wird. Obwohl eine Extrapolation grundsätzlich problematisch ist, lässt sich abschätzen, dass der Papierfilter für eine großtechnische Anwendung nicht geeignet ist, einerseits weil die Anlage an sich zu groß wäre und andererseits auch wegen des hohen Filtertuchverbrauchs. Das Filtertuch wird üblicherweise einer Verbrennung zugeführt.



Abbildung 7.6-1: Papierbandfilter der Fa. AWATEC

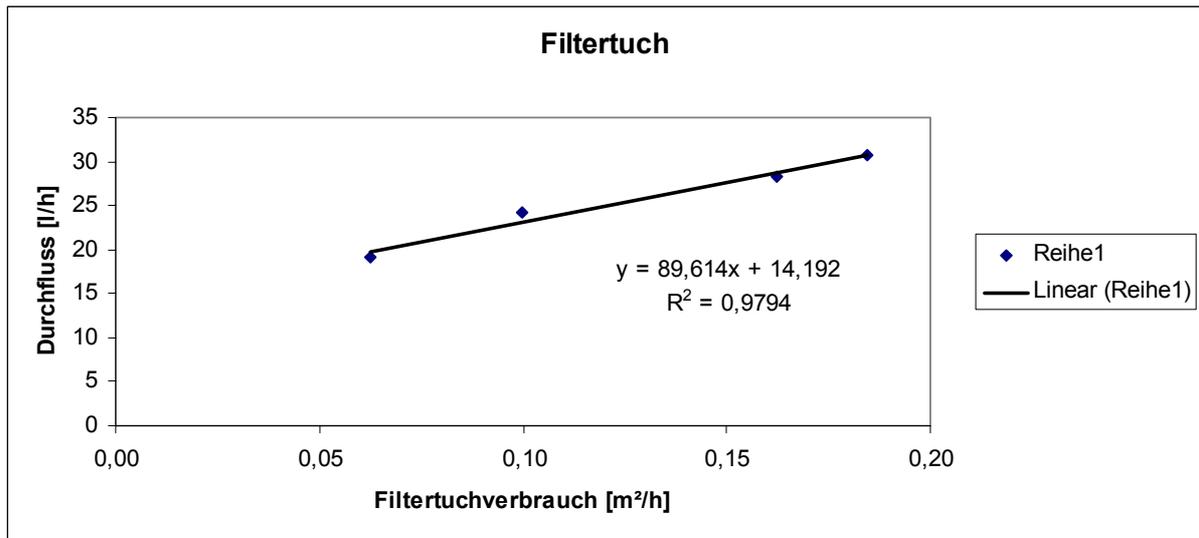


Abbildung 7.6-2: Zusammenhang spezifischer Durchfluss und Filtertuchverbrauch beim Papierbandfilter

7.6.2 Trommelfilter

Eine weitere untersuchte Vorreinigung war ein Trommelfilter, Fabrikat HYDROTECH, welcher von der Fa. PVS Abwassertechnik angemietet wurde (Abbildung 7.6-3). Der Trommelfilter war vom 18. März bis zum 17. Juni in Betrieb. Bei einem Trommelfilter handelt es sich um einen mechanischen und selbstreinigenden Filter, welcher bei größeren Anlagen üblicherweise auch als Scheibenfilter gebaut wird. Das zu behandelnde Abwasser strömt dabei in das Innere der Trommel und filtrierte durch das Filtertuch. Aufgrund des Rückhalts von Feststoffen an diesem Tuch kommt es zu einer Reduktion der Durchsatzrate und in der Folge zu einem Ansteigen des Wasserspiegels in der Trommel. Sobald ein zu definierender Wasserspiegel erreicht ist, beginnt die automatische Reinigung des Filtertuchs. Dazu dreht sich die Trommel und gleichzeitig wird über Rückspüldüsen ein Reinigungsstrahl mit einem Druck zwischen 6 und 8 bar erzeugt, welcher die Anlagerungen von dem Filtertuch löst. Als Rückspülwasser wird vom Filter gereinigtes Wasser verwendet und das Spülwasser wird in einer in der Trommel befindlichen Rinne gesammelt und muss abgeleitet werden. Übliche Maschenweiten des Filtertuchs liegen zwischen 10 und 100 µm, wobei 10 µm dem kleinsten Wert entspricht, welcher eine drucklose Filtration ermöglicht. In dem Versuch wurden Filtertücher mit einer Maschenweite von 18 und 10 µm eingesetzt. Bei Verwendung des Filtertuchs mit 18 µm Maschenweite betrug die durchschnittliche Reduktion rund 51 % für den CSB sowie 63 % für die AFS, bei Verwendung des Filtertuchs mit 10 µm Maschenweite rund 44 % für den CSB sowie ebenfalls 63 % für die AFS. Das heißt, dass im konkreten Fall keine Verbesserung der Reduktionsleistungen durch die Verwendung des feineren Filtertuchs erzielt werden konnte. Die erzielbare Reinigungsleistung hat sich somit ebenfalls als nicht ausreichend erwiesen, um die Säulen ohne Rückspülung betreiben zu können.



Abbildung 7.6-3: Trommelfilter der Fa. PVS, Fabrikat HYDROTECH

7.6.3 Biofilter

Ein weiteres untersuchtes Verfahren war ein Biofilter, welcher von der Fa. ÖWV zur Verfügung gestellt wurde. Der Biofilter war vom 10. März bis zum 11. August mit 2 m Filterhöhe im Einsatz. Da die Reinigungsleistung nicht ausreichend war, wurde anschließend versucht, den Biofilter auf 2.80 m zu erhöhen und die Zwangsbelüftung zu intensivieren, was aber zu keiner Verbesserung der Abbauleistungen führte. Grundsätzlich handelt es sich bei diesen Anlagen um eine Filtration des Abwassers, wobei als Filtrationsmaterial beziehungsweise als Trägermaterial für den Aufwuchsrasen Blähton verwendet wird. Je nach Anlagengröße werden diese als Kompaktbiofilter als Säule oder bei größeren Anlagen als Rechteckbecken in Ortbetonbauweise ausgeführt. Die durchschnittliche Abbauleistung des Biofilters lag bei rund 53 % für den CSB sowie 70 % für die AFS. Zu beachten ist, dass Biofilter eine Einlaufzeit benötigen, während der sich ein biologischer Rasen auf der Oberfläche des Blähtons ausbilden kann. Die Belüftung des Filters sowie ein tägliches Rückspülen sorgen für relativ hohe Betriebskosten (Abschnitt 9).

7.6.4 Elektroflotation

Ab Oktober wurde eine Elektroflotationsanlage von der Fa. Dr. Baer Verfahrenstechnik GmbH (Abbildung 7.6-4) bis zum Ende der Versuchslaufzeit angemietet. Bei diesem Verfahren flotieren durch Elektrolyse erzeugte Gasbläschen die ausgefallenen Feststoffe an die Oberfläche des Flotationsbehälters, aus welchem das behandelte Wasser abfließt. Die an der Oberfläche gebildete Schlammschicht wird mittels eines Absauggerätes entfernt, von der Förderluft getrennt und fällt in einen Schlammsammelbehälter. Das Verfahren hat nach einer entsprechenden Einlaufzeit den Vorstellungen entsprochen und die Konzentration der AFS im Ablauf lag meist sogar unterhalb der Bestimmbarkeitsgrenze. (Im Zulauf lagen die

Werte der AFS im Bereich von 60 bis 120 mg/L). Da die Absaugung manuell erfolgen musste, war die Wartung der Anlage mit einem erheblichen Personaleinsatz verbunden.



Abbildung 7.6-4: Elektroflotation der Fa. Dr. BAER

7.6.5 Kostenstruktur und Vergleich der Verfahren

In Abbildung 7.6-5 ist ein Vergleich der Eliminationsleistungen der eingesetzten Vorreinigungsverfahren dargestellt. Es zeigte sich, dass alle Verfahren sehr ähnliche Eliminationsraten aufwiesen, mit Ausnahme der Elektroflotation, welche bei den AFS annähernd 100 % erreichte, wohingegen die anderen Verfahren Eliminationsleistungen von 40 und 60 % aufwiesen. Für den CSB lagen die Eliminationsleistungen im Bereich zwischen 60 und 80 %. Die höchste Effizienz zur Reduzierung des CSB wurde mit dem Papierbandfilter erreicht, welcher jedoch, wie bereits erwähnt, nicht für eine großtechnische Anwendung geeignet ist. Insgesamt wurden mit dem Biofilter geringfügig bessere Ergebnisse erzielt als mit dem Trommelfilter, nur konnte damit trotzdem die Rückspülung nicht vermieden werden. Die Untersuchungsergebnisse zeigten klar, dass einzig die Elektroflotation den Anforderungen einer quantitativen Schlammabtrennung gerecht wurde.

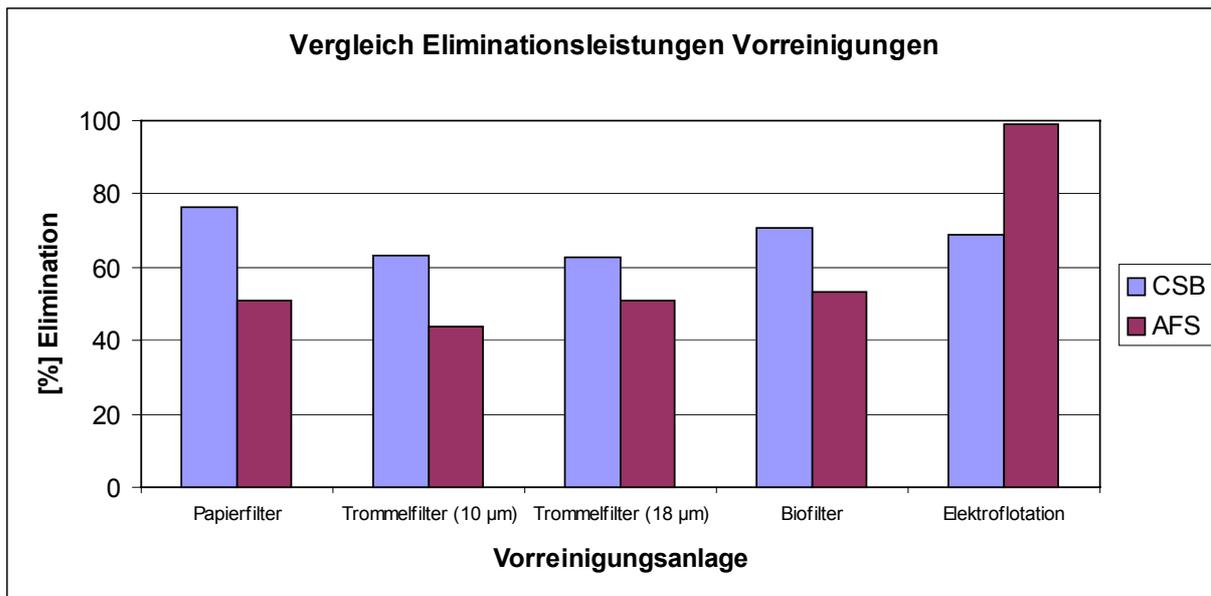


Abbildung 7.6-5: Vergleich der Eliminationsleistungen der eingesetzten Verfahren

Betrachtet man hingegen die Investitionskosten der eingesetzten Verfahren (der Papierbandfilter wurde hier nicht mehr berücksichtigt), welche in Abbildung 7.6-6 für die Anlagengrößen 10.000, 50.000 und 100.000 EGW dargestellt sind, erweist sich die Elektroflotation als wirtschaftlich nicht vertretbar. Die kostengünstigsten Varianten stellen der Trommel- bzw. Scheibenfilter dar, welche jeweils um rund 60 % billiger als der Biofilter waren. Für eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsanalyse wird auf Abschnitt 9 verwiesen.

Das Ergebnis der Untersuchungen war, dass sich die Elektroflotation zwar sehr gut zur Versuchsdurchführung der halbtechnischen Anlage in Hofkirchen eignete, jedoch das Verfahren aufgrund der hohen Investitionskosten wirtschaftlich nicht zu vertreten ist.

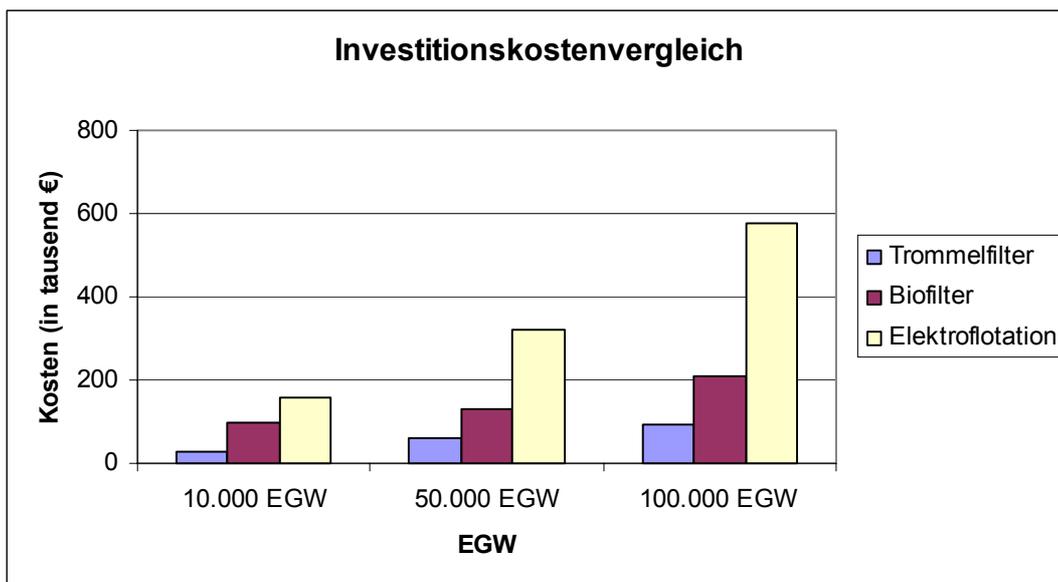


Abbildung 7.6-6: Vergleich der Investitionskosten für die verwendeten Verfahren

7.7 Qualität des rückgewonnenen Materials

7.7.1 Eignung des Produkts zur Aufbereitung in der P-Industrie

Tabelle 7.7-1 zeigt die Ergebnisse bezüglich einer Recyclingfähigkeit des Filtermaterials, das aus verschiedenen Versuchen (FZK und Hofkirchen) stammte. Grundsätzlich sind demnach vier kritische Punkte festzustellen, die in dieser Tabelle grau markiert sind:

1) Der Gehalt an Eisen ist zu hoch (grau markiert). Der Eisengehalt sollte, wenn keine Simultanfällung mit Eisen durchgeführt wird, an sich keine größeren Probleme verursachen, wenngleich die Matrix von Material A1 schon von vorne herein einen kritischen Gehalt an Fe_2O_3 , der die Anforderungen Vlissingen überschreitet, aufweist. Es gelang aber, durch den Einsatz von B3, das wesentlich weniger Eisen in der Matrix aufweist (Tabelle 6.2-2), dieses Problem zu lösen. Der Fe-Gehalt des Produktes aus B3 entspricht voll den Anforderungen Vlissingen (Tabelle 7.7-1, 4. und 5. Spalte).

2) Der Gehalt an Zink ist zu hoch (grau markiert)

Hier bieten sich zwei Lösungsansätze an:

- Arbeiten in Kläranlagen mit Mischkanalisation. Die Anlage im FZK ist als Trennkanalisation ausgelegt, was höhere Zink-Gehalte im Abwasser bedingt. Dies zeigt auch der Vergleich Laborsäule FZK (Tabelle 7.7-1, 1. Spalte 1) und der Spalten Hofkirchen (Spalte 2 und 3). Der Vergleich zeigt, dass der Zink-Gehalt der Produkte aus der Hofkirchener Kläranlage mit Mischkanalisation wesentlich niedriger war, aber immer noch im kritischen Bereich lag.
- Einsatz von B3, das auch weniger Zink in seiner Matrix (Tabelle 6.2-2) aufweist.
Durch den Einsatz von B3 konnte der Zink-Gehalt kaum noch weiter verringert werden, er ist immer noch in einem kritischen Bereich.

3) Der Wassergehalt des Materials ist trotz vorhergehender Lufttrocknung zu hoch, über eine Solare Trocknungsanlage kann aber der geforderte Feuchtegehalt erreicht werden.

4) Der P-Gehalt der Hofkirchener Säulen erreichte erstmals mit Material A1 in Serie 1 und dann mit Material B3 in Serie 2 den kritischen Wert von 10 % P (Anforderung Vlissingen in Tabelle 7.7-1). Dies ist aus den P-tot-Gehalten der 3 Hofkirchener Serien (Tabelle 7.2-1) zu entnehmen.

Tabelle 7.7-1: Anforderungen der P-Industrie (Vlissingen) und Vergleich von erhaltenen Produkten

Parameter	Material Laborsäule nach 4400 BV	Material (A1) Hofkirchen (Serie 1: S2, S3, S4) nach ~ 2500 - 3500 BV	Material (B3) Hofkirchen (Serie 2: S3) nach ~ 2000 BV)	Anforderungen Vlissingen	Original-Material A1	Original-Material B3
Mineralogie	HAP, Calcit, Quarz,	HAP, Calcit, Quarz	HAP, Calcit, Quarz	Quarzzugabe	Tobermorit	Tobermorit + SiO ₂
Wassergehalt / %	< 5	10 – 13		< 2	1,7	n.b.
TOC / %	1 - 2	0,3 – 0,7	-	< 5	0,2	n.b.
BET / m ² /g	70 - 130	-	-	-	30	65
Kosten / €/t	-	-	-	60****)	240	260
P-tot / %	7 - 13	5 – 11 ***)	10	10 - 15	0,04	0,02
Fe ₂ O ₃ / %	1,5 *)	1,1 – 1,2	0,2	0,4 - < 1,0	1,0 – 1,1	0,3
Zn / mg/kg	1240 **)	130 - 230	142	50 - 100	65	9
Cu / mg/kg	20 - 40	20 - 40	15	50 - 100	20	8
CaO / %	41	25 - 30	35		27	29,4
SiO ₂ / %		30 - 34		Quarzzugabe	55	56,5

*) Grund: Fe-Fällung in der Kläranlage FZK

***)Grund vermutlich höhere Zn-Gehalte im Zulauf durch Trennkanalesation

****) XRF-Analyse Vlissingen

*****)Kosten Rohphosphat

7.7.2 Eignung des Produkts zur Zulassung als Düngemittel

Erste Untersuchungen der Universität Hohenheim (Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie) zur Düngemittelwirksamkeit der in Versuchsserie 1 (S2, S3, S4) entstandenen Produkte gaben einen Hinweis darauf, dass diese keinem kommerziellen Düngemitteltyp zuzuordnen sind, wobei etliche Eigenschaften vor allem der aufgemahlten Proben vielversprechend im Vergleich zu herkömmlichen Düngemitteltypen sind (siehe Anhang 13.2). Aufgrund des Siliziumgehalts könnten die erhaltenen Produkte jedoch recht gut dem Düngemitteltyp "Thomasphosphat" (Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 bzw. DüMV 2003) entsprechen. Bei Thomasphosphat wurden in Düngungsversuchen positive Wirkungen hinsichtlich der Mobilisierung von Spurennährstoffen und Phosphat durch Konkurrenz um Sorptionsstellen im Boden nachgewiesen. Diese sogenannten "Calciumsilicophosphate" sind früher bei der Eisenverhüttung entstanden und werden inzwischen durch Zugabe von Rohphosphaten zu den Schlacken gezielt produziert. Falls eine Wirksamkeit der Kristallisationsprodukte als Dünger nachzuweisen ist, dürfte es nach derzeitiger Einschätzung durchaus möglich sein, das erhaltene Produkt als neuen Düngemitteltyp zuzulassen.

Die Wasserlöslichkeit des in den Produkten enthaltenen Phosphats ist als gering einzustufen, da es sich um schwerlösliche apatitähnliche Ca-P-Verbindungen handelt. Auch apatitreiches Rohphosphat ist nur nach einer industriellen Aufbereitung besser wasserlöslich

und dadurch pflanzenverfügbar. Da aber eine Ähnlichkeit der erhaltenen Produkte zu Thomasphosphat wegen des Silikatgehalts besteht, könnte eben, wie schon gesagt, eine Zulassung auf dieser Basis angestrebt werden.

Eine Tabelle mit allen relevanten Daten befindet sich im Anhang.

8 Stand der Entwicklung, Großtechnische Umsetzung, Bemessungsansätze

8.1 Integration des Verfahrens in den Abwasserreinigungsprozess

Angesichts der Kosten beim hydraulisch kleinen Nebenstrom einer Phostrip- Anlage, wird davon ausgegangen, dass eine Anwendung des Verfahrens nur im Nebenstrom eines entsprechenden Bio-P Prozesses sinnvoll ist, bei dem

- eine geringe hydraulische Fracht mit hohen P-Konzentrationen ($>20\text{mg/l PO}_4\text{-P}$) behandelt werden kann
- eine Teilelimination des rückgelösten Phosphors die Einhaltung des gesetzlich geforderten Ablaufgrenzwertes ermöglicht
- erhöhte pH Werte im Nebenstrom keine Beeinträchtigung des Ablauf- pH Wertes der Anlage mit sich bringen.

Das Verfahren kann somit sinnvoll mit dem Phostrip- Prozess oder mit dem CISAH – Verfahren kombiniert werden.

Eine wirtschaftlich sinnvolle Anwendung im Hauptstrom einer Kläranlage (Ablauf der Nachklärung) ergibt sich nach dem Kostenmodell bislang nur, wenn die P-Konzentrationen in einer Größenordnung von $\sim 50\text{ mg/L P}$ liegen.

Für Anwendungen wie Wäschereiabwässer (P-Konzentrationen bis zu 160 mg/L) könnte das Verfahren in dieser Form eine wirtschaftliche Alternative zur herkömmlichen P-Fällung darstellen.

8.2 Erforderliche Eliminationsleistung in Kombination mit Bio-P im Nebenstrom

Um den geforderten Ablaufwert der Kläranlage einzuhalten ist für den Einsatz im Nebenstrom nur eine Teilelimination des rückgelösten Phosphors erforderlich, da der Großteil in der Biologie im Zuge des Bio-P Zyklus wieder aufgenommen wird. Die erforderliche Eliminationsrate aus dem rückgelösten Phosphat im Stripperüberlauf einer Phostrip - Anlage kann anhand der P-Bilanz der Anlage Hofkirchen ermittelt werden, und stimmt mit dem derzeitigen Fällmittelverbrauch gut überein.

Tabelle 8.2-1: P-Bilanz ARA Hofkirchen

P-Bilanz ARA Hofkirchen, erforderliche Eliminationsrate	
Zulauffracht ARA hydraulisch	776,0 m ³ /d
Zulauffracht ARA Pges	6,5 kg/d
Erlaubte Ablauffracht Pges	0,8 kg/d
Zu eliminierende Fracht Pges	5,7 kg/d
Zulauffracht BSB ₅	170,0 kg/d
P Elimination über C-Abbau bei 97% Wirkungsgrad (0,01gP/gBSB ₅)	1,6 kg/d
Zusätzlicher Bio P durch Phostrip (konservative Annahme 0,012gP/gBSB ₅)	1,9 kg/d
Gesamte zu eliminierende Fracht	2,2 kg/d
Stripperüberlauf	280,0 m ³ /d
Gemessene Konzentrationen im Stripperüberlauf:	
<i>Minimum</i>	10,0 mg/l
<i>Maximum</i>	35,0 mg/l
<i>Schnitt</i>	22,5 mg/l
Durchschnittsfracht über Stripperüberlauf	6,3 kg/d
Erforderliche durchschnittliche Eliminationsrate Rückgewinnungsverfahren	35 %
Rückgewinnungspotential dabei	34 %

Eine durchschnittliche Eliminationsrate von **35 %** im Falle der Anlage Hofkirchen ist somit ausreichend um den Ablaufwert gesichert einhalten zu können. Diese Eliminationsleistung kann auf jeden Fall auch auf andere Anwendungsfälle in Kombination mit dem Phostrip-Verfahren bzw. dem CISAH Verfahren übertragen werden.

8.3 Vorreinigung des Stripperüberlaufs

Für alle Verfahrensvarianten ist eine ausreichende Vorreinigung (empfohlene Reduktion der AFS auf unter 0,02g/L) erforderlich. Eine Reduktion des DOC in der Vorreinigung wäre weiter förderlich, da dieser einen großen Einfluss auf den Eliminationsprozess hat.

Die Vorreinigung hat nicht nur den Zweck die nachfolgende Stufe vor mechanischen Verblockungen oder vor Schwimmschlammdecken zu schützen, sondern auch die Reinheit des Rückgewonnen Phosphates zu gewährleisten.

Das kostengünstigste Verfahren, das die geforderten Bedingungen gerade erfüllt, wäre ein Trommelfilter. Empfohlen wird der Einsatz eine physikalischen Entspannungsflotation.

8.4 Kristallisationsmaterial

Das am besten geeignete Material kann aus den folgenden Bemessungstabellen und wie in Tabelle 6.2-2 definiert, entnommen werden.

Das Material kann von folgenden Quellen bezogen werden:

Material A:

Xella Porenbeton AG

Brentanostrasse 2

D-68765 Alzenau

Bezugsmöglichkeit in Österreich:

YTONG Gesellschaft m.b.h.

A-3382 Loosdorf

Material B:

Cirkel GmbH & Co. KG

Elter Straße 216

D-48429 Rheine

(kein Vertrieb in Österreich)

Prinzipiell wird bei einer Wiederverwertung des eliminierten Phosphates Bezugsquelle B empfohlen, da die Schwermetallgehalte im Ausgangsmaterial wesentlich niedriger sind als im Produkt A.

8.5 Abwasserzusammensetzung

Die chemisch anorganische Abwasserzusammensetzung scheint keinen großen Einfluss auf den Prozess zu haben. Es hat sich aber eindeutig gezeigt dass die vorhandene Restorganik (DOC oder CSB) sehr wohl die Eliminationsleistung und Beladung durch biologische Randeffekte behindert. Je geringer die organische Restbelastung des Abwassers, desto besser funktioniert der Prozess.

Zeitliche Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung, insbesondere Stoßbelastungen wirken sich kaum auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses aus.

8.6 Umsetzung als Filtrationsprozess

8.6.1 Betriebsparameter, Verfahrensparameter

Die erforderlichen Betriebsparameter wurden im Zuge des Projektes ausführlich ermittelt. Sie sind in nachfolgender Tabelle 8.6-1 zusammengefasst und den Parametern einer klassischen Abwasserfiltration gegenübergestellt:

Tabelle 8.6-1: Bemessungsgrößen Filtration

Bemessungs- und Betriebsparameter	Klassische Abwasserfiltration	Aktivfiltration zur P-Rückgewinnung
Körnung Filtermaterial	1 - 3 mm	0,1 – 1,6 mm
Spezif. Gewicht Filtermaterial	1.6 _(Anthrazit) – 2.6 _(Sand)	2.4 - 2.5
Schüttdichte	500 kg/m ³ _(Anthrazit)	500 kg/m ³
Beschickung Ob	7.5 m/h (Q _{TW}) – 15 m/h (Q _m)	1.5 m/h
Filterbetthöhe	1.0 – 1.5 m (downflow) 1.5 – 2.0m (upflow)	Ob (1.5 m)
Filterwiderstand	Bis rund 10m WS	0,2 m; Zunahme 0,1 m/d
Hydr. Aufenthaltszeit Ta	ca. 0.2 h Q _{TW} ca. 0.1 h Q _m	min. 1h
Rückspülgeschwindigkeit Wasser	> 70 m/h	max. 14 m/h
Rückspüldauer Wasser	5 min	15 min
Rückspülintervall	Täglich	max. 2 x pro Woche
Rückspülgeschwindigkeit Luft	75 - 100 m/h	Geschätzt 50 m/h
Rückspüldauer Luft	1.5 min	1.0 min
Spülwasserverbrauch in % Zulauf	3 – 5 %	max. 3 %
Filtermaterialaustausch	10 a	1.500 h bei 75 - 80% Elim.
Wirtschaftliche Filtereinheiten	40 m ²	Bis zu 150 m ²

- Eine Oberflächenbeschickung von 2m/h ist verfahrenstechnisch möglich jedoch ist hier bereits mit einer beginnenden Bettexpansion zu rechnen. Tendenziell dürfte das Verfahren besser und vor allem stabiler bei niedrigeren Oberflächenbeschickungen funktionieren womit eine Ob von 1,5 m/h empfohlen wird !
- Eine gute Vorreinigung ist für die Anwendung unumgänglich.
- Nicht geklärt ist die praktische Durchführung der Bergung bzw. des Wechsels des reaktiven/beladenen Materials aus dem Filter.
- Die Filter müssten mit der Möglichkeit einer Luft und Wasserrückspülung ausgeführt werden, wobei sich eine Rückspülfrequenz von 1 bis 2 x pro Woche als optimal herausstellte.
- Die Düsenöffnungen müssen so klein als technisch möglich gewählt werden.

8.6.2 Leistungsfähigkeit des Filtrationsprozesses

Unter den empfohlenen Rahmenbedingungen ist laut Modellversuchen eine P-Eliminationsrate über 35 % für eine Dauer von ca. 1.750 h oder 2,4 Monate zu erwarten. Das Filtermaterial muss also 5 mal im Jahr ausgetauscht werden.

Tendenziell wird erwartet, dass eine großtechnische Umsetzung sogar bessere Eliminationsleistungen erzielt, wie ein Vergleich der eingesetzten Versuchsgeometrien zeigte (Abschnitt 7.2.5.1).

Die für die Wiederverwertung als Rohstoff erforderlichen P - Gehalte werden aber erst ab ca. 2.000 Stunden erzielt, die P-Eliminationsleistung betrug im Modellversuch nur mehr 20% zu diesem Zeitpunkt.

Die Beladung des Materials bei der 35% Schwelle dürfte jedoch für eine Anwendung als Dünger (7-8%) ausreichend sein.

8.6.3 Bemessung

Im Bestreben, eine optimale Auslegung des Aktivfilters zu erreichen, zeigt sich der nachfolgend dargestellte Zusammenhang zwischen den einzelnen Bemessungsparametern:

Die gewünschte Beladung des Filtermaterials mit P $[c(P)_X]$ beträgt entsprechend den Angaben der phosphatverarbeitenden Industrie mindestens 10 % und ergibt sich zu:

$$c(P)_X = [q * T_L * c(P)_0 * ER(P)] / (\rho_T * V) \quad [8.6-1]$$

Über diese Beziehung kommt man durch weiteres Umformen schließlich auf die Aufenthaltszeit T_a [8.6.3-2] bzw. auf die maximal erreichbare P Konzentration $c(P)_X$ bei einer erzielbaren Laufzeit T_L [8.6.3-5].

$$T_a = [T_L * c(P)_0 * ER(P)] / (\rho_T * c(P)_X) \quad [8.6-2]$$

$$c(P)_X = [T_L * c(P)_0 * ER(P)] / (\rho_T * T_a) \quad [8.6-3]$$

Wie aus den Versuchen hervorging, soll $T_a \geq 1$ sein, um eine befriedigende Eliminationsleistung zu erzielen. Setzt man $T_a = 1$, so ergibt sich $c(P)_X$ in Abhängigkeit von der verfügbaren T_L [8.6-4] bzw. kann die für einen Soll-Wert von $c(P)_X$ notwendige T_L ermittelt werden [8.6-5].

$$c(P)_X = T_L * c(P)_0 * ER(P) / \rho_T \quad [8.6-4]$$

$$T_L = (\rho_T * c(P)_X) / [c(P)_0 * ER(P)] \quad [8.6-5]$$

Außerdem kann folgender grundlegender Zusammenhang aufgestellt werden:

$$Ta = H / Ob \quad (\text{bzw. } H = Ob * Ta) \quad [8.6-6]$$

Setzt man $Ta = 1$ ergibt sich schließlich:

$$H = Ob \quad [8.6-7]$$

Betrachtet man nun die Gleichungen 8.6-4 und 8.6-7, so erkennt man, dass man wegen der Bedingung $Ta \geq 1$ keine eigentliche Optimierung der Bemessung durchführen kann, da beide Gleichungen eingehalten werden müssen.

Wäre man nicht an die Bedingung $Ta \geq 1$ gebunden, so wäre eine Bemessung durch Gleichsetzung von Gleichung 8.6-2 und 8.6-6 zu nachfolgender Beziehung möglich:

$$H / Ob = [T_L * c(P)_0 * ER(P)] / (\rho_T * c(P)_X) \quad [8.6-8]$$

T_L ist durch die mindest erforderliche Eliminationsleistung vorgegeben, mit welcher sich der Ablaufgrenzwert noch einhalten lässt.

Nach derzeitigem Entwicklungsstand können die Bemessungs- und Betriebsparameter für das Verfahren wie in Tabelle 8.6-1 zusammengefasst werden.

8.7 Umsetzung im Rührreaktor

8.7.1 Upscaling der Rührversuche im Kleinmaßstab

Um Aussagen über eine großtechnische Umsetzung treffen zu können und vor allem um Aussagen über die Wirtschaftlichkeit zu erlauben, wurde die Leistungsabgabe der Rührer bei optimaler Drehzahl ermittelt und ein Upscaling unter geometrischer Ähnlichkeit vorgenommen.

Für das Upscaling wurden folgende Übertragungsmodelle gerechnet:

- Upscaling bei konstanter Reynoldszahl
- Upscaling bei konstanter Umfangsgeschwindigkeit w_u
- Konstante Leistungsdichte
- Upscaling mit dem Eickenkel/Mersmann Modell

Die Berechnungen sind im Anhang 13.3 beigefügt.

Die Leistungsbeiwerte Ne wurden folgender Graphik entnommen:

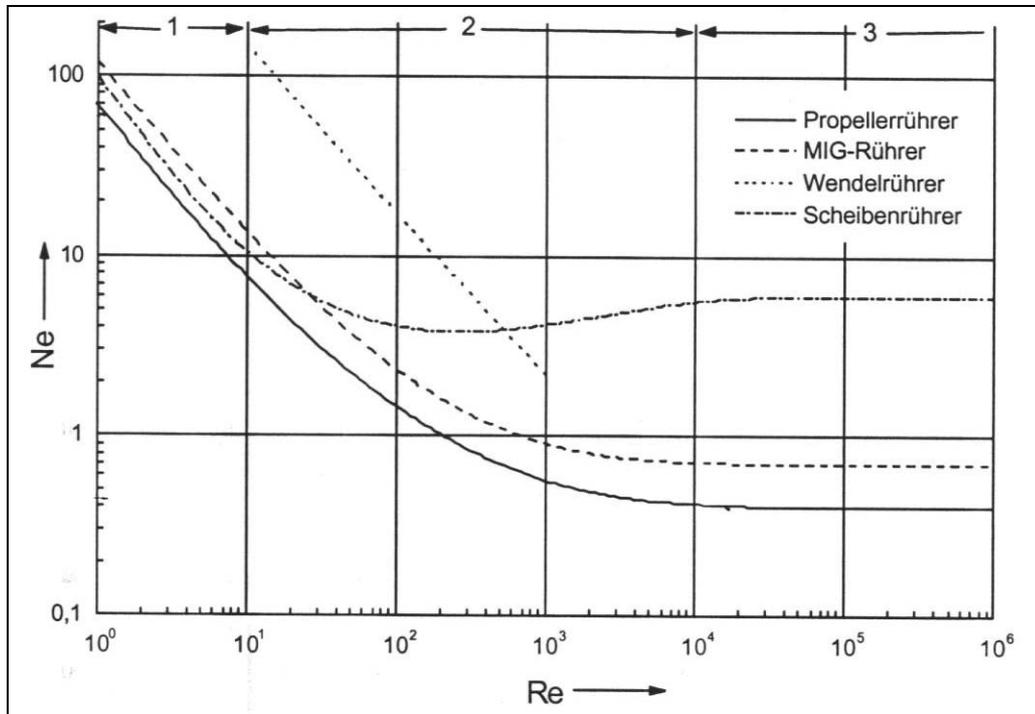


Abbildung 8.7.1-1: Leitungskennwerte der eingesetzten Rührer

Die realistischsten Ergebnisse wurden mit dem Einkenel/Mersmann Modell erzielt, welche mit praktischen Ergebnissen aus einer vergleichbaren Praxisanwendung (Kalksuspension) gut übereinstimmen.

Für einen Reaktor der Größenordnung einer 45.000 EW Anlage (120 m^3) wäre somit für einen 3 Stufigen „Intermig“ Rührer mit einem Energieeintrag von 30 W/m^3 zu rechnen.

Die Funktion für die erforderliche Leistungsdichte bei der vorgegebenen Geometrie von

$$D/d = 0,44$$

$$H/D = 1,28$$

wobei: D...Reaktordurchmesser

d...Rührer Durchmesser

H...Reaktorhöhe

und bei Einsatz eines 3 stufigen „Intermig Rührers“ ergibt sich mit:

$$P [\text{W/m}^3] = (D_G/D_M)^{(-1/3)} \times 77 \quad [8.7-1]$$

D_G Durchmesser Großtechnischer Reaktor

D_M Durchmesser Modell (0,39)m

8.7.2 Betriebsparameter, Bemessungsrichtlinien

In folgender Tabelle sind die wesentlichen Verfahrensrandbedingungen für eine Großanwendung zusammengefasst:

Tabelle 8.7-1: Bemessungswerte für Rührreaktor

Rührreaktor – Bemessungs- und Betriebsparameter	
Reaktionsmaterial	B4
Dichte Reaktionsmaterial	2,5 –2,7 g/cm ³
Dichte Rührgut	ca. 1,1 g/cm ³
Medium	Abwasser (1 mPa/s)
FFV (Fest Flüssig Verhältnis in Gew.%)	5 %
Ta (hydraulische Aufenthaltszeit im Reaktor)	2 h
Rührer	3 Stufiger „Intermig“
Spez. Leistungsaufnahme P_{spec} unter den geometrischen Verhältnissen	$(D_G/0,38)^{-1/3} \times 77$
Optimale Drehzahl in 1/s	$(D_G/0,38)^{-0,78} \times 3,2$
Materialaustausch (Annahme auf Grundlage der Batch Versuche)	Alle 19 Tage
Geometrische Bedingungen Reaktor D Reaktordurchmesser d Rührer Durchmesser H Reaktorhöhe D _G Durchmesser Großreaktor	D/d = 0,44 H/D = 1,28

8.7.3 Rührtechnik, Rührerwahl

Ein verfahrenstechnisches Kriterium ist die mechanische Kornzerkleinerung welche durch geeignete Rührerwahl auf ein Minimum gehalten werden muss. Bei den Modellversuchen war diese Zerkleinerung so stark, dass in allen Durchlaufversuchen bis zu 68% an Material ausgetragen wurde.

Wie in Abschnitt 7.5.2.2.5 und 7.5.2.2.6 gezeigt, findet auch ohne mechanische Beanspruchung eine Verschiebung in der Sieblinie des Reaktionsmaterials hin zu feinerer Korngröße statt.

Dies bedeutet, dass sich die optimale Rührgeschwindigkeit und somit der erforderliche Energieeintrag mit der Zeit reduziert. Ein drehzahlgeregeltes Rührwerk bzw. eine Sicherheits- / Sedimentationszone über der Suspension ist als Gegenmaßnahme unbedingt erforderlich, um einen kostenintensiveren Batch - Betrieb zu vermeiden.

Prinzipiell muss ein Rührer eingesetzt werden, der das Material bei einem Minimum an Umdrehungen in Suspension bringt. Ein mehrstufiger Rührer ist damit einem einstufigen vorzuziehen. Als energetisch optimal erwies sich ein „Internig“ Rührer, wobei der eingesetzte Rührer $D/d = 0,44$ nicht den optimalen Randbedingungen entsprach. Eine energetische Effizienzsteigerung wird bei optimaler Abstimmung der Rührergröße noch erwartet.

Erwägt werden sollte auch der Einsatz eines mehrstufigen „Viscoprop“ Rührers.

Der Rührreaktor kann kostengünstig in Stahlbeton oder Stahl gummiert hergestellt werden.

Als Durchströmungsrichtung muß „upflow“ gewählt werden.

8.7.4 Betriebsweise

Um einen Materialaustrag zu unterbinden erwies sich im Modellversuch der Batch - Betrieb als optimal. Dafür sind für die Großanwendung folgender Zyklus erforderlich:

Tabelle 8.7-1: Zyklus für Batch Betrieb

Zyklus	Dauer
Befüllung	20 min
Rühren / Suspendieren	120 min
Absetzen	20 min
Abziehen mittels Ventil oder Klappe	20 min
Gesamtzyklus Dauer	180 min

Dieser Zyklus wurde vom Langzeit - Batch - Versuch (Abschnitt 7.4.1.6) abgeleitet und ist mit großen Sicherheiten versehen.

Es sind für den Batch - Betrieb somit 2 Reaktoren und ein Pufferbehälter, dimensioniert auf ein Speichervolumen von einer Stunde, erforderlich.

Die Beschickung des Reaktors kann im Batch - Betrieb nur mit Hilfe einer Pumpe erfolgen. Im Durchlaufversuch wäre eine gravimetrische Beschickung bei höhenmäßig optimaler Positionierung des Behälters möglich.

Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist ein Durchlaufbetrieb, selbst unter Berücksichtigung zusätzlicher Kosten für eine großzügigen Sedimentationszone, dem Batch - Betrieb vorzuziehen.

Die Bergung bzw. die Ausbringung des beladenen Materials ließe sich im Rührreaktor relativ einfach und schnell durch geeignete Öffnungen und Siebe bewerkstelligen.

8.7.5 Leistungsfähigkeit des Rührreaktors

In den Durchlaufversuchen auf der ARA Hofkirchen ist es nicht gelungen, den Materialaustrag zu verhindern. Die Behältergeometrie erlaubte keine zusätzliche Sedimentationszone, womit bis zu 68 % an Material verloren gingen. Die Folge war eine Eliminationsleistung, die nach ca. 250 h unter 40 % lag, bei einer Beladung von im Schnitt nur 2,5 % P.

Im Batch - Betrieb konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden, da hier der Materialaustrag minimiert wurde, obgleich es auch hier zu einem Verlust von 50 % Material (Hauptsächlich Feinstfraktion) kam.

Der Langzeit Batch - Versuch musste nach 170 Füllungen (340 h) bei einer Eliminationsleistung von immer noch 75 % abgebrochen werden!

Die Beladung nach diesem Zeitpunkt lag weit unter dem theoretisch berechneten Wert bei ca. 4 %. Es dürfte somit der angelagerte Phosphor mit der Feinstfraktion verloren gegangen sein.

Über die tatsächliche Leistungsfähigkeit des Verfahrens im Rührreaktor kann nur spekuliert werden. Erfahrungen mit Stoffsuspension zeigen, dass die großtechnischen Ausführungen immer wesentlich bessere Werte erzielen als die Modellversuche, da der Rührvorgang um so schonender ist, je größer der Reaktor ist.

Bei Ausbildung einer Sedimentationszone, angepasster Drehzahl und eventuell zusätzliche Maßnahmen zum Materialrückhalt liegt die Erreichung der Zielvorgaben (10 % P Beladung bei noch mindestens 35 % Eliminationsleistung) im Bereich des Möglichen.

8.8 Umsetzung als Schwebebett (Fluidized Bed)

8.8.1 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine großtechnische Anwendung

Die bisherigen Versuche mit der Schwebebetttechnik wurden entweder mit angereichertem Leitungswasser oder mit Ablauf der Kläranlage des FZK durchgeführt. Die Übertragbarkeit auf die Anwendung im Phostrip- oder CISAH Prozess ist daher beschränkt. Dies vor allem unter dem Gesichtspunkt der leicht unterschiedlichen CSB Restbelastungen der Abwässer.

Der in den halbtechnischen Versuchen verwendete Versuchsreaktor erlaubte von der Geometrie her keine Anpassung an die geänderten Versuchsparameter. Im Speziellen konnte das Gesamtreaktorvolumen nicht an das „expandierte Bettvolumen“ bzw. an den Durchsatz angepasst werden. Damit ist eine Übertragung der Ergebnisse bzw. ein seriöses Upscaling des Reaktors auf eine Großanwendung ebenso nur sehr bedingt möglich.

Die folgenden Werte für die Reaktorgrößen bzw. für die erforderlichen Energiewerte sind daher in der Schwankungsbreite angegeben die zwischen einer 1:1 Übertragung des Versuchsreaktors in den Großmaßstab und einer optimierten Bemessung eines Großreaktors nach dem „expandierten Bettvolumen“ liegt.

8.8.2 Betriebsparameter, Bemessungsrichtlinien, Umsetzung

In folgender Tabelle 8.8-1 sind die für eine Auslegung eines Schwebebettes wichtigen Parameter zusammengefasst. Viele dieser Werte wurden aus ähnlichen Anwendungen hergeleitet. Für eine großtechnische Anwendung wäre auf jeden Fall noch eine Optimierung in einer Pilotanlage erforderlich. Eine Musterbemessung für die beiden Grenzfälle (Bemessung nach erforderlichem Bettvolumen bzw. nach Übertragung der Versuchsbedingungen in den Großmaßstab) ist im Anhang 13.4 beigelegt.

Tabelle 8.8-1: Bemessungsgrößen für Schwebebett

Kennwerte und empfohlene Größen für die Bemessung eines Schwebebettes			
Empfohlenes Material	B4		
Schüttdichte von B4	486 kg/m ³		
Materialdichte	2,45 g/cm ³		
Korngröße (verändert sich Reaktionsbedingt !)	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Hauptfraktion</i>
	0,3	1,6	0,6
Medium	Abwasser (1mPa/s)		
Feststoffmenge in Gew% Reaktorinhalt	10 - 30 %		
Ta im statischen Schwebebett	0,3 h		
Ta im Reaktor	30 - 100 min.		
Bettexpansion in % des statischen Bettvolumens	30 - 50%		
Sicherheitsvolumen /Sedimentationsvolumen empfohlen bei Ta Reaktor von 30 min	30 % zum expandierten Bett		
Sinkgeschwindigkeiten	<i>Min</i>	<i>Max</i>	<i>Hauptfraktion</i>
<i>Einzelkorn Sinkgeschwindigkeit nach Stokes Material A1¹⁾</i>	1,6 cm/s	40,5 cm/s	6,3 cm/s
<i>Gemessene Schwarm - Sinkgeschwindigkeit B4, 2 Gew.%</i>	0,72 cm/s	9,6 cm/s	1,97 ²⁾ cm/s
<i>Gemessene Einzelkorn (representative Korngröße) Sinkgeschwindigkeit A1</i>	3,90 cm/s		
<i>Geschwindigkeiten im Modell</i>	<i>Trichter</i>	<i>Zylinder</i>	
<i>20 Vol% Material A1</i>	7,78 cm/s	1,90 cm/s	
<i>Verwendete Geschwindigkeiten im DHV Crystalactor (Quarzsand Dichte 2.7)</i>	1,1-3,3 cm/s		
<i>Geschwindigkeiten im Reaktor von Kojima(2002), für 1,5mm Partikel</i>	1,5-1,7 cm/s		
<i>Grenzgeschwindigkeit laut Rückspülen der Festbettsäulen</i>	0,5 cm/s		
Empfohlene Bemessungssinkgeschwindigkeit für Upscaling bei vollständiger Suspension von Material B4	1,5 cm/s		
Leistungsdichte für Suspension, je nach Bemessungsansatz	75 - 120 W/m ³		
<small>1) Die Korngrößenverteilung von A1 ist ungünstiger als von B4, mit der Hauptfraktion im Bereich 0,6mm. Zum Vgl. die Korngröße von Material B4 liegt Großteils unter 0,5mm und lässt somit kleinere Sinkgeschwindigkeiten erwarten.</small>			
<small>2) Abgeschätzt nach Verhältnis der theoretisch berechneten Geschwindigkeiten für Material A2</small>			

Das optimale Verhältnis Reaktorhöhe zu Durchmesser ergibt sich aus einer Optimierung hinsichtlich Energieverbrauch der Beschickungspumpe (Zunahme bei kleinerem Reaktordurchmesser) und Energieverbrauch der Rezirkulationspumpe zur Aufrechterhaltung der kritischen Sinkgeschwindigkeit (Abnahme bei kleinerem Reaktordurchmesser).

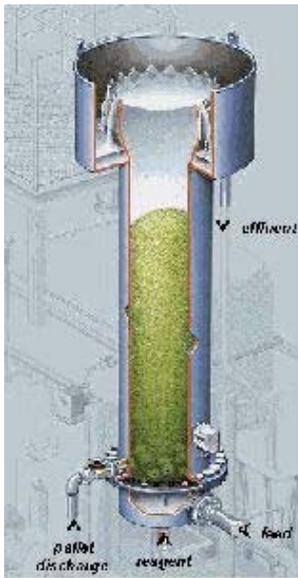
Ein Düsensystem für die optimale Strömungserzeugung sowie separat drehzahlgeregelte Pumpen für Zulauf und Rezirkulation sind erforderlich. Die obere Sedimentationszone sollte trichterförmig ausgebildet werden. Im Prinzip wird eine Formgebung ähnlich dem Crystalactor® empfohlen.

Die Ausbringung des beladenen Materials könnte relativ einfach über einen separaten Bodenauslauf erfolgen.

8.8.3 Leistungsfähigkeit des Schwebebettes

Die Schwebebett Versuche brachten eindeutig die besten Ergebnisse, wengleich auch mit gereinigtem Abwasser aus der Kläranlage des FZK. In Abbildung 8.8-1 ist schematisch ein entsprechendes Schwebebett in großtechnischer Ausführung dargestellt.

Bei einem Feststoffverhältnis von 10 % Gew. konnte nach einer Laufzeit von 3.000 BV (entspricht ca. 40 Tage) eine Beladung von 11,4 % P erreicht werden, wobei die Eliminationsleistung immer noch bei 55 % lag.



Bei der geforderten Mindesteliminationsleistung von 35 % (nach 45 Tagen) lag die Beladung rechnerisch bereits bei 16 %.

In wieweit diese Ergebnisse auf Stripperüberlauf übertragbar sind kann nur durch einen Versuch geklärt werden. Die P-Konzentrationen im FZK Versuch entsprechen jedenfalls denen vom Stripperüberlauf. Die CSB Werte in Hofkirchen liegen zwischen 20 und 50 mg/l, im Ablauf der ARA des FZK meist bei 35 mg/l, also im durchaus vergleichbaren Bereich.

Der negative Einfluss des gelösten Kohlenstoffes ist durch Vergleichsversuche mit Trinkwasser (siehe Abschnitt 7.5.2.2.1) generell nachgewiesen.

Abbildung 8.8-1: Optimiertes Schwebebett - Design

8.9 Zusammenfassender Vergleich der Verfahrensvarianten

In nachfolgender Tabelle 8.9-1 sind die wesentlichen Randbedingungen der Verfahrensvarianten gegenübergestellt:

Tabelle 8.9-1: Randbedingungen der Verfahrensvarianten

Vergleich der Verfahrensvarianten, Rahmenbedingungen, Eliminationsleistung			
	Festbett/Filtration	Schwebebett	Rührreaktor
Ta im Reaktor ¹⁾	1,0 h	1,7 h	2,0 h
Ta im reaktiven Fest/Flüssig Volumen	1,0 h	0,4 h	2,0 h
Gew% Material im reaktiven Fest/Flüssig Volumen	50 %	39 %	5 %
Vol% Material im reaktiven Volumen	100 %	79 %	10 %
Äquivalente Ta im Festbettvolumen (unexpandiert)	1,0 h	0,3 h	0,2 h
Kg/Material pro m ³ /h Zulauf im Einsatz	500 Kg/m ³ ,h	164 Kg/m ³ ,h	100 Kg/m ³ ,h
Spez. Energieeintrag für Material suspension (upscaled)	0	75 -100 W/m ³	ca 30 W/m ³ ²⁾
Eliminationsleistung bei 10% Beladung	20%	55-60%	?
Erreichung der 10% Beladung ohne Materialverlust	2300 h	900 h	ca. 600 h
Materialaustrag während Versuch	ca 5%	vernachlässigbar	bis zu 70%
Materialwechsel alle	96 Tage	38 Tage	25 Tage
Gesamtmaterialverbrauch pro m ³ /h (ohne Materialverlust)	1,9 to/Jahr	1,6 to/Jahr	1,5 to/Jahr
<i>1) bezieht sich auf den verwendete Versuchsreaktor für die Schwebebett Versuche, der nicht optimiert wurde</i>			
<i>2) für ein Reaktorvolumen von 120m³, was einer 45.000 EW Anlage entspricht</i>			

Folgende Aussagen werden aus dem Vergleich abgeleitet:

- Das Festbettverfahren ist vom Materialeinsatz her am ineffizientesten, auch die Eliminationsleistung ist bis zur Erreichung der erforderlichen Beladung nicht befriedigend
- Eine Suspendierung des reaktiven Materials im Abwasser dürfte für den Prozess prinzipiell förderlicher sein als das Abwasser über das Material zu leiten
- Je kürzer die Aufenthaltszeit des Materials im Abwasser ist, desto geringer wirken sich biologische Nebeneffekte an der Materialoberfläche aus
- Mit weniger Materialeinsatz pro behandeltem Abwasser kann schneller eine Beladung erreicht werden, was eventuell förderlich ist für das Aufrechterhalten der Eliminationsleistung bis zur gewünschten Beladung
- Ein verfahrenstechnisches Problem stellt die Zerkleinerung des Materials dar, die neben mechanischen Effekten auch durch (biologische) Reaktionsmechanismen bedingt ist.
- Eine klare Aussage, ob der Rührreaktor oder das Schwebebett besser geeignet ist, kann ohne großtechnische Versuche noch nicht getroffen werden
- Energetisch wäre der Rührreaktor dem Schwebebett überlegen

8.10 Gesamtverfahrenskonzept zur P-Elimination und Rückgewinnung

Das Gesamtverfahren setzt sich somit aus folgenden Komponenten zusammen:

- Kläranlage dimensioniert auf vollständige Stickstoff Entfernung
- Bio-P Verfahren mit hochkonzentriertem Phosphatstrom (Phostrip –Verfahren oder CISAH Prozess)
- Flotation der organischen Restverunreinigungen aus diesem hochkonzentrierten P Strom
- P-Rückgewinnungs- und Eliminationsstufe im Rührreaktor oder Schwebebett an Tobermorit
- Trocknung des auskristallisierten Phosphatminerales
- Verwertung in der Elektrothermischen Phosphatherstellung oder Direktverwertung als P-Dünger nach Mahlung

In folgender Abbildung 8.10-1 ist ein Gesamtverfahrensschema in Kombination mit dem Phostrip-Verfahren dargestellt.

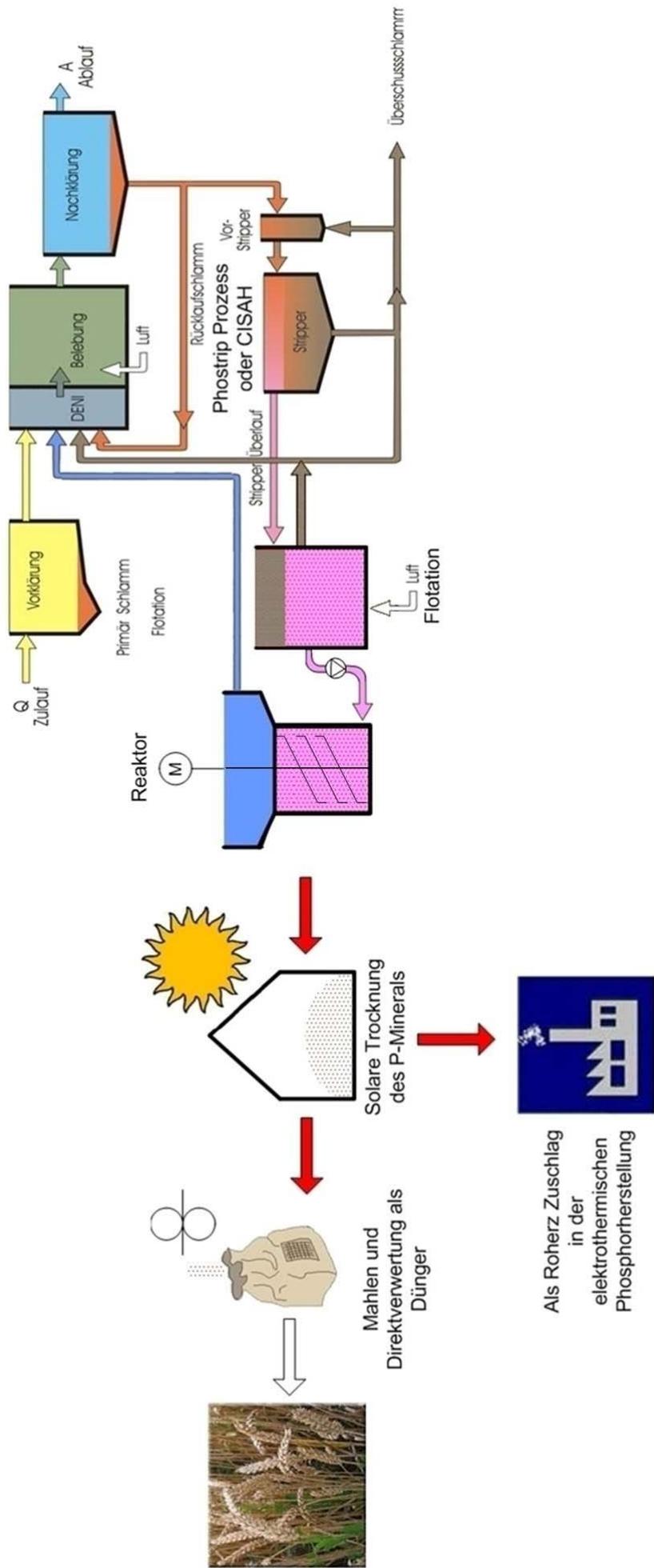


Abbildung 8.10-1: Gesamtverfahrenskonzept zur P-Elimination und Rückgewinnung in Kombination mit dem Phostrip-Prozess

8.11 Verwertung des rückgewonnenen P-Minerales

Prinzipiell sind 2 Verwertungswege möglich:

- a) Die Zugabe als Roherz im Elektrothermischen Phosphorherstellungsprozess
- b) Die direkte Verwertung als P-Dünger

8.11.1 Die Verwertung in der Elektrothermischen Phosphorherstellung

Bei der Elektrothermischen Phosphorherstellung wird das Roherz zunächst zu Phosphatmehl zermahlen. Vor diesem Verfahrensschritt wird seit einiger Zeit geringe Mengen an Recycling-Phosphat (z.Bsp. aus dem Crystalactor® Prozess) zudosiert. Das in den Festbettversuchen aus Hofkirchen stammende Material ist ebenso für eine Zugabe an dieser Stelle geeignet.

Nach Mahlen und Filtern wird das Mehl zwischengelagert. Auf einem Granulierteller wird es anschließend mit Ton und Wasser durchmischt und zu Granulat geformt. (Hier ist eine zweite Möglichkeit der Zugabe von Recycling-Phosphaten in flüssiger Form als Wasserersatz gegeben). Nach erfolgter Sinterung und Abkühlung wird das Granulat wiederum gespeichert. Der eigentliche Herstellungsprozess findet im elektrothermischen Ofen bei Temperaturen zwischen 1.500 und 1.800°C statt. Dabei werden zusätzlich zum Granulat Koks und Kies als Silikatquelle zudosiert. Der Gehalt an Silikat macht deshalb das an Tobermorit rückgewonnene Phosphat attraktiv, da damit Zuschlagstoffe eingespart werden könnten.

Unter Anwesenheit von Koks als Kohlenstoffquelle wird das Rohphosphat zu elementarem Phosphor reduziert. Das verbleibende Calcium reagiert mit Silikat zu Calciumsilikat, das als Schlacke abgezogen wird. Der Phosphor und das Kohlenmonoxid liegen gasförmig vor und steigen auf.

Parallel zu diesem Prozess findet noch ein unerwünschter Nebenprozess statt: Im Rohphosphat vorhandenes Eisen verbindet sich mit Phosphor zu Ferrophosphatschlacke und vermindert so den Ertrag an elementarem Phosphor (aus diesem Grund auch die Forderung nach einem möglichst niedrigen Eisengehalt). Nach der Filterung des Staubes, der wieder bei der Granulierung eingesetzt wird, wird der Phosphor kondensiert und anschließend wegen seiner hohen Brandgefahr unter Wasser gelagert. Aus dem hohen Energiebedarf des Herstellungsprozesses ergibt sich eine verfahrenstechnische Mindestanforderung an den Phosphorgehalt des Roherzes (und des Recycling Produktes) von 24 % P_2O_5 (entspricht 10,5 % P).

Die einzige Fabrik in Westeuropa, welche dieses Verfahren praktiziert, ist Thermphos International in Vlissingen in den Niederlanden. Auch Österreich bezieht sämtliche Phosphatprodukte (abgesehen von Düngern) über Chemiekonzerne letztendlich aus dieser Fabrik.

8.11.2 Die Verwertung als Dünger

Wie in Abschnitt 7.7.2 beschrieben und nach den Mineralanalysen laut Anhang 13.2, ist das gewonnene Produkt durch einen extrem niedrigen Anteil an wasserlöslichem Phosphat, aber einem hohen Anteil an mineralsäurelöslichen und ammoniumcitratlöslichen Phosphat (ca. 20% P_2O_5) gekennzeichnet. Dem Siliziumgehalt nach entspricht das Mineral dem Düngemitteltyp „Thomasphosphat“, der praktisch vom Markt verschwunden ist (das „Thomas Verfahren“ wird in der Stahlherstellung praktisch nicht mehr eingesetzt), aber für den eindeutig eine Nachfrage besteht.

Das Mineral müsste getrocknet und auf eine Korngröße von 96 % < 0,63mm gemahlen werden.

Der Vorteil der Verwertung als Dünger wäre sicherlich die Einsparung des langen Transportweges nach Vlissingen und die geringere erforderliche P-Beladung des Materials.

Es könnte sogar eine direkte Verarbeitung und Abgabe als Dünger an der Kläranlage erwogen werden. Voraussetzungen sind jedoch noch ausstehende Düngewirksamkeitsversuche und die Zulassung als Dünger.

Der übliche Weg der P-Düngerherstellung ist die Nasschemische Phosphorsäureherstellung, bei der das Rohphosphat mit Schwefelsäure zu einem ziemlich unreinen Produkt zusammen mit Gips reagiert.

Die immer größeren Verunreinigungen aus dem Rohphosphat wie Uran, Zink, Cadmium, Nickel, Kupfer, Chrom und Arsen werden durch aufwändige und kostenintensive Prozesse (meist Ionenaustauscher) entfernt.

Dieser aufwändige Prozess könnte durch das vorgeschlagene Rückgewinnungsverfahren aus Abwasser umgangen werden und damit auch ein wesentlich reineres Produkt am Markt angeboten werden.

9 Kostenstruktur und Wirtschaftlichkeit der Verfahrensvarianten

9.1 Generelle Vorgangsweise und Annahmen

9.1.1 Vorgangsweise

Ausgehend von einem Kostenmodell, das Investitionskosten, Energiekosten, Materialkosten und einen Pauschalansatz (0,5 % der Investitionskosten) für Betrieb, Wartung und Instandhaltung berücksichtigt, wurde die Kostenstruktur der Verfahren laufend (entsprechend neuer Erkenntnisse) revidiert bzw. die Richtung der Verfahrensentwicklung den entsprechenden Ergebnissen der Wirtschaftlichkeitsanalyse angepasst.

Sämtliche Überlegungen und Kostenschätzungen beziehen sich auf die Gesamtheit des Prozesses, also auf alle Investitionen und Verfahrensschritte (inklusive Phostrip-Prozess), welche erforderlich sind, um für eine auf Kohlenstoff- und Stickstoffentfernung ausgelegte Kläranlage, den gesetzlich vorgeschriebenen Ablaufgrenzwert von 1 mg/L P-tot und 0,8 mg/L PO₄-P einzuhalten.

Als Optimierungsziel galt es, eine Alternative zum hierfür kostengünstigsten Verfahren, der Simultanfällung zu schaffen

Die Zielvorgabe war somit die jährlichen Kosten (der auf die Nutzungsdauer diskontierte Barwert) der Simultanfällung, die in Tabelle 9.1-1 dargestellt sind, zu erreichen oder zu unterschreiten.

Diese Kosten beinhalten folgende Komponenten:

- a) Investitionskosten
- b) Fällmittelkosten
- c) Entsorgungskosten des zusätzlich anfallenden Fällschlammes

Tabelle 9.1-1: Jährliche Kosten der Simultanfällung, in Abhängigkeit des Entsorgungsweges des anfallenden Fällschlammes und des eingesetzten Fällmittels

Simultanfällung	Fe-Fällung	PAC-Fällung
Landwirtschaftliche Verwertung	1,55 €/EGW,a	2,73 €/EGW,a
Kompostierung, Entsorgung durch Fremdfirmen	1,66 €/EGW,a	2,88 €/EGW,a
Deponierung	1,73 €/EGW,a	3,13 €/EGW,a
Verbrennung	1,86 €/EGW,a	3,42 €/EGW,a

Die detaillierte Berechnung dieser Kosten stützt sich dabei auf Literaturangaben (Novak, 2000; Paul et al., 2000) sowie auf eigene Berechnungen und ist im Anhang dargestellt.

Die relativ große Bandbreite dieser Kosten ergibt sich aus den unterschiedlichen Kosten der eingesetzten Fällmittel bzw. aus den Kosten der Schlamm Entsorgung, welche nach Zeßner (2001, 2002) wie folgt angenommen wurden (Tabelle 9.1-2):

Tabelle 9.1-2: Kosten für die Klärschlamm Entsorgung in Österreich

Entsorgung	Prozent des kommunalen Klärschlammes in Österreich [nach Zeßner 2001]	Kosten / t TS Nach [Zeßner 2002] in Ö
Landwirtschaftliche Verwertung	22 %	80 - 160 €
Kompostierung/Entsorgung durch Fremdfirmen	13 %	150 - 200 €
Deponierung	31 %	200 - 270 €
Verbrennung	34 %	350 - 290 €

9.1.2 Annahmen und Grundlagen für die Kostenschätzungen

Sämtliche Kostenschätzungen für das zu entwickelnde Verfahren beziehen sich auf Kostenfunktionen nach (Seyfried, 1993), (Günthert 2001) und (Schröder, 1998), sowie auf eigene Schätzungen und Kostendaten. Vor allem für das Phostrip - Verfahren wurden die Daten aus der Tabelle „Techn. Kenndaten und Errichtungskosten von Phostrip Anlagen in Österreich“ aus dem Anhang 13.5 herangezogen.

Sämtliche Kosten beziehen sich dabei auf eine 45.000 EW Anlage, für welche die in Tabelle 9.1.-3 dargestellten Belastungsannahmen getroffen wurden.

Vor allem die Auslegungsdaten und Betriebsparameter für den Phostrip-Prozess beeinflussen in weiterer Folge die Randbedingungen für das Verfahren. Es wurden im Wesentlichen die Betriebsparameter der Österreichischen Anlage übernommen.

Sämtliche Kosten wurden nach den Richtlinien der (LAWA, 1994) unter folgenden Ansätzen in Barwerte bzw. jährliche Kosten umgerechnet, um eine objektive Vergleichsbasis zu erhalten:

Kalkulatorische Lebensdauer bauliche Teile: 30 a, nach LAWA 28-40a

Kalkulatorische Lebensdauer maschinelle Teile: 15 a, nach LAWA 12-20a

Kalkulatorischer Zinssatz: 3 % p.a.

Die detaillierten Kostenschätzungen sind im Anhang 13.6 zusammengefasst.

Tabelle 9.1-3: Grundannahmen für Kostenschätzungen

AUSBAUGRÖSSE	45000 EW
GRUNDANNAHMEN	
1 EW= EGW ₆₀	
Hydraulische EGW	250 L/EW,d
Mischwasserzulauf	400 L/EW,d
Stündliche Spitze	0,0144 m ³ /h,EW
PHOSTRIP-PROZESS	
Hydraulische Auslegung	
Mittlere Trockenwettermenge	10,4 m ³ /h, 1000 EW
Nebenstrom Phostrip	25 % v. Zulauf 2,6 m ³ /h, 1000 EW
Stripperüberlauf	50 % v. Nebenstrom 1,3 m ³ /h, 1000 EW
Rezirkulation	50 % v. Nebenstrom 1,3 m ³ /h, 1000 EW
Interne Kohlenstoffzufuhr	30 % v. Nebenstrom 0,8 m ³ /h, 1000 EW
Hydraulische Fracht auf Stripper	4,7 m ³ /h, 1000 EW
Trockensubstanzgehalte	
Nebenstrom Phostrip	9 g/L
Rezirkulation	20 g/L
Interne Kohlenstoffzufuhr	20 g/L
Mittlerer TS auf Stripper	13,9 g/L
Tägliche TS Fracht auf Stripper	1562,5 kg/d,1000 EW
Erforderliche Fläche bei 450 kg TS/d,m ² Feststoffbeschickung	3,5 m ² /1000 EW
Erforderliche Fläche bei 70 kg TS/d,m ² Feststoffbeschickung (entspricht Nachklärung)	22,3 m ² /1000 EW

9.2 Kostenstruktur für die Verfahrensvariante Filtration

9.2.1 Kostenfunktion für eine Filtrationsanlage

Nach Schröder (1998) können die Investitionskosten für Abwasserfiltrationsanlagen nach folgender Funktion (beruhend auf den Daten von 153 Anlagen in Deutschland) angegeben werden:

Spezifische Investitionskosten pro m² Filterfläche: $37.500 \times EW^{-0.063}$ [9.2.1-1]

Die Kosten teilen sich dabei wie in Tabelle 9.2-1 angegeben auf:

Tabelle 9.2-1: Zusammensetzung der Kosten für eine Aktivfiltrationsanlage

Spezifische Kosten Abwasserfiltration in €/m ² nach 2*)		37.500 x EW ^{-0,063}
Anteil Baukosten	0,42	
<i>Davon angenommen Baukosten Filter</i>	<i>0,21</i>	
<i>Davon angenommen Baukosten Rest</i>	<i>0,21</i>	
Anteil Maschinenkosten	0,4	
Elektro-/MSR-Technik	0,18	
Angenommene Kosten Aktivfiltration mit Rückspülg.	Abminderungsfaktoren	25.690 x EW^{-0,063} bei Ta =1h, Ob=1,5
Baukosten Filter	3/4+((ObxTa)/1,5)/4	
Baukosten Rest (Spülwasserbehälter, Gebäude, etc..)	0,5	
Anteil Maschinenkosten	0,7	
Elektro-/MSR-Technik	0,5	
Angenommene Kosten Aktivfiltration ohne Rückspülg.	Abminderungsfaktoren	16.760 x EW^{-0,063} bei Ta =1h, Ob=1,5
Baukosten Filter	3/4+((ObxTa)/1,5)/4	
Baukosten Rest (Spülwasserbehälter, Gebäude, etc..)	0,3	
Anteil Maschinenkosten	0,3	
Elektro-/MSR-Technik	0,3	

2*) (Schröder, 1998)

Die Bemessungs- und Betriebsbedingungen unterscheiden sich für das angedachte Filtrationsverfahren, wie in Tabelle 8.6-1 dargestellt jedoch wesentlich von der klassischen Abwasserfiltration.

- a) Die Ob ist wesentlich niedriger, d.h. die Kosten für einen Aktivfilter entsprechen denen eines „normalen“ Filters, der mit der 5- fachen Menge beschickt wird.
- b) Die Rückspülgeschwindigkeit für Wasser ist um mindestens den Faktor 5 geringer, was zur Folge hat:
 - geringere Investitionskosten für Pumpen und Spülwasserbehälter
 - wesentlich größere Einheiten können wirtschaftlich gebaut werden.

Um Spülwasserbedarf (und Pumpenkapazität bzw. Gebläsekapazität) zu sparen, werden Filter in kleinere Einheiten (typischerweise bis max. 40 m²) unterteilt. Damit sind mehr Regel- und Steuerarmaturen erforderlich. Bei gleichem Spülwasserbedarf lassen sich für einen Aktivfilter unter der derzeit möglichen Ob wesentlich größere Einheiten noch wirtschaftlich bauen.

- c) Entsprechend den Auslegungsparametern entspricht die Filterbetthöhe in etwa der eines klassischen Abwasserfilters.

Diese Überlegungen mündeten in der Annahme der in Tabelle 9.2-1 dargestellten Abminderungsfaktoren für die Kostenfunktion nach (Schröder,1998).

In der Kostenfunktion ist auch der Einfluss der Filterbetthöhe (als Funktion von Ob und Ta) auf die Baukosten mitberücksichtigt, da bei einer Steigerung von Ob und Ta (Filterbetthöhe = Ob x Ta) auch die Betthöhe und damit geringfügig die Baukosten steigen werden. Auf die maschinentechnische Ausstattung hat eine größere Betthöhe keine Auswirkung.

Als Beschickungsrichtung wurde „upflow“ angenommen, da diese Filter laut Schröder (1998) kostengünstiger sind.

Die Ergebnisse der abgeleiteten Funktion wurden durch Kostendaten eines unter dem Projektpartner Machowetz & Partner ausgeführten Abwasserfilters verifiziert.

Wie in Anhang 13.6 im Detail berechnet ergeben sich die jährlichen Kosten für eine Umsetzung als Filtrationsprozess mit **1,71 €/EW, Jahr**.

9.2.2 Kostenbestimmende Größen

Die wesentlichen kostenbestimmenden Größen für den Filtrationsprozess sind dabei die Ob, die Erfordernis einer Rückspülung, sowie die Standzeit des Filtermaterials (Eliminationsrate)

Ausgehend von der Kostenfunktion nach Tabelle 9.2-1 und den berechneten Betriebskosten (Anhang 13.6), ergeben sich in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschickung bzw. der Aufenthaltszeit Ta für einen rückgespülten Filter folgende jährliche Kosten (Abbildung 9.2-1):

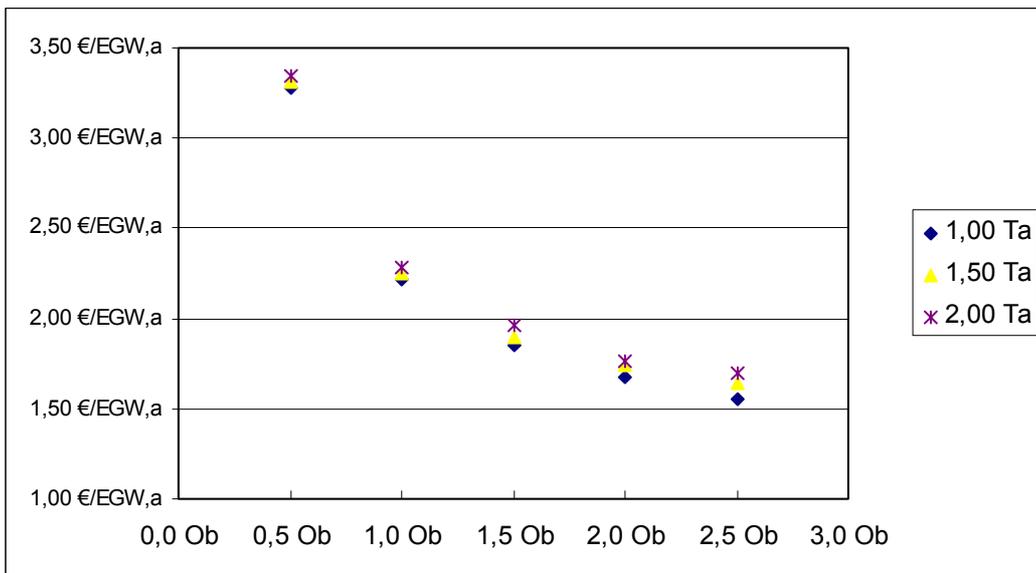


Abbildung 9.2-1: Jährliche Kosten eines Aktivfilters in Abhängigkeit der Ob und der Ta

Den Haupteinfluss auf die Kosten hat somit die Ob, welche im Zuge des Projektes nicht wesentlich optimiert werden konnte und mit maximal 2m/h angesetzt werden kann.

Der Einfluss der Ta auf die Gesamtkosten ist relativ gering. Ein gewisser Kostensprung ergibt sich aus der Notwendigkeit einer Beschickungspumpe ab einer Filterbetthöhe über 2,5 m. Unter 2,5 m Filterbetthöhe wird angenommen, dass der Zulauf von Stripper und Vorreinigung gravimetrisch erfolgt.

Ein weiterer kostenbestimmender Faktor ist die Filtermaterialstandzeit, die von der zugelassenen Mindesteliminationsrate (35 %) bestimmt wird. Der Kosteneinfluss ist in folgender Grafik 9.2-2 quantifiziert:

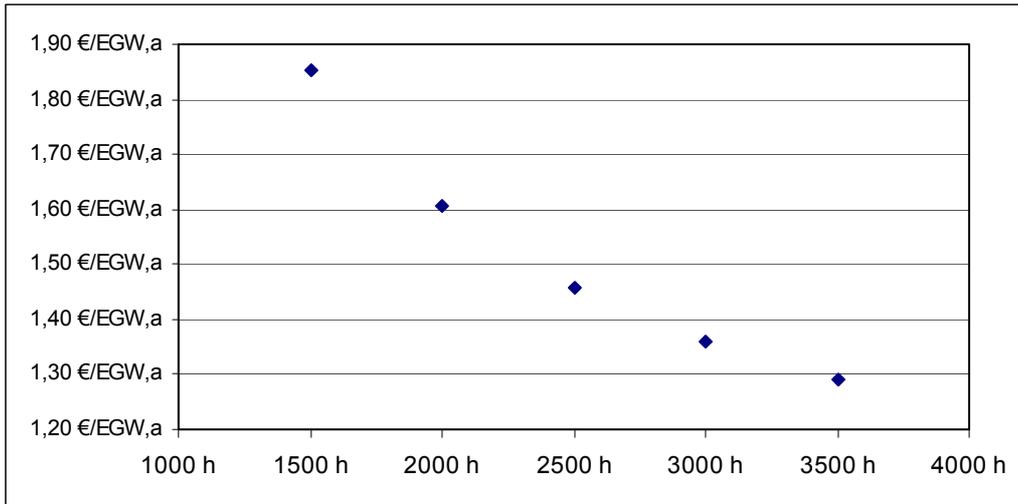


Abbildung 9.2-2: Jährliche Kosten in Abhängigkeit der Filtermaterialstandzeit in Stunden

Ein weiteres Kosteneinsparungspotential steckt in der Rückspülung. Auf Grundlage nachfolgender Tabelle 9.2-3 wurden die Überlegungen hinsichtlich einer Vorreinigung angestellt.

Tabelle 9.2-3: Kosten einer Aktivfiltration mit und ohne Rückspülung im Vergleich

Kosten Filtration mit / ohne Rückspülung (Ta=1h, Ob=1,5m/h)		
Filter mit Rückspülung		Filter ohne Rückspülung €/EGW,a
Anzahl der Rückspülungen pro Woche	Jährliche Kosten €/EGW,a	
1	1,85	1,48
2	1,85	
3	1,85	
4	1,85	
5	1,86	
6	1,86	
7	1,86	
14	1,87	

Wie sich zeigte ist wesentlich, ob eine Rückspülung erforderlich ist oder nicht. Die erforderlichen Rückspülintervalle wirken sich jedoch kaum auf die Gesamtkosten aus. Das heißt, ein zusätzlicher Verfahrensschritt mit jährlichen Kosten bis zu 0,4 €/EW,a wäre gerechtfertigt, wenn damit eine Rückspülung des Filters nicht mehr erforderlich wäre.

Im Dauerbetrieb zeigte sich jedoch, dass eine Rückspülung unumgänglich ist, um stabile Ablaufwerte aufrecht zu erhalten. Die Tatsache, dass nur eine Rückspülung pro Woche ausreichend ist hat kaum Einfluss auf die Gesamtkostenstruktur.

Zusammenfassend kann konstatiert werden, dass der Prozess äußerst ungünstige Rahmenbedingungen erfordert, die keine wirtschaftliche Umsetzung in der Form eines Filtrationsprozesses erlauben.

9.3 Kostenstruktur für Verfahrensvariante Rührreaktor

9.3.1 Kosten Rührreaktor

Die Kosten für eine Rührreaktor Variante konnten relativ genau abgeschätzt werden, da hierzu genügend Vergleichsanwendungen bestehen.

Je nach Verfahrensvariante Durchlaufbetrieb oder Batch - Betrieb ergeben sich die Kosten (Investitionskosten, Betriebskosten über 30 Jahre , auf Jährliche Kosten umgerechnet) für eine 45.000 EW Anlage, nachgeschaltet einer Phostripanlage (ohne zusätzliche Vorreinigung) mit:

- 1,1 €/EW, Jahr für den Durchlaufreaktor
- 1,3 €/EW, Jahr für 2 Batch Reaktoren mit Pufferbecken

als Vergleich der Filtrationsprozeß:

- 1,7 €/EW, Jahr

Je größer die Anlage, desto geringer werden vor allem die Betriebskosten für das Rühren.

Die detaillierte Kostenschätzung ist im Anhang 13.6 dargestellt.

9.3.2 Kostenfaktoren

Kostenbestimmend ist die erforderliche Reaktionszeit (hydraulische Aufenthaltszeit T_a) sowie die Nutzungsdauer des Materials.

Der Einfluss der Nutzungsdauer (Einsatz bis Beladung erreicht) ist in der folgenden Abbildung 9.3-1 dargestellt.

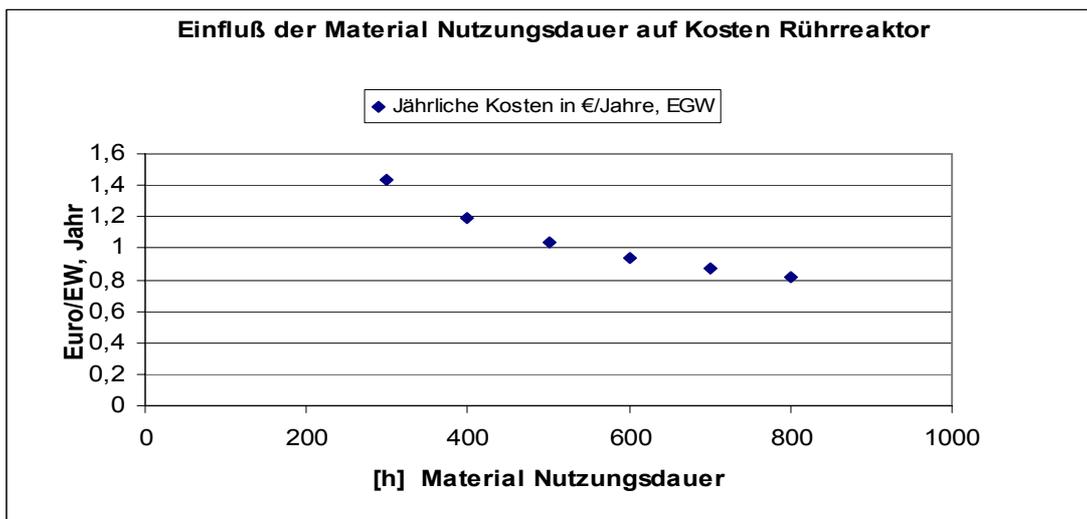


Abbildung 9.3-1: Kostenfaktor „Nutzungsdauer Material“

Ein Durchlaufreaktor wäre vom wirtschaftlichen Standpunkt her einer im Batch - Betrieb gefahrenen Anlage kostenmäßig überlegen, auch wenn das Reaktorvolumen des

Durchlaufreaktors vergrößert würde, um eine Sicherheits–Sedimentationszone zu erzeugen. Die Höhe einer solchen Sedimentationszone hat kaum Einfluss auf die Gesamtkosten wie nachfolgende Abbildung 9.3-2 zeigt:

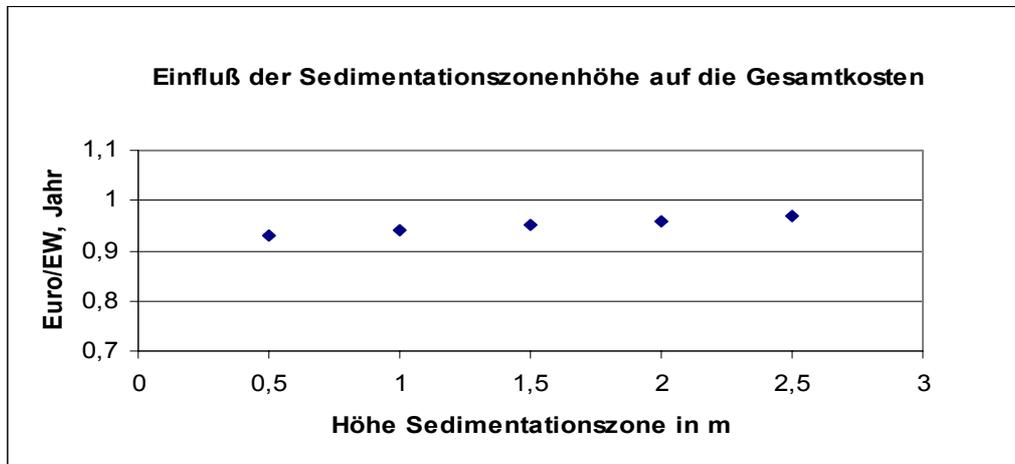


Abbildung 9.3-2: Kostenfaktor „Sedimentationszone“

9.4 Kostenstruktur für die Verfahrensvariante Schwebebett (Fluidized Bed)

9.4.1 Kosten Schwebebett

Die Kosten für diese Verfahrensvariante können nur sehr vage abgeschätzt werden, da zum Einen verlässliche Bemessungsgrundlagen fehlen und zum Anderen kaum Kosten von vergleichbaren Anwendungen zugänglich waren.

In Anlehnung an die Kosten eines DHV-Crystalactor® wurde folgender Kostenbereich errechnet (siehe Anhang 13.6).

Investitionskosten, Betriebskosten über 30 Jahre , auf jährliche Kosten umgerechnet für eine 45.000 EW Anlage, nachgeschaltet einer Phostripanlage, ohne Vorreinigung:

- 0,95 – 1,24 €/EW, Jahr

Das Schwebebett liegt somit unter den Kosten einer Filtration und in etwa im Bereich eines Rührreaktors.

9.4.2 Kosten bestimmende Faktoren

Es kann nur ein Kostenbereich angegeben werden, da über die wesentlichen Kostenfaktoren noch große Unsicherheiten vorliegen. So sind folgende Fragen, welche einen großen Einfluss auf die Kosten des Verfahrens, haben noch nicht geklärt:

- Effektive Sinkgeschwindigkeit des Materials im Schwarm und somit tatsächlich benötigte Umwälzgeschwindigkeit
- Upscale Verhalten des Reaktors in Bezug auf diesen Parameter

- Erforderliches Verhältnis Gesamtreaktorvolumen zu expandiertem Bettvolumen
- Expansionsverhalten im Großmaßstab bei optimiertem Design

Die Kostenschätzungen wurden daher für die beiden Szenarien „optimiertes Design“ , d.h. Reaktorgröße minimiert auf das expandierte Bett plus einer Sicherheitszone, sowie für einen Reaktor, dimensioniert nach der hydraulischen Aufenthaltszeit im Modellversuch (100 Minuten, unabhängig vom expandierten Bettvolumen), durchgeführt.

Die angenommene erforderliche Schwarm-Sinkgeschwindigkeit von 1,5 cm/s liegt vergleichsweise auf der sicheren Seite.

9.5 Kostenvergleich der Verfahrensvarianten

In der folgenden Tabelle 9.5-1 sind die Verfahrensvarianten gegenübergestellt:

Tabelle 9.5-1: Kostenvergleich der Verfahrensvarianten

Verfahrensvarianten "P-Rückgewinnung mit Tobermorit"					
	Fitrationsverfahren	Rührreaktor im Durchlauf	Rührreaktor im Batch Betrieb	Schwebebett von bis	
Investitionskosten	11,69 €/EGW	4,84 €/EGW	9,72 €/EGW	5,48 €/EGW	9,20 €/EGW
Betriebskosten	0,91 €/EGW,a	0,78 €/EGW,a	0,64 €/EGW,a	0,59 €/EGW,a	0,67 €/EGW,a
Barwert	33,52 €/EGW	21,63 €/EGW	25,51 €/EGW	18,67 €/EGW	24,25 €/EGW
Jährliche Kosten	1,71 €/EGW,a	1,10 €/EGW,a	1,30 €/EGW,a	0,95 €/EGW,a	1,24 €/EGW,a

Die Verfahrensvarianten „Filtration“ und „Rührreaktor im Batch-Betrieb“ erweisen sich als wesentlich kostenintensiver als ein Schwebebett Verfahren oder ein Rührreaktor im Durchlaufbetrieb.

9.6 Kosten Vorreinigungsverfahren

Die in der folgenden Tabelle 9.6-1 aufgeführten Vorreinigungsverfahren wurden bezüglich ihrer Kosten verglichen:

Tabelle 9.6-1: Kostenvergleich verschiedener Vorreinigungsverfahren

Vergleich Vorreinigungsverfahren						
	Sieb Trommel	Sandfilter	Physikalische Flotation	Biofilter	Elektroflotation	Anpassung Stripper
Investitionskosten	1,88 €/EGW	3,47 €/EGW	2,30 €/EGW	3,10 €/EGW	7,00 €/EGW	13,10 €/EGW
Betriebskosten	0,02 €/EGW,a	0,02 €/EGW,a	0,16 €/EGW,a	0,19 €/EGW,a	0,16 €/EGW,a	0,07 €/EGW,a
Barwert	3,08 €/EGW	4,97 €/EGW	6,24 €/EGW	7,66 €/EGW	12,39 €/EGW	18,65 €/EGW
Jährliche Kosten	0,16 €/EGW,a	0,25 €/EGW,a	0,32 €/EGW,a	0,39 €/EGW,a	0,63 €/EGW,a	0,95 €/EGW,a

Es wurde auch die Möglichkeit in Betracht gezogen, den Stripper so zu dimensionieren, dass Nachklärbeckenablauf-Qualität erreicht wird (Variante „Anpassung Stripper“ im Annex). Die Feststoffbeschickung der Stripperoberfläche müsste dafür aber um den Faktor 6 erniedrigt werden, was sich als unwirtschaftlich erweist.

Das Verfahren, das die geforderten Vorreinigung am kostengünstigsten erbringt, ist die Siebtrommel. Da die Reinheit des rückgewonnenen Materials jedoch stark mit der Vorreinigung in Zusammenhang steht, geht die Gesamtkostenschätzung vom Einsatz einer physikalischen Flotation aus.

9.7 Anwendung des Verfahrens im Ablauf der Nachklärung

Eine wirtschaftlich sinnvolle Anwendung im Ablauf der Nachklärung ergibt sich nach dem Kostenmodell bislang nur, wenn die P-Konzentrationen in einer Größenordnung von ~ 50 mg/L P liegen. Diese Aussage ist jedoch nur ein Richtwert, da sich die Randbedingungen für die P-Fällung mit Metallsalzen (Beta-Wert, etc....) bei so hohen Konzentrationen wesentlich ändern, was im Kostenmodell nicht berücksichtigt ist.

Eine modellhafte Berechnung einer P-Entfernung mittels Rührreaktoren im Ablauf der Nachklärung (wobei keine Kosten für Phostrip-Prozess und Vorreinigung angesetzt wurden) ergibt jährliche Kosten von 7,94 €/EW, Jahr, was in etwa dem doppelten der Kosten für eine Simultanfällung unter ungünstigen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen (Einsatz von PAC und Verbrennung des Klärschlammes) entspricht.

Diese Kosten beziehen sich jedoch auf P-Konzentrationen kommunalen Abwassers.

Für Anwendungen wie Wäschereiabwässer (P-Konzentrationen bis zu 160 mg/l) könnte das Verfahren in dieser Form eine wirtschaftliche Alternative zur herkömmlichen P-Fällung darstellen, wenngleich hier auch noch Optimierungsbedarf besteht.

9.8 Kosten Reaktionsmaterial

Das Reaktionsmaterial ist kein natürlicher Stoff sondern wird synthetisch hergestellt, im Falle von Material B gezielt für industrielle Anwendungen (Füllstoffe, Farbpigmente), im Falle von Material A fällt es in der angewendeten Form als Abfallstoff der Fertighausindustrie an.

Die Kosten können für beide Materialien mit ca. 260 €/to inklusive Transport angenommen werden. Beide Anbieter sind Großkonzerne mit einer marktbeherrschenden Stellung, sodass kaum mit einer Preisreduktion aufgrund von Konkurrenz zu rechnen ist. Außereuropäische Hersteller konnten keine gefunden werden. Durch Großabnahme könnte eine geringe Preisreduktion vor allem bei Material A erreicht werden.

9.9 Das angereicherte Filtermaterial als Wertstoff

9.9.1 Verwertung als Rohphosphaterzzusatz

Laut Fa. Thermphos in Vlissingen (NL) ist das Material aus der Kläranlage Hofkirchen als Rohphosphaterzzusatz, nach Trocknung auf einen Wassergehalt von 2 %, geeignet.

Für die Trocknung wurden die entsprechenden Kosten einer solaren Klärschlamm-trocknung angenommen, wobei dazu sehr kleine Flächen (und hohe spezifische Kosten) benötigt

werden, wenn die Trocknung nur zu diesem Zweck errichtet werden muss. Würde das Verfahren an einer Kläranlage mit bestehender solarer Klärschlamm-trocknung angewendet, könnten diese Kosten annähernd vernachlässigt werden.

Die Trocknungskosten (bei alleiniger Trocknung des Wertstoffs) ergeben sich mit 0,09 €/EGW, und machen ca. 4 % der Gesamtkosten des Verfahrens (inklusive Phostrip und Vorreinigung) aus.

Eine Alternative wäre die „Lohntrocknung“ in bestehenden Trocknungsanlagen, was sicherlich noch zu niedrigeren Kosten führen würde.

Eine eigene Trocknungshalle hätte aber auch den Vorteil genügender Speicherkapazität, bis eine wirtschaftliche Transportmenge erreicht ist.

Die Transportkosten im Vergleich zum erzielbaren Ankaufspreis des Wertstoffes sind in der folgenden Tabelle 9.9-1 gegenübergestellt:

Tabelle 9.9-1: Transportkosten des Sekundärrohstoffs im Vergleich zum Kaufpreis von Rohphosphat

Transportkosten (Angebote Innsbruck – Amsterdam)		Kaufpreis Für Rohphosphat
Kipper	70 €/to	33 – 55 €/to
Big Bags in Planwagen	37,5 €/to	

Die Kosten für Rohphosphat unterliegen den Schwankungen des Weltmarktpreises. Der angegebene Kaufpreis ist eine nicht verbindliche Mitteilung der Fa. Thermphos. Im Allgemeinen müssen hier noch geringe Kosten für anfallende regelmäßige Analysen von Seiten des Abnehmers abgezogen werden. Für ein verbindliches Angebot müssten größere Mengen an beladenem Material nach Vlissingen transportiert werden, um zu testen wie sich das Material mit dem Roherz vermischen lässt. So große Mengen stehen derzeit aber noch nicht zur Verfügung. Die Annahme der kostenneutralen Abnahme des Wertstoffes seitens der Industrie ist aber realistisch.

Es muss mittelfristig mit einem deutlichen Preisanstieg für Rohphosphaterz gerechnet werden. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass der Vorrat an schadstoffarmem Phosphor bei dynamischer Fortsetzung des bisherigen Phosphoreinsatzes nur noch etwa 30 bis 100 Jahre ökonomisch vertretbar abgebaut werden kann (ATV, 2003).

9.9.2 Verwertung als Düngemittel

Wie in Abschnitt 7.7.2 beschrieben, ist eine Zulassung als Düngemittel mit größter Wahrscheinlichkeit möglich.

Der derzeitige Marktwert von P-Dünger kann grob mit 0,45 €/kg P₂O₅ angegeben werden.

Der Anteil an P₂O₅ in den analysierten Proben aus den Säulenversuchen lag bei 20 % (siehe Anhang 13.2). Hochgerechnet entspräche das einem Verkaufswert von ca. 90 €/to

eingesetzten (und beladenem) Reaktionsmaterial (zum Vergleich: Verkaufswert Superphosphat 18 % P₂O₅ ab Werk DONAUCHEMIE : 90 €/to).

Das Material müsste vor der Verwertung als Dünger wahrscheinlich noch gemahlen werden um auf den für Dünger geforderten Siebdurchgang zu kommen.

Die Annahme einer kostenneutralen Entsorgung bestätigt sich also auch bei der Verwertungsschiene „Dünger“, wobei die Zulassung als Düngemittel aber noch ausständig ist.

Prinzipiell besteht eine sehr große Nachfrage nach „sauberem“ (schwermetallfreien), vornehmlich neutralem – ammoniumcitratlöslichem Phosphat Dünger im Biologischem Landbau. Das rückgewonnene Material könnte somit die Nachfolge des früher in der Stahlherstellung angefallenen Thomasphosphates antreten, welches in dieser Weise praktisch nicht mehr produziert wird. Die Marktchancen für das Rückgewinnungsprodukt in der Form von Dünger werden als sehr groß eingeschätzt (Tel. Auskunft Dr. Schultz, Universität Stuttgart).

In nachfolgender Tabelle 9.10-1 sind die Kosten der einzelnen Verfahrensschritte zusammengefasst.

Tabelle 9.10-1: Gesamtkosten des Verfahrens

	Phostrip	Vorreinigung (Flotation)	Rührreaktor Durchlauf	Trocknung	Gesamt
Investitionskosten	6,5 €/EGW	2,3 €/EGW	4,8 €/EGW	1,3 €/EGW	14,9 €/EGW
Betriebskosten	0,4 €/EGW	0,16 €/EGW	0,8 €/EGW	0,01 €/EGW	1,31 €/EGW,a
Barwert	15,4 €/EGW	6,2 €/EGW	21,6 €/EGW	1,7 €/EGW	45,0 €/EGW
Jährliche Kosten	0,79 €/EGW	0,32 €/EGW	1,10 €/EGW	0,09 €/EGW	2,30 €/EGW

Als Vorreinigungsverfahren wurden die Kosten einer physikalischen Flotation angesetzt. Für den Rückgewinnungsprozess wurden die Kosten eines Rührreaktors angesetzt, da diese auch den Bereich des Schwebebettes abdecken und mit großer Sicherheit geschätzt werden konnten.

Die zusätzlichen Gesamtkosten (Investitionskosten und Betriebskosten über einen Betrachtungszeitraum von 30 Jahren), die erforderlich wären an einer 45.000 EW Kläranlage, ausgelegt auf Kohlenstoff und vollständiger Stickstoffentfernung, die geforderte P-Eliminierung in der Form einer P-Rückgewinnung zu realisieren, belaufen sich auf 2,30 €/EW, Jahr, und liegen somit über den Kosten einer Simultanfällung mit Fe-Salzen (1,55 – 1,86 €/EW, je nach Entsorgungskosten des Fällschlammes), aber unter den Kosten einer Simultanfällung mit PAC (2,73 €/EW,a bei anschließender landwirtschaftlicher Verwertung des Überschussschlammes).

Mit diesen jährlichen Kosten könnten pro Jahr unter Annahme des minimal geforderten P_{tot}-Gehalts von 10 %, 0,26 kg P/EGW,a rückgewonnen werden, was ca. 35 % der pro EW jährlich emittierten P-Fracht (Annahme 1,9 g P/d, EGW) entspricht. Die restliche Fracht verbleibt im Klärschlamm.

Die rechnerischen Gesamtkosten pro rückgewonnenem kg P: 8,85 € / kg P

Rechnerische Betriebskosten: 5,0 € / kg P

Marktwert kg P als Düngemittel in etwa:

2,0 € / kg P

Im Vergleich zur Simultanfällung liegt das Verfahren der Aktivfiltration zum derzeitigen Entwicklungsstand noch über den Kosten der Simultanfällung mit Fe-Salzen aber unter den Kosten einer Fällung mit hochwertigen Fällungsmittel auf PAC Basis (Abbildung 9.10-1)!

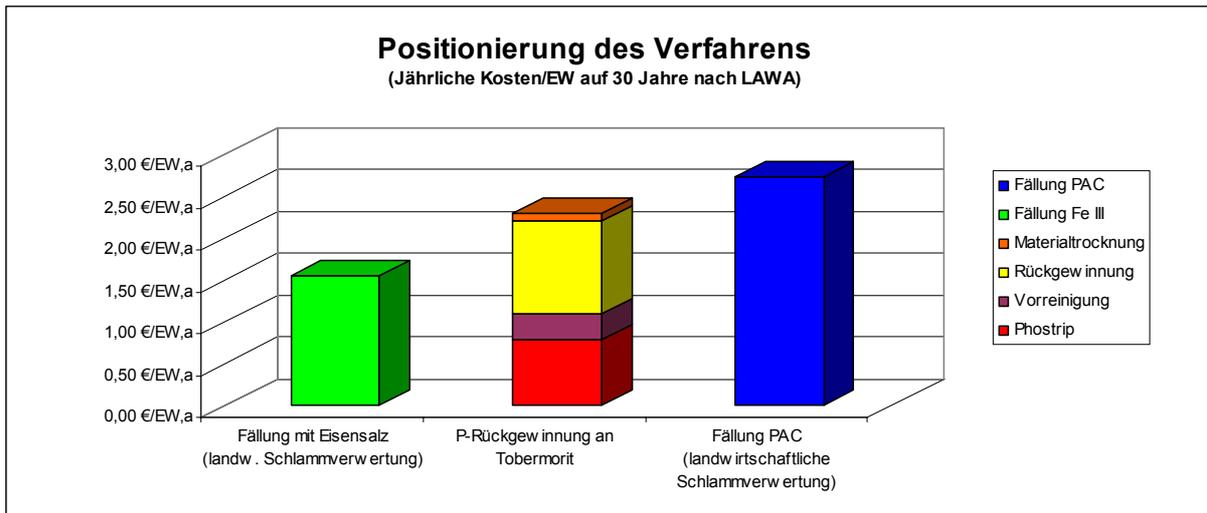


Abbildung 9.10-1: Position der Aktivfiltration bezüglich der Kosten im Vergleich zur Simultanfällung

10 Zusammenfassung

Das Projektziel war die anwendungsreife Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphat Eliminierung und Rückgewinnung auf Grundlage der Kristallisation von Phosphat an Tobermorit.

Dabei wurde ursprünglich von einem Filtrationsprozess ausgegangen, in dem das Trägermaterial Tobermorit als Filtermedium eingesetzt werden sollte.

Anhand von Säulenversuchen konnten Bemessungsparameter ermittelt werden und die prinzipielle Eignung des rückgewonnenen Phosphatminerals als Roherzzuschlag in der Elektrothermischen Phosphorherstellung, bzw. als Düngemittel nachgewiesen werden (Feldversuche an Pflanzen noch ausständig).

Die Eliminationsleistung des Prozesses erwies sich in dieser Form jedoch als langfristig nicht befriedigend, obwohl der Rückgewinnungsaspekt voll den Erwartungen entsprach. Letztendlich führten vor allem auch die wirtschaftlichen Überlegungen dazu, die Verfahrenskonzeption zu ändern.

Es wurden die erforderlichen Verfahrens und Bemessungsgrößen für die Suspendierung des reaktiven Materials sowohl im Rührreaktor (Durchlauf, als auch Batch-Betrieb) als auch im Schwebebett (Fluidized Bed) ermittelt.

Das Ziel einer langfristigen P- Eliminationsrate über 35 % und ein P Gehalt von <10 % wurde im Schwebebett mit Abwasser aus der Kläranlage des FZK erreicht, wobei sogar eine Beladung von 16 % erzielt werden konnte. Das Phosphat konnte somit in die Form eines attraktiven Recyclingproduktes übergeführt (und somit eliminiert) werden.

Die Suspendierung im Rührreaktor erwies sich als energetisch günstiger und wirtschaftlicher. Aufgrund der im halbtechnischen Maßstab verstärkt auftretenden Kornzerkleinerung konnten hier nur im Batch - Betrieb vielversprechende Ergebnisse erzielt werden. Ein kostengünstigerer Betrieb mit den erwarteten Ergebnissen wird aber im Durchlaufbetrieb eines Großreaktors mit einer Sicherheits-Sedimentationszone erwartet.

Die generellen Prozessbedingungen für ein Schwebebettverfahren bzw. für die Suspendierung im Rührreaktor konnten zwar ermittelt werden, ein Optimierung der Reaktoren im größeren Maßstab ist aber noch erforderlich um eine Aussage treffen zu können, welche der beiden Verfahrensvariante die optimalere ist.

Eine Anwendung des Verfahrens im Hauptstrom einer Kläranlage erweist sich derzeit nicht als wirtschaftlich.

Bei der Anwendung im P-reichen Seitenstrom eines Bio-P Verfahrens im Nebenstrom (Phostrip-Verfahren oder CISAH- Verfahren) liegen die Gesamtkosten (Investitionskosten und Betriebskosten aller Verfahrensschritte inklusive Phostrip - Verfahren, auf 30 Jahre berechnet) für die Rückgewinnung-/Elimination zwar über den Kosten einer Simultanfällung mit Fe-Salzen, aber unter den Kosten einer Simultanfällung mit PAC (bei landwirtschaftlicher Entsorgung des entstandenen Überschussschlammes).

Ein Marktwert des Recyclingproduktes ist in diesem Kostenvergleich nicht mitberücksichtigt, wohl aber die Annahme eines kostenneutralen Abtransports des Wertstoffes.

11 Verwertung der Ergebnisse

Teilergebnisse des Projekts wurden und werden auf Tagungen und in Publikationen vorgestellt:

Berg, U., Donnert, D., Weidler, P.G., Kaschka, E., Knoll, G. (2004): Phosphatrückgewinnung aus Abwässern mittels tobermorit-induzierter Abscheidung von Calciumphosphat. ATV-Workshop, 28.10.2004, Weimar

Berg, U., Donnert, D., Song, Y., Black, L., Friedrich, F., Weidler, P.G., Salecker, M., Nüesch, R. (2002): Influence of the surface properties of calcite on phosphorus removal from waste water by formation of calcium phosphates

DBG Soil Chemistry and Soil Mineralogy Divisions: Mineral Surface and Colloid Chemistry in Soil and Aquatic Environments. Karlsruhe, October 8-11

Berg, U., Weidler, P.G., Ehbrecht, A., Donnert, D., Nüesch, R., Kaschka, E., Knoll, G. (2004): Phosphatrückgewinnung aus Abwasser mittels tobermorit-induzierter Kristallisation. DMG/DTTG-Tagung, 19. - 22.9.2004, Karlsruhe

Berg, U., Donnert, D., Ehbrecht, A., Herrmann, A., Weidler, P.G., Bumiller, W., Nüesch, R. (in prep.): Phosphorus Removal and Recovery from Waste water by Calcite and crushed gas concrete fixed-bed filters. In prep. for Env. Technol.

Berg, U., Donnert, D., Ehbrecht, A., Weidler, P.G., Kusche, I., Bumiller, W., Nüesch, R. (2004): Phosphate elimination and recovery from waste water by active filtration using crushed gas concrete. Submitted to Env. Technol.

Berg, U., Donnert, D., Ehbrecht, A., Weidler, P.G., Bumiller, W., Kusche, I., Nüesch, R. (2004): "Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water. The 3rd International Conference "Interfaces against Pollution", IAP, Jülich, May 24-27, 2004, Conf. Proceedings. Submitted to Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

Donnert, D., Berg, U., Weidler, P.G., Song, Y., Salecker, M. (2003): Phosphatrückgewinnung aus Abwässern durch Kristallisation an Calcit und Tobermorit. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall: Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar, Berlin, UBA 2003: 18/1-22, ISBN 3-932590-99-6

Kaschka, E. (2003): Phosphorrecycling mit dem Phostripverfahren. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall: Tagungsband zum Symposium, Berlin, 6.-7. Februar, Berlin, UBA 2003: 14/1-27, ISBN 3-932590-99-6

Kaschka, E. . Englische Übersetzung obigen Beitrags auf der Homepage des Natural History Museums of London (<http://www.nhm.ac.uk/mineralogy/phos/>), gesponsert von der CEEP.

Kaschka, E., Donnert, D., Berg, U., Weidler, P.G. (2002): Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit „Aktivfiltration“, ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung ? 66. Darmstädter Seminar Abwassertechnik „Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche“Schriftenreihe WAR, Bd. 147, 101-128 (ISBN-Nr. 3-932518-43-8) Verein zur Förderung des Instituts WAR der TU Darmstadt

Wave GmbH, im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, (2003): Phosphorrecycling aus kommunalem Abwasser in Baden-Württemberg – Möglichkeiten und Grenzen, Studie

Ein Artikel über die Versuche in Hofkirchen wird nach Freigabe dieses Abschlussberichtes in der Zeitschrift wlb Wasser, Luft und Boden, Zeitschrift für Umwelttechnik, Vereinigte Fachverlage erscheinen

Weitere Publikationen der in diesem Abschlussbericht enthaltenen Ergebnisse sind nach Freigabe dieses Berichts vorgesehen.

12 Literaturverzeichnis

ATV (2003): ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK-1.1 „Phosphorrückgewinnung“: Pinnekamp, J., Baumann, P., Buer, T., Cornel, P., Donnert, D., Goettlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Longdong, J., Mueller, J., Sothen, F. von, Temmink, H., Berg, U., Christian-Bickelhaupt, R., Schaum, C., Weideler, A., Wichmann-Seidel, A.: Phosphorrückgewinnung. Korrespondenz Abwasser: Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 50: 805-814]

Berg, U., Donnert, D., Song, Y., Black, L., Friedrich, F., Weidler, P.G., Salecker, M., Nüesch, R. (2002): Influence of the surface properties of calcite on phosphorus removal from waste water by formation of calcium phosphates. DBG Soil Chemistry and Soil Mineralogy Divisions: Mineral Surface and Colloid Chemistry in Soil and Aquatic Environments. Karlsruhe, October 8-11, 2002, Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft

Berg, U., Donnert, D., Ehbrecht, A., Weidler, P.G., Kusche, I., Bumiller, W., Nüesch, R. (2004a): Phosphate elimination and recovery from waste water by active filtration using crushed gas concrete. Submitted to *Env. Technol.*

Berg, U., Donnert, D., Ehbrecht, A., Weidler, P.G., Bumiller, W., Kusche, I., Nüesch, R. (2004b): Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water. The 3rd International Conference "Interfaces against Pollution", IAP, Jülich, May 24-27, 2004, Conf. Proceedings. Submitted to *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1931): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309

De Boer J.H., Lippens B.G., Linsen B.G., Broekhoff J.C.P., van den Heuvel A., Osinga, Th. J. (1966): The t-Curve of Multimolecular N₂-Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21, 405

Donnert, D., Salecker, M. (1998): Elimination of phosphorus from waste water by crystallisation. Intern. Conference on Phosphorus Recovery from Sewage and animal wastes, Warwick, GB, May 6-7

Donnert D., Salecker, M. (1999): Elimination of phosphorus from waste water by crystallization. *Env. Techn.* 20, (7), 651-662

Eberle, S.H., Donnert, D. (2002): BWASA TW6, Windows-Version, Handbuch.

Fink, A. (1979): Dünger und Düngung – Grundlagen. Anleitung zur Düngung der Kulturpflanzen. Verlag Chemie, Weinheim, 442 pp

Giesen, A. (1999): Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Env. Techn.* 20 (7), 769- 776

Günthert, F.W., (2001): Investitionskosten der Abwasserentsorgung. In Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft, München, Oldenburg –Industrieverlag, 2001

Kaschka, E., Donnert, D. (2002): Das Phostrip-Verfahren in Kombination mit „Aktivfiltration“, ein wirtschaftlicher Weg zur P-Rückgewinnung?, Schriftenreihe WAR, TU Darmstadt, Band 147

LAWA (1994): Leitlinien zur Durchführung von Kostenvergleichsrechnungen. Herausgegeben von der Landesarbeitsgemeinschaft Wasser, München

Liu, X, Ding, C., Wang, Z. (2001): Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid. *Biomaterials*, 22: 2007-2012.

Moriyama, K., Kojima, T., Minawa, Y., Matsumoto, S., Nakamachi, K. (2001): Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate. *Env. Techn.* 22 (11), 21245-1252

- Novak, O. (2001): Expenditure on the operation of municipal wastewater treatment plants for nutrient removal; *Water Sci. Techn.*, 41, 281-289
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water Resources Investigations Report 99-4259*. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, Denver, USA
- Paul, E., Laval M.L., Sperandio, M. (2001): Excess sludge production and costs due to phosphorus removal; *Environmental Technology Volume 22, No. 11*
- Piekema, P.G., Gaastra, S.B. (1993): Upgrading of a wastewater treatment plant in the Netherlands: combination of several nutrient removal processes, *Europ. Wat. Poll. Control* 3(3), 21-26
- Schipper, W., Klapwijk, B., Potjer, B., Temmink, H., Kiestra, F., Lijmbach, D. (2001): Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Proceedings, 2nd international conference on the recovery of phosphorus from sewage and animal water*. Noordwijkerhout, The Netherlands, 12 – 13 March, 2001, CEEP
- Schröder, M. (1998): *Bewertung der Abwasserfiltration als Verfahrensschritt der kommunalen Abwasserbehandlung*, D 82 (Diss. TH Aachen)
- Seyfried, C. F. (1993): *Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung*, 4. Auflage
- Stoch, A., Jastrzebeski, W., Brozek, A., Trybalska, B., Cichocinska, M., Szarawara, E. (1999): FTIR monitoring of the growth of the carbonate containing apatite layers from simulated and natural body fluids. *J. Molecular Structure* 511-512: 287-294
- Termine, J.D, Eanes, E.D: (1972): Comparative chemistry of amorphous and apatitic calcium phosphate preparations. *Cal. Tiss. Res.* 10: 171-197
- Tung, M.S. (1998): Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability. – In: Amjad, Z. [Hrsg.]: *Calcium phosphates in biological and industrial systems*. Kluwer Academic Publishers, Boston
- VDLUFA (1999): *Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten, Methodenbuch Band II.1. Die Untersuchung von Düngemitteln*, VDLUFA-Verlag Darmstadt
- Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 13. Oktober 2002 über Düngemittel. *Amtsblatt der Europäischen Union* 21.11.2003, L 304 1-51
- Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV) vom 26. November 2003. *Bundesgesetzblatt Jahrgang 2003 Teil I Nr. 57, ausgegeben zu Bonn am 4. Dezember 2003: 2373-2437*
- Villa, E. (2002): *Riciclabilità del fosforo da acque reflue mediante cristallizzazione: il caso degli effluenti da depurazione biologica e da lavanderie*. Diplomarbeit Universität degli studi di Trento, Facoltà di Ingegneria, ausgeführt am Forschungszentrum Karlsruhe
- Zeßner, (2001): Vortrag im Rahmen des 11. Umweltreferates des Fachverbandes für Nahrung und Genussmittel Österreich zum Thema Abwasser
- Zeßner, (2002): Persönliche Mitteilung

13 Anhang

13.1 Tabellen zu den Säulen Hofkirchen

		Hauptelemente											Berechnung					
Versuchs-	Sep 03	Probe	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Apatit	CaCO ₃	MgCO ₃	Rest-CaO	GV
serie 1			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Material A1	S2 unten	HS2U	0.29	1.06	2.55	40.71	10.11	25.40	0.64	0.09	0.06	1.06	11.7	11.98	6.96	2.22	5.45	
	S2 Mitte	HS2M	0.21	1.06	2.50	41.07	8.68	25.35	0.68	0.08	0.06	1.12	11.9	10.29	6.83	2.22	6.94	
	S2 Misch	Schipper				12.4	33.60					1.22		14.2	6.76	2.3	10.65	
	S2 oben	HS2O	0.20	1.08	2.67	42.42	8.34	24.59	0.68	0.09	0.06	1.14	12.8	9.88	6.8	2.25	6.68	
	S3 unten	HS3U	0.37	1.08	2.55	33.11	16.52	26.88	0.63	0.09	0.10	1.16	11.0	19.57	6.39	2.26	0.77	
	S3 oben	HS3O	0.25	1.15	3.22	36.95	13.91	23.94	0.76	0.11	0.09	1.34	10.8	16.48	6.62	2.4	0.71	
	S3 Misch	HS3MNV09	0.30	1.06	2.18	30.39	18.86	28.86	0.50	0.07	0.11	1.00	11.4	22.35	6.23	2.23	0.24	
	S3 Misch	Schipper				24.6	38.4					1.11		29.6	6.37	2.3	2.54	
	S4 unten	HS4U	0.22	1.12	2.54	30.68	17.73	27.82	0.56	0.09	0.11	1.14	11.3	21.01	6.92	2.35	-	
	S4 oben	HS4O	0.24	1.11	2.43	30.21	18.51	28.30	0.52	0.08	0.11	1.11	11.4	21.93	6.75	2.32	-	
S4 Misch	HS4MNV09	0.18	1.07	2.23	28.30	19.54	29.68	0.46	0.07	0.11	1.02	11.2	23.16	6.92	2.24	-		
S4 Misch	Schipper					25.1	39.3				1.13		29.6	6.88	2.3	2.11		
Versuchs-	Jan 04																	
serie 2																		
B3	S3 Misch	HS304_M					22.7*	35.1		0.08	0.12	0.18						8.3
A1	S6 Misch	HS404_M					5.5*	30.5		0.08	0.07	1.00						12.6
B3	S7 Misch	HS704_M					12.1*	34.2		0.07	0.07	0.12						13.6
Versuchs-	Jun 04																	
serie 3																		
B3	S3 Misch						16.3*											
	S6 Misch																	
	S7 Misch																	
Referenzen	Apatit (Ref)	BCR-32	0.85	0.32	0.61	3.86	30.12	46.96	0.06	0.03		0.26	15.1	39.08	6.87	0.74	4.62	
	Jordan apatite																	
	A1	TOBORIF	0.24	0.50	2.59	54.82	0.05	27.20	0.92	0.08	0.03	1.09	10.9	0.06	2.12	1.04	21.11	
	A1 (BGR)	TOBORIF	0.34	0.55	2.63	52.98	0.05	27.19	0.88	0.09	0.03	1.01						
	A2	TOBORIG	0.22	0.48	2.42	52.46	0.05	25.67	0.95	0.08	0.02	0.99	15.1	0.06	1.67	1.00	20.2	
	B1	CI3_OR/CC						37.50		0.05	<0.02	0.08						10.9
	B2	PC						33.10		0.09	0.02	0.77						
	B3	CIRC1,5	0.09	0.25	0.26	56.47	0.01	29.35	0.04	0.04	0.02	0.14	12.5	0.01	1.2	0.53	23.74	
	B5	CI0_1_OR						32.20		0.03	<0.02	0.06						11.4
	Tobi Japan 0.5 - 1mm	TO_JAP0_5						32.30		0.09	0.10	1.22						
	Tobi Japan 1-7 mm	TO_JAP1_7						33.60		0.10	0.11	1.35						
	Blähton	BIOFOFK	0.40	2.47	21.41	52.75	0.25	4.28	3.05	0.98	0.13	12.36	0.71	0.3	-	5.16	2.95	
	Basalt (Ref.)		3.16	13.2	10	38.9	1.26	13.95	1.42	2.66	0.20	12.92					14	
	Boden (Ref.)	GXR-2						1.3	1.3	0.44	0.11	2.48						

		Spurenelemente																									
Versuchs- serie 1	Sep 03	Probe	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Br ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sn ppm	Sb ppm	J ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	Pb ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	U ppm	
Material A1	S2 unten	HS2U	30	16	149	<5	3	16	451	8	42	<2	<5	1	1	2	<2	<3	250	<10	26	<5	17	68	<7	<10	
	S2 Mitte	HS2M	28	17	109	<5	<3	15	421	7	38	<2	<5	1	<0.3	3	<2	<3	262	15	34	6	14	69	<7	<10	
	S2 Misch	Schipper	161																								
	S2 oben	HS2O	34	22	110	<5	<3	19	476	8	47	<2	<5	<0.5	<0.3	<2	<2	<3	268	15	31	<5	12	69	<7	<10	
	S3 unten	HS3U	38	20	125	<5	4	14	497	7	38	<2	<5	1	<0.3	2	<2	<3	248	17	29	<5	15	70	<7	<10	
	S3 oben	HS3O	29	24	162	5	5	16	451	10	46	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	273	18	29	<5	18	80	<7	<10	
	S3 Misch	HS3MNV09	24	17	108	<5	<3	11	520	7	37	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	233	11	21	<5	8	71	<7	<10	
	S3 Misch	Schipper	272																								
	S4 unten	HS4U	31	20	172	5	5	13	568	7	49	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	238	16	28	<5	19	76	<7	<10	
	S4 oben	HS4O	33	19	161	6	4	13	571	8	41	<2	<5	1	1	<2	<2	<3	236	12	28	<5	12	75	<7	<10	
S4 Misch	HS4MNV09	36	30	143	<5	4	10	566	5	37	<2	<5	<0.5	0	<2	<2	<3	220	11	27	<5	17	68	<7	<10		
S4 Misch	Schipper	284																									
Versuchs- serie 2	Jan 04																										
B3	S3 Misch	HS304_M	15	142	<5	12	<2	447	4	94	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	77	<10	20	<5					<10	
A1	S6 Misch	HS404_M	16	154	6	<3	20	445	9	45	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	312	25	41	<5					<10	
B3	S7 Misch	HS704_M	10	59	<5	6	<2	375	<3	72	<2	<5	1	0	<2	<2	<3	58	<10	<10	<5					<10	
Versuchs- serie 3	Jun 04																										
B3	S3 Misch																										
	S6 Misch																										
	S7 Misch																										
Referenzen	Apatit Marokko	BCR-32	32	30	236	<5	41	13	826	233	30	<2	<5	3	17	<2	<2	76	102	117	37	<5	160	248	<7	72	
	Jordan apatite	JAA	19	168	6	<3	7	1270	31	29	<2	<5	<0.5	12	<2	<2	12	100	19	21	<5					<10	
	A1	TOBORIF	37	22	65	<5	3	26	450	9	44	<2	<5	1	<0.3	<2	2	<3	263	17	27	<5	18	84	<7	<10	
	A1 (BGR)	TOBORIF	9	22	793	11		38	466	6	53	<2	5		3	<5			235	<20	<20	9	24	70	<3		
	A2	TOBORIG*	34	19	79	5	<3	35	387	11	50	<2	<5	1	0	2	2	<3	238	23	35	<5	14	70	<7	<10	
	B1	CB_OR/CC	11	9	<5	<3	<2	136	<3	49	<2	<5	1	0	3	<2	<2	<3	<10	<10	15	<5				<10	
	B2	PC	9	95	<5	<3	20	336	9	173	3	<5	<0.5	1	<2	<2	<3	166	12	30	<5				<10		
	B3	CIRC1.5*	25	8	9	<5	<3	<2	127	<3	45	<2	<5	1	<0.3	<2	<2	<3	31	<10	11	<5	8	28	<7	<10	
	B5	CID_1_OR	<7	9	<5	<3	<2	375	<3	72	<2	<5	1	0	<2	<2	<3	28	<10	<10	<5				<10		
	Tobi Japan 0.5 - 1mm	TO_JAP0_5	62	152	9	<3	9	187	12	54	2	9	<0.5	2	6	3	<3	116	17	28	11				<10		
	Tobi Japan 1-7 mm	TO_JAP1_7	231	160	11	<3	8	147	13	51	<2	8	<0.5	1	7	3	<3	113	16	32	11				<10		
Lavastein	Blähton	BIOFOFK	78	43	168	38	<3	116	132	24	155	15	<5	1	<0.3	4	<2	<3	377	42	109	24	109	133	32	<10	
	Basalt (Ref.)		263	75	500																		233	363	63		
	Boden (Ref.)	GXR-2	60	470	30	<3	66	128	15	214	7	<5	17	5	7	48	<3	2000	21	46	635	192	<50		<10		

13.2 Tabellen zu den Löslichkeitsuntersuchungen Düngemittel

Alle Angaben berechnet als P ₂ O ₅ !							
Hofkirchen, Festbett, Versuchsserie 1							
Bezeichnung		S2	S2	S3	S3	S4	S4
Probenvorbereitung		Original	gemahlen	Original	gemahlen	Original	gemahlen
mineralsäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	11.1	10.8	21.3	21.3	21.8	21.6
citronensäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	11.3	10.8	21.7	21.4	21.8	21.6
neutral-ammoniumcitratlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	10.9	10.8	19.6	20.9	19.5	20.7
alkalisch-ammoniumcitratlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	9.49	9.56	13.6	14.3	13.9	13.1
ameisensäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	10.2	9.92	21.3	20.3	19.6	20.1
wasserlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	mg/kg	59.1	75.6	295	364	197	309
Siebdurchgang							
< 0,63 mm	%	77	100	77	100	80	100
< 0,315 mm	%	18	100	18	100	24	100
< 0,16 mm	%	1	38	2	18	3	49
< 0,125 mm	%	<1	36	1	17	1	48
< 0,063 mm	%						

Düngemitteltypen z. Vergleich (DüMV v. 26.11.2003)								
Bezeichnung		Teilaufgeschlossenes Rohphosphat, min. P ₂ O ₅	Aluminium- Calciumphosphat, min. P ₂ O ₅	Superphosphat, min. P ₂ O ₅	Thomas- phosphat, min. P ₂ O ₅	Weicherdiges Rohphosphat, min. P ₂ O ₅	Phosphat mit Silicium, min. P ₂ O ₅	Rohphosphat gemahlen, min. P ₂ O ₅
Probenvorbereitung								
mineralsäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	20%	30%			25%	8%	23%
citronensäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%				10%			
neutral-ammoniumcitratlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%			16%				
alkalisch-ammoniumcitratlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%		75 % des Gehaltes					
ameisensäurelösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%							
wasserlösliches Phosphat (P ₂ O ₅)	%	40 % des Gehaltes		93 % des Gehaltes		55 % des Gehaltes	50 % des Gehaltes	40 % des Gehaltes
Siebdurchgang		Siebdurchgang						
< 0,63 mm	%	98%	98%		96%			
< 0,315 mm	%							98%
< 0,16 mm	%	90%	90%		75%			90%
< 0,125 mm	%					99%		
< 0,063 mm	%					90%		

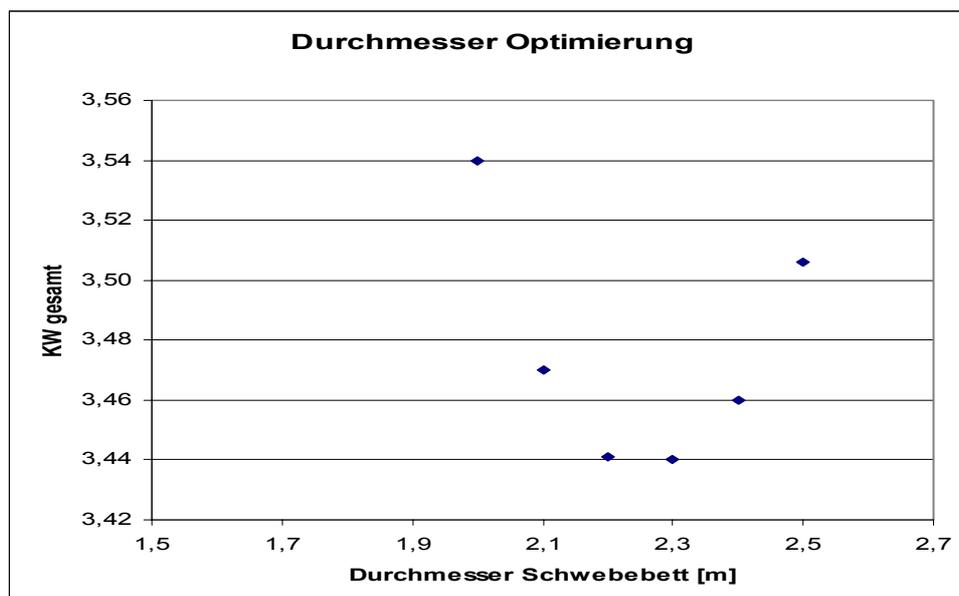
13.3 Upscaling Rührreaktor Versuche

Rührreaktor Modell Ergebnisse INTERMIG 3 Stufig		
Dichte Medium	1000,0	Kg/m ³
Gew% Material	5,0	%
Dichte Material	2500,0	Kg/m ³
Dichte Rührgut	1075,0	Kg/m ³
Drehzahl n	190,0	1/min
	3,2	1/s
Durchmesser Rührreaktor	0,39	m
d/D	0,44	
H/D	1,28	
H	0,5	
d (Rührwerkdurchmesser)	0,17	m
Viskosität	0,001	Pa/s
Reynold	100.241	
Rührertyp	Propeller 3-Flügelig	
Ne aus Diagramm	0,30	
Leistungseintrag	4,57	Watt
Volumen	0,060	m ³
Leistungsdichte	76,57	W/m ³
w _u	1,71	m/s
UPSCALING		
UPSCALE für konst. Reynold, geometrisch ähnlich		
EW	45.000	
Q _{zulauf}	58,5	m ³ /h
Ta Reaktionszeit	2,5	h
Erf. gerührters Volumen	146,25	m ³
Sedimentationshöhe/Sicherheitshöhe	0,5	m
Durchmesser D	5,3	m
Höhe H	6,7	m
d	2,3	m
Drehzahl n	0,017	1/s
	1,0	1/min
w _u	0,13	m/s
Leistungseintrag	0,11	Watt
UPSCALE für konst. Leistungsdichte geometrisch ähnlich		
Leistungsdichte Modell	76,57	W/m ³
Leistungsdichte Großmaßstab		
Reines Suspendiervolumen (Ta=2h)	117,00	m ³
Erforderliche Leistung gesamt	8,96	KW
Wirkungsgrad el/mech.	0,90	
Gesamtleistung erforderlich	9,95	KW
UPSCALE für konst. w_u, geometrisch ähnlich		
Erforderliche Drehzahl	0,23	1/s
	14,09	1/min
Reynold	1.351.308	
Ne nach Diagramm	0,3	
Leistungseintrag	830,73	Watt
Leistungsdichte	5,68	W/m ³
Elektrischer Wirkungsgrad	0,9	
Leistungsaufnahme Rührer	0,92	KW
UPSCALE lt. Einkenel/Mersmann Modell		
Maßstabfaktor:	13,48	
Drehzahl N _H	0,42	1/s
Spezifische Leistung P _H	32,2	W/m ³
Gesamtleistung	4,7	KW

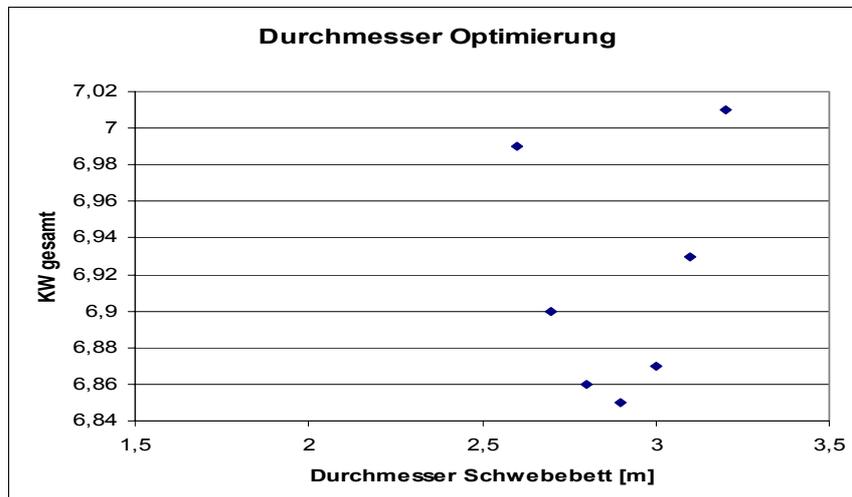
Rührreaktor Modell Ergebnisse PROPELLER 3 Flügelig		
Dichte Medium	1000,0	Kg/m ³
Gew% Material	5,0	%
Dichte Material	2500,0	Kg/m ³
Dichte Rührgut	1075,0	Kg/m ³
Drehzahl n	400,0	1/min
	6,7	1/s
Durchmesser Rührreaktor	0,39	m
d/D	0,36	
H/D	1,28	
H	0,5	
d (Rührwerkdurchmesser)	0,14	m
Viskosität	0,001	Pa/s
Reynold	141.270	
Rührertyp	Propeller 3-Flügelig	
Ne aus Diagramm	0,35	
Leistungseintrag	6,08	Watt
Volumen	0,060	m ³
Leistungsdichte	101,88	W/m ³
w _u	2,94	m/s
UPSCALING		
UPSCALE für konst. Reynold, geometrisch ähnlich		
EW	45.000	
Q _{zulauf}	58,5	m ³ /h
Ta Reaktionszeit	2,5	h
Erf. gerührters Volumen	146,25	m ³
Sedimentationshöhe/Sicherheitshöhe	0,5	m
Durchmesser D	5,3	m
Höhe H	6,7	m
d	1,9	m
Drehzahl n	0,037	1/s
	2,2	1/min
w _u	0,22	m/s
Leistungseintrag	0,45	Watt
UPSCALE für konst. w_u, geometrisch ähnlich		
Erforderliche Drehzahl	0,49	1/s
	29,67	1/min
Reynold	1.904.410	
Ne nach Diagramm	0,35	
Leistungseintrag	1105,24	Watt
Leistungsdichte	7,56	W/m ³
Elektrischer Wirkungsgrad	0,9	
Leistungsaufnahme Rührer	1,23	KW
UPSCALE lt. Einenkel/Mersmann Modell		
Maßstabfaktor:	13,48	
Drehzahl N _H	0,88	1/s
Spezifische Leistung P _H	42,8	W/m ³
Gesamtleistung	6,3	KW

13.4 Bemessungen Schwebbett

Bemessung Schwebbett nach expandiertem Bett-Volumen		
EW	45.000	
Q _{zulauf}	58,5	m ³ /h
Ta im statischen Schwebbett	0,3	h
Schüttdichte	500	kg/m ³
Erforderliche Materialmenge	8775	Kg
Erf Bettvolumen ohne Expansion	17,55	m ³
Expansionsvolumen	30,0	%
	5,3	m ³
Sedimentations/Sicherheitsvolumen	30	%
	6,8	m ³
Gesamtvolumen	29,7	m ³
Vol % Material	59,2	Vol%
Gew% Material	29,6	Gew%
Gesamt Ta im Reaktor	0,5	h
Erf. Strömungsgeschwindigkeit im Zylindrischen Teil	1,5	cm/s
	54	m/h
Geometrie Schwebbett		
Gew. Durchmesser	2,3	m
Gew A	4,2	m ²
Ob	14,1	m/h
Erf H	7,1	m
Erf Rezirk Menge	165,74	m ³ /h
	46,0	l/s
Rezirkulationsrate	2,8	
Energiebedarf Zulauf	2,12	KW
Energiebedarf Rezirkulation	1,32	KW
Summe Energie	3,438	KW
Leistungsdichte	116	W/m ³



Bemessung Schwebbett nach Ta		
EW	45.000	
Q _{zulauf}	58,5	m ³ /h
Gesamt Ta im Reaktor	100,0	min
Gesamtvolumen	97,5	m ³
Gew% Material	10	%
Schüttvolumen Material	500	kg/m ³
Erforderliche Materialmenge	9750	Kg
Bettvolumen ohne Expansion	19,5	m ³
in Vol%	20	%
Expansionsvolumen	30,0	%
	5,9	m ³
Sedimentations/Sicherheitsvolumen	74	%
	72,2	m ³
Erf. Strömungsgeschwindigkeit im Zylindrischen Teil	1,5	cm/s
	54	m/h
Geometrie Schwebbett		
Gew. Durchmesser	3,2	m
Gew A	8,0	m ²
Ob Zulauf	7,3	m/h
Erf H	12,1	m
Erf Rezirk Menge	375,57	m ³ /h
	104,3	l/s
Rezirkulationsrate	6,4	
Energiebedarf Zulauf	3,28	KW
Energiebedarf Rezirkulation	3,73	KW
Summe Energie	7,01	KW
Leistungsdichte	71,9	W/m ³



13.5 Technische Kenndaten und Errichtungskosten Österreichischer Phostrip-Anlagen

Beschreibung	ARA Wallern Bauartgstellung: 2000			ARA Schalchen Bauartgstellung: 2000			ARA Braunau BJ: 2003			ARA Hofkirchen Bauartgstellung: 1998		
	Baumeister	Masch. Ausr.	Spez. Kosten	Baumeister	Masch. Ausr.	Spez. Kosten	Baumeister	Masch. Ausr.	Spez. Kosten	Baumeister	Masch. Ausr.	Spez. Kosten
Dimensionierungsgröße: Anlagengröße: TW-Zuluß: Pges-Zulauf: Nebenstrom	65.000 18.000 86	EW m³/d kg P _{ges} /d	104,80 €/m³ 52,25 €/m³ 196,75 €/m³	45.000 9.000 56	EW m³/d kg P _{ges} /d	205,20 €/m³ 105,92 €/m³ 311,12 €/m³	38.500 11.230 92	EW m³/d kg P _{ges} /d	150,00 €/m³ 37,50 €/m³ 187,50 €/m³	5.600 2.250 14	EW m³/d kg P _{ges} /d	538,46 €/m³ 143,86 €/m³ 692,32 €/m³
Anlagenbelastung: Pges-Zulauf: Nebenstrom	4,72 1,65	mg/l m³/h	118,87 €/m³ 2,33 €/EW 0,35 €/EW	6,22 56	mg/l m³/h	72,89 €/m³ 178,62 €/m³	8,19 103	mg/l m³/h	42,50 €/m³ 80,00 €/m³	6,27 16	mg/l m³/h	143,86 €/m³ 4,44 €/m³ 148,30 €/m³
Anlagenbelastung: Pges-Zulauf: Anlagenauslastung:	38 4	kg P _{ges} /d mg P _{ges} /l	2,68 €/EW	56 5	kg P _{ges} /d mg P _{ges} /l	0,80 €/EW 0,36 €/EW 0,96 €/EW	92 103	kg P _{ges} /d mg P _{ges} /l	0,52 €/EW 0,44 €/EW 0,96 €/EW	7,61 45	kg P _{ges} /d mg P _{ges} /l	3,75 €/EW 0,63 €/EW 4,38 €/EW
Besonderheiten:	Anlage mit extrem viel Fremdwasser 450l/d			Anlage mit Ammoniumstripping			Anlage mit integriertem Stripper			Simultan stabilisierende Anlage Stripper wird als Einzelsk. Vorlagebehälter vor Zentrifuge und Schlammstapelbehälter für 7 Tage benutzt		
Tech. Daten Phostrip: Vorwimper: Vesper: V-fächerdeckel: Fällmittel: Fällmittelverbrauch:	22.990 € 80.610 € 151.525 € 17.785 € 7.315 € 8.360 €			20.520 € 55.080 € 27.000 € 11.880 € 4.644 € 4.880 €			18.000 € 45.000 € 20.000 € 8.750 € 4.300 € 4.000 €		150,00 €/m³ 37,50 €/m³ 187,50 €/m³ 37,50 €/m³ 42,50 €/m³ 80,00 €/m³ 0,52 €/EW 0,44 €/EW 0,96 €/EW	7.000 € 41.000 € 21.000 € 4.500 € 2.500 € 2.500 €		538,46 €/m³ 143,86 €/m³ 692,32 €/m³ 143,86 €/m³ 4,44 €/m³ 148,30 €/m³ 3,75 €/EW 0,63 €/EW 4,38 €/EW
Errichtungskosten:												
	Becken			Becken			Becken		Becken			
	Becken			Becken			Becken		Becken			
	Krahlwerk			Krahlwerk			Krahlwerk		Krahlwerk			
	Gebäude			Gebäude			Gebäude		Gebäude			
	Pumpen			Pumpen			Pumpen		Pumpen			
	Fällungs- Tankbatterie Rührwerke			Fällungs- Tankbatterie Rührwerke			Fällungs- Tankbatterie Rührwerke		Fällungs- Tankbatterie Rührwerke			
	Roht absch. Armaturen Schlosserarb.			Roht absch. Armaturen Schlosserarb.			Roht absch. Armaturen Schlosserarb.		Roht absch. Armaturen Schlosserarb.			
	Baumeister			Baumeister			Baumeister		Baumeister			
	Masch. Ausr.			Masch. Ausr.			Masch. Ausr.		Masch. Ausr.			
	Zwischens:			Zwischens:			Zwischens:		Zwischens:			
	Elektroausrüst:			Elektroausrüst:			Elektroausrüst:		Elektroausrüst:			
	Errichtungsk.:			Errichtungsk.:			Errichtungsk.:		Errichtungsk.:			
Kosten pro Dimensionierungs EW			7,73 €/EW			7,49 €/EW			7,79 €/EW			27,07 €/EW
Kosten pro kg Pges Zulauf (Dimensionierungswert)			5.906,29 €/kg P			6.018,64 €/kg P			3.261,41 €/kg P			10.751,77 €/kg P

13.6 Detaillierte Kostenberechnungen

VORREINIGUNG	Siebtrommel	Biofilter	Sandfilter	Physikalische Flotation
Zu behandelnder Zulauf	1,3 m³/h,1000 EGW	1,3 m³/h,1000 EGW	1,3 m³/h,1000 EGW	1,3 m³/d,1000 EGW
Kosten Maschinenteknik (lt. Angebote)	1,28 €/EGW	2,70 €/EGW	0,17 m²/1000 EGW	1,70 €/EGW
Gebäude anteilig	0,60 €/EGW	0,40 €/EGW	20000 €/m²	0,60 €/EGW
Maschinelle Ausrüstung	0,68	0,40	0,50	0,60
Gesamtkosten pro EGW	1,88 €/EGW	3,10 €/EGW	3,47 €/EGW	2,30 €/EGW
Gesamtinvestitionskosten VORREINIGUNG	1,88 €/EGW	3,10 €/EGW	3,47 €/EGW	2,30 €/EGW
Davon Maschineller Teil	1,28 €/EGW	1,24 €/EGW	1,74 €/EGW	1,38 €/EGW
Betriebskosten VORREINIGUNG				
Vorreinigung				
Wartung Instandhaltung (0,5% Investkosten)	0,009 €/EGW,a	0,016 €/EGW,a	0,017 €/EGW,a	0,012 €/EGW,a
Anschlussleistung	0,03 KW/1000 EGW	4,40 KWh/d, 1000 EGW	Wasserspülung 1 mal pro Tag 0,001 €/EGW,a	0,15 KW/1000 EGW
Betriebsdauer	10,00 h/d	inkludiert	Luftspülung 1 mal pro Tag	24,00 h/d
Einheitskosten	0,11 €/KWh	0,11 €/KWh	0,001 €/EGW,a	0,11 €/KWh
Gesamtkosten pro EGW	0,02 €/EGW,a	0,19 €/EGW,a	0,02 €/EGW,a	0,16 €/EGW,a
Gesamt Betriebskosten VORREINIGUNG	0,02 €/EGW,a	0,19 €/EGW,a	0,02 €/EGW,a	0,16 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT				
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a		
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a		
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %		
JÄHRLICHE KOSTEN	0,16 €/EGW,a	0,39 €/EGW,a	0,25 €/EGW,a	0,32 €/EGW,a
BARWERT	3,08 €/EGW	7,66 €/EGW	4,97 €/EGW	6,24 €/EGW
PHOSTRIP				
	Von		Bis	
Vorstripper				
Randbedingungen	Extra Umwälzung Stripper		Stripper Umwälzung über Vorstripper	
Beckenvolumen	1 m³/1000 EGW		2 m³/1000 EGW	
Einheitskosten Bau / Maschinelle Ausrüstung	170,00 €/m³		350,00 €/m³	
Maschinelle Ausrüstung	0,3		0,3	
Gesamtkosten pro EGW	0,17 €/EGW		0,70 €/EGW	
Stripper				
Randbedingungen	1,9 g P/EW,d		2,0 g P/EW,d	
Feststoffbeschickung	450,0 Kg TS/m²,d		450,0 Kg TS/m²,d	
Schlammvolumen erforderlich	16 m³/1000 EGW		17 m³/1000 EGW	
Beckenoberfläche Erforderlich	3,5 m³/1000 EGW		3,5 m³/1000 EGW	
Gewählte Beckentiefe	5,0 m		5,0 m	
Spez. Volumen Stripper	17,4 m³/1000 EGW		17,4 m³/1000 EGW	
Einheitskosten Bau / Maschinelle Ausrüstung	120,00 €/m³		170,00 €/m³	
Maschinelle Ausrüstung	0,3		0,3	
Gesamtkosten pro EGW	2,08 €/EGW		2,95 €/EGW	
Pumpwerk				
Randbedingungen	Nur Tauchpumpen in Schacht		Eigene Pumpstation	
Maschinelle Ausrüstung	0,5		0,5	
Gesamtkosten pro EGW	1,50 €/EGW		2,50 €/EGW	
E-Technik, Anteil Steuerung				
Randbedingungen	Niedriger Komfort in der Steuerung		Hoher Komfort in der Steuerung	
Maschinelle Ausrüstung	1		1	
Gesamtkosten pro EGW	0,70 €/EGW		1,50 €/EGW	
Rohrleitungen und Sonstiges				
Randbedingungen	Spez. Situation		Spez. Situation	
Maschinelle Ausrüstung	0,3		0,3	
Gesamtkosten pro EGW	2,00 €/EGW		3,00 €/EGW	
Gesamt Investitionskosten PHOSTRIP	6,45 €/EGW		10,65 €/EGW	
Gesamtinvestitionskosten PHOSTRIP mit nachgeschalteter Reinigungsstufe	6,45 €/EGW		10,65 €/EGW	
Davon Maschineller Teil	2,73 €/EGW		4,75 €/EGW	
BETRIEBSKOSTEN				
Betriebskosten PHOSTRIP				
Energiekosten				
Randbedingungen	Tauchpumpen		Kreiselumpen	
Energieverbrauch	350 W/1000 EGW		275 W/1000 EGW	
Einheitskosten	0,11 €/KWh		0,11 €/KWh	
Wartung und Instandhaltung (0,5% der Investkosten)	0,03 €/EGW		0,05 €/EGW	
Gesamtkosten pro EGW	0,37 €/EGW,a		0,32 €/EGW,a	
Jährliche Betriebskosten PHOSTRIP	0,37 €/EGW,a		0,32 €/EGW,a	
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT				
Lebensdauer Bauliche Teile			30 a nach LAWA 28-40a	
Lebensdauer Maschinelle Teile			15 a nach LAWA 12-20a	
Kalkulatorischer Zinssatz			3 %	
JÄHRLICHE KOSTEN	0,79 €/EGW,a		1,02 €/EGW,a	
BARWERT	15,45 €/EGW		19,93 €/EGW	

FÄLLUNG IN KOMBINATION MIT PHOSTRIP	Von	Bis
Vorratsbehälter und Dosierstation inkl. Steuerung		
Randbedingungen	Fällung mit Fe III-Cl, 3 Monate Vorrat	Fällung mit Produkt mit Ploymeren
Zulaufmenge	250,0 m³/d, 1000 EGW	250,0 m³/d, 1000 EGW
Hydraulische Fracht pro Jahr	91250 m³/d, 1000 EGW	91250 m³/d, 1000 EGW
Spez. Kosten /m³, Jahr nach 1*)	0,02 €/m³, Jahr	0,02 €/m³, Jahr
Gesamtkosten pro EGW	1,83 €/EGW	1,83 €/EGW
Gesamt Investitionskosten Fällung	1,83 €/EGW	1,83 €/EGW
Davon Maschinelle Ausrüstung	1,10 €/EGW	1,10 €/EGW
BETRIEBSKOSTEN		
Fällmittel		
Randbedingungen	Simultanfällung mit Fe III -Cl	Fällung mit Produkt mit Ploymeren
Verbrauch an Fällmittel laut Literaturangaben	[Novak 2001, Paul 2001]	5,5 kg/1000 EGW,d
Einheitskosten		1 €/kg
Gesamtkosten pro EGW	1,30 €/EGW,a	2,01 €/EGW,a
Überschusschlammentsorgung		
Randbedingungen	Zusätzlicher Schlammanfall auch bei PHOSTRIP, und 1,9g P/EGW im Zulauf	Erhöhter zusätzlicher Fällschlammanfall für Verfahren ohne Bio-P, und 2,5gP/EGW im Zulauf
Zusätzlicher Schlammanfall	4,0 kg/1000 EGW,d	10,0 kg/1000 EGW,d
Entsorgungskosten dieses Schlammes	0,16 €/kg TS	0,16 €/kg TS
Jährliche Kosten	0,23 €/EGW,a	0,58 €/EGW,a
Gesamt Betriebskosten Fällung	1,53 €/EGW,a	2,59 €/EGW,a
Wartung und Instandhaltung		
0,5 % der Investitionskosten	0,01 €/EGW,a	0,01 €/EGW,a
BETRIEB, WARTUNG, INSTANDHALTUNG	1,54 €/EGW,a	2,60 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile	30 a nach LAWA 28-40a	
Lebensdauer Maschinelle Teile	15 a nach LAWA 12-20a	
Kalkulatorischer Zinssatz	3 %	
	Von	Bis
JÄHRLICHE KOSTEN	1,67 €/EGW,a	2,73 €/EGW,a
BARWERT	32,77 €/EGW	53,50 €/EGW

SIMULTANFÄLLUNG OHNE BIO-P	Von	Bis
Vorratsbehälter und Dosierstation inkl. Steuerung		
Randbedingungen	Fällung mit Fe III-Cl, 3 Monate Vorrat	Fällung mit Produkt mit Ploymeren
Zulaufmenge	250,0 m³/d,1000 EGW	250,0 m³/d,1000 EGW
Hydraulische Fracht pro Jahr	91250 m³/d,1000 EGW	91250 m³/d,1000 EGW
Spez. Kosten /m³, Jahr nach 1*)	0,02 €/m³, Jahr	0,02 €/m³, Jahr
Gesamtkosten pro EGW	1,83 €/EGW	1,83 €/EGW
Gesamt Investitionskosten Fällung	1,83 €/EGW	1,83 €/EGW
Davon Maschinelle Ausrüstung	1,10 €/EGW	1,10 €/EGW
BETRIEBSKOSTEN		
Fällmittel		
Randbedingungen	Simultanfällung mit Fe III -Cl	Fällung mit Produkt mit Ploymeren
Verbrauch an Fällmittel	laut Literaturangaben	26,0 kg/1000 EGW,d
Einheitskosten	[Novak 2001, Paul 2001]	1 €/kg
Gesamtkosten pro EGW	1,30 €/EGW,a	9,49 €/EGW,a
Überschusschlammentsorgung		
Randbedingungen		Erhöhter zusätzlicher Fällschlammanfall für Verfahren ohne Bio-P, und 2,5gP/EGW im Zulauf
Zusätzlicher Schlammanfall	5,0 kg/1000 EGW,d	46,8 kg/1000 EGW,d
Entsorgungskosten dieses Schlammes	0,35 €/kg TS	0,35 €/kg TS
Jährliche Kosten	0,64 €/EGW,a	5,98 €/EGW,a
Gesamt Betriebskosten Fällung	1,94 €/EGW,a	15,47 €/EGW,a
Wartung und Instandhaltung		
0,5 % der Investitionskosten	0,01 €/EGW,a	0,01 €/EGW,a
BETRIEB, WARTUNG, INSTANDHALTUNG	1,95 €/EGW,a	15,48 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile	30 a nach LAWA 28-40a	
Lebensdauer Maschinelle Teile	15 a nach LAWA 12-20a	
Kalkulatorischer Zinssatz	3 %	
	Von	Bis
JÄHRLICHE KOSTEN	2,08 €/EGW,a	15,61 €/EGW,a
BARWERT	40,71 €/EGW	305,89 €/EGW

SOLARE TROCKNUNG		
Solare Trocknungshalle mit Wendewolf		
Materialanfall pro Jahr	5,1 m ³ /1000 EGW, Jahr	
Zu verdunstende Wassermenge	3,0 m ³ /d, 1000 EGW	
Verdunstungskapazität bei optimaler Bewirtschaftung	1150 l/m ² ,jahr	
Erforderliche Hallenfläche	3 m ² / 1000 EGW	
Spez. Kosten /m ² , Halle	500,00 €/m ²	
Gesamtkosten pro EGW	1,32 €/EGW	
Gesamt Investitionskosten Trocknung	1,32 €/EGW	
Davon Maschinelle Ausrüstung	0,40 €/EGW	
BETRIEBSKOSTEN		
Energiekosten		
Zu verdunstende Wassermenge	3,0 m ³ /Jahr, 1000 EGW	
Energiebedarf	2,5 kWh/m ³ Wasser	
Einheitskosten	0,11 €/kWh	
Gesamtkosten pro EGW	0,001 €/EGW,a	
Wartung und Instandhaltung		
0,5 % der Investitionskosten	0,01 €/EGW,a	
BETRIEB, WARTUNG, INSTANDHALTUNG	0,01 €/EGW,a	
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN	0,09 €/EGW,a	
BARWERT	1,72 €/EGW	

AKTIVFILTRATION		
Kristallisationsfilter im Stripperüberlauf		
Randbedingungen		1,50 Ob
Aufenthaltszeit Ta		1,00 h Ta
Filteroberfläche		0,9 m ² /1000 EGW
Filterbetthöhe		1,50 m
Expansionshöhe		0,45 m
Einheitskosten		13472 €/m ²
Gesamtkosten pro EGW		11,69 €/EGW
Anteil maschinelle Ausstattung		0,54
Gesamtinvestitionskosten Filter		11,69 €/EGW
Gesamtinvestitionskosten AKTIVFILTRATION		11,69 €/EGW
Davon Maschineller Teil		6,31 €/EGW
Wartung und Instandhaltung (0,5% Investkosten)		0,06 €/EGW
Energiekosten		
<u>Rückspülung Wasser (14 m/h)</u>		
Rückspülmenge		12,2 m ³ /h, 1000 EGW
Rückspüldauer		20,00 min
Rückspülungen pro Woche		1
Anschlussleistung		0,30 KW/ 1000 EW
Energiebedarf pro Jahr		5,3 KWh/jahr, 1000 EW
<u>Rückspülung Luft (50 m/h)</u>		
Rückspülmenge		60,8 Nm ³ /h, 1000 EGW
Rückspüldauer		2,00 min
Rückspülungen pro Woche		1
Anschlussleistung		1,52 KW/ 1000 EW
Energiebedarf pro Jahr		2,6 KWh/jahr, 1000 EW
Spez. Energiekosten		0,11 €/KWh
<u>Energiekosten</u>		0,001 €/EGW
<u>Beschickungspumpen (wenn Filterbetthöhe > 2.5m)</u>		
Anschlussleistung		0,04 KW/ 1000 EW
Energiebedarf		316,8 KWh/jahr, 1000 EW
<u>Energiekosten</u>		0,000 €/EGW
Gesamtenergiekosten		0,001 €/EGW
Filtermaterial		
Bedarf an Filtermaterial pro Füllung		1,3 m ³ /1000 EGW
Bettvolumen, Standzeit bis 35% Elimination		1750 h
Einheitskosten Material inkl. Transport		130,00 €/m ³
Kosten pro EGW und Filteraustausch		0,17 €/EGW
Jährliche Materialkosten gesamt		0,85 €/EGW,a
Gesamt Betriebskosten Aktivfiltration		0,91 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN		1,71 €/EGW,a
BARWERT		33,52 €/EGW
Kostenfunktion für Abwasserfilter lt. 2*)	37.500 x EW ^{-0,063}	in €/m² Filterfläche
Hydraulische EW Stripperüberlauf bei 45.000 EW Kläranlage (Ob berücksichtigt)	28125	
Spezifische Kosten nach 2*)		19.667 €/m²
Anteil Baukosten	0,42	
Davon angenommen Baukosten Filter	0,21	
Davon angenommen Baukosten Rest	0,21	
Anteil Maschinenkosten	0,4	
Elektro-/MSR-Technik	0,18	
Angenommene Kosten Aktivfiltration mit Rückspülg.	Abminderungsfaktoren	13.472 €/m²

Schwebebett	Optimierte Bemessung	Upscale vom Modell
Schwebebett		
Randbedingungen		
V Schweben	1,50 cm/s	1,50 Ob
Ta im statischen Bett	54,00 m/h	54,00 Ob
Bettexpansion	0,30 h Ta	0,30 h Ta
Sicherheitsvolumen	30%	30%
Wirksames Volumen Reaktor	22,82 m ³	77%
Gesamtvolumen Reaktor	29,66 m ³	22,82 m
Ta im Reaktor	0,51 h	97,50 m ³
Gew% Material	30%	100 min
Optimaler Durchmesser Reaktor	2,30 m	9,0%
	4,15 m ²	3,20 m
Höhe Reaktor	7,14 m	8,04 m ²
Volumen Schwebebett	0,7 m ³ /1000 EGW	12,13 m
Einheitskosten Säulen geschätzt (Silopreise)	2000 €/m ³	2,2 m ³ /1000 EGW
Kosten Düsenystem	3000 €/m ³	2000 €/m ³
Kosten Zulaufpumpe inkl E-Technik	25.000 €	3000 €/m ³
Kosten Rezirkulationspumpe	30.000 €	30.000 €
Kosten Steuerung und Sonden	40.000 €	35.000 €
Andere Bauteile (Fundamente, Pumpeneinhausung etc.)	80.000 €	40.000 €
		90.000 €
Gesamtkosten pro EGW	5,48 €/EGW	9,20 €/EGW
Anteil maschinelle Ausstattung	0,44	0,31
Gesamtinvestitionskosten Schwebebett	5,48 €/EGW	9,20 €/EGW
Gesamtinvestitionskosten SCHWEBEBETT	5,48 €/EGW	9,20 €/EGW
Davon Maschineller Teil	2,39 €/EGW	2,87 €/EGW
BETRIEBSKOSTEN		
Wartung und Instandhaltung (0,5% Investkosten)	0,03 €/EGW	0,05 €/EGW
Energiekosten		
<u>Beschickungspumpen</u>		
Beschickungspumpen	1,3 m ³ /h, 1000 EGW	1,3 m ³ /h, 1000 EGW
Anschlussleistung	0,05 KW/ 1000 EW	0,07 KW/ 1000 EW
Energiebedarf pro Jahr	413,1 KWh/jahr, 1000 EW	638,5 KWh/jahr, 1000 EW
Spez. Energiekosten	0,11 €/KWh	0,11 €/KWh
<u>Energiekosten</u>	0,045 €/EGW	0,070 €/EGW
<u>Rezirkulationspumpen</u>		
Rezirkulatoinspumpen	3,7 m ³ /h, 1000 EGW	8,3 m ³ /h, 1000 EGW
Anschlussleistung	0,03 KW/ 1000 EW	0,07 KW/ 1000 EW
Energiebedarf pro Jahr	255,9 KWh/jahr, 1000 EW	580,1 KWh/jahr, 1000 EW
Spez. Energiekosten	0,11 €/KWh	0,11 €/KWh
<u>Energiekosten</u>	0,028 €/EGW	0,064 €/EGW
Bedarf an Filtermaterial pro Füllung	0,4 m ³ /1000 EGW	0,4 m ³ /1000 EGW
Bettvolumen, Standzeit	900 h	900 h
Einheitskosten Material inkl. Transport	130,00 €/m ³	130,00 €/m ³
Kosten pro EGW und Filteraustausch	0,05 €/EGW	0,05 €/EGW
Jährliche Materialkosten gesamt	0,49 €/EGW,a	0,49 €/EGW,a
Gesamt Betriebskosten SCHWEBEBETT	0,59 €/EGW,a	0,67 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN	0,95 €/EGW,a	1,24 €/EGW,a
BARWERT	18,67 €/EGW	24,25 €/EGW

Rührreaktor (Durchlaufreaktor)		
Rührreaktor		
Aufenthaltszeit Ta	2,00 h Ta	
Reaktionsvolumen	2,6 m ³ /1000 EGW	
Geometrische Randbedingungen wie Modell, H:D = 1,28		
Mindesthöhe Reaktor	6,3 m	
Durchmesser Reaktor	4,9 m	
Sedimentationshöhe/Sicherheitshöhe	1,0 m	
Gesamtreaktorvolumen	3,0 m ³ /1000 EGW	
Einheitskosten Behälter	500 €/m ³	
Kosten Rührwerk	70.000 €	
Kosten Pumpen	40.000 €	
Andere Bauteile Gebäude etc...	40.000 €	
Gesamtkosten pro EGW	4,84 €/EGW	
Anteil maschinelle Ausstattung	2,44	
Gesamtinvestitionskosten Rührreaktor		4,84 €/EGW
Gesamtinvestitionskosten RÜHRREAKTOR		4,84 €/EGW
Davon Maschineller Teil		2,44 €/EGW
BETRIEBSKOSTEN		
Wartung und Instandhaltung (0,5% Investkosten)		0,02 €/EGW
Energiekosten		
<u>Rührwerk</u>		
Erforderliche Rührleistung laut Upscaling	30 W/m ³	
Mech. Wirkungsgrad	0,95	
Anschlussleistung	0,082 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	720,4 KWh/jahr, 1000 EW	
Spez. Energiekosten	0,11 €/KWh	
Energiekosten Rühren	0,079 €/EGW	
<u>Energiekosten Beschickungspumpe</u>		
Höhe Reaktor	7,25 m	
Höhe Stripper	4,50 m	
Leistung Beschickungspumpe	0,014 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	124,6 KWh/jahr, 1000 EW	
Energiekosten Pumpen	0,014 €/EGW	
Filtermaterial		
Feststoffkonzentration	5%	
Bedarf an Filtermaterial pro Füllung	130,2 kg/1000 EGW	
in Volumen Füllmaterial	0,3 m ³ /1000 EGW	
Nutzungsdauer Material	450 h	
Einheitskosten Material inkl. Transport	130,00 €/m ³	
Kosten pro EGW und Filteraustausch	0,03 €/EGW	
Jährliche Materialkosten gesamt	0,66 €/EGW,a	
Gesamt Betriebskosten Rührreaktor (Durchlaufreaktor)		0,78 €/EGW,a
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN		1,10 €/EGW,a
BARWERT		21,63 €/EGW

Rührreaktor (Durchlaufreaktor) im Ablauf der Nachklärung		
Rührreaktor		
Aufenthaltszeit Ta	2,00 h Ta	
Anzahl Reaktoren	4	
Reaktionsvolumen pro Reaktor	5,2 m ³ /1000 EGW	
Geometrische Randbedingungen wie Modell, H:D = 1,28		
Mindesthöhe Reaktor	7,9 m	
Durchmesser Reaktor	6,2 m	
Sedimentationshöhe/Sicherheitshöhe	1,0 m	
Gesamtvolumen pro Reaktor	5,9 m ³ /1000 EGW	
Einheitskosten Behälter	300 €/m ³	
Kosten Rührwerk	100.000 €	
Kosten Pumpen	60.000 €	
Andere Bauteile Gebäude etc...	50.000 €	
Gesamtkosten pro EGW	25,71 €/EGW	
Anteil maschinelle Ausstattung	3,56	
Gesamtinvestitionskosten Rührreaktor	25,71 €/EGW	
Gesamtinvestitionskosten RÜHRREAKTOR	25,71 €/EGW	
Davon Maschineller Teil	14,22 €/EGW	
BETRIEBSKOSTEN		
Wartung und Instandhaltung (0,5% Investkosten)	0,13 €/EGW	
Energiekosten		
<u>Rührwerk</u>		
Erforderliche Rührleistung laut Upscaling	28 W/m ³	
Mech. Wirkungsgrad	0,95	
Anschlussleistung	0,614 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	5378,9 KWh/jahr,1000 EW	
Spez. Energiekosten	0,11 €/KWh	
Energiekosten Rühren	0,592 €/EGW	
<u>Energiekosten Beschickungspumpe</u>		
Höhe Reaktor	8,88 m	
Höhe Stripper	4,50 m	
Leistung Beschickungspumpe	0,181 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	1585,8 KWh/jahr,1000 EW	
Energiekosten Pumpen	0,174 €/EGW	
Filtermaterial		
Feststoffkonzentration	5%	
Bedarf an Filtermaterial pro Füllung	1041,7 kg/1000 EGW	
in Volumen Füllmaterial	2,1 m ³ /1000 EGW	
Nutzungsdauer Material	450 h	
Einheitskosten Material inkl. Transport	130,00 €/m ³	
Kosten pro EGW und Filteraustausch	0,27 €/EGW	
Jährliche Materialkosten gesamt	5,27 €/EGW,a	
Gesamt Betriebskosten Rührreaktor (Durchlaufreaktor)	6,17 €/EGW,a	
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN	7,94 €/EGW,a	
BARWERT	155,71 €/EGW	

Batch Rührreaktor		
Rührreaktoren		
Anzahl Reaktoren	2	
Aufenthaltszeit Ta	2,00 h Ta	
Reaktionsvolumen	2,6 m ³ /1000 EGW	
Geometrische Randbedingungen wie Modell, H:D = 1,28		
Mindesthöhe Reaktor	6,3 m	
Durchmesser Reaktor	4,9 m	
Sedimentationshöhe/Sicherheitshöhe	0,0 m	
Gesamtreaktorvolumen	2,6 m ³ /1000 EGW	
Einheitskosten Behälter	500 €/m ³	
Kosten Rührwerk	70.000 €	
Andere Bauteile Gebäude etc...	40.000 €	
Pufferbehälter		
Aufenthaltszeit Ta	1,00 h Ta	
Behältervolumen	2,6 m ³ /1000 EGW	
Einheitskosten Behälter	300 €/m ³	
Kosten Pumpen	40.000 €	
Kosten Steuerung	25.000 €	
Kosten Abziehvorrichtung	20.000 €	
Gesamtkosten pro EGW	9,72 €/EGW	
Anteil maschinelle Ausstattung	5,00	
Gesamtinvestitionskosten Rührreaktor	9,72 €/EGW	
Gesamtinvestitionskosten RÜHRREAKTOR im Batch Betrieb	9,72 €/EGW	
Davon Maschineller Teil	5,00 €/EGW	
BETRIEBSKOSTEN		
Wartung und Instandhaltung (0,5% Investkosten)	0,05 €/EGW	
Energiekosten		
<u>Rührwerk</u>		
Erforderliche Rührleistung laut Upscaling	30 W/m ³	
Mech. Wirkungsgrad	0,95	
Anschlussleistung (geschätzt)	0,082 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	720,4 KWh/jahr, 1000 EW	
Spez. Energiekosten	0,11 €/KWh	
Energiekosten Rühren	0,079 €/EGW	
<u>Energiekosten Beschickungspumpe</u>		
Höhe Reaktor	6,25 m	
Höhe Stripper	4,50 m	
Leistung Beschickungspumpe	0,032 KW/ 1000 EW	
Leistung Befüllungspumpe	0,009 KW/ 1000 EW	
Energiebedarf pro Jahr	181,7 KWh/jahr, 1000 EW	
Energiekosten Pumpen	0,020 €/EGW	
Filtermaterial		
Feststoffkonzentration	5%	
Bedarf an Filtermaterial pro Füllung	130,2 kg/1000 EGW	
in Volumen Füllmaterial	0,3 m ³ /1000 EGW	
Nutzungsdauer Material	600 h	
Einheitskosten Material inkl. Transport	130,00 €/m ³	
Kosten pro EGW und Filteraustausch	0,03 €/EGW	
Jährliche Materialkosten gesamt	0,49 €/EGW,a	
Gesamt Betriebskosten Rührreaktor im Batch Betrieb	0,64 €/EGW,a	
JÄHRLICHE KOSTEN INKL. INVESTITIONSKOSTEN und BARWERT		
Lebensdauer Bauliche Teile		30 a nach LAWA 28-40a
Lebensdauer Maschinelle Teile		15 a nach LAWA 12-20a
Kalkulatorischer Zinssatz		3 %
JÄHRLICHE KOSTEN	1,30 €/EGW,a	
BARWERT	25,51 €/EGW	